

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

ZSIRKA BALÁZS

Pannon Egyetem

2017

Kaolinit-csoportba tartozó agyagásványok nanostruktúráinak előállítás, szerkezeti és felületi jellemzésük

Doktori (PhD) értekezés

DOI:10.18136/PE.2017.669

Készítette:

Zsirka Balázs

okleveles környezetmérnök

Témavezetők:

Dr. Horváth Erzsébet

egyetemi tanár

Dr. Kristóf János

egyetemi tanár

Készült a Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

2017

Kaolinit-csoportba tartozó agyagásványok nanostruktúráinak előállítás, szerkezeti és felületi jellemzésük

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

Anyagtudományok és technológiák tudományágban

Írta: Zsirka Balázs

Témavezetők: Dr. Horváth Erzsébet, egyetemi tanár
Dr. Kristóf János, egyetemi tanár

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
Dr. Horváth Erzsébet

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
Dr. Kristóf János

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,
Veszprém,

.....
Dr. Rédey Ákos
(a Szigorlati Bizottság elnöke)

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, 2018.

.....
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése
Veszprém, 2018.

.....
(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

Kivonat	0
Abstract	0
Abstrakt	0
0. Bevezetés	1
1. Irodalmi áttekintés	2
1.1. Agyagásványok szerkezete és osztályozása	2
1.1.1. Az agyagásványokról általában	2
1.1.2. A kaolinit-alcsoportról.....	6
1.1.2.1. A kaolinit ásvány	6
1.1.2.2. A halloysit ásvány	7
1.1.3. A kristályszerkezet szabályossága	8
1.2. Agyagásványok reaktivitása, felületi tulajdonságok módosítása	8
1.2.1. Interkaláció	9
1.2.2. Interkalációs komplexek szerkezete	11
1.2.3. Csereinterkaláció	13
1.3. Agyagásvány nanostruktúrák előállítása csereinterkalációval	13
1.3.1. A rétegek felcsavarodása	14
1.3.2. Kaolinit és halloysit nanostruktúrák előállítása.....	14
1.4. A kaolinit és halloysit nanostruktúrák felhasználási lehetőségeinek áttekintése	16
1.4.1. Kompozitok	16
1.4.2. Adsorbensek.....	17
1.4.3. Katalizátor hordozók és katalizátorok	17
1.4.4. Hatóanyag hordozók.....	18
1.5. Agyagásványok nagyműszeres anyagvizsgálati módszerei	18
1.5.1. Rezgési spektroszkópia.....	19
1.5.2. Röntgen diffrakció	21
1.5.3. Termikus analízis.....	23
1.5.4. Morfológiai vizsgálatok.....	23
1.5.5. Porozitás vizsgálatok és a fajlagos felület	24
1.5.6. A számításhoz kémia szerepe az agyagásványok vizsgálatában	24
1.5.7. Inverz gázkromatográfia.....	25
1.5.8. Optikai tiltott sáv meghatározása	25
2. Kísérleti rész	27
2.1. Célkitűzés	27
2.2. Felhasznált anyagok és vegyszerek	27

2.3.	Agyagásvány nanostruktúrák preparálása	29
2.4.	Fotokémiai tesztrendszerek és őrlési vizsgálatok	31
2.4.1.	Ezüstözött nanostruktúrák előállítása	31
2.4.2.	BS adszorpciója tisztított és ezüstözött nanostruktúrák felületén	31
2.4.3.	Halloysit nanostruktúrák őrlése	31
2.5.	Mérési módszerek	32
2.5.1.	Röntgen diffrakció	32
2.5.2.	Infravörös spektroszkópia.....	32
2.5.3.	Termikus analízis.....	32
2.5.4.	Pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópia.....	33
2.5.5.	Nitrogén adszorpció/ deszorpció izotermák	33
2.5.6.	Inverz gázkromatográfiás mérések	33
2.5.7.	UV-Vis spektroszkópia.....	33
3.	Eredmények és értékelésük	34
3.1.	Kaolinit nanostruktúrák előállítása	34
3.1.1.	Röntgendiffrakciós vizsgálatok	34
3.1.1.1.	PANa szintézisút.....	34
3.1.1.2.	HA+T szintézisút.....	36
3.1.2.	Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	40
3.1.2.1.	PANa szintézisút.....	40
3.1.2.2.	HA+T szintézisút.....	41
3.1.3.	Infravörös spektroszkópos vizsgálatok.....	43
3.1.3.1.	PANa szintézisút.....	43
3.1.3.2.	HA+T szintézisút.....	46
3.1.4.	A fejezet értékelése.....	51
3.2.	Kaolinit nanostruktúrák felületvizsgálatai	52
3.2.1.	Nitrogén adszorpció vizsgálatok	52
3.2.2.	Inverz gázkromatográfiás vizsgálatok	55
3.2.3.	A fejezet értékelése.....	58
3.3.	Halloysit nanostruktúra előállítása	58
3.3.1.	Röntgendiffrakciós vizsgálatok	59
3.3.2.	Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	63
3.3.3.	Nitrogén adszorpció vizsgálatok	67
3.3.4.	Termoanalitikai vizsgálatok	68
3.3.5.	Infravörös spektroszkópos vizsgálatok.....	70
3.3.6.	A fejezet értékelése.....	71
3.4.	Halloysit nanostruktúrák felületvizsgálata, hibahelyek bevitele őrléssel ..	71

3.4.1.	Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	72
3.4.2.	Nitrogén, ammónia és szén-dioxid adszorpciós vizsgálatok.....	73
3.4.3.	Termoanalitikai vizsgálatok	74
3.4.4.	Infravörös spektroszkópos vizsgálatok.....	76
3.4.5.	A fejezet értékelése.....	79
3.5.	Kaolinit nanostruktúrák, mint potenciális fotokatalizátorok	79
3.5.1.	A kaolinit nanostruktúrák és ezüstözött nanostruktúráik jellemzői.....	80
3.5.2.	A bomlási folyamat követése FT-IR módszerrel. A módszer lehetőségei és korlátai	81
3.5.3.	Tesztvegyület bomlása a nanostruktúrák felületén.....	82
3.5.4.	Tesztvegyület bomlása az ezüstözött nanostruktúrák felületén.....	84
3.5.5.	A fejezet értékelése.....	88
4.	Összefoglalás	89
	Új tudományos eredmények: a doktori értekezés tézisei	91
	Dolgozat témájához kapcsolódó publikációk, előadások és poszterek jegyzéke.....	96
	Dolgozat témájához nem kapcsolódó publikációk, előadások és poszterek jegyzéke.....	100
	Irodalomjegyzék.....	102
	Fogalomtár	116
	Rövidítések jegyzéke.....	118
	Melléklet.....	119
	Köszönetnyilvánítás	133

Kivonat

A természetes kaolinit és halloysit agyagásványokból felületmódosítási eljárásokkal nanostruktúrák hozhatók létre. Az individuális tetraéder-oktaéder rétegekből álló exfoliált szerkezet csőszerű/tekerceses morfológiája, valamint felületi funkciók csoportjainak módosíthatósága alkalmazás és felhasználás szempontjából rendkívül kedvező lehet, egyrészt a további funkcionálhatóság, másrészt a hibrid képzés miatt. Az alkalmazhatóság körét jelentősen bővíti, hogy az agyagásvány nanostruktúrák fizikai/kémiai tulajdonságai a méretcsökkenés következtében jelentősen eltérhetnek a makroszkopikus anyagokétól.

Doktori munkám során különböző lelőhelyű kaolinokból két eltérő csereinterkalációs eljárással nanostruktúrákat szintetizáltam, vizsgáltam a szintézis paraméterek hatását a létrejövő morfológiára. Célom a csőszerű/tekerceses morfológiájú, funkcionálható felületi OH csoportokat tartalmazó struktúrák előállítása volt. Homogénebb morfológiájú struktúrák előállítása érdekében vizsgáltam a csöves/tekerceses morfológiájú halloysit exfoliálhatóságát a kaolinitekre kidolgozott szintézisút alkalmazásával. Az exfoliált kaolinit és halloysit nanostruktúrák felületi tulajdonságait porozitás, morfológia és sav-bázis kötőhelyek tekintetében jellemeztem. A nanostruktúrák felületének energetikai jellemzésére inverz gázkromatográfiás módszert alkalmaztam. Tanulmányoztam az őrléssel mesterségesen kialakított hibahelyek hatását a halloysit nanostruktúra felületi tulajdonságaira. A különböző ásványos szennyezőket tartalmazó exfoliált kaolinit nanostruktúrák és ezüstözött nanohibridjeik fotokatalitikus viselkedését egy választott tesztvegyület fotokémiai bonthatóságán keresztül vizsgáltam.

Kulcsszavak: kaolinit, halloysit, exfoliáció, felületi tulajdonságok, fotokatalitikus tulajdonság

Abstract

Nanostructures can be synthesized from natural kaolinite and halloysite clay minerals by surface modification methods. The exfoliated kaolinite nanostructures consist of individual tetrahedral-octahedral layers. The tubular/scroll type morphology and the possibility to modify the surface functional groups of the exfoliated kaolinite structure offer great advantages for application, mostly due to further functionalization and hybrid synthesis. Similarly to nano-sized particles, the physical-chemical properties of clay nanostructures may significantly differ from the macroscopic materials, which might significantly broaden their possible scope of application.

In my PhD work two different displacement intercalation procedures were applied to synthesize kaolinite nanostructures from kaolins with different origins. The effects of synthesis conditions on resulting morphology were studied. The aim was to synthesize nanostructures with tubular/scroll type morphology and with functionalizable surface hydroxyl groups. The possibility of exfoliation of halloysite by the application of the synthesis route designed to exfoliate kaolinites was studied in order to synthesize nanostructures with more homogeneous morphology. The surface properties of exfoliated kaolinite and halloysite, such as porosity, morphology and acid-base sites were characterized. Inverse gas chromatography was applied to energetically characterize the surface of nanostructures. By the application of dry grinding, the effect of artificially induced defect sites to surface properties of halloysite nanostructure was studied. The photocatalytic behaviour of exfoliated kaolinite nanostructures and their nanohybrides, containing different mineral pollutants, was investigated by the photochemical degradation of a chosen model compound.

Keywords: kaolinite, halloysite, exfoliation, surface properties, photocatalytic activity

Abstrakt

Aus natürlichem Mineral-Kaolinit und Halloysit können Nanostrukturen durch Oberflächenmodifizierende Verfahren erstellt werden. Durch die aus individuellen Tetraeder-Oktaeder Schichten bestehende, exfolierte, röhrenförmige Struktur, sowie die Modifizierbarkeit ihrer funktionellen Gruppen sind diese Nanostrukturen interessant in Hinsicht ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeit und Hybridbildungsfähigkeit. Die physisch-chemischen Eigenschaften der nanostrukturellen Mineralien sind zufolge der Größenreduzierung deutlich unterschiedlicher als die makroskopischen Strukturen, wodurch die Möglichkeiten ihrer Anwendungen verbreitert werden können.

Während der Diplomarbeit wurden Nanostrukturen aus Kaolin, die von verschiedenen Fundstätte herkommen, durch Interkalation synthetisiert. Die entstehenden Morphologien wurden durch die Auswirkung des Parameters der Syntheseverfahren erforscht. Das Ziel der vorliegenden Diplomarbeit war es, eine röhren-/röhrenförmige Struktur mit funktionellen superfiziellen OH-Gruppen zu erschaffen. Die Exfoliationsfähigkeit des röhrenförmigen Nano-Halloysits wurde zwecks einer homogeneren materialschichtigen Strukturherstellung erforscht. Die synthetisierten Nanostrukturen wurden nach Morphologie, Porosität und Säure-Base-Eigenschaften der aktiven Oberflächenzentren gekennzeichnet.

Die energetische Charakterisierung der Nanostrukturoberflächen wurden mit invers gaschromatographischen Methoden ausgewertet. Die Eigenschaften der Halloysit-Nanostrukturen wurden basierend auf die Auswirkungen der durch Mahlen erschaffenden Fehler an der Oberfläche erforscht. Das photokatalytische Verhalten der Nanostrukturen, die mit unterschiedlichen Mineralen verschmutzt sind, und deren Nanohybrids, die mit Silber überzogen sind, wurden durch photokatalytischen Abbau eines ausgewählten Testmoleküls untersucht.

Schlüsselwörter: Kaolinit, Halloysit, Exfoliation, Oberflächeneigenschaften, photokatalytische Eigenschaften

0. Bevezetés

Napjainkban a fejlett ipari és a tudományos kutatások/fejlesztések világában a különböző nanostruktúrák alkalmazása igen elterjedt. A nanostruktúrák különleges tulajdonságokkal rendelkeznek, amik jellemzően nanoméretükből és felületi tulajdonságaikból adódnak. Felületi tulajdonságaikat a külső kémiai környezet számára elérhető funkciós csoportjaik határozzák meg. Az egyes felhasználási igényeknek megfelelően eltérő felületi tulajdonságokra van szükség, amely a felület funkcionalizálásával módosítható. A nanostruktúrák elterjedten használatosak a különleges szerkezeti anyagoktól kezdve a katalizátorokig vagy akár a gyógyszeripari felhasználásokig.

A kaolinit és halloysit agyagásványokból interkalációval előállított organokomplexek szerkezetvizsgálata az 1960-as évektől napjainkig alaposan kutatott terület. Többlépéses csereinterkalációval a réteges szerkezetű kaolinit és halloysit ásványok természetes szerkezete megbontható, a rétegekre bontással a halloysithoz hasonló, csőszerű/tekerces morfológiával rendelkező nanostruktúrák állíthatók elő. A preparáció módja, a szintézisút paramétereinek hatása a kialakuló morfológiára, valamint a morfológia és a felületi tulajdonságok közötti összefüggések tekintetében még sok a megválaszolatlan kérdés. A természetes csöves/tekerces morfológiájú halloysit exfoliálhatósága is vitatott az irodalomban. A nyitott kérdések megválaszolása egyrészt környezettudományi (pl. az agyagásványok szerepe a környezeti elemek öntisztulásában), másrészt környezettechnológiai és anyagtudományi jelentőségű (pl. biomimetrikus katalizátorok, templátok, nanohibridek).

Doktori munkám célja a kaolinok, mint potenciális katalizátorok, ko-katalizátorok, katalitikus tulajdonsággal rendelkező nanohibridek fejlesztéséhez szükséges alap összefüggések feltárása, különös tekintettel a rendezettség/szennyezettség, a szintézis utak és a morfológia közötti összefüggésekre, valamint a felület energetikai jellemzésére. Mivel minden felületmódosítás hibahelyeket eredményezhet a szerkezetben, katalitikus szempontból nem érdektelen a hibahelyek felületi tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálata sem. Végezetül a rendezettség és a szennyezettség fotokémiai aktivitásra gyakorolt hatását kívánom megvizsgálni exfoliált kaolinitekre vonatkozóan.

A dolgozatot rövidítés és magyarázat jegyzékkel, valamint mellékletekkel egészítettem ki az érthetőség és a követhetőség növelése érdekében. A természetes, szennyezőket tartalmazó agyagásványt kaolinnak nevezem, míg a kaolinit kifejezést ásványtani értelemben használom.

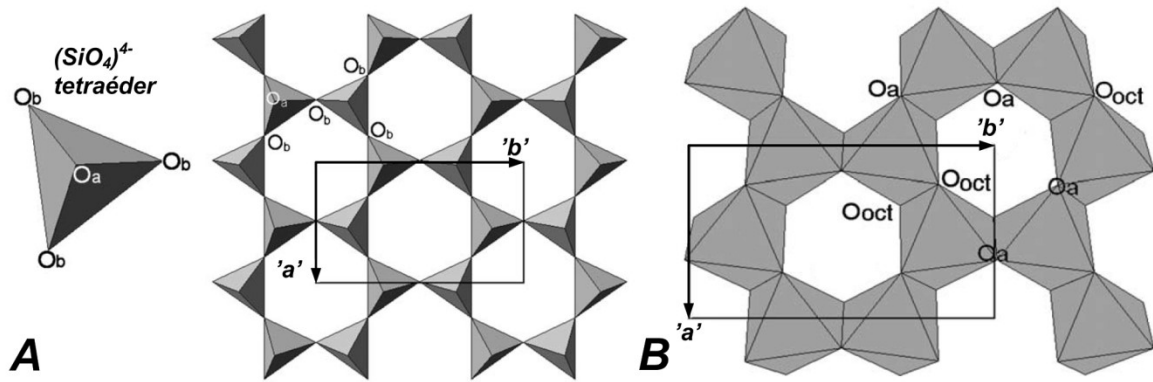
1. Irodalmi áttekintés

1.1. Agyagásványok szerkezete és osztályozása

1.1.1. Az agyagásványokról általában

Az agyagásványok a réteg/levél szilikátok (filloszilikátok) csoportjába tartozó másodlagos szilikátok (lásd: **Fogalomtár**). Szerkezetük felépítésében anionok (főként O^{2-} , OH^-) és kationok (főként Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cr^{3+} stb.) vesznek részt. A koordinációs képességük a kation-anion ionsugár aránya szerint változik (4, 6, 8, 10 lehet). A 6-os, vagy annál kisebb koordinációjú kationokat aktív kationnak (koordinatíván aktív), míg a 6-osnál nagyobb koordinációjúakat inaktív kationnak (koordinatíván inaktív) nevezzük. Az aktív kationok (pl.: Si^{4+} , Al^{3+}) részt vesznek a szerkezet kialakításában (primer és szekunder váz), míg az inaktív kationok rácsközi pozícióban helyezkednek el. Az aktív kationok az agyagásványok rétegeit alakítják ki. Ionsugár arányuktól függően lehetnek tetraéderez (4-es koordináció, primer váz) vagy oktaéderez (O) (6-os koordináció, szekunder váz) szerkezetek, amelyek az agyagásványok rétegeit alakítják ki [1].

A Si^{4+} és O^{2-} ionok összekapcsolódásával létrejövő $(SiO_4)^{4-}$ (szilikácion) alkotja a tetraéderez (T) réteg egységeit (**1/A. ábra**). A központi Si^{4+} ionhoz négy O^{2-} ion koordinálódik, ebből három egy síkban található, egy pedig a tetraéder csúcsán helyezkedik el. A tetraéderek az egy síkban lévő 3 oxigénatomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, így hatszögletes elrendezésben egy kvázi végtelen kiterjedésű kétdimenziós réteget képeznek. A csúcson lévő (apikális) oxigén atom szabadon marad, ami tetraédereként egy szabad vegyértéket eredményez. Az apikális oxigének a tetraéderez réteg azonos oldalán találhatóak. A réteg általános kémiai összetétele a $[Si_4O_{10}]_n^{4-}$ képlettel írható le. A Si^{4+} központi kationt Al^{3+} és Fe^{3+} is helyettesítheti. [2,3] Az így kialakult negatív töltésű tetraéderez rétegek kompenzálása oktaéderez (O) réteg kapcsolódásával történik (**1/B. ábra**). Az oktaéderek középpontjában 2 vagy 3 vegyértékű kationok, jellemzően Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , ritkábban Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} találhatóak. A csúcsokon OH^- és O^{2-} helyezkedik el. Az oktaéderek él menti kapcsolódásával, hatszögletes/pszeudo-hatszögletes elrendezést mutató réteg épül fel. Az oktaéderez réteg elemi cellájában hat oktaéderez hely betöltésére van lehetőség. Ha ennek mindegyike betöltött, akkor trioktaéderez, ha csak négy, akkor dioktaéderez szerkezetről beszélünk. Tipikusan dioktaéderez szerkezetű a gibbsit ($Al(OH)_3$), trioktaéderez a brucit ($Mg(OH)_2$) [2,3].



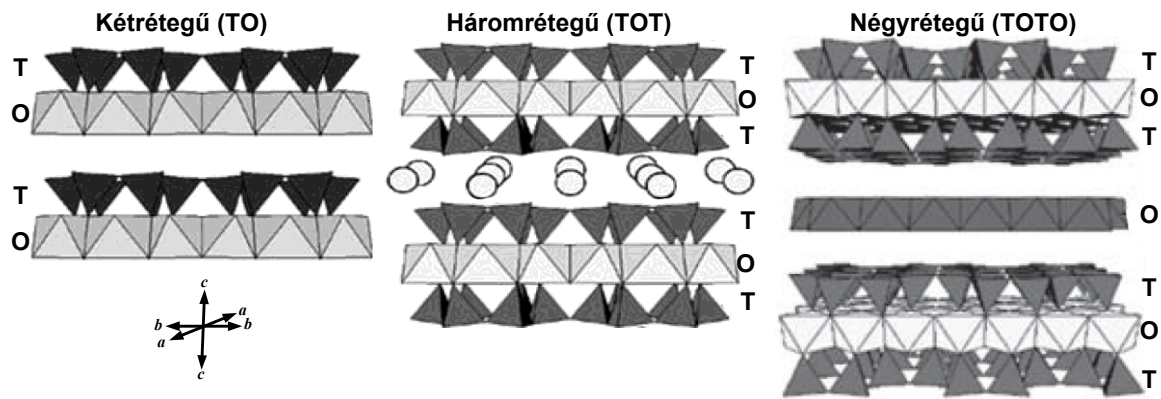
1. ábra: A tetraéderes (A) és a dioctaéderes (B) rétegek elrendeződése.

Az 'a' és 'b' a kristálytani tengelyeket jelöli

O_a: apikális oxigén, O_b: egy síkban lévő oxigének, O_{oct}: oktaéderes oxigén [2]

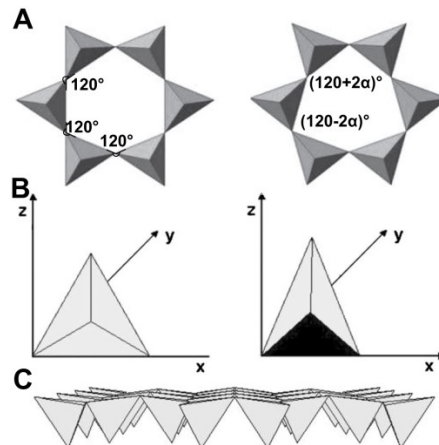
Az oktaéderes és a tetraéderes rétegek a tetraéderek csúcsán lévő (apikális) szabad oxigéneken keresztül kapcsolódnak egymáshoz és hozzák létre az ún. réteggkomplexumokat. A rétegek kapcsolódási számának megfelelően különböző szerkezetek jönnek létre [2] (lásd még: **2. ábra**).

- **Kétrétegű** (1:1 típusú) agyagásványok (TO), egy tetraéderes és egy oktaéderes réteg összekapcsolódásával jönnek létre. A TO rétegek dipólussal rendelkeznek. Egy elemi cellában hat oktaéderes és négy tetraéderes hely található. Tipikusan ilyen agyagásvány a kaolinit és a halloisit.
- **Háromrétegű** (2:1 típusú) agyagásványokban (TOT) az oktaéderes réteg két oldalához egy-egy tetraéderes réteg kapcsolódik. A kapcsolódás az egyik oldalon a már leírt módon történik. A másik oldalon az oktaéderes réteg eredetileg szabadon lévő OH csoportjainak kétharmada apikális oxigénként vesz részt a kötésben. Az elemi cellában hat oktaéderes és nyolc tetraéderes hely található (tipikus képviselőik pl. az illit, montmorillonit és a vermikulit).
- **Négyrétegű** (2:1+1 típusú) agyagásványok (TOTO) szerkezetében a 2:1 típusnál leírt háromrétegű réteggkomplexumok réteggközi terében egy további oktaéderes réteg található. A csoport fő képviselői a kloritok.



2. ábra: A TO, TOT és TOTO szerkezetek felépítése [2]

Fontos megjegyezni, hogy a tetraédes réteg mérete¹ ($a_0 = 0.514$ nm, $b_0 = 0.893$ nm [4]) nagyobb, mint az oktaédes rétegé ($a_0 = 0.506$ nm, $b_0 = 0.862$ nm [4]). A méretkülönbségből adódóan a két réteg térbeli elrendeződése nem pontosan egyezik meg. Ezért illeszkedésük nem tökéletes és kapcsolódásukkor deformációk (ún. lateral misfit) jelentkezhetnek, amely a rétegek torzulásával, az ideális hexagonális szimmetria sérülésével jár. A deformáció kompenzációjára a tetraédes réteg módosul: (1) a szomszédos tetraéderek elfordulnak és az ideális 120° -os kapcsolódási szögtől eltérnek (lásd: 3/A. ábra); (2) a tetraédes réteg a 'c'-tengely irányába megnyúlik, következésképpen a tetraéder alapterülete csökken (lásd: 3/B. ábra); vagy a (3) a tetraédes réteg oxigén síkja torzul (lásd: 3/C. ábra).



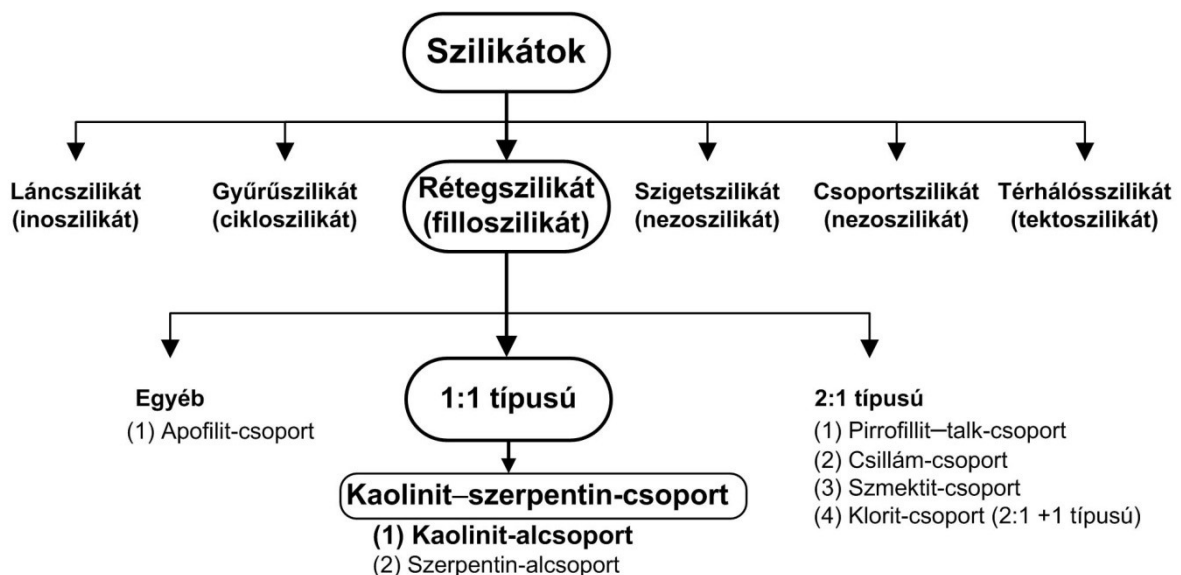
3. ábra: A méretkülönbségekből adódó deformációk hatása a tetraédes rétegre
A: szomszédos tetraéderek rotációja, B: tetraéder megnyúlása, C: tetraédes oxigén sík torzulása [2]

¹ a_0 : az elemi cella 'a' tengely irányába mért mérete (lásd: 1. ábra)
 b_0 : az elemi cella 'b' tengely irányába mért mérete (lásd: 1. ábra)

Az oktaédes és a tetraédes rétegek méretkülönbsége ellenére a TO szerkezete stabil, ami az alábbiakra vezethető vissza: [4,5]

1. A tetraédes és oktaédes rétegek központi kationjainak taszító hatása hozzájárul az egymáshoz viszonyított pozíciójuk fenntartásához.
2. A TO rétegek között kialakult hidrogénkötések hozzájárulnak a stabilizációhoz.
3. A tetraédes réteg torzulásával a Si/O/Si kötések rövidülnek, amely kedvezőbb pozíciót biztosít az oktaédes réteg OH csoportjaival való kölcsönhatás kialakítására.

Ideális esetben az 1:1 típusú szerkezetben a vegyértékek kiegyenlítődnek, vagyis a rétegkomplexumok felületi töltése semleges. A 2:1 típusú szerkezetben a rétegkomplexumok ritkán semleges (pl.: pirofillit, zsirkő), gyakrabban negatív felületi töltésűek (pl.: szmektit, vermikulit, csillám), amit jellemzően rétegeközi bázikus kationok egyenlítenek ki. A rétegkomplexumoknak lehet állandó felületi töltése a központi fémion helyettesítéséből adódóan is, például az oktaédes rétegben az Al^{3+} , Mg^{2+} ionnal, vagy a tetraédes rétegben a Si^{4+} , Al^{3+} ionnal történő helyettesítése esetén. A töretfelszíneken és a hibahelyek környezetében elhelyezkedő OH csoportok a pH függvényében változtatják sav-bázis jellegüket, így (+) vagy (-) kötőhelyeket hozhatnak létre (változó felületi töltés) [2,6].



4. ábra: A szilikátok osztályozása.

A kaolinit-szerpentin-csoport helye kiemelve szerepel [1,7]

Az 1:1 típusú kaolinit-szerpentin-csoport tagjai trioktaédes (szerpentin-alcsoport) és dioktaédes (kaolinit-alcsoport) szerkezettel rendelkezhetnek (4. ábra). Dolgozatomban a kaolinnal és a halloysittal foglalkozom részletesebben.

1.1.2. A kaolinit-alcsoportról

A kaolinit-alcsoportba a kaolinit hidratált polimorf módosulata (lásd: **Fogalomtár**) a halloysit, valamint a kaolinit politípusai (lásd: **Fogalomtár**), a dicit és a nakrit sorolható. A természetben leggyakrabban a kaolinit fordul elő, míg a dicit és a nakrit ritkább.

A kaolinit politípusai azonos kémiai összetétellel rendelkeznek, de az elemi cellák kapcsolódási sorrendje a 'c'-tengely irányában eltérő, amely eltérő kristályszerkezetet eredményez. A kaolinit triklin kristályszerkezetű (a kapcsolódó TO rétegek $-a/3$ értékkel térnek el), a dicit és a nakrit monoklin (a TO rétegek $-a/3$ elmozdulást és $\pm 120^\circ$ rotációt szenvednek). A halloysit is monoklin szerkezetű [2,3].

A kaolinit-alcsoport tagjainak bázislap távolsága (lásd: **Fogalomtár**) általában 7,1-7,2Å közötti. Általános képletük az $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ vagy $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formában írható le. A csoportban az oktaéderek központi kation-helyeit jellemzően Al^{3+} ionok töltik be, amelyet Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} ionok helyettesíthetnek, bár a kaolinit esetében a központi kation helyettesítése ritka. Az oktaéderek szélein O^{2-} és OH^- anionok helyezkednek el. Az elméletileg töltés-semleges kétrétegű szerkezetek kismértékű, közel elhanyagolható állandó felületi töltéssel rendelkezhetnek [2,3]. A tetraédes réteg negatív töltése kismértékű, míg az oktaédes réteg felületén és a töreteken található amfoter OH csoportok változó felületi töltést alakíthatnak ki. Atomerő mikroszkóp (Atomic Force Microscope, AFM) vizsgálatok alapján a rétegek izoelektromos pontja az oktaédes (pH= 6-8) és a tetraédes (pH<4) réteg esetében a pH függvényében is változik [8]. A kaolinit felületi töltés-eloszlása inhomogén [9].

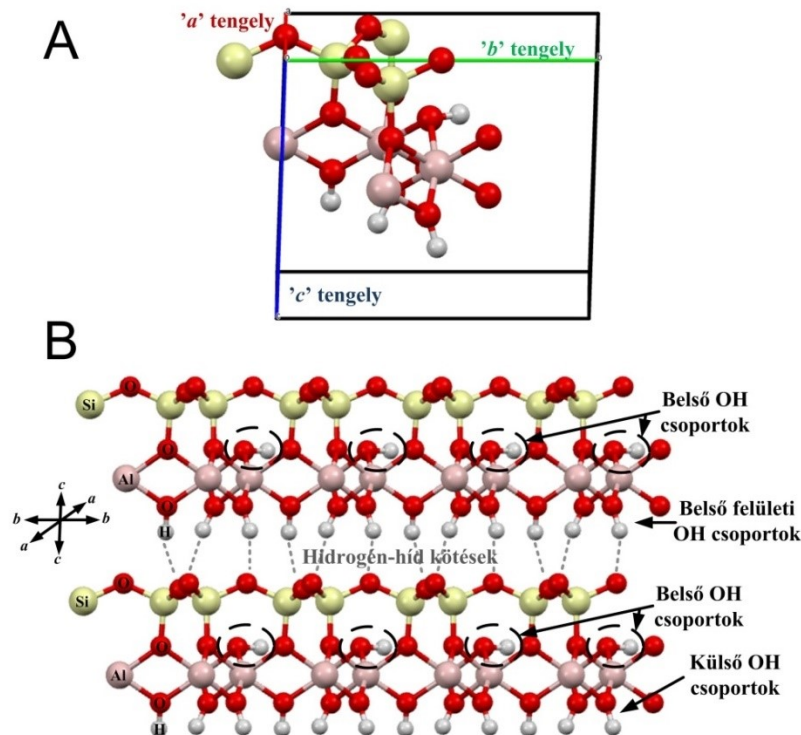
1.1.2.1. A kaolinit ásvány

A kaolinit egykristály mikro-kristálydiffrakciós mérése alapján [10] az elemi cella távolságai² $a=5,154 \text{ \AA}$ $b=8,942 \text{ \AA}$ $c=7,401 \text{ \AA}$ és szögei $\alpha=91,69^\circ$ $\beta=104,61^\circ$ $\gamma=89,82^\circ$.

A kaolinit elemi cellájában négy, az Al^{3+} a központi atomhoz kapcsolódó OH csoport különíthető el, ebből három az oktaédes réteg felületén (**belső felületi OH**), egy pedig az oktaédes és tetraédes réteg kapcsolódásának síkjában helyezkedik el (**belső OH**). Az 'ab' síkra merőleges irányultságú belső felületi OH csoportok gyenge hidrogénkötéseket alakítanak ki a szomszédos rétegek komplexum tetraédesének oxigénjeivel. Ezen kötések sokasága kapcsolja össze a kaolinit rétegeket, amik nagyszámú kapcsolata alakítja ki a jellegzetes, álhatszöges (pszeudo-hexagonális) struktúrát. A kaolinit szemcsék külső- és töretfelületein lévő OH csoportjai az ún. **külső OH-k**, amelyek a pH függvényében deprotonált/protonált állapotban lehetnek. Az így létrejövő lokálisan negatív vagy pozitív

² „a” „b” és „c” az elemi cella 'a', 'b' és 'c' tengely irányába mért távolságait jelölik.

töltések következtében a külső OH csoportok reaktívabbak, mint a töltés-semleges belső felületi OH-k. A külső OH csoportok felelősek a kaolinit kismértékű kationcserélő kapacitásáért is [2,6,11]. Az eltérő felületi csoportok következtében a TO réteg poláros tulajdonsággal rendelkezik.



5. ábra: A kaolinit elemi cellája (A) és a rétegek kapcsolódás az OH csoportok elhelyezkedésének feltüntetésével (B) [12]

1.1.2.2. A halloysit ásvány

A halloysit a kaolinit hidratált formájának is tekinthető. Teljesen hidratált formában a bázislap távolság $\sim 10\text{Å}$ (halloysit- 10Å), amely a rétegek közötti víz eltávolításával $7,2\text{Å}$ -re csökken (halloysit- 7Å). A rétegek közötti víz két formája különböztethető meg: a tetraédres réteg ditrigonális üregében lévő, és a rétegek között egy rétegben asszociált víz [13]. Ez utóbbi gyengébb erővel kötődik és alacsonyabb hőmérsékleten eltávolítható, mint a ditrigonális üregben kötődő víz. Részleges dehidratálással a gyengén kötődő víz eltávolítható és $8,4\text{-}8,6\text{Å}$ bázislap távolsággal rendelkező szerkezet állítható elő [14].

A rétegek közötti víz csökkenti az eredendően is gyenge hidrogénkötések rétegeket összetartó hatását, így az oktaédres-tetraédres réteg méretkülönbségéből adódó torzulást a rétegek felcsavarodása kompenzálja [15]. Természetes állapotában ez a változó hosszúságú csöves morfológia jellemzi a halloysitet, de emellett előfordulhat gömbszerű (szférikus) és lemezes

(ún. „platy”) struktúra is. A változatos morfológia többek között a kristályszerkezet, a kémiai összetétel (pl. vastartalom) és a dehidratáció hatásának tulajdonítható. Az eltérő morfológiából adódóan pl. az ún. szférikus halloysit jelentősen eltérő felületi tulajdonságokkal rendelkezhet [16]. Általános képlete a $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, ahol hidratált formában $n=2$ (halloysit-10Å) [2,6,17].

1.1.3. A kristályszerkezet szabályossága

A kristályszerkezet szabályosságának csökkenését rendezetlenségnek nevezzük. A kaolinit agyagásványok rendezetlensége a kristálytani 'c'-tengely mentén, vagy az 'ab' síkban tapasztalható szabályos rétegkapcsolódás sérüléséből, illetve a kristályhibákból adódhat. Következésképpen a kristályszerkezet lehet szabályos (jól kristályosodott, rendezett), vagy szabálytalan (rosszul kristályosodott, rendezetlen) [2].

A rendezett és rendezetlen szerkezet (por) röntgendiffrakciós (X-Ray (Powder) Diffraction, XR(PD)) reflexiói eltérőek, az adott szerkezetre karakterisztikus jelleget mutatnak. Így a kristályszerkezet szabályossága (rendezettségének mértéke) az egyes reflexiók alapján számolható. Néhány ismert módszer a következő [2]:

1. Hinckley index (HI), [18]
2. Range Weiss index (QF),
3. Stoch index (IK),
4. Liétard index (L2),
5. Apprico-Galán-Ferrel index (AGFI) [19].

A HI és QF indexek érzékenyek a kvarc, földpát, illit, szmektit, halloysit és vas-gél jelenlétére. Az IK index kevésbé érzékeny a kvarc jelenlétére, az L2 index csupán a halloysit szennyezésre érzékeny. Az AGFI indexet az 1-4 pontban leírt indexek hátrányainak kiküszöbölésére dolgozták ki, amely így kevésbé érzékeny az ásványos szennyezők hatására. [2]. Hátrányai ellenére azonban a HI általánosan használt paraméter a kristályszerkezet minősítésére az irodalomban.

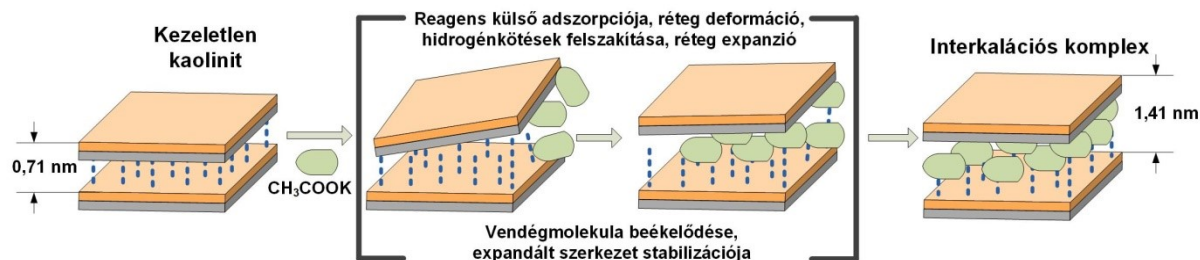
1.2. Agyagásványok reaktivitása, felületi tulajdonságok módosítása

Az agyagásványok az iparban elterjedten alkalmazott nyersanyagok, felhasználásukat főként felületi tulajdonságaik határozzák meg. Fizikai és kémiai tulajdonságaik módosítására több lehetőség kínálkozik. A reaktivitás és felületi tulajdonságok módosítására leggyakrabban az interkaláció, mechanokémiai aktiváció és az adszorpció mellett a termikus kezelés vagy a savas aktiválás használatos. A módosítás egy új formája az ún. pillározás vagy kitámasztás

(pillaring), amelynek során interkaláció és hőkezelés kombinációjával hozható létre porózus szerkezetű anyag. [20] A kaolinit felülete módosítható plazma kezeléssel is [21].

1.2.1. Interkaláció

Interkaláció során a kaolinit rétegek közti terébe a meglévő hidrogénkötések felszakításával szerves reagens (interkalálószer) hatol be, ami kötést alakít ki a rétegekkel és expandálja a szerkezetet (6. ábra).

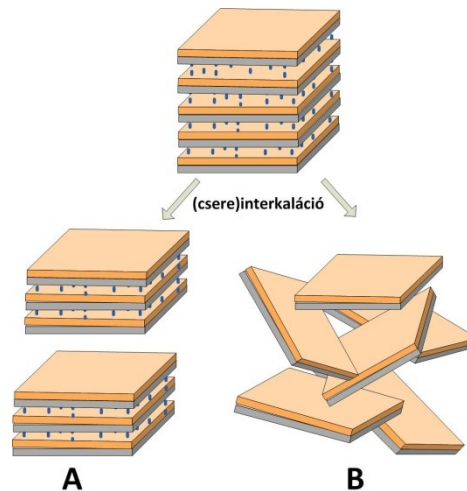


6. ábra: A kaolinit kálium-acetátos interkalációjának sematikus szemléltetése

Az interkaláció folyamata két fő lépésre osztható. A nukleációs lépés során a reagens a kaolinit külső felületén adszorbeálódik, a külső OH csoportok orientációját megváltoztatja és protonmigrációt okoz, ami a réteg deformációját és rétegek közti tér felnyílását eredményezi. A reagens a rétegek közti térbe jutnak, ahol a meglévő OH kötéseket felszakítják, és a TO réteggel kialakított kötéserősséggel arányosan növelik a rétegek rugalmas deformációjának mértékét [22], így a kooperációs lépésben további rétegek deformációja és interkalációja megy végbe. A kialakuló interkalációs reakciófront a kaolinit szemcse közepe felé halad. Egy szemcsén belül további nukleáció, és így reakciófront, csak egy kritikus távolság után alakulhat ki. Ebből adódóan, a szilárdtest kémiában megfigyelttel ellentétben, a nagy szemcséken több front kialakulása és gyorsabb reakció várható, mint kisebb szemcsék esetén [23,24].

Az interkaláció sebessége és hatékonysága több paraméter függvénye (pl. szemcseméret, rendezettség, reagens típusa, koncentrációja, ásványos szennyezők jelenléte, reakciókörülmények (pl. hőmérséklet, idő)) [25]. Az interkaláció eredményeként egy stabil agyagásvány-interkalálószer komplexet kapunk, szerves reagens esetén ez az ún. organokomplex. A folyamat ugyanakkor reverzibilis, vagyis a rétegek közti interkalálószer kimosható (deinterkaláció) vagy más vegyületekre/reagensre lecserélhető (csereinterkaláció). Csereinterkalációval olyan poláros vegyületek is bejuttathatók a rétegek közé, amik közvetlenül nem interkalálhatóak [23].

Az interkalációs folyamatok rugalmas réteg deformációja megváltoztatja a rétegek összekapcsolódását, amely az eredeti szerkezet és morfológia megváltozását okozhatja (7. ábra). A két legfontosabb morfológiaváltozással járó jelenség az exfoliáció és delamináció (lásd: Fogalomtár).



7. ábra: A delamináció (A) és exfoliáció (B) szemléltetése

Deinterkalációt követően általában növekszik a kristályszerkezet rendezetlensége. [22,26,27] Lagaly graftolásnak nevezi azt a folyamatot, amelynek során kovalens kötések alakulnak ki a reagens és agyagásvány között [23]. Az erős kovalens kötés kialakítása csereinterkalációs szempontból nem kívánatos, vélhetően a komplex stabilitása egyensúlyi folyamat, így az a megfelelő körülmények között megbontható. Erre vonatkozóan nincs egyértelmű bizonyíték az irodalomban. Ebből adódóan, jelen pillanatban a graftolást célszerű a csereinterkaláció szinonimájaként kezelni.

A kaolinit rétegeket a hidrogénkötések sokasága, a TO rétegek dipól-dipól kölcsönhatása, a van der Waals erők szorosan összetartják. Következésképpen a rétegek közé közvetlenül, vagyis egy lépésben, csak viszonylag kevés reagens juttatható be. Ezzel korlátozott számú komplex állítható elő, ami a későbbi csereinterkalációs folyamatokban prekurzorként használható.

A közvetlenül interkalálható reagensok a következő csoportok egyikébe sorolhatók:

1. Hidrogénkötés kialakításra képes molekulák, amelyek két különálló, a hidrogénkötésben proton donor és proton akceptor funkciós csoporttal rendelkeznek. Pl. amidok (karbamid, formamid, acetamid), aminok (hidrazin).

2. Nagy dipólus momentummal rendelkező molekulák, mint pl. a dimetil-szulfoxid, vagy a piridin-N-oxid.
3. Rövid láncú zsírsavak Na, Rb, Cs és ammónium sói, pl. acetát, butirát, propionát és i-valerát.

A prekursor tulajdonságai kulcsfontosságúak a csereinterkalációs folyamatokban, így azok szerkezeti és felületi tulajdonságainak megértése kritikus.

Megjegyzem, hogy az interkaláció nem csak felületmódosításra használható. A formamid interkaláció kaolinit és halloysit keverékben a fázisok azonosítására is alkalmazható [28].

1.2.2. Interkalációs komplexek szerkezete

Az 1:1 típusú agyagásványok közül csak a kaolinit-csoport tagjai interkalálhatók, a szerpentin-csoport tagjai nem. [23] A halloysit [29] majd a kaolinit [30,31] interkalálhatóságának igazolását követően, az interkalációs komplexek előállítása és szerkezet-azonosítása intenzív kutatási területté vált (**1. táblázat**). A kezdeti érdeklődés az egy lépésben interkalálható reagensek, főként a dimetil-szulfoxid (DMSO), kálium-acetát (KAc), hidrazin, karbamid, formamid felé fordult. Mivel a csereinterkalációs folyamatok eredményességét az első interkalációs lépés (a prekursor előállítása) határozza meg [32], a prekursorok előállításával és szerkezet-meghatározásukkal számtalan munka foglalkozik (**1. táblázat**).

Az interkalálószerkek alapvetően a kaolinit belső felületi OH csoportjaival és a tetraédes réteg oxigénjeivel alakíthatnak ki hidrogén kölcsönhatásokat [33–37], amelyek kötése erősség tekintetében az eredetihez képes gyengébbek is lehetnek. A csereinterkaláció szempontjából ez rendkívül fontos, mivel a reakció határfoka a rétegeket összekötő erők csökkentésével növelhető.

Az interkalációs komplexekben a TO rétegeket összetartó erők gyengülése miatt már őrléssel vagy mikrohullámú kezeléssel is elérhető delamináció/exfoliáció [38–42].

Empirikus tapasztalatok alapján a prekursorok előállításában és stabilitásában a víztartalom fontos szerepet játszik [43–47].

1. táblázat: A prekursorok szerkezetvizsgálatai

Interkalálószer	Vizsgálat tárgya	Hivatkozás
Kálium-acetát	Nagyműszeres ³ és szimulációs szerkezetvizsgálatok	[30,33,37,48–59]
	Víz szerepe a komplex szerkezetére és az interkalációra	[43]
	Szimulációs szerkezetvizsgálat, víz szerepe	[44]
	Reakciókörülmények hatása	[46,60]
	Delamináció őrlés hatására	[42]
	Komplex előállítási lehetőségek és hatékonyságok	[61,62]
DMSO	Mikrohullámú kezelés hatása	[63]
	Komplex előállítási lehetőségek, exfoliáció/delamináció	[41]
	Nagyműszeres szerkezetvizsgálatok	[33,36,48,59,64–76]
Hidrazin	Víz szerepe interkaláció/deinterkaláció során	[77–79]
	Szimulációs szerkezetvizsgálat, víz szerepe	[47]
	Nagyműszeres szerkezetvizsgálatok	[33,48,59,64,80–84]
Formamid	H atom pozíciója a kaolinitben	[34]
	Víz szerepe a komplex szerkezetére, interkalációra	[45]
	Nagyműszeres szerkezetvizsgálatok	[48,59,64,85–92]
	Szimulációs szerkezetvizsgálat	[93]
	Komplex előállítása	[31]
Karbamid	Nagyműszeres szerkezetvizsgálatok	[33,48,59,94–98]
	Kísérletes és szimulációs szerkezetvizsgálat	[99,100]
	Komplex előállítás lehetőségei, hatékonyságok	[101]
	Komplex exfoliációja/delaminációja	[38–40]

A roncsolásmentes anyagvizsgáló módszerek (lásd: 1.5. fejezet), különösen a rezgési spektroszkópia, széles körben használt eljárások az interkalációs komplexek szerkezet-felderítésében. Ugyanakkor a rezgési spektrumok értékelése és a sáv-hozzárendelés során a megfelelő standard megválasztása kritikus. Az interkalált vegyület spektruma ugyanis jelentősen eltér(het) a tömbi fázis spektrumától, mivel egyrészt a rétegek közti térben általában rendezettebb formában van jelen a reagens, másrészt a nagy erőterű tömbi fázisban nem tapasztalható kölcsönhatások kialakítását is elősegíti. Standardként a 77K-en mért spektrumok használata bizonyult a legkedvezőbbnek [52,71,84,94,102]. Az interkalációs komplexek szerkezet-meghatározása során alapvetően a belső felület (belső felületi OH csoportok) reaktivitásának vizsgálatán keresztül kapunk információt. Az interkalációs reagens azonban

³ A nagyműszeres szerkezetvizsgálatok jellemzően FT-IR, Raman, SEM/TEM, TA, XRD, NMR vagy SSA vizsgálatokat tartalmaznak, a nemzetközi vizsgálati protokollnak megfelelően.

legalább háromféle módon lehet jelen: (1) a rétegek közötti térben interkalálva (2) a felületen adszorbeálva és (3) önálló fázisban, fizikai keveréket alkotva. Következésképpen rendkívül gyakori probléma a nagyműszeres anyagvizsgáló módszerek eredményeinek értelmezése, mivel „tisztá” interkalációs komplexet nem minden esetben lehet előállítani. Ezért a kísérletes adatok helyes értelmezését nagymértékben segítheti a számítási kémia (kvantumkémiai számítások, multidimenziós szimulációk).

Az interkaláció körülményei (pl. hőmérséklet, nyomás) jelentősen befolyásolják az interkalációs hatékonyságot valamint a reagens és a kaolinit között kialakult kötések erősségét [22,46,60,73].

Fontos szempont az interkalációs reakcióidők lerövidítése és környezetbarát reagensek használata, a megfelelő interkalációs fokok elérése mellett. A hatékonyságot befolyásolják a kiindulási nyersanyag tulajdonságai (szerkezeti rendezettség, szemcseméret), az alkalmazott interkalációs módszer (pl. mechanokémiai aktiváció, oldatfázisú vagy homogenizációs módszer) valamint a reakciókörülmények (reagens koncentráció, hőmérséklet, nyomás).

1.2.3. Csereinterkaláció

A csereinterkalációval előállítható komplexek lehetséges száma nagy variációt mutat [103–107]. Csereinterkalációval ionfolyadékok juttathatók a rétegek közé [108,109] vagy akár ezüst nanorészecskék állíthatók elő a rétegek közötti térben [110]. Polimer monomerek csereinterkalációjával majd rétegek közötti polimerizációjával új kaolinit-polimer komplexek és -kompozitok előállításának lehetősége nyílt meg [111,112].

Gardolinsky és Lagaly kaolinit-DMSO prekuzort sikeresen lecserélt (graftolt) 24 különböző polaritású és lánchosszúságú vegyülettel. [32]. Különböző prekuzorokból előállított kaolinit-metanol organokomplex jól használható prekuzorként nagyobb molekulák csereinterkalációja során [113–118].

A víztartalom fontos szerepet játszik a komplexek stabilitásában. Az etilén-glikol (EG) interkalációja során a víztartalom függvényében két organokomplexet (9,4 Å és 10,8 Å) figyeltek meg [119]. Magasabb hőmérsékleteken a dehidratált kaolinit-KAc prekuzor etilén-glikollal és glicerollal is jelentősen rövid idő alatt sikeresen lecserélhető [120]. Kaolinit-EG organokomplex vizes mosásával 8,4Å hidratált kaolinit állítható elő [121].

1.3. Agyagásvány nanostruktúrák előállítása csereinterkalációval

A csereinterkaláció során bekövetkező morfológiaváltozás (7/B ábra) lehetőséget teremt akár egyedi TO rétegekből álló lap- vagy csőszerű morfológiával rendelkező nanostruktúrák előállítására.

1.3.1. A rétegek felcsavarodása

A kaolinit rétegek közti hidrogénkötések megszűnésekor (pl. exfoliáció esetén) felerősödnek a T és O réteg méretkülönbségéből adódó különbségek. Elméleti számítások igazolták, hogy a kaolinit réteg felcsavarodása energetikailag kedvezőbb, mintha a tetraéderes réteg rotációval kompenzálná a változást [15]. A modellt kísérletileg is igazolták. Kaolinit ismételt kálium-acetátos interkalációval és deinterkalációjával (mosással) a hexagonális rétegek felcsavarodtak és a halloysit morfológiájára jellemző morfológia alakult ki [122].

A felcsavarodás következtében egy belülről üreges, csőszerű struktúra jön létre. A szélek azonban nem illeszkednek tökéletesen, így a leírásukra a csövek helyett a tekercsek elnevezés célszerűbb [123].

A tetraéderek nagyobb mérete azt eredményezi, hogy a felcsavarodott tekercsek külső oldala tetraéderes Si-O, a belső az oktaéderes Al-OH réteg lesz. Bates szerint a felcsavarodás iránya befolyásolja a minimális belső átmérőt, ha az 'a' tengellyel párhuzamos a felcsavarodás, akkor az 25 nm, míg ha a 'b' tengellyel, akkor 57 nm [124]. Ugyanakkor Li [4] számításai szerint a delaminált kaolinit nanotekercsek elméleti minimális belső átmérője 9,08nm, optimumuk 24,3nm, míg a maximális külső átmérőre 100nm-t határozott meg. Egy rétegen belül egyszerre több irányban is elindulhat a felcsavarodás, aminek a tengelye főként a Miller index szerinti [3-10], [100], [1-10], [110] irányokba esik. Liu [123] szerint a felcsavarodási tengely főként a Miller index szerinti [100], [1-10] és kisebb mértékben a [110] irányokba esik. Néhány TO réteget tartalmazó réteg együttes felcsavarodása is bekövetkezhet, nem csak az önálló TO rétege. Niu kaolinit-DMSO interkaláció/delamináció sorozatával előállított tekercsüket vizsgált és a felcsavarodás irányát a Miller index szerinti [100] mellett a [1-10], [110], [3-10], [310] irányokban találta jelentősnek [125].

1.3.2. Kaolinit és halloysit nanostruktúrák előállítása

A nanotekercsek morfológiáját és a preparáció hatékonyságát az alkalmazott nyersanyag, a reagensek és a reakciókörülmények is befolyásolhatják. Őrlés hatására a kristályszerkezet amorfizációja következik be, ami jelentősen csökkenti a nanotekercsek kialakulásának lehetőségét.

Kaolinit és halloysit nanostruktúrák előállítására használt jelentősebb csereinterkalációs módszerek a következők.

- (1) Gardolinski és Lagaly kaolinit-DMSO prekuzort különböző vegyületekkel lecserélt, majd ezeket további lépésben aminvegyületekkel (n-hexil-amin, n-oktadecil-amin, n-dokozán-amin) interkalálta. Az ezt követő toluolos mosás (deinterkaláció) és az

ultrahangos rázatás eredményeként exfoliált, csöves szerkezetű kaolinit nanostruktúrákat kaptak. A kaolinit többlépéses csereinterkalációja elősegítette az exfoliáció hatékonyságának növekedését [126].

Az ultrahangos rázatás hatására a kezeletlen kaolinit szemcsemérete csökken, és növekszik a szerkezeti rendezetlenség [127]. Ugyanakkor az ultrahangos kezelés hatására jelentősen növelhető a nanotekercsek előállításának hatékonysága [128].

- (2) Letaief és Detellier kaolinit-karbamid prekuzort trietanol-aminnal graftolt, majd a rétegek közötti térben jódmétán alkalmazásával kvaterner-ammónium kationt hozott létre. Az exfoliációt az utolsó lépésben használt szerves polianion (nátrium-poliakrilát, PANa) biztosította, aminek eredményeként delaminált kaolinit-polimer kompozitot állítottak elő [129].
- (3) Letaief ionfolyadékok interkalációját vizsgálta. Kaolinit-karbamid prekuzorból kiindulva az ionfolyadékok csereinterkalációját és in-situ polimerizációját követően exfoliált nanostruktúrákat hoztak létre, míg kaolinit-DMSO prekuzor azonos kezelése esetén csak delamináció ment végbe [130].
- (4) Matusik a kaolinit nanotekercsek előállításának hatékonyságát vizsgálta. Rendezettebb kristályszerkezettel rendelkező kaolinit esetén nagyobb interkaláció fokot ért el, mint a rendezetlenebb szerkezet esetén, továbbá a nanotekercsek előállításának hatékonysága is nagyobb volt [131]. A különböző kristályszerkezeti rendezettségű kaolinokból DMSO-MeOH prekuzorból kiindulva hexil-amin és oktadecil-amin exfoliációja során is vizsgálta a nanotekercsek előállításának hatékonyságát, ami a szerkezeti rendezettség növekedésével nőtt [132].
- (5) Kuroda n-metil-formamidból szintetizált kaolinit-metanol prekuzorból kiindulva: (1) egy lépésben, ammónium sók (hexadecil-trimetil-ammónium-klorid, hexadecil-metilimidazolium-klorid, tetrabutil-ammónium-klorid és tetrabutil-ammónium-bromid és hexadimetil-amin) használatával, (2) két lépésben, először aminok (hexil-amin, oktadecil-amin, 3-aminopropil-trimetoxi-szilán, 3-aminopropil-etiléter, 3-aminopropil-trietoxi-szilán) majd toluol segítségével csöves szerkezetű kaolinit struktúrákat állítottak elő. Az első esetben az interkaláció és exfoliáció szimultán játszódott le, a második esetben exfoliáció a toluolos mosás hatására következett be [133].
- (6) Yuan kaolinit-DMSO-MeOH prekuzorból kiindulva cetil-trimetilammónium-klorid (CTAC) csereinterkalációja során vizsgálta az interkalációs paraméterek (hőmérséklet, reakcióidő, reagens koncentráció) hatását a nanotekercsek előállításának hatékonyságára. Exfoliációt etanolos mosás hatására értek el. A hőmérséklet 30°C-ról 80°C-ra

növelésével hatékonyabb lett a nanotekercsek előállítása [134]. Ezt a reakcióutat követte Liu is a nanotekercsek felcsavarodásának tanulmányozásakor [123].

- (7) Xu kaolinit-DMSO-MeOH prekursorból CTAC-MeOH oldatában 100°C-on (ún. solvothermal eljárással) állított elő kaolinit nanotekercseket. Az előállítási hatékonyság jelentősen növekedett 24 órás reakcióidő esetén [135].

1.4. A kaolinit és halloysit nanostruktúrák felhasználási lehetőségeinek áttekintése

A halloysit különleges csöves morfológiája, valamint a bányászott kaolin (lásd: **Fogalomtár**) kvázi fehér színe, fizikai és kémiai tulajdonságai következtében széles körben alkalmazott, kedvelt ipari nyersanyagok. Használják többek között a kerámia-, papír-, festék-, műanyag-, gumi-, gyógyszer-, kozmetikai iparban és az üvegyapot gyártás területén. Felületmódosított származékaik ígéretes és növekvő felhasználási lehetőséggel rendelkeznek [136,137]. A kaolinit nanotekercsek felületi tulajdonságai felületmódosítást illetve exfoliációt követően jelentősen megváltozhatnak, amivel új felhasználási lehetőségek nyílnak meg. A gyakorlati alkalmazás elterjedéséhez természetesen további feltételeknek (pl. gazdaságosság, toxicitás, stb.) kell megfelelniük. Az alábbiakban néhány fontosabb lehetőséget mutatok be.

1.4.1. Kompozitok

Adalék és töltőanyagként a kaolinit és halloysit polimer mátrixba ágyazásával kedvezőbb (pl. mechanikai, termikus) tulajdonságokkal rendelkező polimer kompozitok állíthatók elő. Előnyei, hogy olcsón hozzáférhető, természetes és nem-toxikus alternatívát kínálnak más anyagokkal szemben (pl. szén nanocsövek). A polimer nanokompozitok előállítása jellemzően interkalációval vagy exfoliációval/delaminációval történik. Az agyagásványok felületmódosításával (pl. új funkciós csoportok rögzítésével) jelentősen bővül a felhasználhatóság [138–142].

A környezetben lebomló politejsav polimerhez adagolt exfoliált kaolinit nanocsövek kedvező mechanikai tulajdonságú, környezetbarát kaolinit-politejsav polimerek előállítását teszik lehetővé [143].

Természetes és felületmódosított halloysit nanocsövek polimer- vagy gumik-kompozitokban történő adalék és töltőanyagként való felhasználásával nem csak a mechanikai tulajdonságok vagy a termikus stabilitás javítható [144–146], hanem a felületükhöz rögzített vegyületek lassú kioldódásával antikorróziós, antibakteriális vagy öngyógyító hatással is rendelkezhetnek [147,148]. Érdekesség, hogy kaolinit-Zr/Ce nanokompozit akár UV sugárzás elleni védelemre is használható [149].

1.4.2. Adsorbensek

A kaolinit adszorpciós képessége természetes állapotában nem jelentős (alacsony kationcserélő kapacitás (Cation Exchange Capacity, CEC), vagy fajlagos felület (Specific Surface Area, SSA) értékek). A felületmódosítás jelentősen elősegítheti a kaolinit adszorbensként való felhasználhatóságát. Például, az adszorpciós helyek számát a felületi kristályhibák, a töretfelületek jelentősen növelhetik (pl. őrlés), vagy az exfoliációt/delaminációt követően a fajlagos felület (SSA) és a kumulált pórustérfogat jelentősen növelhető [123,128,132]. Ugyanakkor gyakorlati alkalmazhatóságukhoz tisztázni kell a gazdaságossági kérdések mellett a hatékony működés paramétereit (pl. szennyező koncentráció) vagy az újrahasználhatóságot is. Vízszenyezők eltávolításakor az esetlegesen vízbe oldódó komponens (pl. a komplexben jelenlévő interkalálószer, ellenion) nem okozhat toxicitás növekedést vagy további környezetvédelmi problémát. Ez egyelőre nem tisztázott kérdés az irodalomban és gátolhatja az alábbi kísérleti adszorbensek gyakorlati alkalmazását. Felületmódosított kaolinok adszorbensként használhatók különböző nehézfémek [150], így többek között As, Cd [151,152], Cr, Co [153], Cu, Fe [153], Pb [152,154], Mn, Ni [153] Zn vagy akár U [155] eltávolítására is.

Ammónium-vegyületekkel interkalált kaolinit nehézfémek (Cr, As) [156,157] és anionos szennyezők (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) eltávolítására is használható [158]. Ez a tulajdonság cianidok koncentráálására is alkalmazható, például speciális elektródok felületén [159]. Di- és trietanolaminnal interkalált halloysit Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} eltávolításra lehet alkalmas [160]. Felületmódosított kaolinit kedvezően használható protein adszorpcióra is [161], ami például tejipari szennyvizek kezelésében hasznosítható. Organofilizált halloysit alkalmas olajos szennyezők megkötésére [162], így azok üleptetés/flotálás után a vízből eltávolíthatók.

1.4.3. Katalizátor hordozók és katalizátorok

A halloysitet és kaolinitet leginkább katalizátor hordozóként használják, így csökkentve a katalizátor veszteségét és a reakciófelület növelésével növelve az aktivitását. Előnyt jelenthet a különleges morfológia (tekercsek, lemezek), valamint a felületi funkciók csoportok módosíthatósága [163].

Felhasználása hordozóként: Kezeletlen és felületmódosított halloysit- valamint kaolinit- TiO_2 kompozitok előállítását, szerkezetét és fotokémiai aktivitását számos szerző vizsgálta [164], sikeresen alkalmazták modell légszennyezők [165–167] vagy vízszenyező anyagok bontására [168–172].

Halloysit nanocsöveket használtak hordozóként metil-metakrilát polimerizációjában [173]. Kaolinit hordozón Fe/Ni katalizátor ipari szennyvízből egyidejű Cu^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^- adszorpcióra és katalitikus eltávolításra használható [174]. Vassal módosított kaolinit alkalmas szén nanocsövek katalitikus előállítására [175].

Delaminált kaolinit nanotekercsek hordozóra rögzített vas-porfirin ciklohexán és n-heptán oxidációjában katalizátorként használhatók [176].

Arany nanorécseszékkel borított halloysit fotokémiai aktivitást mutat modell színezőanyag eltávolításakor [177]. Halloysit felületen rögzített ezüst nanorészecskék sikeresen használhatók nitrofenol katalitikus redukciójára [178].

Felületmódosított kaolinit heterogén katalizátorként sikeresen használható szénhidrogének oxidációjában és festékanyagok lebontásában [179]. A katalitikus hatékonyságot és a szelektivitást a kaolinit nanotekercsek morfológiájával magyarázták [180].

Felhasználása katalizátorként: Kibanova modell víz- (metilénkék) és légszennyező (toluol) anyagok degradációját vizsgálta és a kaolinit önálló fotokémiai aktivitását tapasztalta [181].

1.4.4. Hatóanyag hordozók

Antibakteriális hatású vegyületek alkalmazásával (pl. klórhexidin-diacetáttal interkalált kaolinit) antibakteriális tulajdonságokkal rendelkező anyag állítható elő [182]. Kaolinit együttes őrlése monokálium-foszfáttal és monoammónium-foszfáttal lassú kioldódású NKP⁴ műtrágyaként is használható anyagot eredményezett [183]. Az agyagásványok biokompatibilitása, kémiai stabilitása, felületmódosíthatósága kedvezővé teszik gyógyszerhordozóként való alkalmazásukat. A hatóanyagot interkalációval vagy adszorpcióval rögzítik, ami az emberi szervezetben lassan kioldódva fejti ki hatását. A kaolinit és halloysit jól használhatók erre a célra [184–186], többek között ibuprofén [187] quercetin [188], ofloxacin [189] hatóanyagok rögzítésére és célba juttatására.

1.5. Agyagásványok nagyműszeres anyagvizsgálati módszerei

Az agyagásványok és organokomplexeik vizsgálatára nagyműszeres analitikai módszerek használatosak. Szerkezetvizsgálatra főként a rezgési spektroszkópia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR vagy Raman), mágneses magrezonancia (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) vizsgálatok, por-röntgendiffrakció (XRPD) használatosak. A morfológiát képalkotó eljárásokkal (Scanning Electron Microscopy, SEM vagy Transmission Electron Microscopy, TEM), a fajlagos felületet (SSA) gáz adszorpciós technikákkal szokás vizsgálni.

⁴ NKP műtrágya: nitrogén, kálium és foszfor tartalmú műtrágya

[190] Emellett napjainkban az atomi szintű információszerzés egyik fontos eszközévé vált a számítási kémia.

1.5.1. Rezgési spektroszkópia

Rezgési spektroszkópai módszerekkel a kezeletlen agyagásvány valamint az interkalációs komplex kémiai szerkezete nem destruktív módon tanulmányozható, főként a belső felületi OH csoportok vegyértékrezgésein (O-H kötés), az interkalálószerkezetek (reagensek) karakterisztikus rezgésein, valamint esetenként a szilikát réteg (Si-O kötés) és az oktaéderez réteg (Al-O kötés) rezgésein illetve ezek változásain keresztül. Az interkalált komplexek esetén a legfontosabb információk az OH csoportok és a reagens rezgésein keresztül nyerhetők. A belső felületi OH csoportok érzékenyek a külső (rétegeközi) kémiai környezet változására és karakterisztikus sávjaik eltolódnak és/vagy intenzitásuk megváltozhat. Szerkezeti változásokra főként a vegyértékrezgési- és deformációs sávok eltolódásából illetve intenzitás változásából következtethetünk [191].

Kaolinit esetében általában 4 különálló OH vegyértékrezgés figyelhető meg az IR spektrumban: a belső felületi OH csoportok rezgései 3697 cm^{-1} (ν_1), 3669 cm^{-1} (ν_2), 3652 cm^{-1} (ν_3) valamint a belső OH csoportok rezgései 3620 cm^{-1} (ν_5) hullámszám értékeknél. Nagy rendezettségű kaolinit esetén egy ötödik OH vegyértékrezgési sáv is megfigyelhető 3685 cm^{-1} -nél. Ez egy alapvetően IR inaktív sáv, ami rendezett kristályszerkezetek esetén megfelelő sávfelbontást követően detektálható.

2. táblázat: A kaolinit (A) és interkalációs komplexek (B) OH csoportjainak karakterisztikus rezgései

Kao: kaolinit, $\text{OH}_{(\text{is})}$: inner surface vagyis belső felületi OH, $\text{OH}_{(\text{i})}$: inner vagyis belső OH

(A)			
Spektrális tartomány (cm^{-1})	Asszignáció	Értelmezés	Hivatkozás
3697-3695	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH vegyértékrezgés, a 3 OH csoport csatolt, in-phase szimmetrikus nyújtása	[24,58,191–196]
3686	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi O-H vegyértékrezgés, alapvetően IR inaktív, Raman aktív. Transzverzális optikai módhoz rendelhető	[191,192,197]
3670-3668	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH vegyértékrezgés, Out-of-phase nyújtás (3695-el csatolt rezgés)	[24,58,59,191–196]
3652-3650	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH vegyértékrezgés Out-of-phase nyújtás	[24,58,59,191–196]
3620-3619	$\nu\text{OH}_{(\text{i})}$	Belső OH vegyértékrezgés	[24,58,59,191–193,195,196,198]
3625, 3630	$\nu\text{OH}_{(\text{i})}$	OH vegyértékrezgés halloysitban (TO réteg torzulása miatt megváltozott pozícióban)	[191]
3550-3200	νHOH	Víz OH vegyértékrezgés	[49,191]
3599, 3604	νHOH	Rétegeközi víz O-H vegyértékrezgése	[191]
1630	δOH	Víz OH deformáció	[98,191]
1115-1120	$\nu\text{Si-O}$	Apikális Si-O vegyértékrezgés	[24,50,59,199]
1084	$\nu\text{Si-O}$	Si-O vegyértékrezgés (kaolinit T réteg)	[24,50,59,191]
1056, 1055	$\nu\text{Si-O}$		
1034-1033, 1008-1000	$\nu\text{Si-O}$		
1196, 1159-1157, 1103	$\nu\text{Si-O}$	Si-O vegyértékrezgés (kvarc)	[50,191]
940-930	$\delta\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH deformáció	[24,50,59,191,198,199]
914	$\delta\text{OH}_{(\text{i})}$	Belső OH deformáció	[24,50,59,191,199]
800-740	$\delta\text{Si-O}$	Si-O deformáció	[49]
795-790, 755-754	δOH	OH transláció	[24,50,59]
790, 750	$\delta\text{Si-O-Al}$	Si-O-Al deformáció	[33]

(B)				
Interkalátum	Spektrális tartomány (cm⁻¹)	Asszignáció	Értelmezés	Hivatkozás
Kao-KAc	3605-3602	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH vegyértékrezgés hidrogénkötésben a hidratált acetát ionnal	[49,50,58,59,191]
Kao-KAc	3611	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH vegyértékrezgés hidrogénkötésben a dehidratált acetát ionnal	[191]
Kao-KAc	3577, 3475, 3500, 3388, 3300, 3255	νHOH	A KAc interkalációban résztvevő vízmolekulák O-H vegyértékrezgése	[50,58]
Kao-formamid	3629	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH vegyértékrezgés hidrogénkötésben a formamiddal	[191]
Kao-hidrazin	3626	$\nu\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH vegyértékrezgés hidrogénkötésben a hidrazinnal	[191]
Kao-hidrazin	3514, 3481	νHOH	A hidrazin interkalációban résztvevő vízmolekulák O-H vegyértékrezgése	[191]
Kao-hidrazin	895	$\delta\text{OH}_{(\text{is})}$	Belső felületi OH deformációs rezgése, hidrogénkötésben a hidrazinnal	[191]
Kao-hidrazin	903	$\delta\text{OH}_{(\text{is}+\text{i})}$	Belső és belső felületi OH perturbált deformációs rezgése az interkalációs komplexben	[24]

1.5.2. Röntgen diffrakció

A röntgen diffrakció (XRD) egy nem destruktív technika, amely alkalmazásával a kristályszerkezettel rendelkező komponensek reflexiói alapján szerkezetre és ásványos összetételre következtethetünk. A kaolinit d(001) reflexiója az interkaláció következtében expandált szerkezetnek megfelelően az alacsonyabb 2θ szögek irányába tolódik el. A Bragg egyenlet alapján (lásd: **Fogalomtár**) a bázislap távolságok értéke számolható. Az expansió mértéke (és így a bázislap távolság is) az interkalálószer méretétől, orientációjától, esetlegesen az interkalációt kísérő (víz)molekulák jelenlététől függ, az agyagásvány tulajdonságaitól (pl. szerkezeti rendezetlenség) ez független. Az expandált és expandálatlan d(001) reflexiók alapján az interkaláció határfoka számolható.

3. táblázat: A d(001) bázislap távolság változása a kaolinit interkalációs komplexekben
Kao: kaolinit

Komplex	Bázislap távolság, Å (d₀₀₁)	Magyarázat	Hivatkozás
Kezeletlen kaolinit	7,1-7,2	Expandálatlan kaolinit d(001) reflexió	[2,24]
Kao-hidrazin	10,3-10,4	Expandált, kaolinit-hidrazin monohidrát d(001) reflexió	[24,25,33,78,79,81,82,193]
Kao-hidrazin	9,6	Expandált, dehidratált kaolinit-hidrazin d(001) reflexió	[25,33,81,82,191]
Kao-KAc	13,9-14,2	Expandált, hidratált kaolinit-kálium-acetát d(001) reflexió: az acetát ion az 'ab' síkra merőlegesen helyezkedik el	[24,25,30,42,48–50,61,120]
Kao-KAc	11,6-11,8	Expandált, dehidratált kaolinit-kálium-acetát d(001) reflexió	[25,33,48,49,120]
Kao-KAc	8,9	(1) Expandált, dehidratált kaolinit-kálium-acetát d(001) reflexió: az acetát ion az 'ab' síkkal párhuzamosan helyezkedik el (2) Kristályos (nem interkalált) kálium-acetát reflexió	(1) [55–57] (2) [200]
Kao-formamid	10,1-10,2	Expandált, kaolinit-formamid d(001) reflexió	[25,33,201]
Kao-karbamid	10,77 (10,5)	Expandált, kaolinit-karbamid d(001) reflexió	[33,98] [108,129]
Kao-EG	9,3	Expandált, kaolinit-etilén-glikol d(001) reflexió	[32,119]
Kao-EG	10,8	Expandált, kaolinit-etilén-glikol d(001) reflexió	[119]
Kao-DMSO	11,2- 11,26	Expandált, kaolinit-dimetil-szulfoxid d(001) reflexió	[25,36,63,67,69,70,75,76,118,126,134,140]
Kao-MeOH	11,1-11,2	Expandált, hidratált kaolinit-metanol d(001) reflexió	[113,115,118,134,201]
Kao-MeOH	8,5-8,6	Expandált, dehidratált kaolinit-metanol d(001) reflexió	[113,115,134,201]
Kao-CTMACl	39,5	Expandált, kaolinit-cetiltrimetilammónium-klorid d(001) reflexió	[134]
Kao-DCA	37	Expandált, kaolinit-dodecylamin d(001) reflexió	[202]
Kao-PAMAM	47,5	Expandált, kaolinit-poli(amidoamin) polimer d(001) reflexió	[202]
Kao-HA	25,6-26,3 22,1-20,0	Expandált, kaolinit-hexilamin d(001) reflexió	[126,131,132]
Kao-DA	64,	Expandált, kaolinit-dokozánamin d(001) reflexió	[126]
Kao-TEA	11,0	Expandált, kaolinit-trietanolamin d(001) reflexió	[129]
Kao-MeI	11,3	Expandált, kaolinit-metiljodid d(001) reflexió	[129]

1.5.3. Termikus analízis

A termikus analízis egy destruktív analitikai eljárás, amely segítségével az anyagban hő hatására bekövetkező változások vizsgálhatók [203].

Hevítés hatására kaolinitben jellemzően a következő fő termikus folyamatok játszódnak le: 400°C-ig dehidratációs folyamatban az anyag elveszíti a tapadó (adszorbeált) és pórus (halloysit esetén a rétegeközi) víztartalmát. Ebben a tartományban a kaolinithez más tömegveszteséggel járó folyamat nem rendelhető. Megjegyzendő, hogy 150-400°C között kaolinok esetében az ásványos/szerves szennyező bomlása is végbemehet. A dehidratáció bizonyos esetekben átfedhet a dehidroxilációval is. A dehidratáció megváltoztatja a plaszticitást, a mikro- és a makroporozitást. A folyamat endoterm [48,204].

400°C és 650°C között dehidroxilációs folyamatban a felületi, belső felületi és belső OH csoportokból protonvándorlást követően víz távozik. Ennek elméleti értéke 13,96 m/m% (lásd: **Fogalomtár**). A folyamat endoterm. A kaolinit dehidroxilációja következtében röntgen amorf meta-kaolinit keletkezik, ami 950-1000°C hőmérsékleteken átkristályosodik és 1100°C felett mullittá alakul. A halloysit dehidroxilációja a kaolinitnél megfigyeltekkel azonos [48,204].

A kaolinit dehidroxilációs hőmérséklete interkalált organokomplexek esetében az alacsonyabb hőmérsékletek irányába tolódik el, ami a szerkezeti rendezetlenség növekedésének következménye. Az interkalálószer interkalált formában nagyobb hőstabilitást mutat, mint adszorbeálva [37,48,200,205–207].

CRTA (Controlled Rate Thermal Analysis) módszerrel akár 4 különböző OH csoport is elkülöníthető örölt kaolinit dehidroxilációs folyamatában [208]. Interkalált organokomplex együttes mechanokémiai és termikus aktiválásával tervezhető felületi tulajdonságú szuperaktív centrumok állíthatók elő [87].

Fontos megjegyezni, hogy a megfigyelt csúcshőmérsékletek, csúcsalakok jelentősen függenek a minta jellemzőitől (szemcseméret, tömeg, kristályszerkezeti rendezettség stb.) és a mérés paramétereitől (fűtési sebesség, mintatartó típusa, műszer geometria, stb.) [48].

1.5.4. Morfológiai vizsgálatok

A pásztázó- és a transzmissziós elektronmikroszkópiai eljárások (Scanning Electron Microscopy, SEM illetve Transmission Electron Microscopy, TEM) fókuszált elektronsugár segítségével, nem destruktív módon vizsgálják az anyag morfológiáját és összetételét (Selected Area Electron Diffraction, SAED), kémiai összetételét (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF). Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (High-

Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) segítségével akár a kristályrács képe is vizsgálható. A SEM és TEM eljárások leggyakrabban a morfológia, jellemzően a szemcsék méretének és formájának, meghatározására használatosak, de TEM használatával akár az ismétlődő rétegtávolság meghatározására is van lehetőség. A minta előkészítése és a megfelelő számú, reprezentatív mintavételezés kulcsfontosságú [209].

Az atomerő mikroszkóp (AFM) alkalmazásával a kaolinit szemcsék és a szélék felületi morfológiája, atomtávolságok [210–212] vagy a felületi töltés is jól vizsgálható [8]. A részecskék geometriájáról argon gáz adszorpcióval is nyerhető információ [213].

1.5.5. Porozitás vizsgálatok és a fajlagos felület

Az agyagásványok fajlagos felületének (SSA) meghatározása kulcsfontosságú a felhasználás szempontjából. Nem duzzadó agyagásványok SSA meghatározására elterjedten használatos a 77K-en végzett N₂ adszorpció izotermát rögzítő, egyrétegű adszorpciót feltételező BET módszer [214]. A pórusméret és pórustérfogat eloszlást elterjedten a szintén 77K-en végzett N₂ deszorpció izotermája alapján számolt BJH módszerrel végeznak [215]. Az eredményeket erősen befolyásolja a minták kigázosítási (minta előkészítési) hőmérséklete. A minta felületi töltésének növekedése nagyobb BET értéket eredményez, míg nitrogén helyett argon gázt használva a BET értékek jellemzően kisebbek. A módszerrel a makro- (>50nm) és mezopórusok (2-50nm), valamint részben a mikropórusok (<2nm) egyaránt mérhetők, ám a 1,7nm-nél kisebb átmérőjű mikropórusok mérésére a módszer már nem alkalmas, ugyanakkor a hátrányok ellenére a módszert elterjedten használják [216].

A kaolinitek SSA értéke általában 10-40 m²/g körül változik. [216–218]. Kaolinit (nano)szemcsék fajlagos felületének mérésére AFM és képalkotó technikák (TEM) együttesen is használhatók, amelyek különösen a klasszikus módszerekkel mérés technikailag nem mérhető (1,7nm-nél kisebb) felületek vizsgálatánál előnyös [219].

1.5.6. A számítástechnika szerepe az agyagásványok vizsgálatában

A számítástechnika alkalmazása egyre nagyobb szerepet kap az agyagásványok kutatásában. A szimulációs eredmények akár önálló vizsgálatként, akár a kísérleti eredmények értelmezésében kiválóan használhatók [220]. Számos kutatás bizonyítja, hogy segítségével akár atomi szinten tanulmányozható az agyagásványok szerkezete, kötéstávolságai és típusai vagy például a belső felületi OH csoportok irányultsága [221–224]. Vizsgálható továbbá különböző anyagok adszorpciója [225–227] vagy interkalációja, az interkalálószer orientációja, a kialakuló kötéstípusok, -távolságok vagy -erőségek [37,44,76,93,228–233].

A számításnál alkalmazott módszer, báziskészlet meghatározza az eredmények pontosságát és felhasználhatóságát. Kiemelendő, hogy a számítási erőforrásigényt a modellméret (atomszám) is jelentősen befolyásolja. Jellemőzen a következő módszerek használatosak:

- Kvantum mechanika (QM), azon belül is a Hartree-Fock módszer (HF), a félempirikus módszer (SE) vagy a sűrűség funkcionál módszer (DFT).
- Molekula mechanika (MM),
- Molekula dinamikai (MD) vagy Monte-Carlo (MC) szimuláció. [220].

Az exfoliált kaolinit számításos kémiai vizsgálatáról kevés eredmény érhető el az irodalomban. Táborosi vizsgálta a külső kémiai környezet hatását az exfoliált kaolinit TO szerkezetére és a belső OH csoportjának orientációjára [234]. Táborosi és Szilágyi exfoliált kaolinit realisztikus molekuláris klaszter modelljét hozták létre [235]. Az exfoliált kaolinit felületén az OH csoportok orientáltságától függő hidrogén donor/akceptor jellegről és így az exfoliált felület amfoter tulajdonságáról számoltak be [236].

1.5.7. Inverz gázkromatográfia

Az inverz gázkromatográfia (Inverse Gas Chromatography, IGC) eredendően kromatográfias állófázisok minősítésére használt eljárás, ami jól használható felületi tulajdonságok (pl. felületi energia) minősítésére. Az IGC mérések során különböző, ismert tulajdonságú (gázfázisú) teszthevegyületek kölcsönhatását vizsgálják a szilárd mintával. A retenciós idők alapján meghatározható például az adszorpciós entalpia és entrópia, a felületi energia diszperziós és specifikus komponense, az oldhatósági paraméterek, a felületi heterogenitás, az energia profil és eloszlás vagy akár az üvegesedési hőmérséklet is [237–239].

A módszer sikeresen alkalmazható különböző természetes és módosított agyagásványok [240–247] között a természetes kaolinit [248] felületi tulajdonságainak mérésére. A felületi energia diszperziós és specifikus komponensének meghatározásához a Dorris-Gray módszer [249] használható. A van Oss-Good-Chaudhury megközelítés [250] vagy a módosított Gutmann módszer [251] alkalmazásával a specifikus kölcsönhatásokból a felület Lewis elektron donor/akceptor jellege meghatározható. Ez alapján a felület sav-bázis jellege számolható.

1.5.8. Optikai tiltott sáv meghatározása

Egy molekula legfelső, betöltött vegyértéksávja (Fermi-szint) és a legkisebb energiájú vezetési sáv közti sávok nevezzük tiltott sávnak (ún. band-gap). Minimálisan ez az energia szükséges a vegyértéksávból a vezetési sávba történő elektrongerjesztéshez. A félvezetők a

körülményektől függően vezetőként és szigetelőként viselkedhetnek, tiltott sávjuk 1-4 eV nagyságrendű.

A tiltott sáv nagyságát optikai és elektrokémiai módszerekkel lehet meghatározni. Az optikai módszernél elektron szám változás nem történik, míg elektrokémiai módszerek alkalmazása esetén igen. Szilárd anyagok tiltott sávja optikai diffúz-reflexiós UV-Vis (Ultraviolet-Visible) mérésekkel a Tauc-módszer [252–254] és a Kubelka-Munk formalizmus használatával közvetlenül meghatározható, amennyiben a minta reflexiós együtthatója állandó és lineáris a kapcsolat a Kubelka-Munk függvény és az abszorpciós együttható között [255–258].

2. Kísérleti rész

2.1. Célkitűzés

Doktori munkám célkitűzése a nanostruktúrák preparálása, szerkezeti és felületi jellemzésük és gyakorlati hasznosíthatóságuk köré csoportosítható:

- **Preparáció:** négy különböző lelőhelyről származó és eltérő mennyiségű/minőségű ásványos szennyezőket tartalmazó természetes kaolinokból két eltérő csereinterkalációs eljárással exfoliált TO rétegekből álló nanostruktúrák előállítása úgy, hogy az exfoliációt követően az OH csoportok szükség szerint tovább funkcionálizálhatók legyenek. A preparációs reakcióút használhatósága halloysit exfoliálhatóságára vonatkozóan. *(részletesen kidolgozva a 2.3. fejezetben).*
- **Felületi jellemzés:** az előállított kaolinit és halloysit nanostruktúrák felületi tulajdonságainak jellemzése a fajlagos felület, pórusméret eloszlás, felületi energiák és a sav/bázis jellemzők meghatározásával. A felületi tulajdonságok és a morfológia közti összefüggések vizsgálata. Különböző morfológiájú kaolinit nanostruktúrák energetikai jellemzése inverz-gázkromatográfiás mérési adatok alapján, a módszer használhatóságának vizsgálata. Örléssel kialakított mesterséges hibahelyek hatásának tanulmányozása a halloysit nanostruktúra felületi tulajdonságaira. *(további részletek a 2.4.3 és 2.5. fejezetekben).*
- **Gyakorlati hasznosíthatóság:** különböző ásványos szennyezőket tartalmazó rendezetlen és rendezett kaolinból előállított, eltérő morfológiájú kaolinit nanostruktúrák és felületi ezüst nanorészecskéket tartalmazó hibridjeik fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata a felületre adszorbeáltatott nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület bonthatóságán keresztül. *(további részletek a 2.4.1. és 2.4.2. fejezetekben).*

Az eredmények az agyagásvány alapú katalizátorok/ko-katalizátorok és hibridjeik fejlesztését kívánják segíteni, elsősorban a környezetvédelmi technológiai alkalmazások területén.

2.2. Felhasznált anyagok és vegyszerek

Kísérleteimet négy különböző lelőhelyről származó magas kaolinit tartalmú, de eltérő szerkezeti rendezettségű kaolinnal (rosszul, közepesen és jól kristályosodott), egy kereskedelmi forgalomban kapható (jól kristályosodott) kaolinnal és egy halloysittal végeztem el (4. táblázat). A szerkezeti rendezettséget a Hinkley Index (HI) alapján minősítettem. A választott nyersanyagok az eltérő szerkezeti rendezettség, az eltérő ásványos szennyezők és kvarctartalom, a kaolinit/halloysit arány alapján kerültek kiválasztásra.

4. táblázat: A vizsgálati körbe bevont kaolinok és a halloysit összetétele, tulajdonságai
 * jelöli a kereskedelmi forgalomban kapható kaolin mintát
 (LOT: BCBF3412V, Sigma-Aldrich Magyarország)

Név	Kaolin					Halloysit
	Birdwood	Surmin	Zettlitz	Szegilong	Fluka*	Turplu/Balikesir
Lelőhely	Ausztrália	Lengyelország	Csehország	Magyarország	Németország	Törökország
Oxidokra számolt összetétel (m/m%)						
SiO ₂ :	46,97	52,1	46,23	46,73	47,06	46,55
Al ₂ O ₃ :	38,12	34,1	36,76	33,94	37,34	37,10
Fe ₂ O ₃ :	0,17	0,60	0,88	3,21	0,46	0,53
K ₂ O:	0,21	0,60	0,66	0,22	0,34	0,03
Na ₂ O:	-	0,10	-	0,10	0,08	0,03
MgO:	0,07	0,10	0,28	0,15	-	0,23
CaO:	0,14	0,10	0,80	0,55	-	0,08
TiO ₂ :	0,01	0,60	0,05	0,06	0,35	0,04
Izzítási veszteség (m/m%)	15,27	11,80	13,36	14,12	11,61	13,31
Kvarctartalom (m/m%)	1	12	2	3	3	1
Kaolinit/halloysit tartalom (m/m%)	99/0	83/0	91/0	46/49	94	4/95
Egyéb ásvány (m/m%)	0	4,1 (muszkovit, ortoklász)	7 (muszkovit)	2 (földpát)	2, 1 (muszkovit, ortoklász)	0
Fajlagos felület (m²/g)	16,2	10,3	19,4	31,3	8,2	105,6
Hinckley-index	1,4	1,4	0,8	0,3	1,3	n/a
Szerkezeti rendezettség	rendezett	rendezett	közepesen- rendezett	rendezetlen	rendezett	n/a

A nyersanyagokat achát mozsárban, kézi erővel elporítottam, majd egy 125 µm-es szitán szárazon átszitáltam, az áthulló (125 µm alatti) szemcseméret tartomány került további felhasználásra.

Az organokomplexek és a kaolinit nanostruktúrák szintéziséhez és vizsgálatához analitikai tisztaságú vegyszereket használtam: kálium-acetát (**KAc**, Reanal), karbamid (**U**, Sigma Aldrich), etilén-glikol (**EG**, Sigma Aldrich, anhidrid 99,8%), n-hexil-amin (**HA**, Sigma Alrich), oktadecil-amin (**ODA**, Sigma Alrich), toluol (**T**, Reanal), kloroform (Sigma Aldrich), 2-propanol (**IPA**, Sigma Alrich), trietanol-amin (**TEA**, Sigma-Aldrich), metil-jodid (**MeI**, Sigma-Aldrich), nátrium-poliakrilát (**PANa**, Sigma-Aldrich), aceton (Reanal), nátrium-benzolszulfonát (**BS**, Renal). A preparációhoz és a nagyműszeres vizsgálatokhoz nagy tisztaságú argont (Ar, Messer Griesheim, 99,995% tisztaság) és nitrogént (N₂, Messer

Griesheim, 99,995% tisztaság) használtam. Az IGC vizsgálatokhoz használt tesztanyagok analitikai tisztaságú komponensek keverékéből készültek (hexán, heptán, oktán, nonán, dekán, etanol, etil-acetát, aceton, kloroform, diklórmétán, nitrométán, acetonitril, toluol, Sigma Alrich).

2.3. Agyagásvány nanostruktúrák preparálása

Kaolinit és halloysit nanostruktúrák preparálására, irodalmi adatok alapján tervezve, két eltérő szintézisutat használtam.

1) Az első módszer Letaief és Detellier [129] közleménye alapján került kidolgozásra. A prekursor kaolinit-U komplexet 5 g kaolinit és 18 g karbamid együtt-őrlésével állítottam elő (30 perc, 1:5 keverék:őrlőgolyó arány, 500 1/min), majd IPA-val mostam és 25°C-on egy napig szárítottam. A száraz prekuzort 1:6 arányban trietanol-aminnal (TEA) összekevertem, majd lassú melegítést követően 180°C-on 2 órán keresztül kevertetem. Centrifugálást követően IPA-val mostam, majd 60°C-on 2 órán keresztül szárítottam. A száraz kaolinit-TEA komplex 1 grammjához 10 ml metil-jodidot (MeI) adtam, amit 72 órán keresztül forraltam (45-50°C). Centrifugálást követően IPA-val mostam. Az utolsó lépésben az expandált kaolinit-MeI 1 grammjához 5 gramm nátrium-poliakrilátot (PANA) mértem, majd 1 óras szobahőmérsékletű együttőrlést követően (1:5 keverék:őrlőgolyó arány, 500 1/min) IPA-val, acetonnal és desztillált vízzel mostam és a fázisokat centrifugáltam.

2) A második módszerhez használt prekuzort Makó és munkatársai [61] publikációja alapján készítettem el, a csereinterkalációs lépéseket Janek [120] valamint Gardolisnki és Lagaly [126] eredményei alapján terveztem. A prekursor előállítás kálium-acetát (KAc) reagenssel, két módszer szerint történt; **(P1) a száraz homogenizációs módszer szerint** a kaolint és a kálium-acetátot 70:30 tömegarányban achát mozsárban összekevertem majd környezeti levegőn 3 napig állni hagytam; **(P2) az oldatos módszer szerint** 1 g kaolint 100 ml 8M-os kálium-acetát oldatba helyeztem majd szobahőmérsékleten 80 óráig kevertetem. Mindkét módszerrel előállított prekuzort desztillált vízzel és acetonnal mostam, majd centrifugálást követően 110°C-on 12 órán keresztül szárítottam. Az alaposan kiszárított prekuzor 1 grammjához 7 ml etilén-glikolt (EG) adtam. A hőközlésre 2 módszert használtam: a keveréket **(H1)** argon atmoszféra alatt 150°C-on 2 órán keresztül kontakt melegítéssel melegítettem és kevertetem, valamint **(H2)** argon atmoszféra alatt 150°C-on 30 percen keresztül mikrohullámú feltáró berendezésben (MW) melegítettem. Mindkét módszerrel előállított komplexet centrifugáltam, majd acetonnal mostam és 70°C-on 12 órán át szárítottam. A kaolinit-EG komplex 1 grammját 5 ml hexil-aminnal (HA)

összemértem és zárt edényben, argon atmoszféra alatt 48 óráig kevertetem. Ezt a ciklust kétszer ismételttem; a második ciklusban a lecentrifugált kaolinit-HA komplexhez friss hexilamint adtam. Az utolsó HA kezelést követően a mintát centrifugáltam, acetonnal mostam, szobahőmérsékleten 12 óráig, majd szárítószekrényben 50°C-on 2 óráig szárítottam. A felületmódosítás utolsó lépésében 1g komplexhez 5 ml toluolt mértem, majd szobahőmérsékleten 2 óráig kevertetem és centrifugáltam. A nanostruktúrák felületét IPA-val, acetonnal és MiliQ vízzel (<0,2 µS/cm) tisztítottam, majd ezt követően 12 órán át szárítottam.

A két előállítási módszer fontosabb paramétereit az **5. táblázatban** foglaltam össze. A két előállítási módszert a dolgozatban az exfoliációs lépésben használt vegyület alapján különböztetem meg (PANa és HA+T).

5. táblázat: A kaolinit nanostruktúrák előállításának fontosabb paramétereit

lépés	PANa szintézisút szintézistervezés [129] alapján prekursor: karbamid (U)	HA+T szintézisút szintézistervezés [61], [120], [126] alapján prekursor: kálium-acetát (KAc)
1	PREKURZOR (U) Szár az együttörlés mosás IPA-val szárítás 25 °C-on, 24h	PREKURZOR (KAc) <ul style="list-style-type: none"> • Szár az homogenizáció (P1 reakciót) • 8M oldatfázis interkaláció (P2 reakciót) Mosás desztillál vízzel és acetonnal, szárítás 110°C-on, 12h
2	CSEREINTERKALÁCIÓ (TEA) 1 g prekursor + 6g TEA 180 °C, 2 h fázis szeparáció, mosás IPA-val, szárítás 60 °C-on, 2h	CSEREINTERKALÁCIÓ (EG) 1 g prekursor + 7 mL EG <ul style="list-style-type: none"> • kontakt melegítés (H1 reakciót) 150 °C, 2 h, Ar atmoszféra • MW melegítés (H2 reakciót) 150 °C, 30 perc, Ar atmoszféra fázis szeparáció, mosás acetonnal szárítás 70 °C-on, 12h
3	KVATERNERIZÁCIÓ (MeI) 1 g TEA-komplex + 10 ml MeI forralás 72h keresztül fázis szeparáció, mosás IPA-val	CSEREINTERKALÁCIÓ (HA) 1 g EG-komplex + 5ml HA szobahőmérséklet, 48 h fázis szeparáció, mosás acetonnal szobahőmérsékleten szárítás, 12h szárítás 50 °C-on, 2h
4	EXFOLIÁCIÓ (PANa) 1 g MeI-komplex + 5 g PANa együttörlés fázis szeparáció, felülettisztítás: IPA, aceton, deszt. víz	EXFOLIÁCIÓ (T) 1 g HA-komplex + 5 ml toluol (T) szobahőmérséklet, 2h fázis szeparáció felülettisztítás: IPA, aceton, MiliQ víz

Az exfoliált Fluka kaolinit és a halloysit nanostruktúrák felületét további oxidatív kezeléssel tisztítottam; 1 g exfoliált halloysitból MiliQ vízzel szuszpenziót készítettem, majd folyamatos kevertetés és 70°C-os kontakt fűtés mellett 10 ml részletekben 10%-os H₂O₂-ot adagoltam. A tisztítást több ciklusban addig folytattam, amíg a peroxidos kezelés hatására az intenzív habzás megszűnt. A folyamat végén az anyagot MiliQ vízzel átmostam, centrifugáltam és 12 órán át 110°C-on szárítottam.

A peroxiddal kezelt mintákat 3 órán keresztül 150°C-on tovább hőkezelttem folyamatos Ar gázöblítés mellett azért, hogy az erősen adszorbeált vizet eltávolítsam.

2.4. Fotokémiai tesztrendszerek és őrlési vizsgálatok

2.4.1. Ezüstözött nanostruktúrák előállítása

A kaolinit nanostruktúrák felületére fotokémiai redukcióval ezüst nanorészecskéket választottam le [259]. A nanostruktúra 1 g-jából MiliQ víz hozzáadásával szuszpenziót készítettem, amit 1 óráig kevertettem. Ezt követően 10 ml 0,4M AgNO₃ oldatot adtam a szuszpenzióhoz, amit 1 óras kevertetést követően $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ -es UV lámpával 6 és 12 órán keresztül bevilágítottam. Az Ag nanorészecskék kiválását a szuszpenzió színváltozása jelezte. A bevilágítási idő letelte után az anyagot centrifugáltam, MiliQ vízzel mostam és 3 órán át 110°C-on szárítottam.

2.4.2. BS adszorpciója tisztított és ezüstözött nanostruktúrák felületén

A BS tesztvegyület fotokémiai degradációjához a modell rendszereket két módon állítottam elő: **(1)** 1,5 ml 250mM BS oldatot 15 mg exfoliált, felülettisztított kaolinit nanostruktúrával összekeverttem, 2 percig sötétben állni hagytam, majd centrifugáltam. A fázis szeparáció után a szilárd anyagot vékony rétegben üveglapra vittem fel, majd 30°C-on 2-5 percig szárítottam. A **(2)** módszer szerint 3 ml 250mM BS oldatot 15 mg kaolinit nanostruktúrával kevertem össze és 15 percig hagytam állni a sötétben. A továbbiakban az eljárás az (1) módszerrel megegyezik. Az (1) és (2) módon preparált mintákat ezután $\lambda_{\max}=365\text{ nm}$ -es és 254 nm-es UV fényel világítottam be.

2.4.3. Halloysit nanostruktúrák őrlése

Az exfoliált, felülettisztított halloysit nanostruktúra 200 mg mennyiségét egy Janetzki KM1 típusú golyós malomban szárazon őrltem 30, 90, 120 és 180 percig. Az őrléshez egyetlen achát golyót használtam (m=156,56 g).

2.5. Mérési módszerek

A szerkezet vizsgálatokhoz és felületi tulajdonságok méréséhez nagyműszeres analitikai eljárásokat használtam.

2.5.1. Röntgen diffrakció

A röntgen diffrakciós felvételeket egy Philips PW 3710 típusú berendezésben (CuK α sugárzás, $\lambda=1,54056$ Å, 50 kV, 25 mA) készítettük 0,02° lépésközönként 1s-os adatgyűjtési idővel, a 4°-40° 2 θ tartományban 1° divergencia réssel, az 1,5°-40° 2 θ tartományban 1/2° divergencia és szórást csökkentő réssel. Az alaposan megporított mintákat random-orientált por formában mértük a mintaszemcsék orientációjának (ún. preferential orientation) elkerülése érdekében.

2.5.2. Infravörös spektroszkópia

Az FT-IR mérések BRUKER Vertex 70 típusú készülékkel készültek, platina szorítótüskével ellátott Bruker Platinum márkájú gyémánt-ATR egységen. A spektrumokat 2 cm⁻¹ felbontással, 256-1024 scan átlagolásával készítettem szobahőmérsékletű DTGS detektor használatával. A porított minták IR spektrumait további mintaelőkészítés nélkül vettem fel az ATR egységben.

A PANa szintézisúthoz tartozó spektrumok egy BRUKER Equinox 55 típusú készüléken 2 cm⁻¹ felbontással, 512 scan átlagolásával, szobahőmérsékletű DTGS detektor használatával rögzítettem. A porított mintákat KBr-al keverve diffúz reflexiós feltétben (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS) mértem.

Az IR spektrumok értékelését Thermo-Galactic GRAMS/AI program (v9.1, Thermo Fisher Scientific), az átfedő sávok felbontását Jandel Scientific PeakFit program (v4.12) segítségével végeztem el.

2.5.3. Termikus analízis

A termoanalitikai vizsgálatokat egy Netzsch TG 209 típusú termomérlegen, fedő nélküli kerámia mintatartókban végeztem, folyamatos N₂ gázöblítés biztosítása és 5°C/perc felfűtési sebesség alkalmazása mellett. A tömegeffektus torzító hatását közel azonos mintamennyiségek bemérésével küszöböltem ki. A felvételek 20-800°C közötti tartományban a termogravimetriai görbe (Thermo Gravimetry, TG) rögzítésével készültek. Az értékeléshez a TG görbe deriváltját (Derivative Thermo Gravimetry, DTG) is felhasználtam.

2.5.4. Pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópia

A TEM felvételek MORGANI 268D (gyorsító feszültség: 150kV), Fei Technai G2 20x Twin (gyorsító feszültség: 200kV) valamint egy Jeol JEM-1011 (gyorsító feszültség: 60kV) típusú berendezéseken készültek. A mintákat az egyes berendezéseken eltérő oldószerben (etanol, IPA, desztillált víz) szuszpendáltuk, majd formavar hártával bevont rézrostélyra helyezve mértük.

A SEM felvételek ZEISS EVO 40 XVP készülékkel készültek, 20kV-os gyorsító feszültség alkalmazásával. A minták szénbevonatos alumínium tuskókra helyeztük és felületüket arannyal gőzöltük le.

2.5.5. Nitrogén adszorpció/deszorpció izotermák

A N₂ adszorpció/deszorpció izotermákat egy Micrometrics ASAP 2000 típusú berendezésen mértük, amelyek alapján a fajlagos felület (BET, BJH modell), pórustérfogat és pórusméret eloszlás (BJH modell) az 1,7-100 nm tartományban számolható. A mintaelőkészítés vákuumban 30°C, 60°C és 160°C-on történt (kigázosítás), amíg a vákuum 10 µmHg érték alá nem csökkent.

2.5.6. Inverz gázkromatográfiás mérések

Az IGC méréseket egy Surface Measurement Systems Surface Energy Analyzer (IGC-SEA) készüléken végeztük 90°C-os hőmérsékleten. A vivőgáz He volt (10 ml/min), a holtidő meghatározása metánnal történt. A felületi tulajdonságok meghatározása n-alkánok (hexán, heptán, oktán, nonán, dekán) továbbá etanol, etil-acetát, diklórmétán, aceton, kloroform, acetonitril, toluol tesztvegyületek segítségével történt.

A van Oss sav-bázis számokat a kloroform, diklórmétán és toluol tesztvegyületekre használatos Della Volpe módszer [260] alkalmazásával, [261] míg a poláros tesztvegyületek deszorpció specifikus szabadenergia változását Dong és Donnet munkája alapján [262,263] határoztuk meg. A dimenziómentes Gutmann-féle sav és bázikus paramétereket a Gibbs-Helmholtz egyenlet entrópia tagjának elhanyagolásával számoltuk [264].

Az alaposan elporított mintákat szilanizált üvegcsőbe töltöttük, majd 24 óráig 280°C-on He gázzal öblítettük (kigázosítás).

2.5.7. UV-Vis spektroszkópia

A diffúz reflexiós UV-Vis spektrumokat egy PerkinElmer LS 50B típusú fluoriméteren rögzítettük a 250-800 nm tartományban. A referencia BaSO₄-ot és MgCO₃ volt. Az alaposan elporított mintákat egy kvarc ablakos diffúz reflexiós feltétben mértük.

3. Eredmények és értékelésük

3.1. Kaolinit nanostruktúrák előállítása

1. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Éva Makó, Róbert Kurdi, János Kristóf: *Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order*. **Clay Minerals**, 50: pp. 329–340. (2015) DOI: 10.1180/claymin.2015.050.3.06, IF: 0,874
2. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Zsuzsa Járvás, András Dallos, Éva Makó, János Kristóf: *Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces*. **Applied Clay Science**, 124–125: pp. 54–61. (2016) DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.035, IF: 3,101

A 2.3. fejezetben bemutatott két különböző módszerrel kaolinit nanostruktúrákat állítottam elő a Surmin (HI=1,4), a Zettlitz (HI=0,8) és a Szegilong (HI=0,3) kaolinokból kiindulva. A poliakrilát exfoliációs (PANa) szintézisút használata során a Surmin (HI=1,4) kaolin helyett Birdwood (HI=1,4) kaolint használtam. A kaolinokra a szerkezeti rendezettségüknek megfelelő HI-el hivatkozom, így a változások közvetlenül a szerkezeti rendezettség függvényében értelmezhetők.

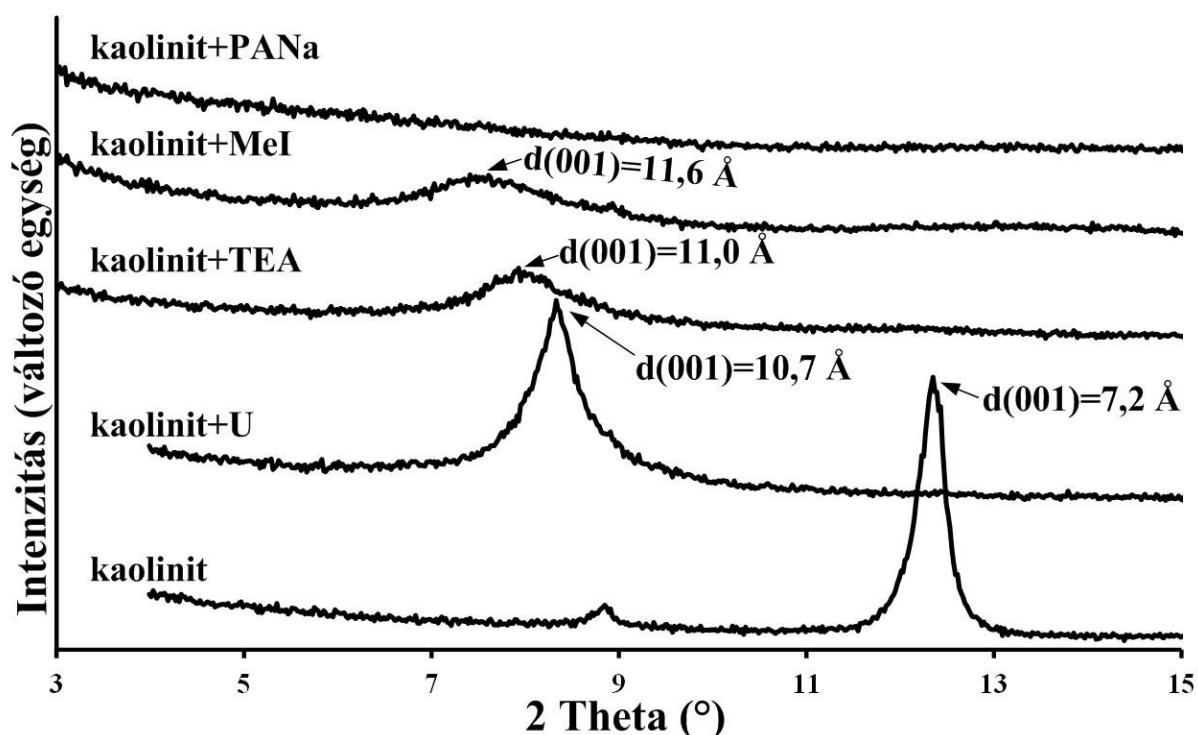
3.1.1. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

3.1.1.1. PANa szintézisút

A **8. ábrán** a poliakrilát exfoliációval (PANa) előállított nanostruktúrák szintézisének tipikus XRD felvételei láthatók a $3-15^\circ$ 2θ szögtartományban. A kaolinit eredeti $d(001)$ és az interkaláció hatására bekövetkező bázislap távolság változása ebben a tartományban figyelhető meg. (**1. ábra, 6. táblázat**). A $2-40^\circ$ 2θ szögtartományban rögzített felvételek a Mellékletben található (Melléklet, **M1-M5. ábrák**).

A kezeletlen kaolinit $d(001)$ bázislap távolsága ($7,2 \text{ \AA}$) a karbamidos együttörülés hatására $10,7 \text{ \AA}$ -re növekszik. A kisebb 2θ szögek irányába eltolódás jelzi a 'c'-tengely irányában bekövetkezett expanziót. A $7,2 \text{ \AA}$ reflexió teljes hiánya 100%-os interkalációs határfokot jelez. A TEA kezelés hatására a bázislap távolság kismértékű növekedése ($11,0 \text{ \AA}$) figyelhető meg. A MeI kezeléssel létrehozott rétegeközi kvaterner-ammónium só tovább növeli a kaolinit bázislap távolságát ($11,6 \text{ \AA}$). A PANa kezelés hatására eltűnik a $d(001)$ irányú rendezettséget jelző reflexió, amely az exfoliáció létrejöttét igazolja. Az exfoliáció hatására megszűnik a kaolinit TO rétegek rendezett összekapcsolódása, a szerkezet önálló TO rétegekre esik szét. A kezeletlen kaolin $d(001)$ reflexiójának és az exfoliált szerkezet esetlegesen jelenlévő $d(001)$ reflexiójának arányából az exfoliációs hatékonyság számolható. Az ilyen összehasonlításnál különösen ügyelni kell arra, hogy a felvételek azonos körülmények között készüljenek (pl. mintamennyiség, mérési paraméterek).

Az XRD felvételek alapján számolt interkalációs hatékonyságokat, valamint az utolsó lépésben az exfoliációs hatékonyságot a **6. táblázat**ban foglaltam össze.



8. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 3-15° 2θ tartományban a PANa szintézisút alkalmazása esetén (HI=0,8)

6. táblázat: Kaolinit-organokomplexek XRD felvételei alapján számolt d(001) bázislap távolságok és az interkalációs/exfoliációs hatásfokok változása a PANa szintézisút alkalmazása esetén

η_{int} = interkalációs hatásfok, η_{exf} = exfoliációs hatásfok

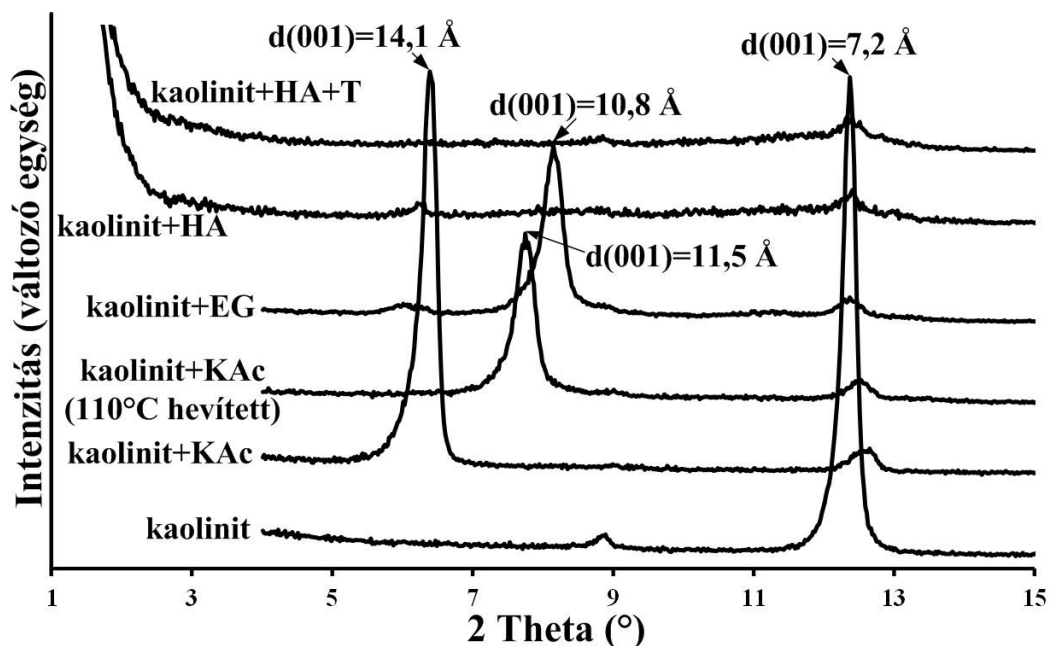
		PANa szintézisút					
		HI=1,4		HI=0,8		HI=0,3	
		d(001)	η_{int} (%)	d(001)	η_{int} (%)	d(001)	η_{int} (%)
lépés	Reagens	(Å)	η_{exf} (%)	(Å)	η_{exf} (%)	(Å)	η_{exf} (%)
0	Kaolinit	7,2	n/a	7,2	n/a	7,2	n/a
1	U	10,7	100%	10,7	100%	10,7	100%
2	TEA	11,0	99%	11,0	100%	11,0	99%
3	MeI	11,6	98%	11,6	100%	11,6	99%
4	PANa	n/a	$\eta_{\text{exf}}=99\%$	n/a	$\eta_{\text{exf}}=100\%$	n/a	$\eta_{\text{exf}}=100\%$

Az egyes bázislap értékek az interkalálószer függvényében változnak, az alkalmazott kaolintól függetlenek (**6. táblázat**). Az interkalációs hatásfok 99-100%, függetlenül a kaolinit szerkezeti rendezettségétől és a szennyezettségtől. Az exfoliációs hatásfok is minden esetben közel 100% volt, vagyis a kaolinit rétegek exfoliációja szinte teljes mértékben lejátszódott.

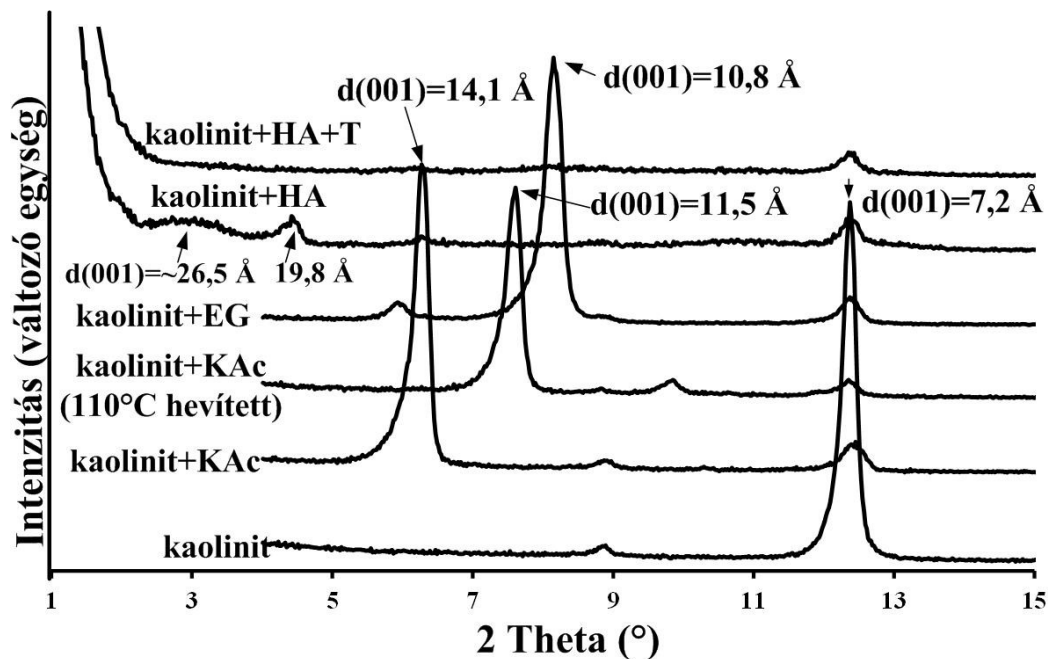
3.1.1.2. HA+T szintézisút

A HA+T szintézisút alkalmazásával előállított nanostruktúrákat a prekursor előállítási módja valamint az EG csereinterkaláció energiaközlése szerint három eltérő módon állítottam elő (5. táblázat).

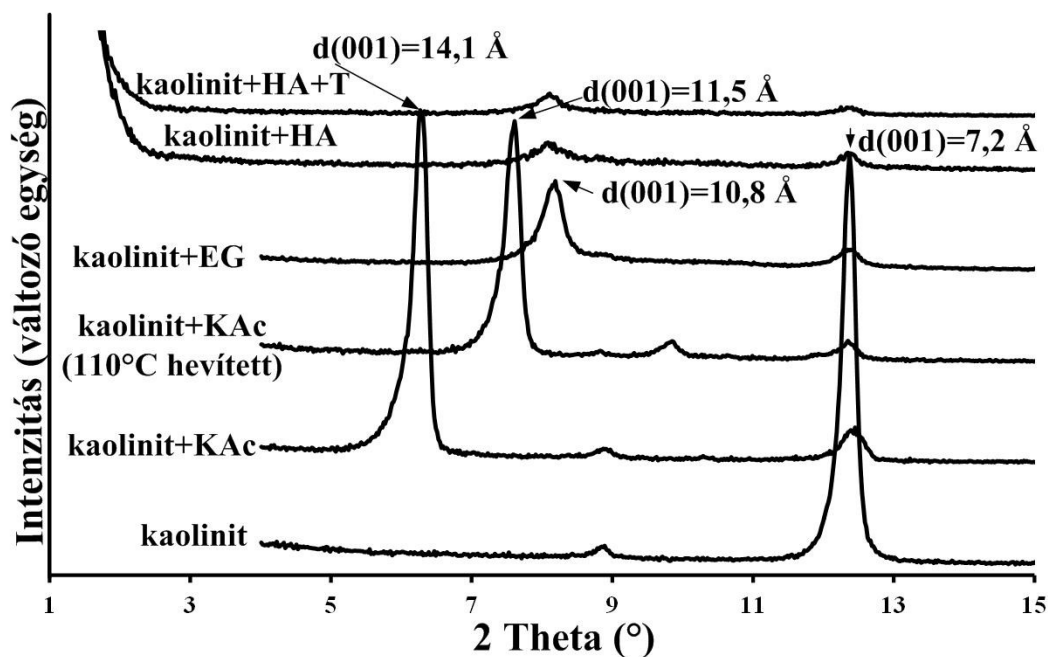
Az $1,5-15^\circ$ 2θ tartományban az XRD felvételeket az oldatos módszerrel előállított prekursor+EG kontakt melegítése esetén (*P2+HI*) a 9. ábrán, a homogenizációval előállított prekursor+EG kontakt melegítése esetén (*P1+HI*) a 10. ábrán, míg az azonos prekursor MW kezelése esetén (*P1+H2*) a 11. ábrán mutatom be. Az $1,5-40^\circ$ 2θ tartományban rögzített felvételek a Mellékletben találhatóak (Melléklet, M6-M20. ábrák).



9. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a $2-15^\circ$ 2θ tartományban, *P2+HI* reakcióút alkalmazása esetén ($HI=1,4$ HA+T szintézisút)



10. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 2-15° 2θ tartományban, *PI+H1* reakcióút alkalmazása esetén (HI=1,4 HA+T szintézisút)



11. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 2-15° 2θ tartományban, *PI+H2* reakcióút alkalmazása esetén (HI=1,4 HA+T szintézisút)

A kezeletlen kaolinit d(001) bázislap távolsága a KAc interkaláció hatására 7,2 Å-ről 14,1 Å-re növekszik, ami jelzi a 'c'-tengely irányában bekövetkezett expanziót. A 7,2 Å-nél tapasztalható kis intenzitású reflexió jelzi, hogy az interkaláció nem 100%-os hatásfokkal ment végbe. A KAc-interkalátum stabilitását jelentősen lecsökkenti a dehidratáció, így az EG

csereinterkaláció előtt különösen fontos a kaolinit-KAc komplex termikus destabilizálása. A legalább 110°C-os hőkezelés hatására a bázislap távolság 11,5 Å-re csökkent. A hidratált és dehidratált forma közti különbség (2,6 Å) összemérhető egy vízmolekula méretével (~3 Å). A sikeres EG csereinterkalációt a 10,8 Å reflexió megjelenése jelzi. A HA kezelés hatására a 19,8 Å és a kb. 26,5 Å bázislap távolságokhoz tartozó reflexiók jelennek meg. Az eltérő reflexiók alapján arra lehet következtetni, hogy a HA a kaolinit rétegek közötti térben többszörös, kb. másfélszeres (19,8 Å) illetve kétszeres és félszeres (26,6 Å) molekula-rétegből álló formában van jelen. A toluolos mosás hatására az expandált szerkezethez tartozó reflexiók jellemzően eltűnnek, a röntgen reflexiók hiánya jelzi az exfoliációt. Érdekes, hogy a mikrohullámú kezelés hatására (P1+H2) a kaolinit-EG reflexió intenzitása csökken, de nem tűnik el teljesen. Ez jelezheti egy stabil kaolinit-EG komplex létrejöttét, amit a későbbi HA kezelés során nem lehet hatékonyan megbontani.

Az XRD felvételek alapján számolt interkalációs hatásfokokat, valamint az utolsó lépésekben az exfoliációs hatásfokot a **7. táblázat**ban foglaltam össze. A bázislap távolságokat a felhasznált reagensek minősége és molekulamérete, valamint a rétegek közötti térben való elhelyezkedése határozza meg, függetlenül a kaolinok rendezettségétől és a kísérő szennyezőktől.

7. táblázat: Kaolinit-organokomplexek XRD felvételei alapján számolt d(001) bázislap távolságok és az interkalációs/exfoliációs hatásfokok változása a HA+T szintézisút alkalmazása esetén

η_{int} = interkalációs hatásfok, η_{exf} = exfoliációs hatásfok
(kao): kaolinit, **(KAc)**:kaolinit-KAc, **(EG)**:kaolinit-EG, **(HA)**:kaolinit-HA,
(hidr. kao): hidratált kaolinit (~8,4 Å)

lépés	HA+T szintézisút						
	Rendezettség	HI=1,4		HI=0,8		HI=0,3	
	Reagens	d(001) (Å)	η_{int} (%) η_{exf} (%)	d(001) (Å)	η_{int} (%) η_{exf} (%)	d(001) (Å)	η_{int} (%) η_{exf} (%)
0	Kaolinit	7,2	n/a	7,2	n/a	7,2	n/a
1	KAc	14,1	(P1) 90% (P2) 93%	14,1	(P1) 90% (P2) 90%	14,1	(P1) 96% (P2) 95%
	KAc-110°C	11,6	(P1) 92% (P2) 88%	11,6	(P1) 94% (P2) 97%	11,6	(P1) 97% (P2) 99%
2	EG	10,8	(P1+H1) 91%	10,8	(P1+H1) 94%	10,8	(P1+H1) 98%
			(P2+H1) 85%		(P2+H1) 97%		(P2+H1) 96%
			(P1+H2) 88%		(P1+H2) 89%		(P1+H2) 92%
3	HA	26,5	(P1+H1) 8% (HA) 2% (EG) 5% (kao) η_{exf} = 85%	26,5	(P1+H1) 3% (HA) 16% (EG) 4% (kao) η_{exf} = 77%	26,5	(P1+H1) 6% (HA) 37% (EG) η_{exf} = 56%
			(P2+H1) 5% (EG) 2% (KAc) 4% (kao) η_{exf} = 89		(P2+H1) 16% (EG) 3% (kao) η_{exf} = 81%		(P2+H1) 23% (EG) 1% (HA) η_{exf} = 75%
			(P1+H2) 11% (EG) 3% (kao) η_{exf} = 86%		(P1+H2) 14% (HA) 9% (EG) 2% (kao) η_{exf} = 74		(P1+H2) 19% (HA) 18% (EG) η_{exf} = 63%
4	T	n/a	(P1+H1) 2% (EG) 4% (kao) η_{exf} = 94%	n/a	(P1+H1) 8% (HA) 8% (kao) 2% (hidr. kao) η_{exf} = 83%	n/a	(P1+H1) 21% (HA) 8% (EG) η_{exf} = 71%
			(P2+H1) 3% (HA) 8% (kao) η_{exf} = 89%		(P2+H1) 6% (EG) 4% (kao) 4% (hidr. kao) η_{exf} = 86%		(P2+H1) 6% (EG) 4% (HA) 5% (kao) η_{exf} = 85%
			(P1+H2) 10% (EG) 3% (kao) η_{exf} = 87%		(P1+H2) 10% (EG) 4% (kao) η_{exf} = 86%		(P1+H2) 17% (EG) 1% (kao) η_{exf} = 81%

A HA+T szintézisút alkalmazásával az organokomplexek átlagosan kb. 93%-os interkalációs hatásfokkal állíthatók elő. Érdekes, hogy az irodalmi tapasztalatokkal ellentétben a kisebb szerkezeti rendezettségű (HI=0,3) kaolin esetén nagyobb interkalációs fokok tapasztalhatók, mint a rendezett kaolinok esetén (HI=1,4 és 0,8). Ez az eltérő szemcsemérettel magyarázható, a nagyobb szerkezeti rendezettségű kaolinok nagyobb arányban tartalmaznak nagyobb kaolinit szemcséket, amelyek kisebb hatásfokkal interkalálhatók, mint a kisebb szemcsék (lásd: 1.2.1. fejezet). A HA kezelés során már exfoliáció következik be, aminek hatásfoka a toluolos mosás hatására nő. Itt fontos megjegyezni, hogy az utolsó lépésben helyenként még kismértékű HA reflexió és helyenként a hidratált kaolinitre jellemző (~ 8,4 Å) nagyon kis intenzitású, nagy félértékszélességű reflexió figyelhető meg. A tisztítási lépések során (IPA, aceton, MiliQ víz) a kaolinit-HA komplex megbomlik, ami tovább növeli az exfoliált kaolinit arányt. Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák előállításának hatásfoka a szerkezeti rendezettség növekedésével nagyobb, értéke 81-94% között változik.

3.1.2. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

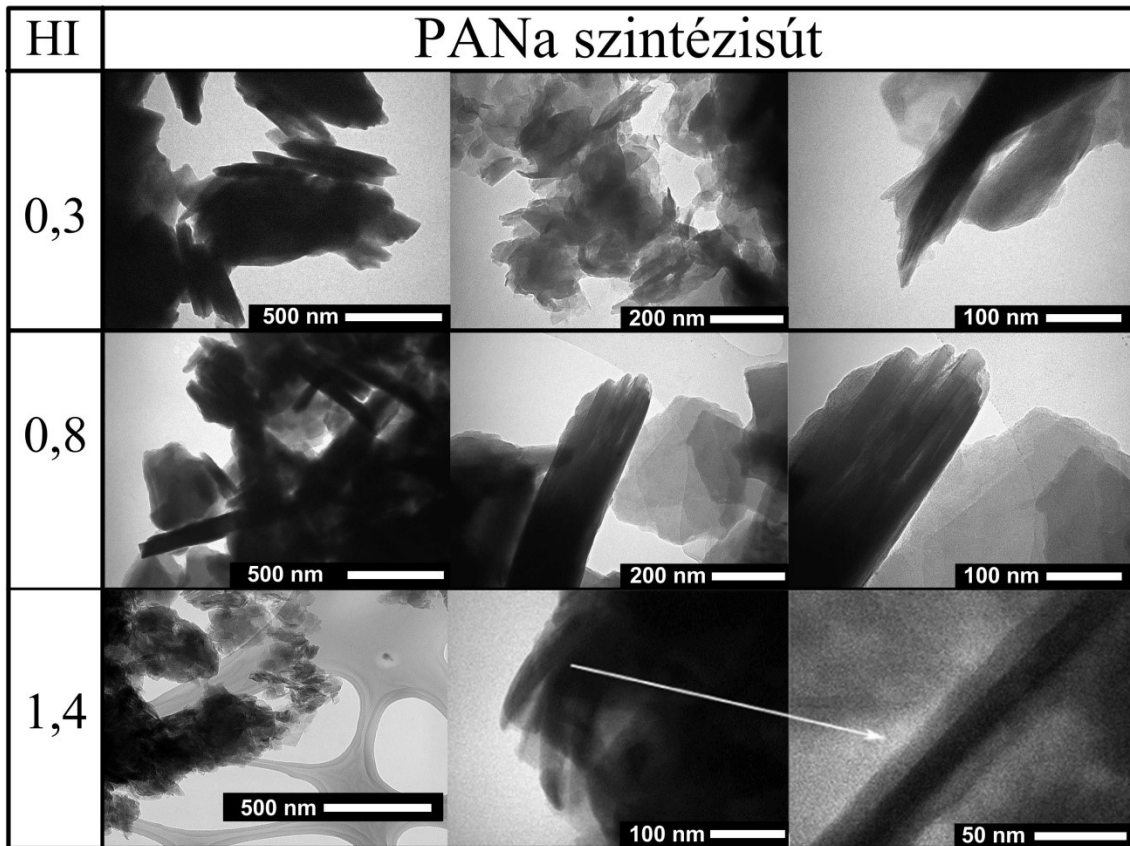
3.1.2.1. PANa szintézisút

A nanostruktúrák morfológiáját TEM felvételek segítségével vizsgáltam. A PANa szintézisút alkalmazásával előállított nanostruktúrák felvételei a **12. ábrán** láthatók.

A TEM felvételek értékeléséhez fontos megjegyezni, hogy az utolsó lépésben használt PANa reagens nagyon erősen tapadt a kaolinit nanostruktúrák felületéhez. Többszörös, különböző polaritású oldószerekkel történt mosási kísérlet sem tudta megfelelő mértékben eltávolítani a reagenst, így ez a mérés technikai probléma a morfológia értékelése szempontjából komoly hátrányt jelent. Ugyanakkor megjegyzem, hogy ez igen kedvező tulajdonság lehet például egy polimer-kompozitban történő felhasználás esetén, ugyanis ez elősegítheti a mátrixba diszpergálást, valamint az erősebb kötések kialakulását a töltőanyag és a polimer mátrix között.

A mátrixhatás ellenére is minden esetben jól megfigyelhető az őrlés következtében jelentkező aprózódás, függetlenül a szerkezeti rendezettségtől. A felvételeken az egyes szemcsék összetapadt állapotban láthatók. Lapos, álhexagonális morfológiával rendelkező struktúrák dominálnak, amik mellett nanotekercsek figyelhetők meg. A tapadás miatt az egyes struktúrák valós méretei nehezen megállapíthatók, ugyanakkor elmondható, hogy a nanotekercsek átlagos mérete kb. 100-200 nm, a csőátmérők jellemzőek nagyobbak, mint az elméleti 24-25 nm-es érték.

A SEM felvételeken a PANa zavaró mátrixhatása következtében a morfológiaváltozás nem volt értékelhető.

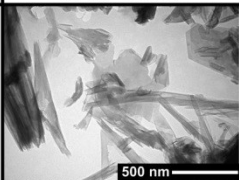
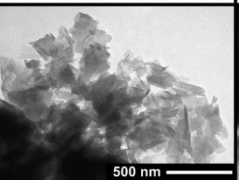
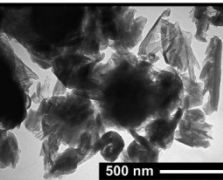
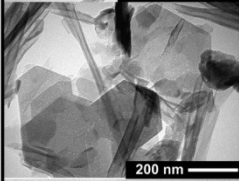
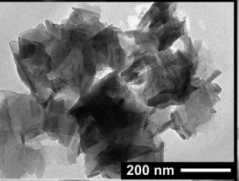
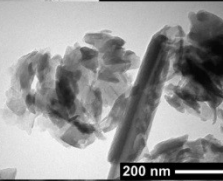
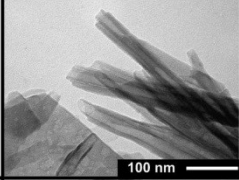
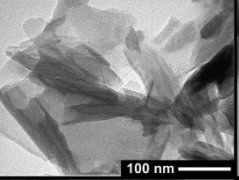
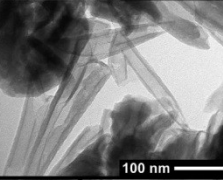
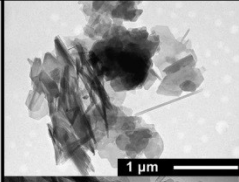
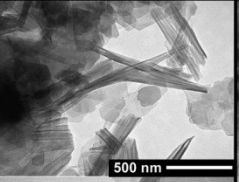
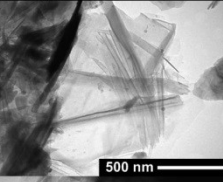
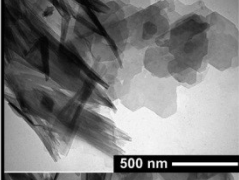
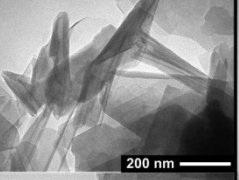
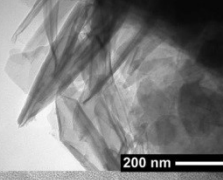
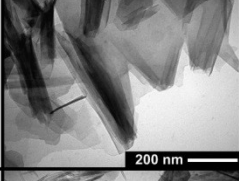
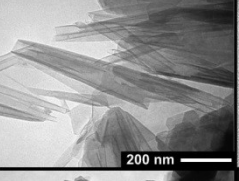
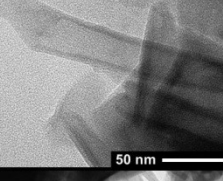
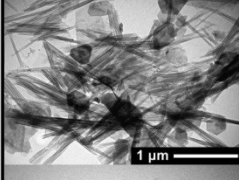
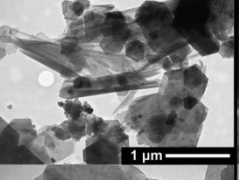
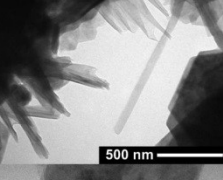
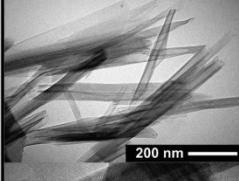
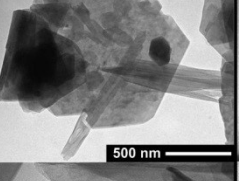
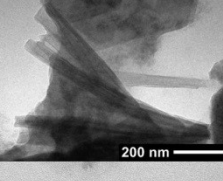
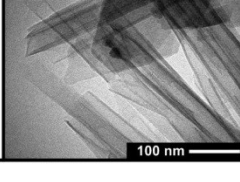
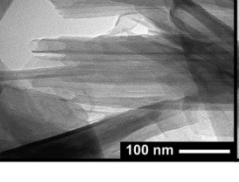
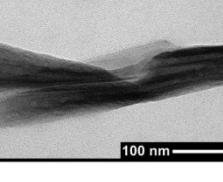


12. ábra: Különböző szerkezeti rendezettségű kaolinokból előállított exfoliált nanostruktúrák TEM felvételei (PANa szintézisút)

3.1.2.2. *HA+T szintézisút*

A HA+T szintézisút használatával előállított nanostruktúrák TEM felvételei a **13. ábrán** láthatók.

HA+T szintézisút

HI	Prekurzor előállítás és hőközlés módja		
	P1+H1	P2+H1	P1+H2
0,3			
			
			
0,8			
			
			
1,4			
			
			

13. ábra: A különböző szerkezeti rendezettségű kaolinokból előállított nanostruktúrák TEM felvételei (HA+T szintézisút). A jelölések magyarázatai az 5. táblázatban találhatóak.

A **13. ábra** tanúsága szerint a nanostruktúrák jellemzően csöves szerkezetű, tekercses morfológiát alkotnak, de kisebb mértékben megfigyelhető a lapos, álhexagonális struktúrák jelenléte is. Ezek előfordulási gyakorisága ugyanakkor a szerkezeti rendezettség növekedésével együtt csökken.

A nanotekercsek hosszát az előállítás módja befolyásolja. A kéméletes prekursor előállítás nem módosítja az eredeti kaolinit szemcsék méretét. A mechanikai keverékből környezeti páratérben, pihentetéssel készült prekursor (**P1, 5. táblázat**) komplex csereinterkalációja és exfoliációja többnyire több száz nm, esetenként 1 μm -nél hosszabb szálhosszúságú, mintegy 25-30 nm csőátmérőjű morfológiát eredményez. A prekursor előállításánál a mechanikai kevertetés (**P2, 5. táblázat**) vagy EG-csereinterkalációnál a mikrohullámú energiaközlés (**H2, 5. táblázat**) a szemcseméret aprózódását eredményezi. Ennek következtében a nanotekercsek átlagos hosszának rövidülése, továbbá a lapos, álhexagonális struktúrák populációjának növekedése figyelhető meg. Az így előállított nanotekercsek több esetben törött, torzult tekercsekkel rendelkeztek.

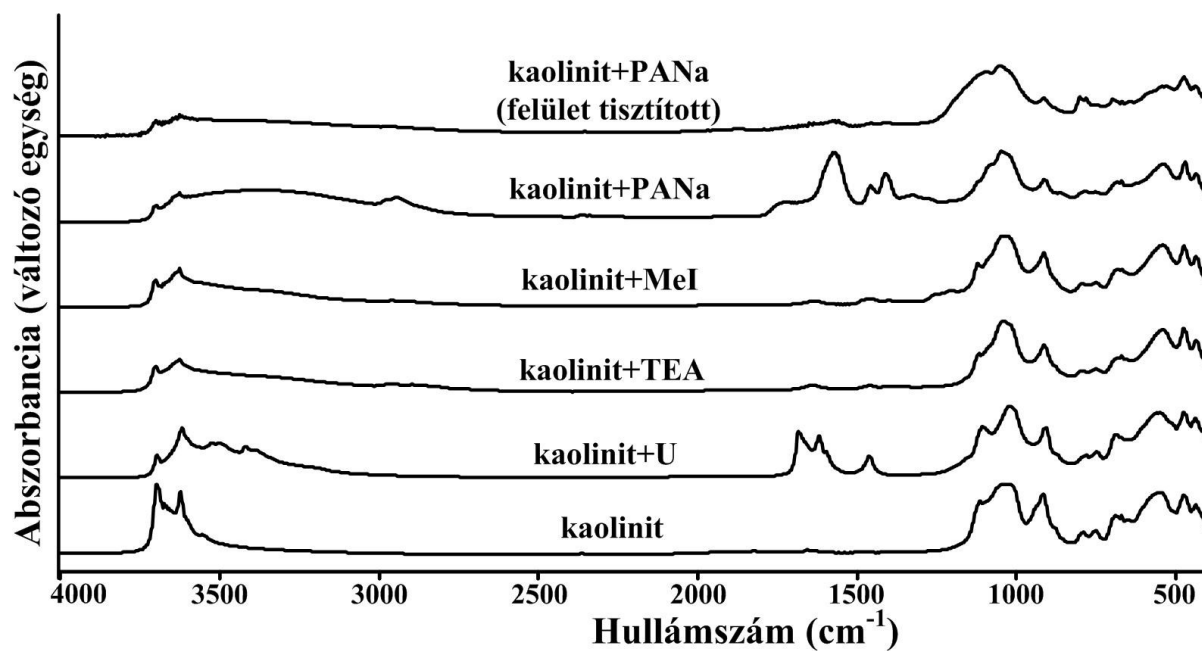
A kaolinit nanotekercsek előfordulási gyakorisága alapján az egyes előállítási reakcióutak hatásfoka a következő sorrendben állítható: (1) száraz homogenizáció + kontakt hőközlés (**P1+H1**), (2) oldatfázisú interkaláció + kontakt hőközlés (**P2+H1**), (3) száraz homogenizáció + mikrohullámú energiaközlés (**P1+H2**).

A nanostruktúrák tipikus SEM felvételei a Mellékletben láthatók (**M21. ábra**).

3.1.3. Infravörös spektroszkópos vizsgálatok

3.1.3.1. PANa szintézisút

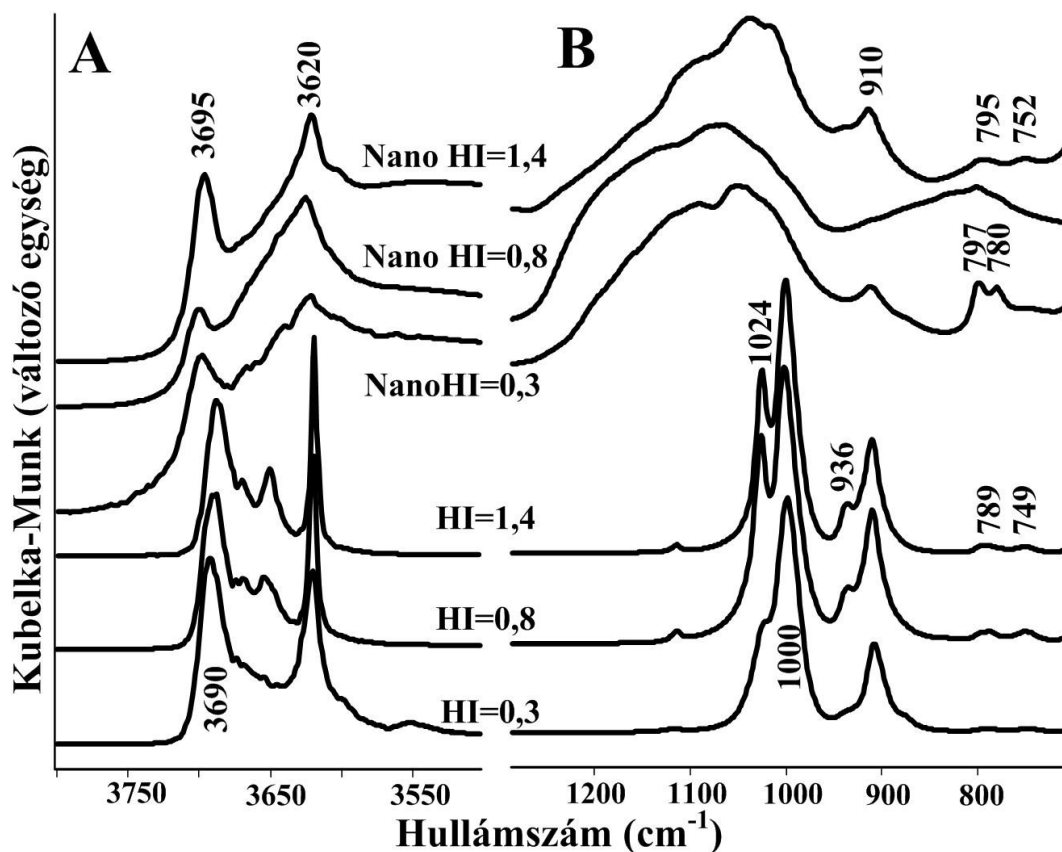
A **14. ábrán** a PANa szintézisút egyes lépéseiben előállított organokomplexek tipikus FT-IR felvételei láthatók a $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ tartományban.



14. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus FT-IR spektrumai a PANA szintézisút alkalmazása esetén (HI=0,3)

Az IR spektrumokon az adott lépésben használt interkalálószer és a kaolinit rezgési sávjai figyelhetők meg. A különböző szerkezeti rendezettségű kaolinokból előállított organokomplexek spektrumain nem figyelhető meg lényeges eltérés.

A PANA módszerrel előállított kaolinit nanostruktúrák és a kiindulási, kezeltlen kaolinok FT-IR spektrumai a $3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ és a $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ tartományokban a **15. ábrán** láthatók.



15. ábra: A kezeltlen kaolinok és nanostruktúráik FT-IR felvételei az OH vegyértékrezgési ($3700\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$) (A) és Si-O vegyértékrezgési ($1120\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), OH deformációs rezgési ($940\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) tartományban (B) (PANa szintézisút)

Az exfoliációt követő felülettisztítás/mosás nem tudta megfelelő hatékonysággal eltávolítani a PANa-t (lásd: 3.1.2. fejezet), így a nanostruktúrák felvételei az exfoliációhoz használt PANa és a kaolinit nanostruktúrák spektrumainak keverékei, ami jelentős sávszélesedést okoz a bemutatott spektrális tartományokban. A nagy mátrixhatás mellett óvatos megállapítások tehetőek. A PANa zavaró hatása különösen a Si-O tartományban jelentős ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$). A nanostruktúrákban a kaolinit 3620 cm^{-1} és 910 cm^{-1} sávmaximummal rendelkező IR-sávjai jelentős sávszélesedést mutatnak, mivel a belső és (belső) felületi⁵ OH vegyérték- (3650 cm^{-1} , 3670 cm^{-1}) és a deformációs rezgési (936 cm^{-1}) sávjai jelentősen átfednek. A (belső) felületi OH orientációját a felületen lévő adszorbeált reagens jelentősen befolyásolja [120,233,234]. Ezen felül a részecskék közötti gyenge kölcsönhatások sem elhanyagolhatók, továbbá a morfológiai változatosságból eredően az OH csoportok változatos kémiai környezetben helyezkednek el. Következésképpen a kémiai környezet és a gyenge kölcsönhatások változatossága eredményezi az OH vegyérték- és deformációs rezgési sávok jelentős

⁵ A belső felületi OH az exfoliáció hatására felületi OH csoportként jelenik meg. Erre a dolgozatban „(belső) felületi OH”-ként hivatkozom.

átfedését. Érdekes, hogy a 3690 cm^{-1} -es belső felületi OH sáv a nanostruktúráknál a magasabb hullámszámok irányába tolódott el (3695 cm^{-1}), amely vélhetően a (belső) felületi OH csoportok és a felületen megtapadó adszorbeátum (víz) közti gyengébb kölcsönhatásnak, valamint a felületen erősen tapadó PANa zavaró hatásának tulajdonítható.

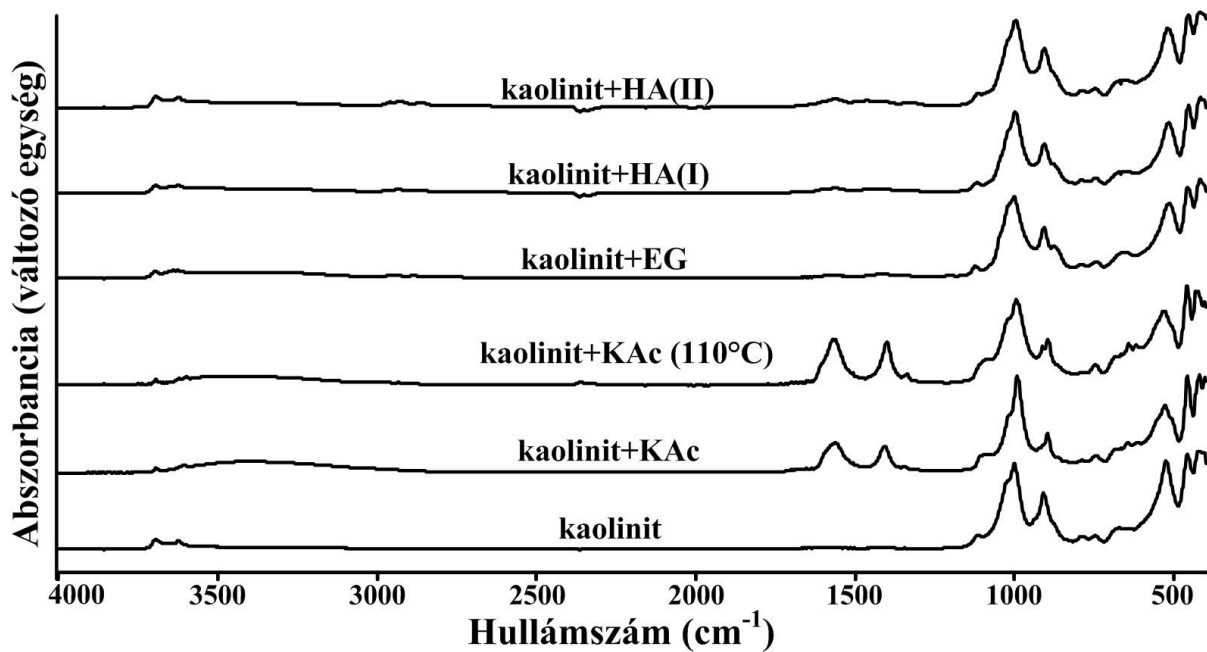
Az IR sávok asszignációit a **8. táblázat**ban foglaltam össze. A kezeletlen kaolinit irodalmi FT-IR sávasszignációit a **2/A. táblázat**ban találhatók.

8. táblázat: A kezeletlen és az exfoliált nanokaolinitok FT-IR sávjainak asszignációi (A), a HA+T szintézisút (B) és a PANa szintézisút (C) organokomplexeinek asszignációi.

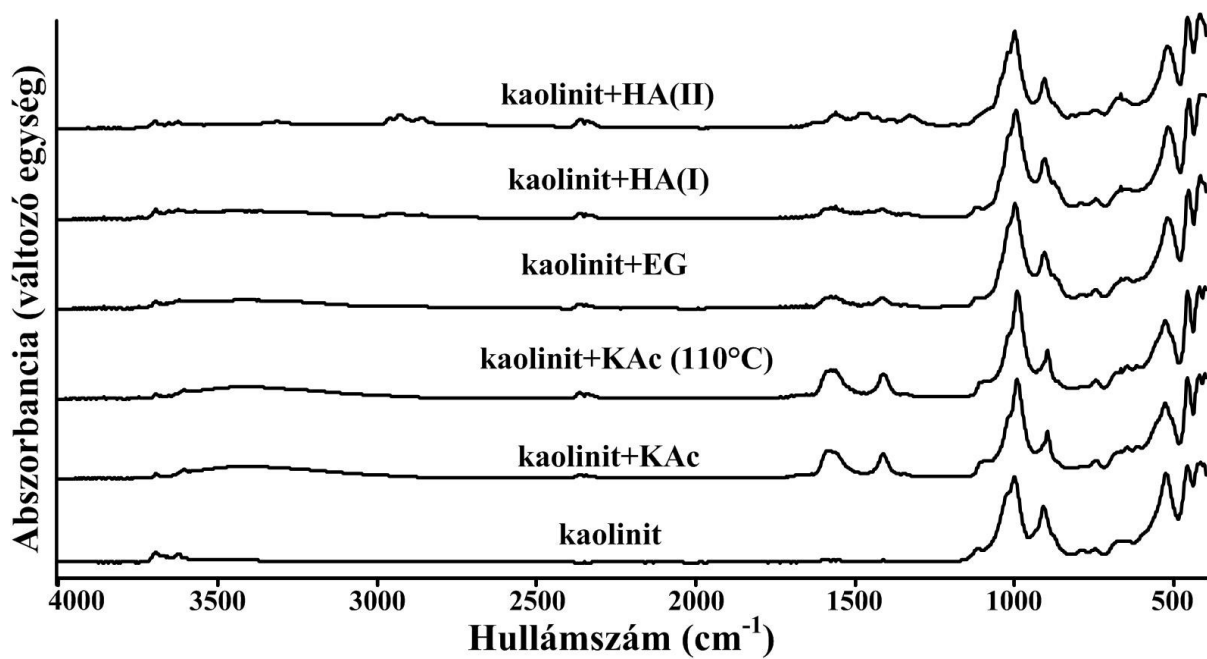
	Hullámszám (cm^{-1})	Sávok asszignációja 2/A. táblázat + [120,265]
A	3690-3629	Belső felületi OH vegyértékrezgés, ($\nu\text{OH}_{(\text{is})}$), kezeletlen kaolinit Felületi OH vegyértékrezgés, ($\nu\text{OH}_{(\text{s})}$), exfoliált kaolinit nanostruktúra
	3620	Belső OH csoport vegyértékrezgés ($\nu\text{OH}_{(\text{i})}$)
	1120-1115	$\nu\text{Si-O}$ (apikális)
	1024-1000	$\nu\text{Si-O-Si}$ (in-plane)
	936	Belső felületi OH deformáció, ($\delta\text{OH}_{(\text{is})}$) kezeletlen kaolinit Felületi OH deformáció, ($\delta\text{OH}_{(\text{s})}$) exfoliált kaolinit nanostruktúra
	910	Belső felületi OH deformáció ($\delta\text{OH}_{(\text{i})}$)
	790; 749	$\delta\text{Si-O}$
B	3700-3000	νOH (EG reagens, tapadó H_2O)
	3350-3300	νNH (HA reagens)
	3000-2800	$\text{sp}^3\ \nu\text{CH}$ (HA, EG, KAc reagens)
	1560-1600	νCOO^- aszimmetrikus (KAc reagens)
	1410-1395	νCOO^- szimmetrikus (KAc reagens)
	1490-1310	$\delta\text{CH}_3/\text{CH}$ (HA, EG, KAc reagens) $\delta\text{CH}+\text{OH}$ (EG reagens)
C	3700-3000	νOH (TEA reagens, tapadó H_2O)
	3520-3300	νNH (U reagens)
	3000-2800	$\text{sp}^3\ \nu\text{CH}$ (TEA, PANa reagens)
	1700-1500	AmidI (νCO) és amidII (δNH , νCN) rezgések (U reagens)
	1700-1600	νCO (PANa reagens)
	1600-1400	νCOO^- (PANa reagens)
	1460-1400	νCN (tercier-amin) (TEA reagens)
	1250-1200	νCN (kvaterner-ammonium kation) (MeI reagens)
1490-1310	$\delta\text{CH}_3/\text{CH}$ (TEA, PANa reagens)	

3.1.3.2. HA+T szintézisút

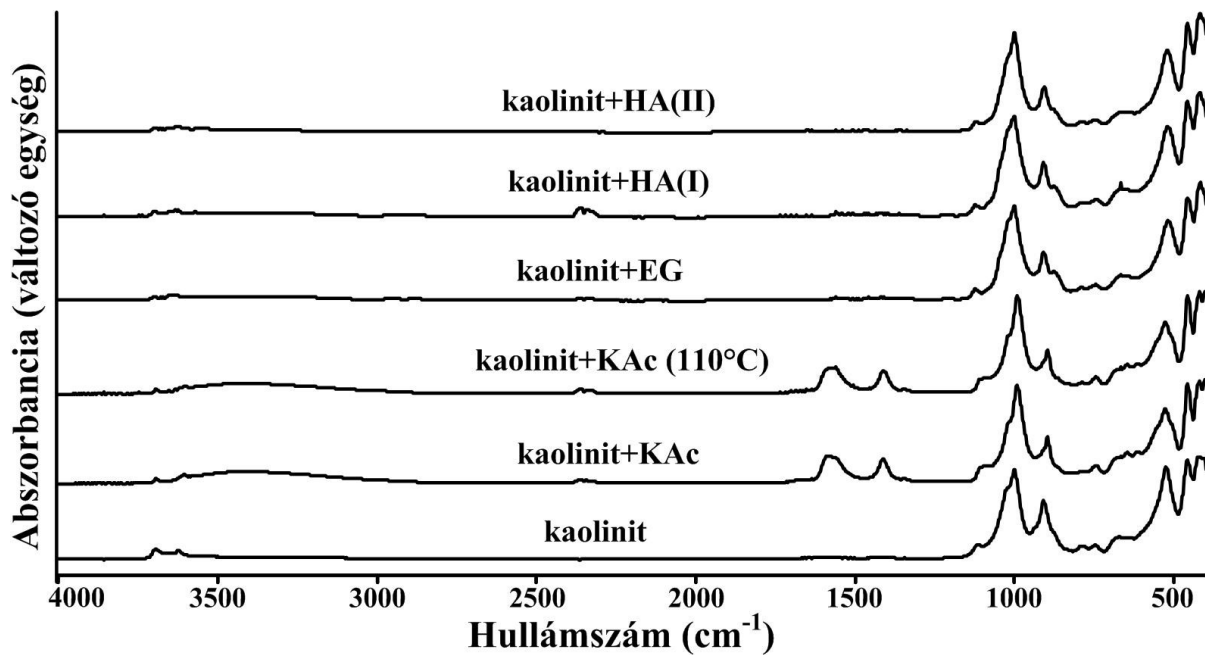
A HA+T szintézisút három különböző reakcióútjához tartozó tipikus FT-IR felvételek a $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ tartományban a **16-18. ábrákon** láthatók.



16. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus FT-IR spektrumai a $P2+HI$ reakciót alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézis út)



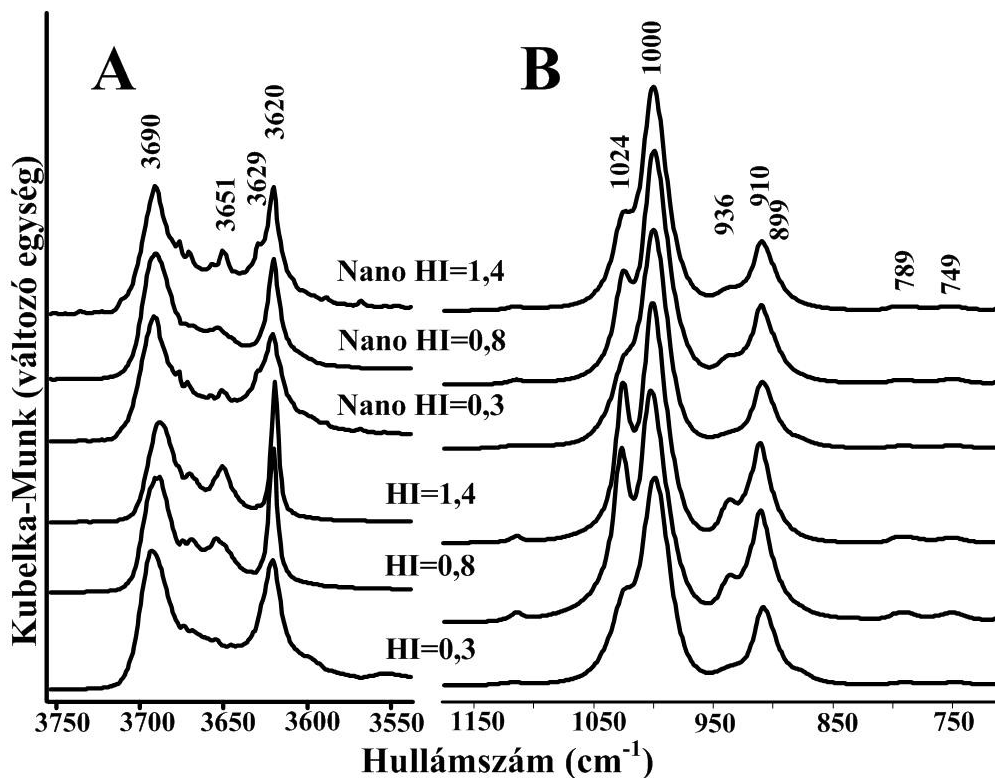
17. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus FT-IR spektrumai a $P1+HI$ reakciót alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézis út)



18. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus FT-IR spektrumai a *P1+H2* reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézis út)

Az interkalálószerkek jellemzően a poláros funkciós csoportjaikon (hidroxil, amin, karboxilát) keresztül kapcsolódnak a kaolinit belső felületi és külső OH csoportjaihoz. Nem elhanyagolható mértékben a kissé poláros CH csoportok is képesek kapcsolatot kialakítani a tetraéderez réteggel [266]. Az eltérő szerkezeti rendezettségű kaolinokhoz és eltérő reakcióutakhoz tartozó IR spektrumokon lényeges különbségek nem figyelhetők meg, azokon jellemzően a kaolinit és az alkalmazott interkalációs reagens rezgései láthatók.

A *P1+H1* reakcióút szerint előállított kaolinit nanostruktúrák és a kiindulási, kezeletlen kaolinok FT-IR spektrumai a **19. ábrán** láthatók. A sávok asszignációját a **8. táblázatban** foglaltam össze.



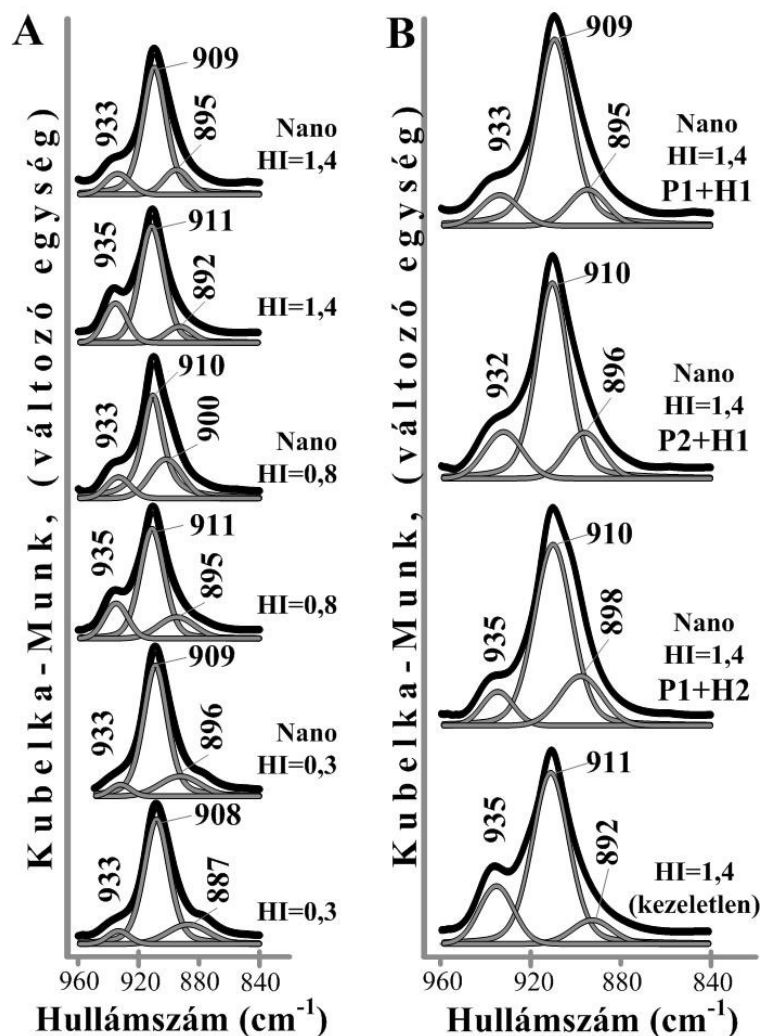
19. ábra: A különböző rendezettségű kaolinok és nanostruktúráik FT-IR felvételei az OH vegyértékrezgési ($3700\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$) (A), a Si-O vegyértékrezgési ($1120\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) és az OH deformációs rezgési tartományban ($940\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) (B) (HA+T szintézisút, P1+H1 reakciót)

Az IR felvételeken jól látszik, hogy a 3620 cm^{-1} -es belső OH és a 3690 cm^{-1} -es (belső) felületi OH sávok aránya a nanostruktúrák esetén jelentősen megváltozik. Ugyanez figyelhető meg az 1024 cm^{-1} és 1000 cm^{-1} Si-O vegyértékrezgési sávok esetén is. Az OH deformációs rezgési tartományban a 936 cm^{-1} -es sáv területének csökkenése, a 910 cm^{-1} -es sáv szélesedése, valamint egy ezzel erősen átfedő $\sim 899\text{ cm}^{-1}$ -es sáv területének növekedése figyelhető meg. A spektrális változások sávfelbontást követően jobban megfigyelhetők (20. ábra, 9. táblázat). A szerkezeti rendeztség növekedésével nagyobb mértékű változás figyelhető meg a sávterületek arányaiban. A jól kristályosodott (HI=1,4) kaolin különböző kezelésénél jól látszik az eltérő morfológia hatása az OH deformációs sávarányokra. A Si-O vegyértékrezgési sávok arányainak változása inkább mutat korrelációt a kialakult morfológiával, sem mint a kaolinok szerkezeti rendezettségével. Az $1000/1024\text{ cm}^{-1}$ sávarány növekedése figyelhető meg a nanotekercses/csőszerű morfológia megjelenésével, míg kisebb mértékű a változás az álhexagonális, lapos struktúrák dominanciája esetén.

A spektrális változások oka a nanostruktúrák megváltozott másodlagos szerkezetében és kémiai környezetében keresendő. A tisztított nanorétegek felületén a reaktív felületi OH csoportok szabaddá válnak, így a környező levegőből nagy mennyiségű vizet képesek megkötni. Irodalmi eredmények alapján a belső és belső felületi OH csoportok orientációja az

adszorbeált vegyületek hatására megváltozhat [120,233,234]. Az orientáció változások, az exfoliáció hatására lejátszódó szerkezetváltozás mellett, az exfoliált TO réteg dinamikus megváltozását eredményezik, amely következtében az új egyensúlynak megfelelő kötéstávolságok és -szögek alakulnak ki.

A felületi OH csoportok változásának hatására a belső OH csoportok orientációja is változhat, ennek megfelelően a külső kémiai környezet indikátoraiként viselkednek és nem tekinthetők teljesen inertnek. A spektrális változások értékeléséhez, a kaolinitre vonatkozó általános irodalmi állásponttal ellentétben (2. táblázat, irodalmi hivatkozások), az exfoliált kaolinit nanostruktúrák esetében így belső standard sávként sem lehet őket felhasználni.



20. ábra: A különböző rendezettségű kaolinitok és nanostruktúráik FT-IR spektrumai, sávfelbontást követően az OH deformációs tartományban (P1+H1) (A) valamint a HI=1,4 nanostruktúrák eltérő reakcióúttal előállított spektrumainak felbontásai (B)

9. táblázat: Az OH deformációs tartományban felbontott FT-IR spektrumok paraméterei

Minta		sávpozíció (cm ⁻¹)	Δ_{FWHM} ⁶ (%)	$\Delta_{Terület}$ % (%)	$\Delta(I_{1000}/I_{1024})$ (%)
HI=0,3	kezeletlen	933	-	-	-
		908	-	-	-
		887	-	-	-
	nanostruktúra (P1+H1)	933	10,5	12,5	12,5
		909	-6,9	-13,4	
		896	22,8	66,8	
HI=0,8	kezeletlen	935	-	-	-
		911	-	-	-
		895	-	-	-
	nanostruktúra (P1+H1)	933	5,2	-37,3	53,4
		910	-11,9	0,5	
		900	-15,6	37,3	
HI=1,4	kezeletlen	935	-	-	-
		911	-	-	-
		892	-	-	-
	nanostruktúra (P1+H1)	933	10,5	-40,8	50,7
		909	-7,2	1,5	
		895	3,1	76,2	
	(P2+H1)	932	14,8	-17,5	30,1
		910	-12,5	-4,0	
		896	-2,5	67,7	
	(P1+H2)	935	-6,4	-50,7	33,6
		910	2,4	0,0	
		898	11,6	108,9	

3.1.4. A fejezet értékelése

Különböző szerkezeti rendezettségű kaolinokból két eltérő szintézisút segítségével exfoliált kaolinit nanostruktúrák állíthatók elő.

A PANA szintézisút alkalmazása a felületi OH csoportok hozzáférhetősége szempontjából nem kedvező, ugyanakkor pl. nagy diszperzitást igénylő töltőanyagként való alkalmazások esetében kedvező lehet.

A HA+T szintézisút során hozzáférhető felületi OH csoportokkal rendelkező, tekercses morfológiájú struktúrák állíthatók elő. A preparáció egyik kritikus lépése a kaolinit-KAc komplex termikus destabilizációja, amely kulcsfontosságú a következő csereinterkalációs lépés (etilén-glikol) szempontjából. A kaolinok szerkezeti rendezettsége, valamint szintézis paraméterei (prekursor preparáció, energiaközlés módja) jelentősen befolyásolják a

⁶ FWHM: Full Width at Half Maximum, vagyis félértékszélesség

nanoszerkezetű morfológiáját. A rendezettebb szerkezetű kaolin és a kíméletesebb reakcióút (homogenizáció és kontakt hőközlés) kedvezőbb a csőszerű, tekercses morfológiájú exfoliált szerkezetű előfordulási határfokának növelése szempontjából. Exfoliáció hatására lejátszódó morfológiai változás során a kaolinit nanotekercsek szerkezete módosul, megváltoznak a TO rétegek kötéstávolságai és –szögei, amely következtében a 3620 cm^{-1} belső OH csoport az irodalomban általánosan elterjedt állásfoglalással ellentétben nem tekinthető teljesen inertnek.

3.2. Kaolinit nanoszerkezetű felületvizsgálatai

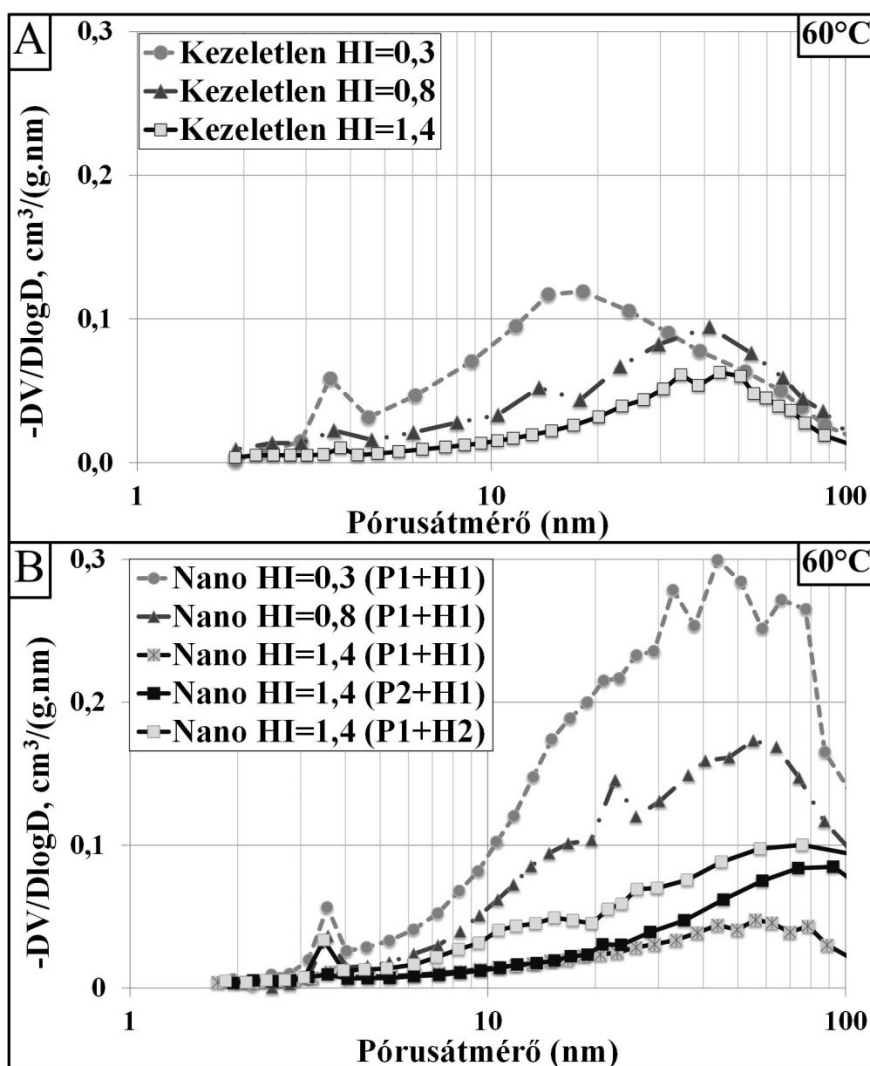
1. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Zsuzsa Járvás, András Dallos, Éva Makó, János Kristóf: *Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces*. **Applied Clay Science**, 124–125: pp. 54-61. (2016) DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.035, IF: 3,101

A HA+T szintézis út alkalmazásával előállított nanoszerkezetű (3.1. fejezet) felületi tulajdonságait N_2 adszorpció és a kromatográfiás állófázisok minősítésére használt IGC vizsgálatokkal minősítettem.

A vizsgálatokat a P1+H1 reakció úttal (különböző rendezettségű kaolinokból) előállított nanoszerkezetűkre, valamint a jól kristályosodott kaolinból (HI=1,4) a P2+H1 és P1+H2 reakcióúttal alkalmazásával preparált nanoszerkezetűkre is elvégeztem. Így összehasonlítható a szerkezeti rendezettség, valamint az egyes reakcióúttal hatása a vizsgált felületi tulajdonságokra.

3.2.1. Nitrogén adszorpció vizsgálatok

A **21. ábrán** a kezeletlen kaolinok és nanoszerkezetűik BJH elmélet alapján számolt logaritmusos pórustérfogat eloszlásai láthatók. Az ábrán 3,5-3,7 nm-nél jelentkező éles csúcs a kapilláris kondenzációból eredő módszerhiba [267]. A BET és BJH módszerrel számolt SSA értékeket a **10. táblázatban** foglaltam össze.



21. ábra: A kezeletlen (A) és az exfoliált kaolinit nanostruktúrák (B) logaritmusos pórustérfogat eloszlása

A kumulált pórustérfogat értéke a szerkezeti rendezettség csökkenésével növekvő értéket mutat. Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák pórustérfogat eloszlása, kezeléstől függetlenül, exfoliáció hatására a mezopórusoktól a makropórusok irányába tolódott el. Az azonos reakcióúthoz (P1+H1) tartozó kumulált pórustérfogat érték a kaolinok szerkezeti rendezettségének függvényében változik, a kisebb szerkezeti rendezettséghez nagyobb növekedés tartozik. Ez alól kivétel a rendezett kaolin (HI=1,4) ahol közel 10%-os csökkenés figyelhető meg.

A rendezett (HI=1,4) kaolin pórustérfogat értékei mechanikai kezelés (P2+H1) vagy mikrohullámú energiaközlés hatására (P1+H2) növekednek. A mikrohullámú kezeléssel előállított nanostruktúrák pórustérfogata közel 110%-al nagyobb a kezeletlenhez képest.

A kezeletlen kaolinok SSA értéke korrelációt mutat a szerkezeti rendezettséggel, a rendezetlenebb szerkezethez nagyobb SSA tartozik. Ennek megfelelően az azonos

reakcióúttal (H1+P1) előállított nanostruktúrák fajlagos felülete a kaolinok szerkezeti rendezettség csökkenésének függvényében jellemzően növekszik (HI=0,3 és 0,8). A rendezetlen (HI=0,3) kaolinnál ez kb. 30-35%-os növekedést mutat. A HI=1,4 esetben a pórustérfogat csökkenéséhez hasonlóan kismértékű SSA csökkenés figyelhető meg.

A megfigyelések alapján a kaolinit nanostruktúrák SSA értékét és kumulált pórustérfogatát jellemzően a nanostruktúrák morfológiája határozza meg, a kaolinok szerkezeti rendezettségének hatása közvetett (HI=1,4 három reakcióút). A pórustérfogat eloszlások maximuma minden esetben a makropórusok irányába tolódott el, az így létrejövő makro- és nagyobb mezopórusok mennyisége kompenzálhatja a kisebb mezopórusok megszűnését. Ugyanakkor a HI=1,4 (P1+H1) esetben a hosszú, nanotekercses morfológia domináns és a kompenzáció nem valósul meg (új makropórusok jelennek meg, de a mezopórusok populációja csökken), így az SSA és a kumulált pórustérfogat csökken. A P2+H1 és P1+H2 reakcióút alkalmazása eredményeként (HI=1,4) a nanotekercsek töredeznek és lapos, álhexagonális struktúrák is megjelentek, ami a fajlagos felület/kumulált pórustérfogat növekedését okozta a kezeletlen kaolinhoz képest.

Az SSA és a kumulált pórustérfogati értékek változása inkább tendenciát jelöl. A változások nagyságát befolyásolja a nanoanyag potenciális aggregációja és agglomerációja, így a szemcsék összetapadása és a nanotekercsek hozzáférhetősége, valamint a felületen visszamaradt kis mennyiségű (kb. 1 m/m%), erősen adszorbeált szerves anyag jelenléte.

10. táblázat: A kiindulási kaolinok és nanostruktúráik BET és BJH módszerrel számolt SSA értékei

HI	Reakcióút	BET	BJH	BET	BJH	Δ_{BET} (%)	Δ_{BJH} (%)	Kumulált pórustérfogat (cm ³ /g)		
		(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)			kezeletlen	nanostruktúra	Δ (%)
0,3	P1+H1	31,3	36,3	41,5	49,1	+32,6	+35,3	0,1092	0,2509	+130
0,8	P1+H1	19,4	24,5	21,9	26,7	+12,9	+9,0	0,0776	0,1468	+89
1,4	P1+H1	9,2	10,1	8,6	9,9	-6,8	-1,9	0,0438	0,0393	-10
1,4	P2+H1			10,2	10,6	+10,7	+5,0		0,0617	+41
1,4	P1+H2			17,5	19,2	+90,0	+90,1		0,0916	+109

3.2.2. Inverz gázkromatográfiás vizsgálatok

Az IGC mérések alapján meghatározott teljes felületi energia, valamint ennek a diszperziós és specifikus komponens értékeit a **11. táblázat**ban foglaltam össze.

A kezeletlen kaolinok teljes felületi energiája (γ_s^t) a szerkezeti rendezettség csökkenésével együtt növekedett, hasonlóan az SSA és a kumulált pórustérfogat értékekhez. A rendezettség csökkenésével a hibahelyek száma növekszik, ami következtében növekszik a teljes felületi energia is.

A mért felületi energia diszperziós komponense (γ_s^d) kisebb, mint más kezeletlen kaolinok esetén [248]. A kis diszperziós érték a szemcsék oldalfelületének homogenitását, a szabályos rétegek kapcsolódást jelzi. Ez arra utal, hogy a tesztmolekulák nem jutnak be a rétegek közé, így kisebb energiájú kölcsönhatást tudnak kialakítani a felülettel (HI=1,4 és 0,8). Rendezetlen szerkezet (HI=0,3) esetén a rétegek nagyobb mértékű kapcsolódási szabálytalansága, a szerkezeti hibák jelenléte a diszperziós komponens növekedését okozza.

A kaolinok felületi aktivitását vélhetően a pórusok adszorpciós potenciálja okozza. A mezopórusok esetén a pórusfalak távolabb helyezkednek el egymástól. A pórusokban felületi adszorpciós folyamat játszódik le, az adszorbeált molekulák a pórusfalakkal kisebb energiájú kölcsönhatást alakítanak ki (pl. többrétegű adszorpció, gyengébb kölcsönhatások a molekulák között). Ezt a mezopórusok esetén közepes erősségűnek tekinthető adszorpciós potenciált a diszperziós és specifikus erők határozzák meg. A HI=1,4 és HI=0,8 esetén a megfigyelt pórusok jellemzően mezopórusok (30-50nm, **21/A ábra.**), a diszperziós komponens is közel azonos. A HI=0,3 esetén inkább a kisebb mezopórusok a jellemzőek (10-20nm, **21/A ábra.**), a diszperziós komponens értéke ezzel együtt nagyobb. A specifikus komponens (γ_s^{ab}) nem mutat jelentős változást, amely jelzi, hogy a felület közel azonos affinitást mutat (hidrogénkötés, elektrosztatikus, donor-akceptor) kölcsönhatások kialakítására. Ebből következően a teljes felületi energia változását a diszperziós komponens változása határozza meg ($\gamma_s^t = \gamma_s^d + \gamma_s^{ab}$).

11. táblázat: A kezeletlen kaolinok és nanostruktúráik IGC alapján meghatározott diszperziós (γ_s^d), specifikus (γ_s^{ab}) és teljes (γ_s^t) felületi energia értékei

HI	Reakcióút	γ_s^d	γ_s^{ab}	γ_s^t	γ_s^d	γ_s^{ab}	γ_s^t
		(mJ/m ²)	(mJ/m ²)	(mJ/m ²)	(mJ/m ²)	(mJ/m ²)	(mJ/m ²)
		kezeletlen			nanostruktúra		
0,3	P1+H1	78,6	20,5	99,1	49,8	18,6	68,4
0,8	P1+H1	58,8	23,0	81,8	51,5	18,1	69,6
1,4	P1+H1	60,2	21,2	81,4	64,2	23,7	87,9
1,4	P2+H1				114,1	29,9	144,0
1,4	P1+H2				46,7	15,8	62,5

HI	Reakcióút	γ_s^d	γ_s^{ab}	γ_s^t
		(mJ/m ²)	(mJ/m ²)	(mJ/m ²)
		Δ (%)		
0,3	P1+H1	-37	-9	-31
0,8	P1+H1	-12	-21	-15
1,4	P1+H1	+7	+12	+8
1,4	P2+H1	+90	+41	+77
1,4	P1+H2	-22	-25	-23

Exfoliáció hatására a teljes felületi energia jellemzően csökkent (HI=0,3 és 0,8). A csökkenés oka az exfoliáció hatására megváltozott morfológia (pl. egységesebb morfológiájú nanotekercsek megjelenése), valamint a nanostruktúra felületéhez erősen kötődő kis mennyiségű szerves anyag jelenléte lehet. Irodalmi adatok alapján [244,245] a szeretlen agyagásványok felületén megkötődő szerves anyagok csökkentik a felületi energiát. A teljes felületi energiacsökkenés mértéke korrelációt mutat a szerkezeti rendezettséggel, a rendezetlen (HI=0,3) szerkezetnél tapasztalható a legnagyobb mértékű változás (-31%), ami a HI=0,8 esetén kisebb (-15%).

A jól kristályosodott kaolinit nanostruktúráknál (HI=1,4) az előzőkkel azonos reakcióút esetén (P1+H1) a teljes felületi energia kismértékű (+8%) növekedése figyelhető meg. A P2+H1 kezelésnél ez a növekedés igen jelentős (+77%). A növekedés jelzi az erősebb felületi kölcsönhatások kialakulását, ami a morfológia változatosságával, a szerkezeti hibahelyek és aktív centrumok megnövekedett számával magyarázható. Ez a növekedés ellensúlyozza a szerves anyag jelenlétéből eredő csökkenést. A P1+H2 reakcióút mikrohullámú energiaközlési módja kivételt képez, itt a teljes felületi energia csökkenése (-23%) figyelhető meg, hasonlóan a lapos, töredezett struktúráknál (HI=0,3) tapasztaltakhoz.

Az exfoliáció hatására megfigyelt felületi energia csökkenés jellemzően a diszperziós komponens változásához rendelhető, de hozzájárul a specifikus komponens változása is. Ez utóbbi számszerű értéke és hozzájárulása a teljes változáshoz kisebb, de az arányaiban mért változása összemérhető a diszperziós komponenssel (**11. táblázat**, Δ (%)). A diszperziós komponens a szerkezeti rendezettségétől és a reakcióúttól függően változik, míg a specifikus komponens változása ezekkel nem mutat korrelációt.

A felület sav-bázis tulajdonságainak minősítésére használható van Oss sav-bázis számokat és a mértékegység nélküli Guttman sav-bázis paramétereket a **12. táblázatban** foglaltam össze.

12. táblázat: A kezeletlen kaolinok és nanostruktúráik IGC alapján meghatározott van Oss sav-bázis (γ_s^+ , γ_s^-) értékei és a Gutmann sav (K_a) és bázis (K_b) paraméterei

HI	Reakcióút	γ_s^+	γ_s^-	K_a	K_b	γ_s^+	γ_s^-	K_a	K_b
		(mJ/m ²)	(mJ/m ²)	kezeletlen		nanostruktúra			
0,3	P1+H1	8,8	12,1	0,32	0,47	8,6	10,1	0,31	0,36
0,8	P1+H1	11,4	11,7	0,38	0,48	9,3	8,8	0,32	0,32
1,4	P1+H1	10,4	10,9	0,35	0,43	8,3	17	0,29	0,44
1,4	P2+H1					7	32	0,25	0,68
1,4	P1+H2					5	12,5	0,23	0,42

HI	Reakcióút	γ_s^+ (mJ/m ²)	γ_s^- (mJ/m ²)	K_a	K_b
		Δ (%)		Δ (%)	
0,3	P1+H1	-2%	-17%	-3%	-23%
0,8	P1+H1	-18%	-25%	-16%	-33%
1,4	P1+H1	-20%	+56%	-17%	+2%
1,4	P2+H1	-33%	+194%	-29%	+58%
1,4	P1+H2	-52%	+15%	-34%	-2%

A kezeletlen kaolinok Guttman sav (K_a) és bázis (K_b) paraméterei viszonylag nagyok, ezek alapján a felületen Lewis savas és bázikus centrumok egyidejű jelenléte igazolható. Ugyanakkor a bázikus értékek nagyobbak a van Oss és a Gutmann módszernél is, ami a kezeletlen kaolinok enyhén bázikus felületi karakterét jelzi. A különböző szerkezeti rendezettségű kaolinok sav-bázis értékeinél nincs jelentős eltérés. Ezek a megfigyelések összhangban vannak az irodalmi adatokkal [248].

Exfoliáció hatására a HI=0,3 és HI=0,8 nanostruktúráknál a mindkét módszerrel meghatározott sav-bázis értékek egyidejű csökkenése figyelhető meg. A csökkenés a felületi

kötőhelyek számának és hozzáférhetőségének megváltozásával magyarázható. A felülethez kötődő szerves anyagok csökkentik az aktív helyek hozzáférhetőségét és a kialakuló specifikus kölcsönhatások erősségét.

A $HI=1,4$ esetben a savas karakter a reakcióúttól függetlenül csökken, míg a bázikus érték a van Oss módszernél (γ_s^-) minden esetben jelentősen nő, a Guttman paramétereknél (K_b) a $P2+H1$ esetén jelentősen növekszik, a másik két esetben ($P1+H1$, $P1+H2$) közel elhanyagolhatóan változik. A savas kötőhelyek számának csökkenésével a bázikus karakter így minden esetben növekszik. Ez magyarázható az exfoliáció hatására megváltozott felületi jelleggel, ami a savas kötőhelyek számát csökkenti, a bázikus kötőhelyeket pedig növelheti.

3.2.3. A fejezet értékelése

Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák felülete nitrogén adszorpciós és inverz gázkromatográfiás vizsgálatokkal minősíthető.

Exfoliáció hatására a nanostruktúrák fajlagos felülete és kumulált pórustérfogata jellemzően nő, a pórustérfogat eloszlás maximuma a makropórusok irányába tolódott el. A fajlagos felület változása a morfológiával mutat korrelációt.

Inverz gázkromatográfiával meghatározott teljes felületi energia a kezeletlen kaolinoknál a szerkezeti rendezettség növekedésével együtt csökkent. Exfoliáció hatására a felületi energia jellemzően csökkent, ami a morfológiaváltozásnak és a felületen erősen kötődő szerves anyagoknak tulajdonítható. Az eredményekből számolt felületi sav-bázis paraméterek alapján a kezeletlen kaolinok felületén Lewis savas és bázikus kötőhelyek egyidejű jelenléte valószínűsíthető, a felület enyhén bázikus karakterű. Exfoliáció hatására a savas kötőhelyek csökkenése figyelhető meg, ami hatására a felületi bázikusság növekszik.

A felületvizsgálati eredményeket a felületi szerves anyag jelenléte kis mértékben befolyásolja.

3.3. Halloysit nanostruktúra előállítása

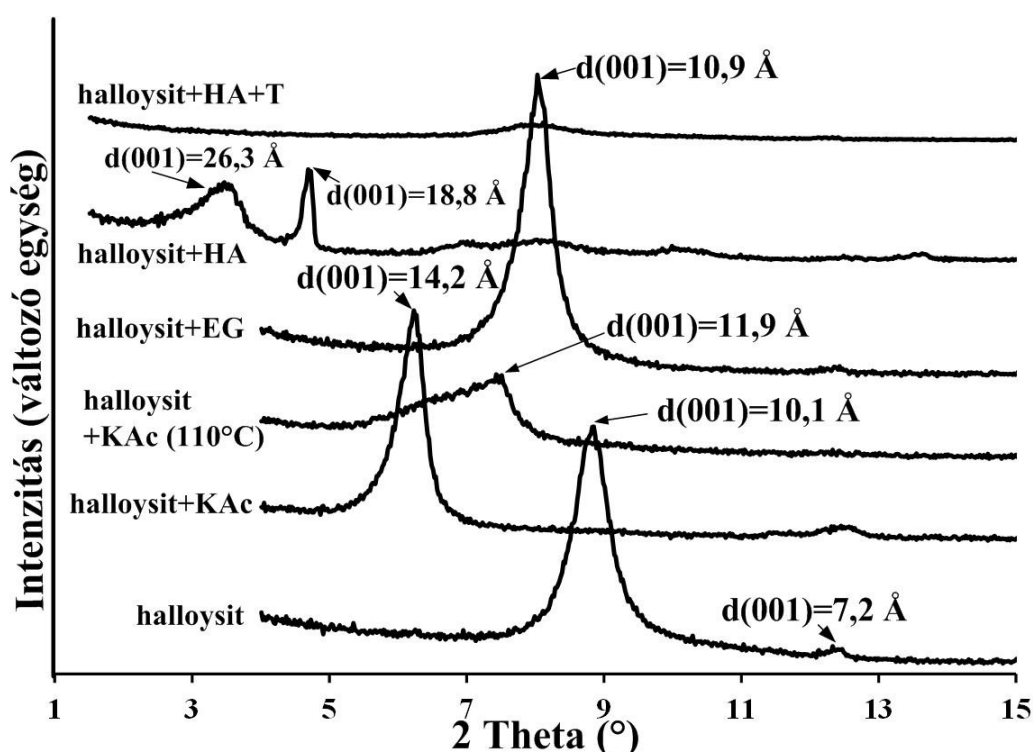
1. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Péter Szabó, Tatjana Juzsakova, Róbert K. Szilágyi, Dávid Fertig, Éva Makó, Tamás Varga, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, János Kristóf: *Thin-walled nanoscrolls by multi-step intercalation from tubular halloysite-10 Å and its rearrangement upon peroxide treatment*. **Applied Surface Science** 399: pp. 245-254. (2017) DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.053, IF: 3,387

A kaolinit nanostruktúrák előállításakor azt tapasztaltam, hogy a kémiletes, mechanikai homogenizáció (P1) valamint az EG kontakt hőközlése és kevertetése (H1) a legkedvezőbb a kaolinit nanotekercsek előállítása szempontjából. Ez a módszer okozza a szerkezet legkisebb mértékű károsodását.

A HA+T szintézisút P1+H1 reakcióútját (3.1. fejezet) használtam fel a természetes nanocsöveket is tartalmazó hidratált halloysitból (H-10Å) individuális TO rétegeket tartalmazó, vékonyfalú nanotekercsek előállítására. A halloysit esetén alkalmazott szintézist módosítottam úgy, hogy a HA kezelést 3x ismételtem a toluolos mosás előtt. A fejezetben az előállított exfoliált halloysit nanostruktúrákra „Hnano” (halloysit nanostruktúra) névvel is hivatkozom.

3.3.1. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A kezeletlen halloysit és az interkalációs komplexek 2-15 2θ tartományban rögzített XRD felvételei a 22. ábrán láthatók. A teljes felvétel a Mellékletben található (M22. ábra).



22. ábra: Halloysit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 2-15 2θ tartományban.

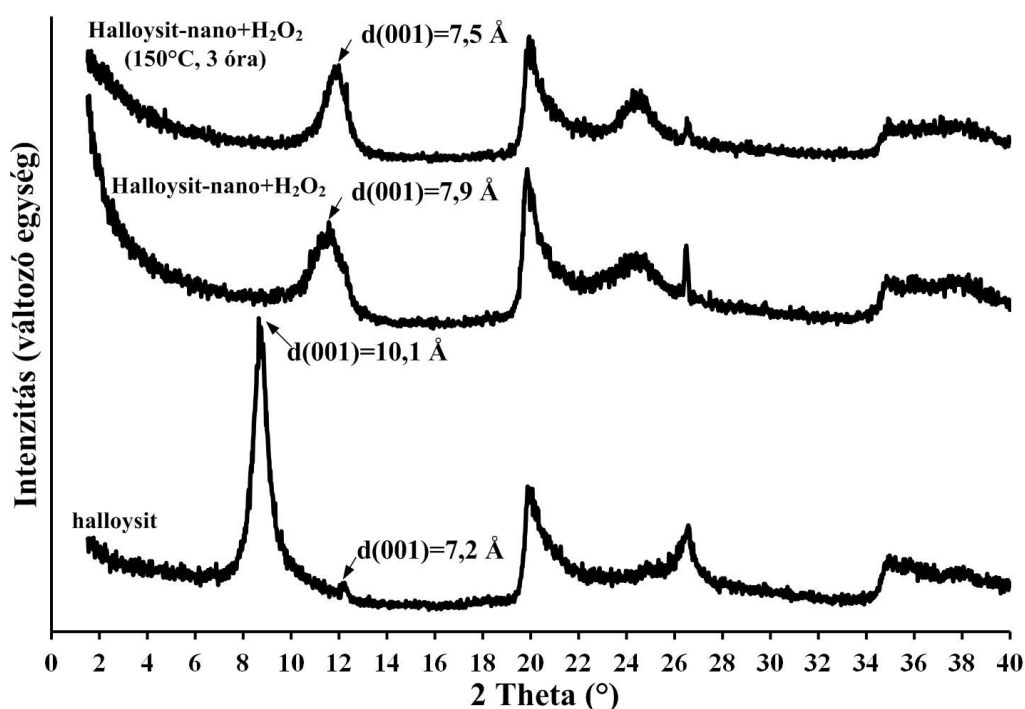
A halloysit a kaolinnal azonos módon interkalálható és exfoliálható/delaminálható. Az interkaláció következtében bekövetkező rétegeközi tér expanziója a kaolinit felületmódosítása során tapasztaltakkal azonos (lásd: 3.1.1. fejezet). Az expanzió mértékét a használt interkalációs reagensek határozzák meg (22. ábra). Az interkalációs hatékonyságok 96-98% között változtak. A toluolos mosás hatására bekövetkező exfoliáció hatásfoka közel 97% volt (13. táblázat). A módszerrel sikeresen állíthatók elő exfoliált halloysit nanostruktúrák (Hnano), amelyek további felhasználásra (pl. felületmódosított adszorbensként, potenciális katalizátor hordozóként vagy (ko)-katalizátorként) előnyösebbek a homogénebb morfológia miatt.

13. táblázat: Halloysit-organokomplexek XRD felvételei alapján számolt d(001) bázislap távolságok és az interkalációs/exfoliációs hatékonyság változása.

η_{int} = interkalációs hatékonyság, η_{exf} = exfoliációs hatékonyság

lépés	Reagens	d(001) (Å)	η_{int} (%) η_{exf} (%)
0	Kaolinit Halloysit	7,2 10,1	n/a
1	KAc	14,1	96
	KAc-110°C	11,6	97
2	EG	10,9	98
3	HA	26,3	98
4	T	-	$\eta_{\text{exf}} = 97$

Az exfoliált halloysit nanostruktúrák felületét oxidatív H_2O_2 kezeléssel is tisztítottam (Halloysit-nano+ H_2O_2). A felületisztított anyag XRD felvételén meglepő módon egy kb. 7,9 Å-ös szerkezethez tartozó széles és diffúz d(001) reflexió jelent meg (**23. ábra**).



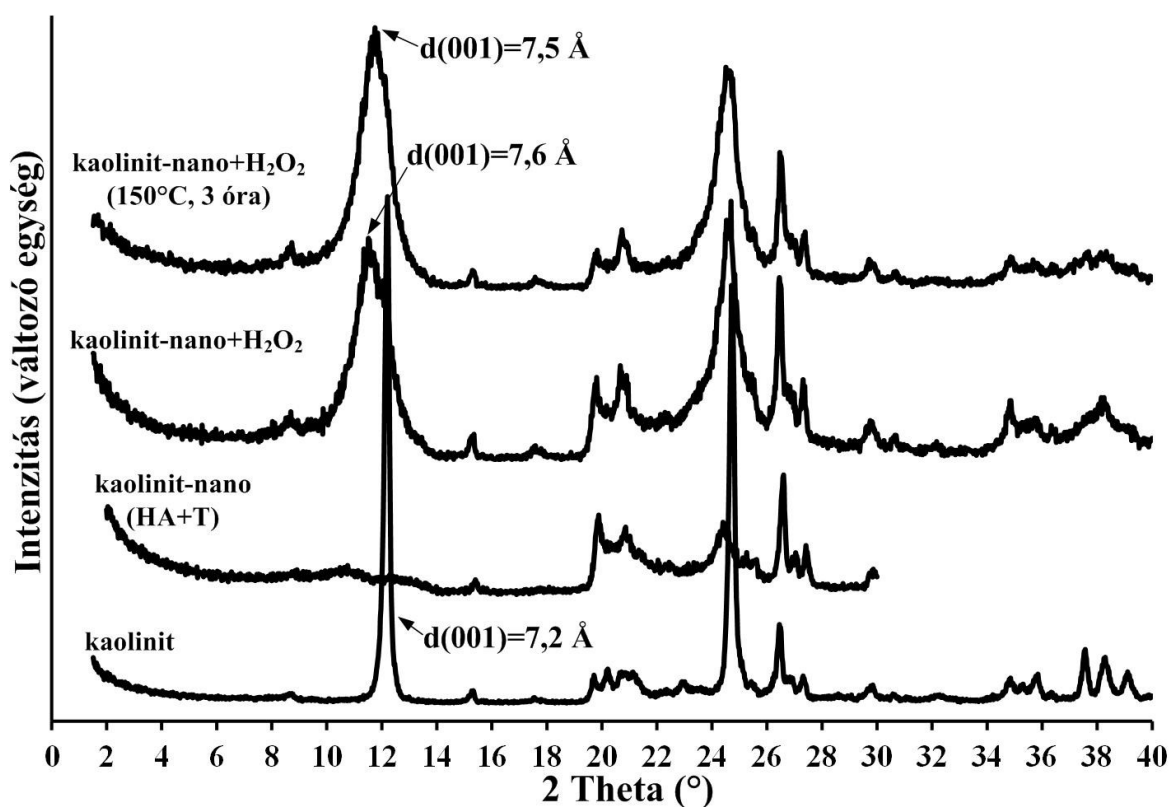
23. ábra: Kezeletlen halloysit és nanostruktúrája XRD felvételei a H_2O_2 felületisztítást követően.

A peroxidos kezelés következtében megjelent reflexió a kezeletlen halloysitban látható 10,1 Å és 7,2 Å reflexiók területösszegének kb. 49%-a. A halloysit-nano+ H_2O_2 7,9 Å-ös reflexiója jelentősen szélesebb (FWHM: 1,45 2θ), mint a kezeletlen halloysit 10,1 Å reflexiója (FWHM: 0,95 2θ). Ez a kb. 0,5 2θ különbség utal arra, hogy a kapcsolódó TO rétegek száma a 'c'-tengely irányában jelentősen kisebb, mint a kiindulási halloysitban.

150°C-os hőkezelést követően a 7,9 Å-ös reflexió maximuma 7,5 Å –re módosult és a területe is lecsökkent (Halloysit-nano+H₂O₂ 150°C, 3óra). Ez utóbbi a kezeletlen halloysit 10,1 Å és 7,2 Å reflexiók területösszegének kb. 38%-a. A reflexió félértékszélessége is kisebb lett (FWHM: 1,11 2θ), ami a kapcsolódó TO rétegek számának növekedését jelzi.

Az eredmények alapján az exfoliált halloysit rétegek visszarendeződnek.

Összehasonlításként a felülettisztítást elvégeztem egy kereskedelmi forgalomban kapható (Fluka) kaolinból azonos módszerrel előállított exfoliált kaolinit nanostruktúrán is (Kaolinit-nano), ahol az oxidatív felületkezelést követően szintén kimutatható a visszarendeződés (24. ábra). A kaolinit-nano szintézis XRD felvételei a Mellékletben található (M23. ábra). A visszarendeződött kaolinit-nano reflexió területe az eredeti, kezeletlen kaolin d(001) reflexió területének mintegy 97%-a, vagyis a visszarendeződés szinte teljes mértékben lejátszódott.

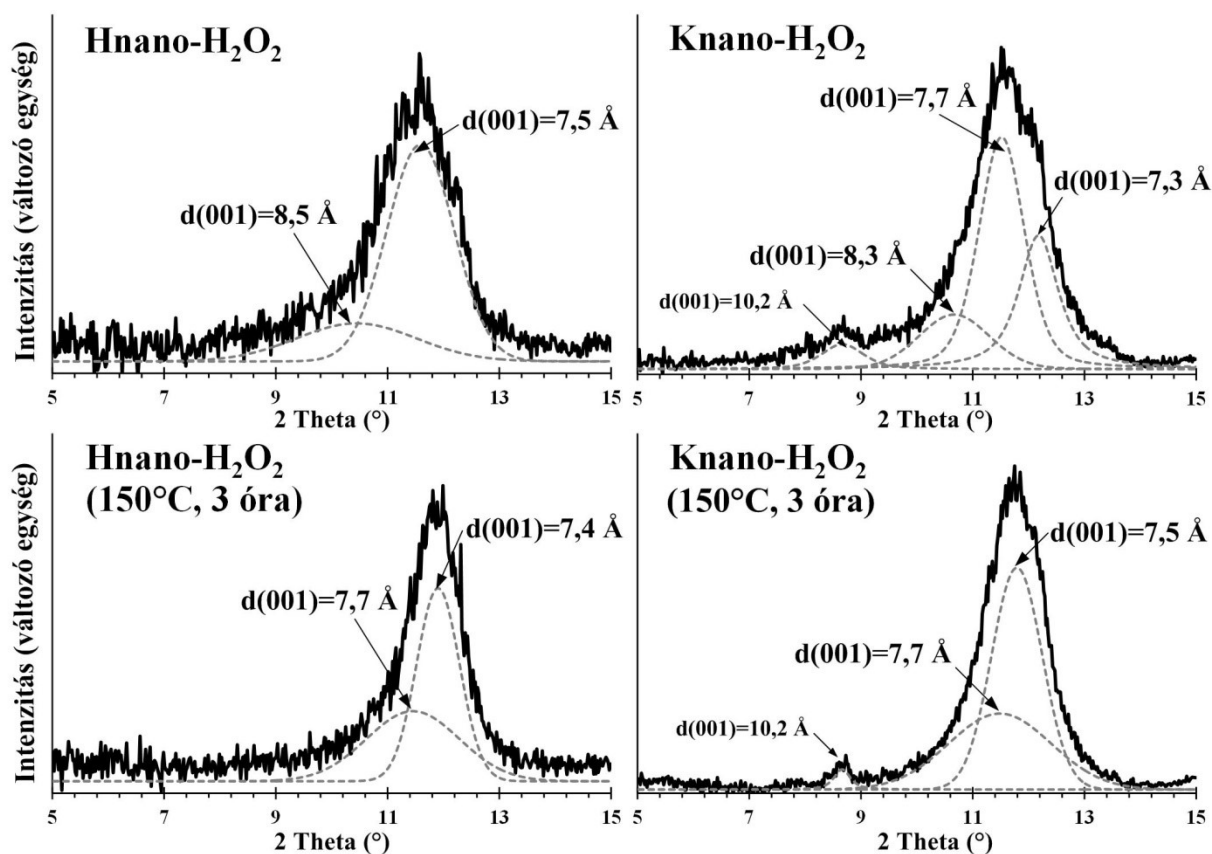


24. ábra: Kezeletlen Fluka kaolinit és nanostruktúrája XRD felvételei a H₂O₂ felülettisztítást követően.

A visszarendeződésre jellemző aszimmetrikus XRD reflexiók a halloysit nanostruktúra esetén felbonthatók egy 8,5 Å és egy 7,6 Å (25. ábra, Hnano-H₂O₂), továbbá a hőkezelést követően egy 7,7 Å és egy 7,4 Å komponensre. A Fluka nanostruktúra esetén ezek 8,3 Å, 7,7 Å és 7,3 Å, míg a hőkezelést követően a 8,3 Å reflexió eltűnik, utána csak a 7,7 Å és 7,5 Å

reflexiók láthatók (25. ábra). A 10,2 Å reflexió a muszkovit ásványos szennyezőhöz tartozik és nem változik a hőkezelés hatására (24. ábra).

A 8,5-8,3 Å reflexiók változatos hidratált rétegek közötti szerkezethez tartozhatnak. Bár a 7,2 Å reflexióhoz képest ez csupán 1,1-1,3 Å növekedés, ami jelentősen kisebb, mint egy vízmolekula mérete (~3 Å), kaolinit és halloysit nanostruktúrák esetén hasonló hidratált szerkezetet figyelt meg Tunney és Detellier [121] valamint Matusik is [131]. A víz a TO rétegek oktaéderez üregeiben foglal helyet, hasonlóan, mint a halloysit esetén [14].



25. ábra: A H₂O₂ felülettisztítást követő XRD felvételek sávkomponensei.

Hnano-H₂O₂: peroxiddal tisztított exfoliált halloysit nanostruktúra
Knano-H₂O₂: peroxiddal tisztított exfoliált Fluka kaolinit nanostruktúra

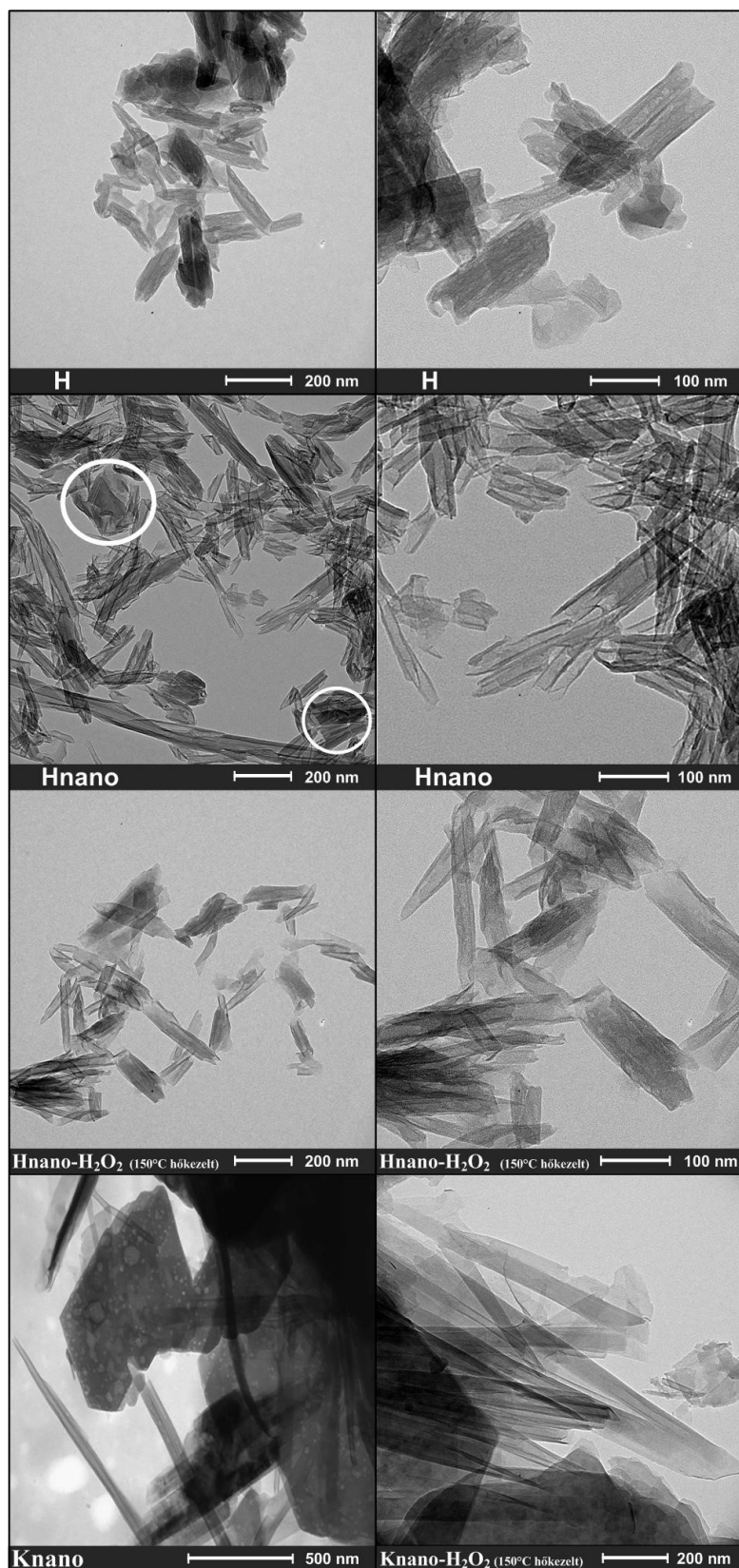
A nanostruktúrák felülete a peroxidos kezelés hatására szabaddá válik, így a felületi OH csoportok újból képesek hidrogénkötéseket létrehozni, az agglomerációt a tisztításkor jelenlévő és peroxidból a felületen keletkező víz segíti. Benco [222] a kaolinit hidrogénkötés lehetséges távolságainak DFT módszerrel történő vizsgálta során arra a következtetésre jutott, hogy kb. 1,8-2,6 Å távolságban még stabil hidrogénkötés alakulhat ki a TO rétegek között. A kaolinit bázislap távolsága 7,2-7,8 Å értékeknél energetikailag stabil. A felületi OH csoportok irányultsága és orientációja meghatározza a hidrogénkötés erősségét [236]. A TO réteg síkjára

('ab' sík) ráhajlott, így azzal közel párhuzamos állású OH csoportok gyengébb hidrogénkötést tudnak kialakítani, mint az arra közel merőleges állású OH csoportok. A gyengébb hidrogénkötések jelenléte nagyobb d(001) a bázislap távolságok kialakulását eredményezheti. Ezek alapján a hidrogén-peroxidos kezelés hatására megfigyelt visszarendeződés magyarázható. Az exfoliált, individuális vagy maximum néhány TO réteget tartalmazó szerkezetek összetapadnak, a szabaddá vált felületi OH csoportjaik újból hidrogénkötést létesítenek egymással és stabilizálják a szerkezetet. A visszarendeződés hatására az eredeti 7,2 Å struktúrától eltérő, nagyobb bázislap távolsággal rendelkező szerkezetek jönnek létre. A rétegek közötti térben megfigyelhető a víz jelenléte, ami hőkezelés hatására eltávolítható.

A megfigyelés másik, közvetett eredménye, hogy az exfoliált kaolinit és halloysit nanostruktúrák felületén erősen megtapadó, kis mennyiségű szerves anyag (HA, toluol esetleg aceton és IPA) stabilizálja a szerkezetet. Az oxidatív felülettisztítás ezt eltávolítja, így a destabilizált szerkezet visszarendeződik. A visszarendeződés mértékét a morfológia befolyásolhatja, a csövecskés struktúrák kisebb mértékű, míg a lapos, ál-hexagonális alakzatok nagyobb mértékű visszarendeződést/agglomerációt mutatnak (Halloysit-nano-H₂O₂ vs. Kaolinit-nano-H₂O₂, **24. és 25. ábrák**)

3.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

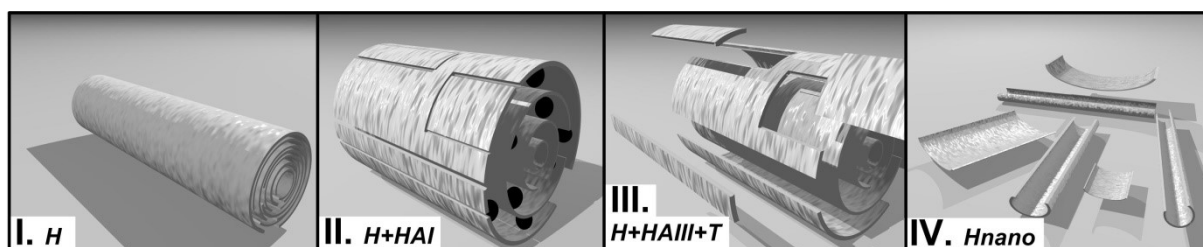
Az exfoliált halloysit nanostruktúra és a peroxidos felülettisztítás hatására bekövetkező morfológia változását TEM felvételek alapján lehet nyomon követni (**26. ábra**).



26. ábra: A kezeletlen kaolin/halloysit valamint az exfoliált és peroxiddal tisztított nanostruktúrák TEM felvételei.
H: kezeletlen halloysit, **Hnano:** exfoliált halloysit nanostruktúra
Hnano-H₂O₂ (150°C hőkezelt): peroxiddal tisztított exfoliált halloysit nanostruktúra a hőkezelés után
Knano: exfoliált Fluka kaolinit nanostruktúra
Knano-H₂O₂ (150°C hőkezelt): peroxiddal tisztított exfoliált Fluka kaolinit nanostruktúra a hőkezelés után

A halloysit TEM felvételein a csőszerű, tekercses morfológia dominál. Az exfoliáció következtében a kiindulási morfológiához képest vékonyabb falú halloysit csövecskék figyelhetők meg (**26. ábra**). A Fluka nanostruktúra (Knano) esetén változatos lapos, hexagonális és tekercses morfológia egyaránt megfigyelhető.

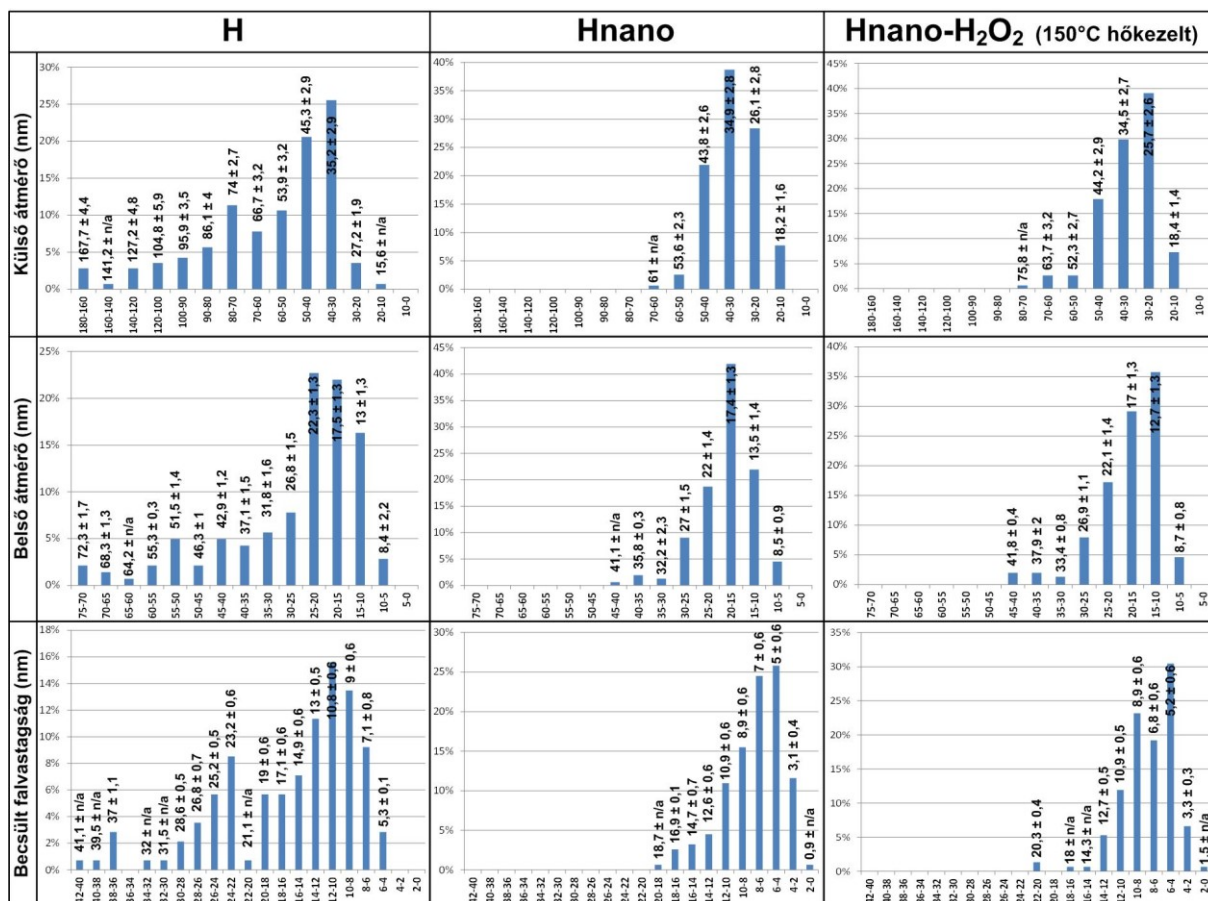
A halloysit falvastagság vékonyodása a következőképpen magyarázható: a kezeletlen halloysit rétegeközi terét az interkalálószerrek jelentősen expandálják, amely a külső rétegeket feszíti. Ennek hatására törések jelennek meg a felszínen, majd az exfoliáció során abból darabkák és tekercsek válnak le, amik a tulajdonságaik függvényében (pl. méret, kristályhibák és szennyezők jelenléte) változatos morfológiával rendelkeznek (**27. ábra**). A tekercsek mellett a TEM felvételen megfigyelhetők lapos, részlegesen felcsavarodott struktúrák is (**26. ábra, Hnano**, bejelölt rész).



27. ábra: A halloysit exfoliációs folyamat szemléltetése

A TEM felvételek alapján a nanotekercsek külső és belső átmérőjének különbségéből a falvastagság közelítőleg számolható $((\text{külső átmérő} - \text{belső átmérő})/2)$, azonban a fal változó görbülete miatt a számolt falvastagság a valót felülbecsli. A 150 mérési pontból készült eloszlásokat a **28. ábra**, míg a 30 és 150 mérési pontból készült átlagértékeket a **14. táblázat** összegzi. Látható, hogy az exfoliáció hatására a külső- és belső átmérők valamint a falvastagság eloszlás maximumai is a kisebb tartományok felé tolódik el. Nagyobb átmérők (70-80 nm külső, 45 nm belső felett) az exfoliáció és a visszarendeződés után nem figyelhetők meg.

A becsült falvastagság az exfoliáció hatására csökken és eloszlása a 4-8 nm-es tartományban mutat maximumot. A peroxidos tisztítás hatására ez kis mértékben növekszik (6-14 nm), amely összhangban van az XRD adatokkal. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy visszarendeződést követően a TEM felvételeken elkülöníthető a visszarendeződött struktúra és a vékonyfalú nanotekercs is. A két esetben eltérő falvastagságok számolhatók (előbbinél 8,4 Å, utóbbinál 6,0 Å).



28. ábra: A TEM felvételek alapján számolt külső- és belső átmérők és a becült falvastagság.

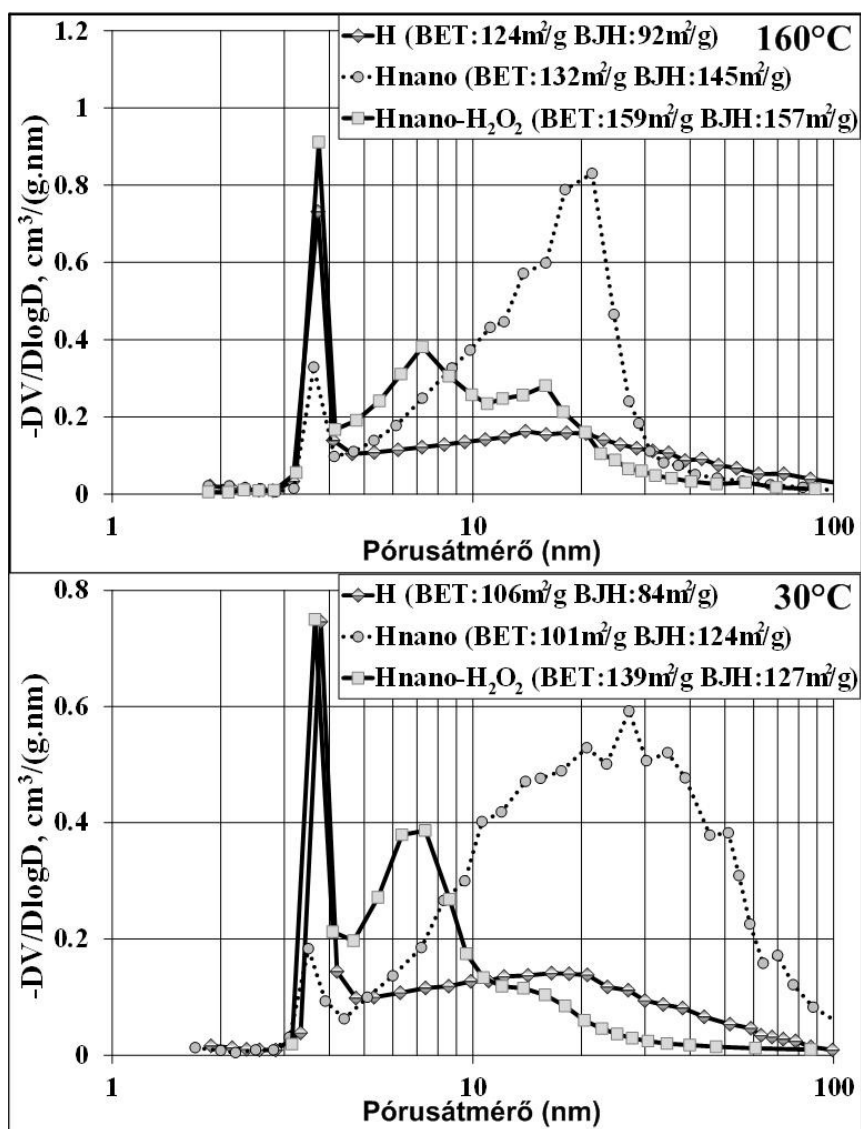
H: kezeletlen halloysit, Hnano: exfoliált halloysit nanostruktúra
Hnano-H₂O₂ (150°C hőkezelt): peroxidal tisztított exfoliált halloysit nanostruktúra a hőkezelés után

14. táblázat: A TEM felvételek alapján számolt külső- és belső csőátmérők, valamint a becült falvastagság. Az adatok 150 (*-al jelölt esetben 30) mérési pont átlagolásából készültek.

Minta	Átlagos külső átmérő (nm)	Átlagos belső átmérő (nm)	Átlagos becült falvastagság (nm)
Halloysit	60,8 ± 31,1	26,6 ± 14,8	17,1 ± 10,7
Hnano	33,7 ± 9,0	18,58 ± 5,7	7,7 ± 3,5
Hnano-H ₂ O ₂ (150°C hőkezelt)	33,1 ± 10,7	17,9 ± 6,9	7,6 ± 3,2
Hnano-H ₂ O ₂ * (150°C hőkezelt) <i>vékonyfalú visszarendeződött</i>	-	-	6,0 ± 1,5 8,4 ± 3,5
Knano *	-	-	7,2 ± 1,0
Knano-H ₂ O ₂ * (150°C hőkezelt)	-	-	10,7 ± 1,9

3.3.3. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok

A BJH elmélet alapján számolt logaritmikus pórustérfogat eloszlások, valamint a BJH és a BET elméletből számolt SSA értékek a **29. ábrán** láthatók. Az adatok a nitrogén adszorpciós-deszorpciós izoterma deszorpciós ágából lettek kiszámolva. Az ábrán 3,6-3,7 nm-nél jelentkező éles csúcs a kapilláris kondenzációból eredő módszerhiba, nem valós pórushoz tartozik [267]. Két eltérő előkezelési hőmérsékleten (30°C-os és 160°C) is készültek felvételek, így a víztartalom változás hatása is vizsgálható.



29. ábra: Logaritmikus pórustérfogat eloszlás 30°C és 160°C előkezelési hőmérsékleten
H: kezeletlen halloysit, Hnano: exfoliált halloysit nanostruktúra
Hnano-H₂O₂: peroxiddal tisztított exfoliált halloysit nanostruktúra

A 30°C-on előkezelt Hnano logaritmikus pórustérfogat eloszlása 20-35 nm között mutat maximumot. A 20-50 nm tartományban a kezeletlen mintához képest jelentősen nőtt a pórustérfogat. A BET SSA kis mértékben csökkent (101 m²/g), míg a BJH érték jelentősen

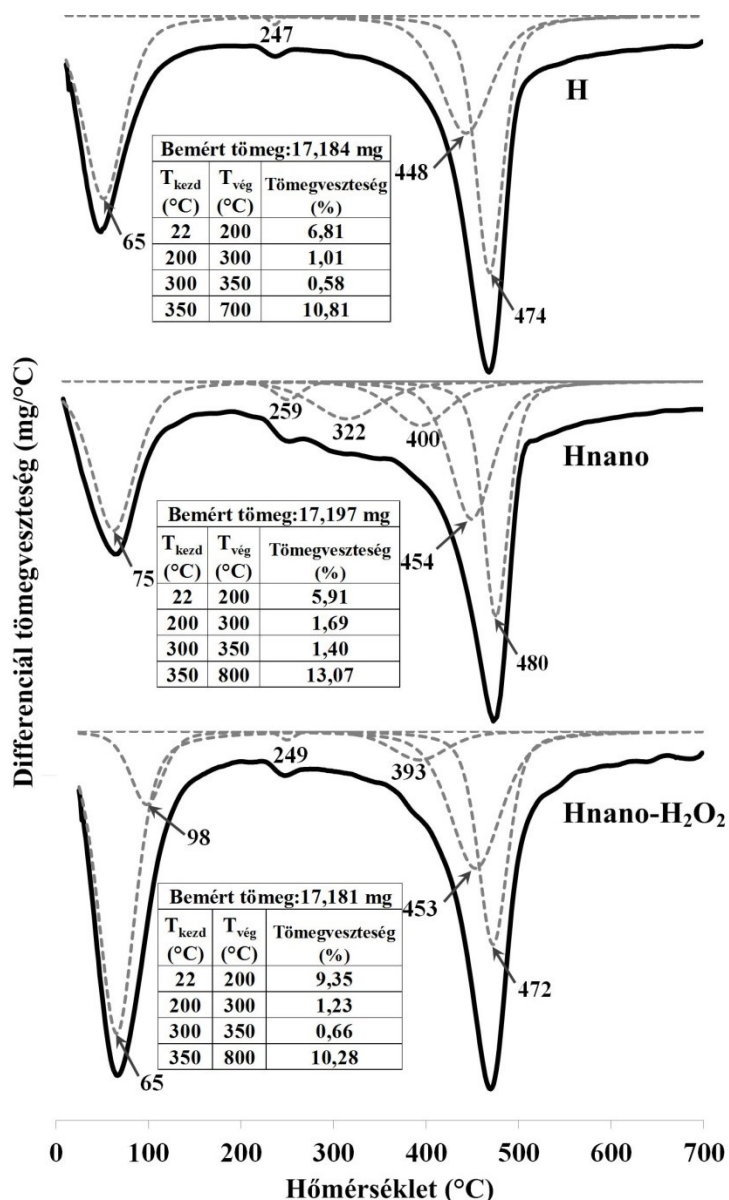
nőtt ($124 \text{ m}^2/\text{g}$). A BJH modell tökéletes hengerfelületű pórusokkal számol, így jelentős eltérések jelentkezhetnek a BET és BJH értékeknél, ha a valós pórus geometriája a modelltől eltérő. A peroxidos felület tisztítás hatására a BET felület jelentősen ($139 \text{ m}^2/\text{g}$), míg a BJH kis mértékben növekszik ($127 \text{ m}^2/\text{g}$). A pórustérfogat eloszlás félértékszélessége lecsökken és a kb. 7 nm-es pórusátmérőnél mutat maximumot.

160°C -os hőkezelés hatására a Hnano pórustérfogat eloszlása a kezeletlen mintához képest jelentősen szűkebb tartományt mutat, a 30 nm fölötti pórusok hozzájárulása elhanyagolhatóvá válik. A maximum érték a 20 nm-es pórusok irányába tolódik el. A BET és BJJ SSA értékek egyaránt növekednek. A hőkezelés hatására a minta víztartalma csökken, ami elősegíti a pórusok hozzáférhetőségét, valamint a kisebb pórusátmérővel rendelkező tekercek létrejöttét. Ugyanakkor ez a folyamat a jelenlévő, erősen adszorbeált szervesanyag stabilizáló hatása miatt gátolt. A peroxidos felület tisztítás hatására a BET és a BJH felület is jelentősen növekszik ($159 \text{ m}^2/\text{g}$, $157 \text{ m}^2/\text{g}$). A pórustérfogat eloszlás 8 és 15 nm-es értéknél két jól definiált maximumot mutat.

Összességében elmondható, hogy a fajlagos felület a kezeletlen mintához képest a felület tisztított nanostruktúrák esetén nőtt, 30°C -os előkezelésnél kb. 30%-ot (BET) és 50%-ot (BJH), míg 160°C -os hőmérséklet esetén kb. 28%-ot (BET) és 70%-ot (BJH). Az oxidatív tisztítás és a hőkezelés módosítja a minták szervesanyag- és víztartalmát, így a pórusok hozzáférhetőségét valamint az exfoliált szemcsék összetapadásával létrejövő pórusszerkezetet is befolyásolja.

3.3.4. Termóanalitikai vizsgálatok

A kezeletlen halloysit, az exfoliált nanostruktúra és a peroxiddal kezelt nanostruktúra TG görbéiből számolt DTG görbéi az egyes lépcsőkhöz rendelt tömegveszteségekkel együtt a **30. ábrán** láthatók.



30. ábra: A kezeletlen halloysit, az exfoliált nanostruktúra és a peroxiddal kezelt nanostruktúra DTG görbék

H: kezeletlen halloysit, **Hnano:** exfoliált halloysit nanostruktúra
Hnano-H₂O₂: peroxiddal tisztított exfoliált halloysit nanostruktúra

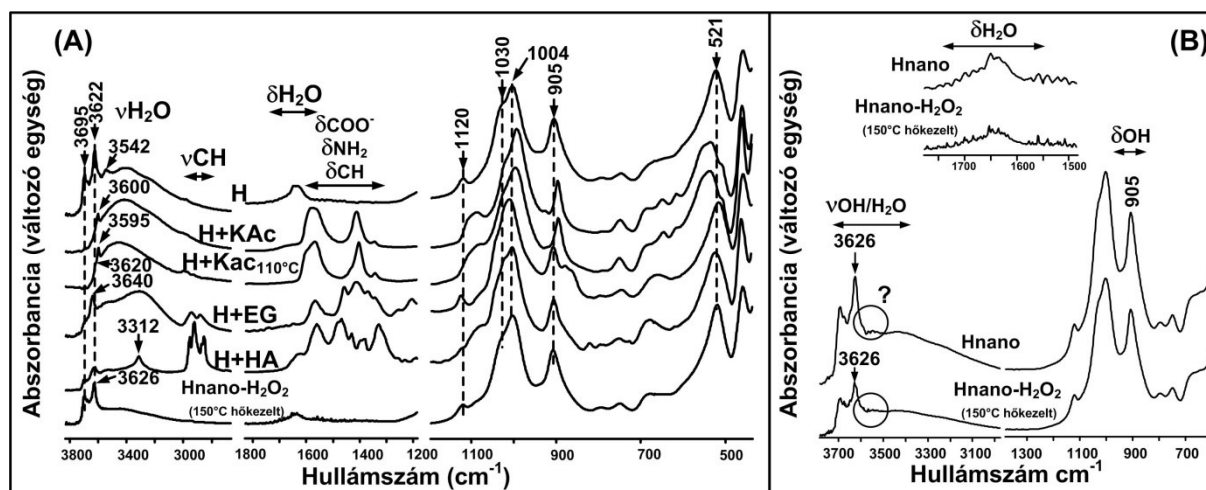
A DTG görbéken három fő tömegcsökkenés látható. Az első termikus lépésben (~70°C) a kiindulási halloysit rétegek közötti víztartalma valamint a felületen adszorbeált víz távozása (dehidratáció) figyelhető meg. A második lépcső (~250°C) az erősen kötött víz eltávozásához rendelhető. Ez a tömegvesztés az SSA növekedése miatt a Hnano és a Hnano-H₂O₂ esetén nagyobb, mint a kezeletlen mintánál. A Hnano mintában kb. a 322°C csúcsmaximumnál megjelenő termikus lépcső a felületi mosást követően is megjelenik és az erősen adszorbeált szerves anyag távozásához tartozik (kb. 1 m/m%). Ez a folyamat erősen átfed a 400°C csúcsmaximumhoz tartozó, nagyon erősen kötődő vízhez rendelhető termikus folyamattal. Az utolsó lépcsőben (kb. 450 és 470°C) a kaolinit dehidroxilációja megy végbe.

A Hnano és a Hnano-H₂O₂ mintákban megfigyelhető nagyon erősen kötött vízhez tartozó dehidratációs folyamatok (400°C és 393°C) erősen átfednek a dehidroxilációval (454°C és 453°C). Ez azt jelenti, hogy a Hnano és a Hnano-H₂O₂ minták felülete a nagyon erősen kötött víztől nem tisztítható meg a szerkezet változása, vagyis bizonyos mértékű dehidroxiláció nélkül.

A TG/DTG vizsgálatok eredményei alapján a kb. 1 m/m% szerves anyag jelenléte igazolható. Az XRD, TEM és SSA eredményekkel összhangban ez a felületi szerves anyag hozzájárul a nanostruktúra morfológiájának stabilizálásához.

3.3.5. Infravörös spektroszkópos vizsgálatok

Az exfoliált halloysit nanostruktúra előállítását és a peroxidos felülettisztítást nyomon követő FT-IR felvételek a **31. ábrán** láthatók.



31. ábra: Az exfoliált halloysit előállításához (A) továbbá a tisztított és hőkezelt nanostruktúrához (B) tartozó FT-IR felvételek.

H: kezeletlen halloysit, **Hnano:** exfoliált halloysit nanostruktúra

Hnano-H₂O₂ (150°C hőkezelt): peroxidal tisztított exfoliált halloysit nanostruktúra a hőkezelés után

A sávok asszignációit a **8/B. táblázat** tartalmazza. Az exfoliáció hatására az IR spektrum kisebb változásokat mutat. A kezeletlen halloysitban a 3622 cm⁻¹ (belső OH) sáv exfoliáció és oxidatív felülettisztítás hatására 3626 cm⁻¹-re tolódik, ami a (belső)felületi OH és a belső OH csoportok vegyértékrezgéseinek kisebb mértékű átfedésével, és a TO szerkezet módosulásával magyarázható. A TO szerkezet rendezettségének változását a Si-O, Si-O-Si (1124-1118 cm⁻¹, 1040-1000 cm⁻¹) és az Al-O-Si sávok (535-511 cm⁻¹) sávarány-változása is jelzi. Oxidatív felülettisztítást követően, a szerves anyag jelenlétére utaló vCH (3000-2900 cm⁻¹) eltűnésén kívül, jelentős spektrális változás nem figyelhető meg. A 3.3.1. fejezetben tárgyalt felületi OH csoportok orientáció változása következtében egy oktaéderen belül a felületre „ráhajlott” (azzal közel párhuzamos irányultságú) felületi OH és a belső OH vegyértékrezgési iránya

egymással ellentétes is lehet, így sáveltolódást okozhat vagy a vegyértékrezgési intenzitást csökkentheti. [222,236]

3.3.6. A fejezet értékelése

A természetes csöves/tekerces morfológiájú hidratált halloysit a kaolinokra kidolgozott HA+T szintézisút alkalmazásával sikeresen exfoliálható, aminek eredményeként az eredetinel vékonyabb, homogénebb nanotekercseket tartalmazó struktúrák állíthatók elő.

Fontos megfigyelés, hogy az exfoliált nanostruktúrák felületén kb. 1 m/m% erősen kötődő szerves anyag található, amely stabilizálja az exfoliált morfológiát. Oxidatív (H_2O_2) felülettisztítás hatására a szerkezet visszarendeződése játszódik le. Ekkor az exfoliált TO rétegek szabaddá váló felületi OH csoportjai gyenge hidrogénkötéseket létesítenek egymással, a folyamatot a képződő víz segíti. A struktúra szabálytalanul visszarendeződik. A visszarendeződés mértéke a morfológia függvénye. Oxidatív felülettisztítás hatására a fajlagos felület tovább nő, a pórusok hozzáférhetősége javul, eloszlásuk maximuma a kisebb mezopórusok (7 és 20 nm átmérők) irányába tolódik el. Az oxidatív felülettisztítás és a hőkezelés befolyásolja az exfoliált nanotekercsek fajlagos felületét és pórusszerkezetét, így az exfoliáció mellett fontos szerepük van a fajlagos felület és a pórustérfogat növekedésében.

A halloysit nanostruktúra felülete nagyon erősen tapadó vizet tartalmaz, ami nem távolítható el a dehidroxilációs folyamat megkezdése előtt.

3.4. Halloysit nanostruktúrák felületvizsgálata, hibahelyek bevitele őrléssel

1. **Balázs Zsirka**, Attila Táborosi, Péter Szabó, Róbert K. Szilágyi, Erzsébet Horváth, Tatjana Juzsakova, Dávid Fertig, János Kristóf: *Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls*. *Langmuir*, 33(14): pp. 3534–3547 (2017) DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04606, IF: 3,833

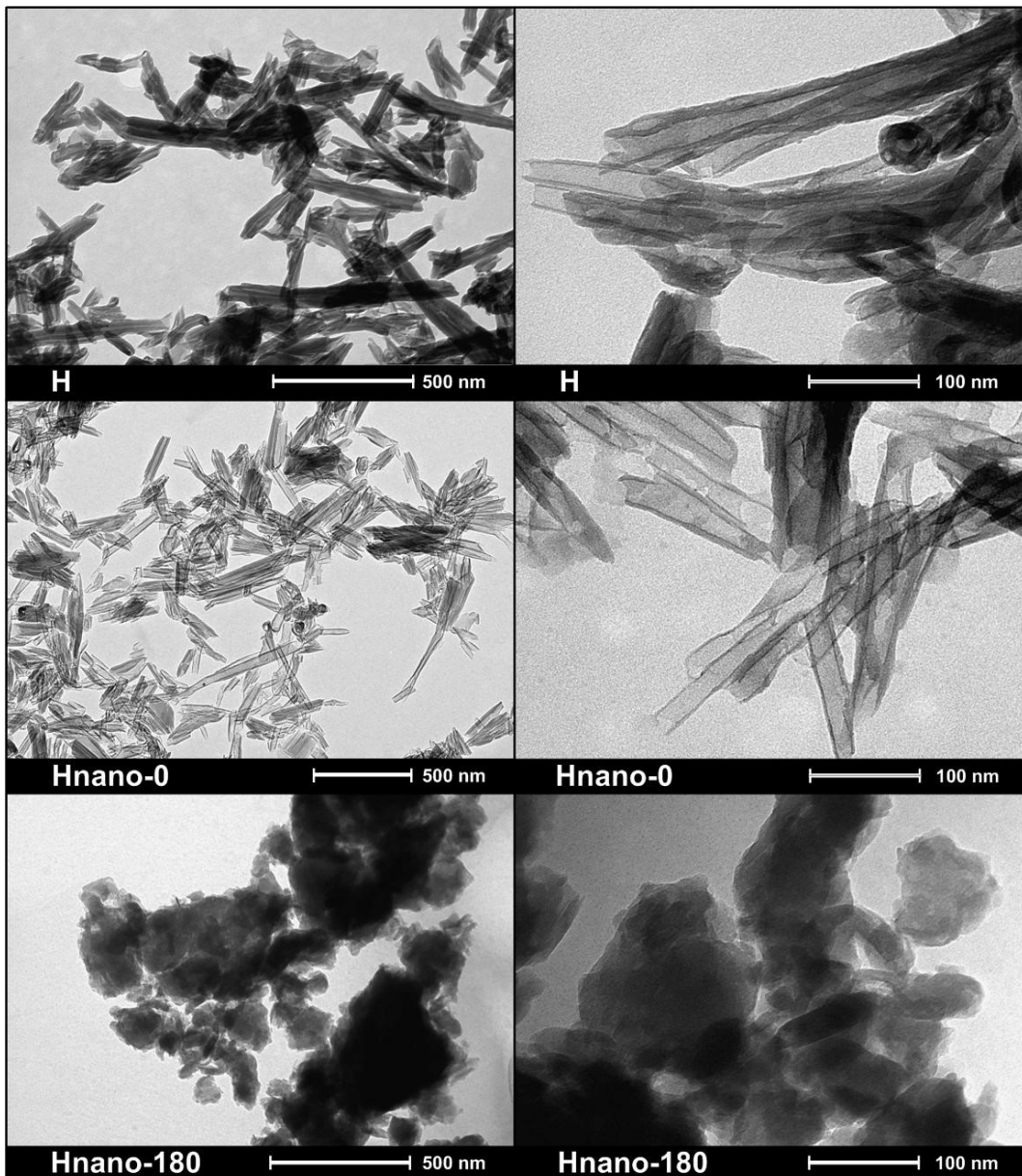
A kaolinit őrlésekor [268,269] a szemcseméret aprózódása, a szerkezet amorfizációja és rendezetlenségének növekedése, valamint a lokális felmelegedés következtében a termikus dehidroxilációhoz hasonlóan a szerkezeti OH csoportok dehidroxilációja játszódik le és meta-kaolinit keletkezik (1.5.3 fejezet).

A 3.3. fejezetben bemutatott vékonyfalú halloysit nanostruktúrák őrlésével mesterségesen kialakított hibahelyek hatását vizsgáltam a halloysit nanostruktúra felületi tulajdonságaira. A felületi hibahelyek tervezett kialakításának és a felületi tulajdonságokra gyakorolt hatásának a katalizátorként való felhasználás szempontjából van relevanciája.

A halloysit nanostruktúrák felülettisztítása során H_2O_2 kezelést nem alkalmaztam, hogy a visszarendeződést elkerüljem. A fejezetben az őrlött nanostruktúrákra az őrlési idő feltüntetésével hivatkozom, pl. Hnano-180: 180 percig őrlött exfoliált halloysit nanostruktúra.

3.4.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

A természetes halloysitból exfoliációval vékonyfalú halloysit nanotekercsek állíthatók elő (3.3. fejezet). A 180 perces őrlés ezeket a csőszerű, tekercses struktúrákat szinte teljes mértékben szétroncsolta. A **32. ábrán** látható TEM felvételeken (Hnano-180) lapos, töredékekből álló összetapadt struktúrák figyelhetők meg. Az összetapadást az őrléskor keletkező dehidroxilációs víz jelenléte is segíti.

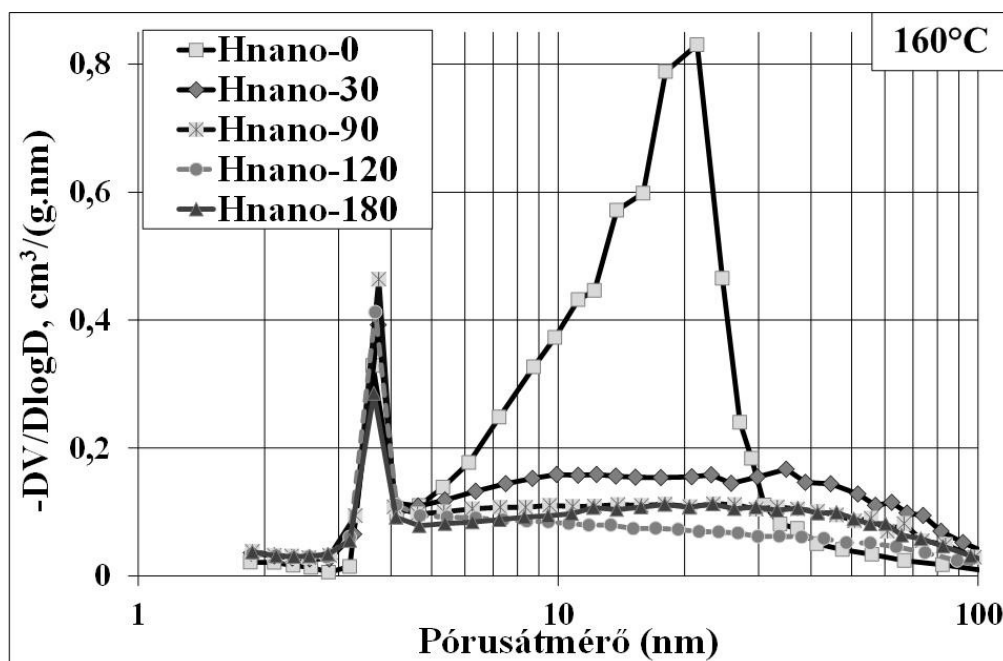


32. ábra: A kezeletlen halloysit, az őrletlen és a 180 perces őrölt exfoliált halloysit nanostruktúrák TEM felvételei.

H: kezeletlen halloysit, **Hnano-0:** exfoliált halloysit nanostruktúra, őrletlen (0perc őrlés)
Hnano-180: exfoliált halloysit nanostruktúra, 180 perces őrölt

3.4.2. Nitrogén, ammónia és szén-dioxid adszorpciós vizsgálatok

A fajlagos felület és pórustérfogat eloszlás változását nitrogén-adszorpciós vizsgálatokkal követtem nyomon (33. ábra, 15. táblázat). Az ábrán 3,6-3,7 nm-nél látható éles csúcs a kapilláris kondenzációból eredő módszerhiba [267]. Az őrlés hatására az SSA csökkenő tendenciát mutat, a BJH kb. 49%-al, míg a BET felület kb. 42%-al csökkent a 180 percig őrlött mintánál. Az SSA csökkenése az őrléskor fellépő amorfizációval, a nanotekercses szerkezet szétroncsolásával valamint a széttöredezett darabok agglomerizációjával magyarázható. A kumulált pórustérfogat is csökkenő tendenciát mutat az őrléssel, a mezopórusok mennyisége jelentősen lecsökken, eloszlásuk a 30-100 nm-es tartomány felé eltolódik és jelentősen szélesedik. Agglomerizáció hatására mezo- és makropórusok keletkeznek, így a 120 és 180 percig őrlött mintákat összehasonlítva (Hnano-120 és Hnano-180) a fajlagos felület kismértékű csökkenése mellett, az új pórusok létrejöttének következtében, a kumulált pórustérfogat közel 20%-os növekedése figyelhető meg (15. táblázat).



33. ábra: Az exfoliált halloysit nanostruktúra logaritmikus pórustérfogat eloszlása az őrlési idő függvényében

Hnano-0: exfoliált halloysit nanostruktúra, őrletlen (0perc őrlés)

Hnano-180: exfoliált halloysit nanostruktúra, 180 percig őrlött

A felület savas és bázikus kötőhelyeinek vizsgálatára NH_3 és CO_2 adszorpciós vizsgálatokat végeztem. Az adszorbeált NH_3 mennyisége az őrlési idő előrehaladtával növekszik, ami a felületen található savas kötőhelyek számának növekedését jelzi. Ez az irodalmi megfigyelésekkel összhangban van [270]. A megkötődő CO_2 mennyisége a bázikus kötőhelyek mennyiségének jellemzésére használható, bár egyértelmű tendencia nem

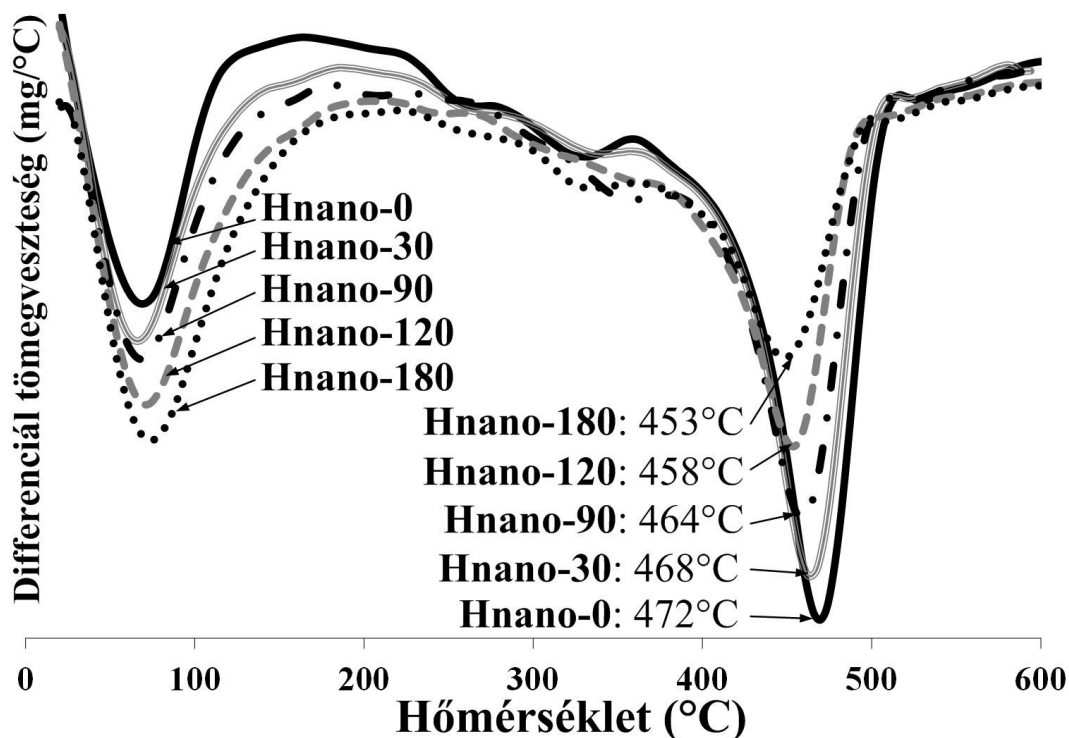
figyelhető meg. A jelenségre a böhmít dehidroxilációjánál tapasztaltak adhatnak magyarázatot [271,272]. Dehidroxiláció hatására a böhmítből γ -Al₂O₃ keletkezik. A felületi OH csoportok sav/bázis karaktere annak függvényében változik, hogy hány darab és milyen koordinációjú Al³⁺ ionhoz kapcsolódnak; savas karakterű lesz az OH csoport, ha egy oktaéderez és egy tetraéderez koordinációjú Al³⁺-hoz kötődik (ún. hídállású OH), míg a töretfelületeken egy oktaéderez Al³⁺-hoz kapcsolódó OH csoport (ún. terminális OH) bázikus karakterű marad. Az őrlés kezdetén a TO rétegek töredezése, roncsolódása következik be, a terminális OH csoportok száma megnő. Az őrlés előrehaladtával (90. perc, **15. táblázat**) a koordinatív telítetlen Al³⁺ központok száma jelentősen megnő, ezt ellensúlyozandó a terminális OH-k hídállásba kerülnek, ami a felületi bázikusságot lecsökkenti. A 180 percnél látható adszorbeált CO₂ növekedés az őrlés során felszabadult, zárványolt víz jelenlétének tulajdonítható, amivel a szén-dioxid karbonát keletkezése mellett reagál [273]. Ez növeli az adszorbeált gázmennyiséget, de nem a felület lúgosodásához köthető.

15. táblázat: A fajlagos felület (SSA), a kumulált pórustérfogat (V) és az NH₃/CO₂ adszorpció változása az exfoliált nanohalloysit őrlési ideje függvényében

Őrlési idő (perc)	SSA (m ² /g)		V (cm ³ /g)	NH ₃ (μmol/m ²)	CO ₂ (μmol/m ²)
	SSA _{BET}	SSSA _{BJH}			
0	132	145	0,3953	1,74	0,50
30	91	91	0,2173	3,22	0,70
90	83	81	0,1676	3,78	0,37
120	78	73	0,1304	5,55	0,28
180	76	74	0,1560	5,56	0,64

3.4.3. Termoanalitikai vizsgálatok

Az exfoliált halloysit nanostruktúrák őrlési idő függvényében a TG görbékből meghatározott DTG görbéi a **34. ábrán** láthatók. A **16. táblázatban** látható tömegveszteség adatok az erősen átfedő DTG görbék felbontását követően megállapított termikus lépcsők hőmérséklet tartományai alapján lettek meghatározva (Melléklet, **M24. ábra**).



34. ábra: Az exfoliált halloysit nanostruktúrák DTG görbéi az őrlési idő függvényében.

A bemért tömeg $6,75 \pm 0,01$ mg volt.

Hnano-0: exfoliált halloysit nanostruktúra, őrtelen (0perc őrlés)

Hnano-180: exfoliált halloysit nanostruktúra, 180 percig őrlött

A DTG görbéken 3 fő termikus lépcső különíthető el. Az első lépcsőben ($T_{\max} = \text{kb. } 70^\circ\text{C}$, ΔT_1) a gyengén kötött, adszorpciós víz távozása figyelhető meg. Az őrlési idő növekedésével az adszorbeált víz mennyisége növekszik. A második lépcsőben (ΔT_2) egymással átfedő, elhúzódó folyamatok figyelhetők meg, amelyek az erősen kötött vízhez és szerves anyaghoz rendelhetők hozzá (3.3.4. fejezet). Az utolsó lépésben ($T_{\max} = \text{kb. } 450\text{-}469^\circ\text{C}$, ΔT_3) a termikus dehidroxiláció megy végbe, amely átfed a nagyon erősen kötődő víz dehidratációjával. Az őrlési idő előrehaladtával a dehidroxilációs lépcső csúcsmaximuma és a területe is folyamatosan csökken (**34. ábra**). A dehidroxiláció hatására nanoméretű metahalloysit keletkezik, amely megváltozott felületi tulajdonságokkal rendelkezik (3.4.2. fejezet).

Az őrlés hatására a teljes tömegvesztés növekszik, amely jelzi a megnövekedett felületi aktivitást, ami következtében a levegőből is képes vizet megkötni.

15. táblázat: Az exfoliált halloysit nanostruktúrák tömegveszteség adatai az őrlési idő függvényében a felbontott DTG görbék alapján (Melléklet, **M24. ábra**)
 $\Delta T_1 = 20-183 \pm 18^\circ\text{C}$ $\Delta T_2 = 183 \pm 18-369 \pm 10^\circ\text{C}$ $\Delta T_3 = 369 \pm 10-600^\circ\text{C}$

Őrlési idő (perc)	ΔT_1 (m/m%)	ΔT_2 (m/m%)	ΔT_3 (m/m%)	Teljes tömegveszteség (m/m%)
0	5,1	4,1	12,2	21,4
90	7,6	5,8	10,4	23,8
120	9,3	5,1	10,0	24,4
180	10,2	5,5	9,3	25,0

3.4.4. Infravörös spektroszkópos vizsgálatok

Az őrlött halloysit nanostruktúrák FT-IR felvételeit az őrlési idő függvényében, különböző hőmérsékleteken rögzítettem (**35. ábra**). A szobahőmérsékletű felvételek mellett spektrumokat vettem fel a dehidratáció utáni (200°C), a dehidroxiláció előtti (370°C) és a dehidroxilációs csúcsmaximumhoz (470°C) tartozó hőmérsékleteken is. A hőkezelést követően a mintákat száraz N_2 gáz atmoszférában szállítottam az offline FT-IR mérésre, ahol a spektrumokat folyamatos N_2 gázöblítés mellett vettem fel, hogy a levegőből adszorbeált vízmennyiséget csökkentsem.

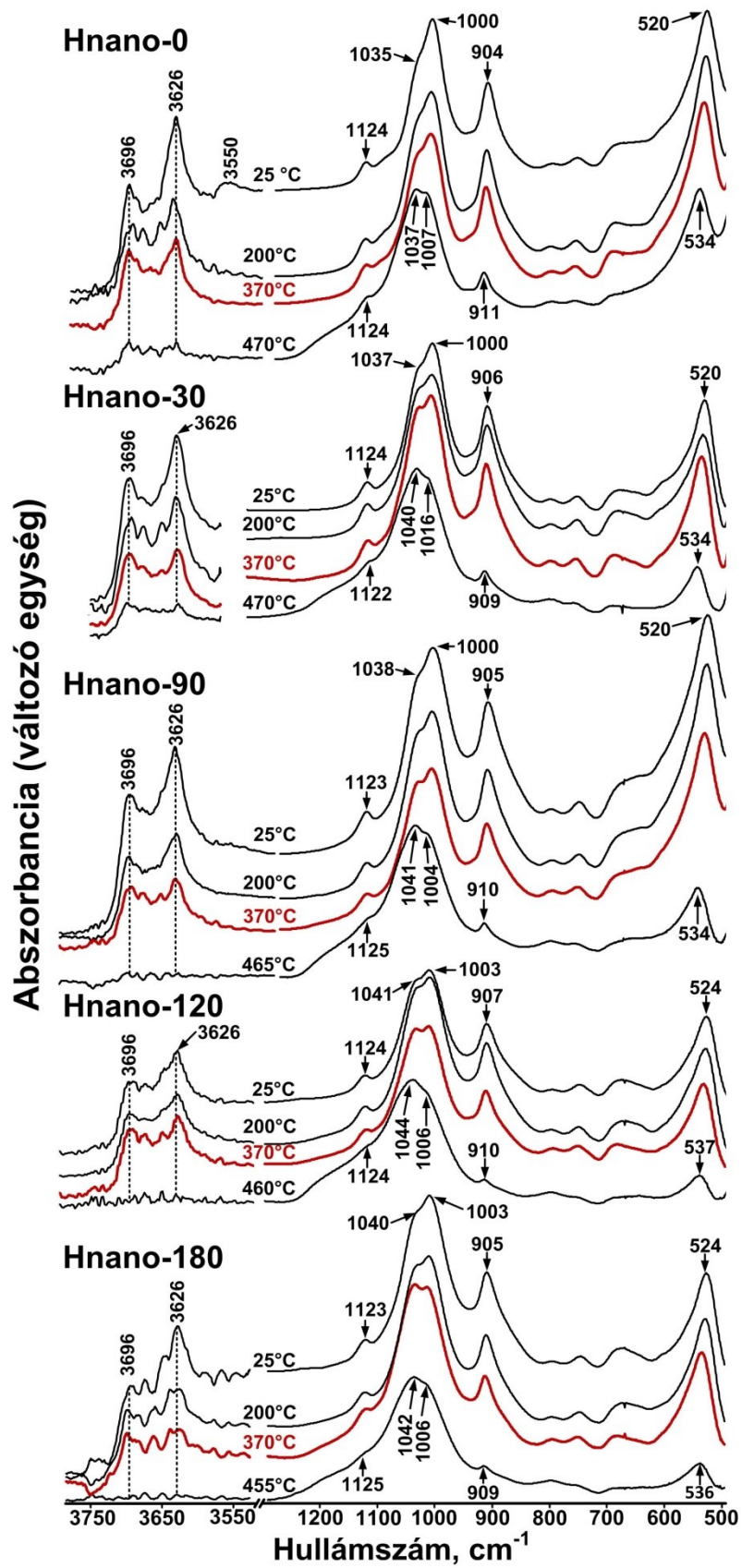
Őrlés és hőkezelés hatására a spektrumokon jelentős változások láthatók a νOH ($3700-3600\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{Si-O}/\nu\text{Si-O-Si}$ ($1125, 1044-1000\text{ cm}^{-1}$), a δOH ($910-904\text{ cm}^{-1}$) és a $\delta\text{Al-O-Si}$ ($537-520\text{ cm}^{-1}$) tartományokban.

Az exfoliált halloysit nanoszerkezetben a felületi OH csoportoknak nincs a kezeletlen kaolinnál megfigyelhető egységes, kitüntetett irányuk [235]. Irányultságukat a felületi morfológia és a gyenge kölcsönhatások összessége határozza meg, aminek következtében a spektrumon egymással átfedő, diffúz sávok figyelhetők meg, két jól elkülönülő 3626 cm^{-1} -es és 3696 cm^{-1} es sávmaximummal.

A hőkezelés hatására bekövetkező dehidratáció és dehidroxiláció a felületi (3696 cm^{-1}) és belső OH (3626 cm^{-1}) sávok intenzitását jelentősen csökkenti (Hnano-0, $25-470^\circ\text{C}$). 370°C -os hőkezeléssel az őrletlen és az őrlött nanostruktúrák felülete csak az erősen adszorbeált víztől és szerves anyagtól tisztítható meg, azonban a nagyon erősen kötött vízhez tartozó dehidratációs folyamat már átfed a dehidroxilációval, így teljesen tiszta felület nem hozható létre (lásd: 3.3.4. fejezet). Az őrlési idő növekedésével a szerkezeti OH csoportok vegyértékrezgési intenzitása jelentősen lecsökken, azonosításuk nehézkessé válik. A δOH sáv intenzitása az őrlés hatására szintén csökken, a sávmaximum a nagyobb hullámszámok irányába tolódik el, megközelítve a belső OH deformációs sávot ($\sim 916-911\text{ cm}^{-1}$).

Az őrlés és hőkezelés hatására a $\nu\text{Si-O}/\nu\text{Si-O-Si}$ rezgések sávmaximumai (1125, 1044-1000 cm^{-1}) a nagyobb hullámszámok irányába tolódnak el. Az 1038/1000 cm^{-1} sávarány is megváltozik, az intenzitás arányok megfordulnak. Az Al-O-Si rezgés intenzitása is lecsökken, őrlési és hőkezelés hatására a nagyobb hullámszámok irányába tolódik el.

A változások a szerkezet töredezését, roncsolódását, valamint az Al koordinációs számának csökkenését jelzik, ami hatással van a TO szerkezet egészére (Si-O-Si, Al-O-Si rezgések) is.



35. ábra: Az exfoliált halloysit nanostruktúra FT-IR spektrumai az őrlési idő és a hőmérséklet függvényében.

Hnano-0: exfoliált halloysit nanostruktúra, őrtelen (0perc őrlés)
Hnano-180: exfoliált halloysit nanostruktúra, 180 percig őrlött

3.4.5. A fejezet értékelése

Az exfoliált halloysit nanostruktúrák tekerceses/csőszerű szerkezete őrlés hatására roncsolódik, 180 perc őrlés után lapos, összetapadt struktúrák lesznek megfigyelhetők. Őrlés hatására csökken a fajlagos felület és a kumulált pórustérfogat, valamint a mesterségesen bevitt hibahelyek hatására nő a felületi savas kötőhelyek száma. A felület savas vagy bázikus jellegét valószínűsíthetően a hídállású és a terminális helyzetű OH csoportok populációja határozza meg.

Az őrlési idő növekedésével a dehidroxilációs folyamat előrehaladása következtében a nanostruktúra dehidroxilációs csúcshőmérsékletének és területének csökkenése valamint a tapadó víz mennyiségének növekedése figyelhető meg. A szerkezet roncsolódását az infravörös spektrumon megfigyelhető spektrális változások is jelzik. A dehidroxilációs vízvesztés következtében csökken a felületi és belső OH vegyértékrezgések populációja, így a funkcionálizálható csoportok száma is.

Az őrlés hatására lejátszódó szerkezet- és morfológia roncsolódás kedvezőtlen a további felhasználás szempontjából. Termikus kezeléssel az őrléshez hasonló szerkezeti hibahelyek hozhatók létre, így a jövőben célszerű a hibahelyek kialakítását ennek alkalmazásával is vizsgálni, mely feltételezhetően jobban megőrzi az eredeti morfológiát.

3.5. Kaolinit nanostruktúrák, mint potenciális fotokatalizátorok

1. Péter Szabó, **Balázs Zsirka**, Dávid Fertig, Erzsébet Horváth, Tamás Csizmadia, János Kristóf: *Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures. Catalysis Today* 287: pp. 37-44 (2017) DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.051, IF: 4,626

A kezeletlen HI=0,3 és HI=1,4 kaolinok, valamint belőlük a P1+H1 reakcióúton előállított nanostruktúrák és ezüstözött nanohibridjeik fotokémiai aktivitását BS tesztvegyület bonthatóságán keresztül vizsgáltam. A nanostruktúrák és Ag-hibridjeik felületén adszorbeált BS mintákat (2.4.1. és 2.4.2. fejezet) λ_{\max} =365 nm-es és 254 nm-es UV lámpával 240 percig sugároztam be és a bomlási folyamatot 30 percenként vett minták FT-IR vizsgálataival követtem nyomon.

A vizsgálatokat a gyakorlati alkalmazás (mint a nanoanyag potenciális felhasználási lehetősége) szemszögéből végeztem el, célom annak vizsgálata volt, hogy a különböző ásványos szennyezőket tartalmazó kaolinit nanostruktúrák önállóan (katalizátorként) használhatók-e egy tesztvegyület degradációjára. A fotokémiai folyamat mechanizmusának vizsgálata nem volt célom.

3.5.1. A kaolinit nanostruktúrák és ezüstözött nanostruktúráik jellemzői

A vizsgálathoz felhasznált nanostruktúrák valamint a 6 és 12 óráig ezüstözött nanostruktúrák tulajdonságait a **16. táblázatban** foglaltam össze. A természetes kaolinok adatai, köztük az oxidos szennyezőanyag tartalom, a **4. táblázatban** található. Fontos megjegyezni, hogy a HI=1,4 nanostruktúra felületét a 3.2. fejezetben tapasztaltak alapján tovább tisztítottam, így az SSA értéke növekedett. A tisztítás utáni logaritmikus pórustérfogat eloszlás a Mellékletben található (**M25. ábra**).

16. táblázat: A nanostruktúrák és ezüstözött módosulataik fontosabb tulajdonságai.

A „*”-al jelölt értékek bizonytalan adatot jelölnek.

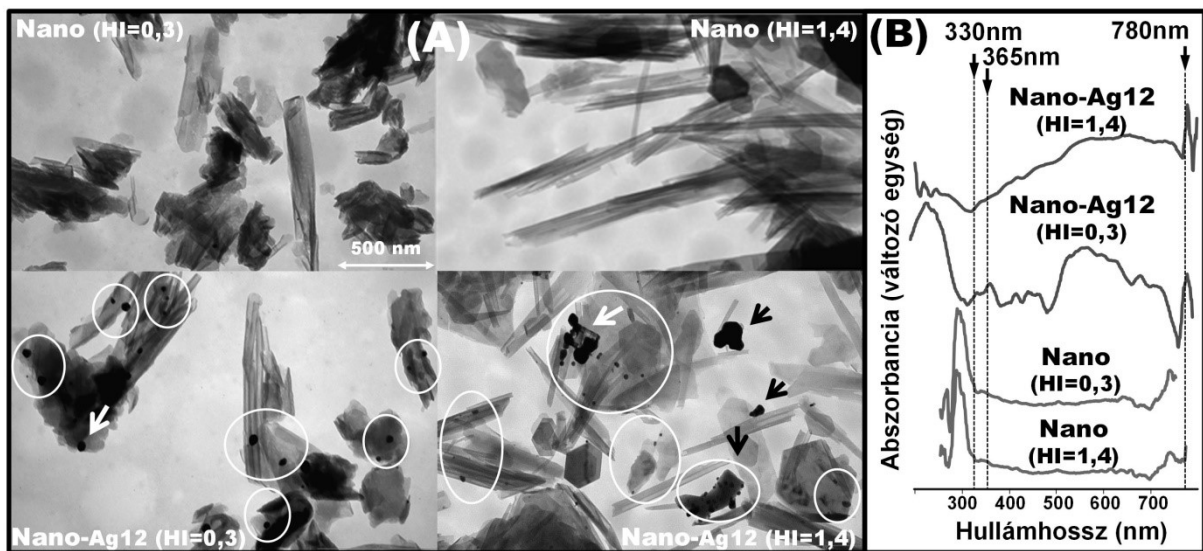
Nano: exfoliált kaolinit nanostruktúra **Nano-Ag6:** 6 óráig ezüstözött nanostruktúra

Nano-Ag12: 12 óráig ezüstözött nanostruktúra

Szerkezeti rendezettség (HI):	1,4	0,3
SSA nanostruktúra (m²/g):	29,2	41,5
C_{Ag}, Nano-Ag12, (μmol/m²)	7,0	3,0
C_{BS}, (μmol/m²)	23	20
Optikai tiltott sáv/hullámhossz (λ) (eV/nm)		
Nano	3,80/326	3,74/332
Nano-Ag6	1,60/775*	1,61/770*
Nano-Ag12	1,59/780*	1,64/756*

Az optikai tiltott sáv értékeket Tauc módszere alapján UV-Vis diffúz reflexiós mérésekből számoltam (1.5.8. fejezet). A kaolinit nanostruktúrák tiltott sáv értéke a kezeletlen kaolinokéval közel azonos (~ 3,8eV), nagysága alapján félvezető/szigetelő jellegre utal. Az ezüstözött nanohibridek a tiltott sáv alapján félvezetők.

A nanostruktúrák tiltott sáv értéke az ezüstözés hatására jelentősen lecsökken, elnyelésük a látható fény energia-tartományába tolódik el. A tiltott sáv értékének pontos meghatározása ezekben az esetekben bizonytalansággal terhelt, mivel az UV-Vis méréseknél a berendezés 800 nm-ig rögzítette a spektrumokat, amihez közel esnek a tiltott sáv értékek (**16. táblázat**, *-al jelölt adatok). A HI=1,4 NanoAg-12 felületi ezüst koncentrációja jelentősen nagyobb, mint a HI=0,3 esetén. A TEM felvételek (**36/A. ábra**) alapján az ezüst a kaolinit nanotekercsek és lapos nanostruktúrák felületén kb. 10-300 nm-es agglomerátumok formájában van jelen. A HI=1,4 nanostruktúráknál nagyobb méretű ezüst szemcsék figyelhetők meg, mint a HI=0,3 nanostruktúrák esetén.



36. ábra: A HI=0,3 és HI=1,4 nanostruktúrák és 12 óráig ezüstözött hibridjeik TEM felvételei (A) és UV-Vis spektrumai (B)

A tesztvegyület bonthatóságát 365 nm-es és 254 nm-es besugárzás hatására vizsgáltam. A kaolinit nanostruktúrák és Ag-nanohibridjeik UV-Vis spektrumán (36/B. ábra) 365 nm-nél abszorpció látható. Ennek értéke a HI=1,4 nanostruktúránál 0,18, a HI=0,3 nanostruktúránál 0,2. Az ezüst nanohibridjeik esetén ezek közel duplájukra, rendre 0,38 (HI=1,4) és 0,4 (0,3) értékre növekedtek. A BS tesztvegyület kb. 280 nm-nél abszorbeál, ami a vegyület gerjesztését és bomlását eredményezheti. Ugyanakkor, a 365 nm-es hullámhosszon ilyen probléma nincs, a BS tesztvegyület bomlása itt csak a potenciális katalizátor hatására következhet be.

3.5.2. A bomlási folyamat követése FT-IR módszerrel. A módszer lehetőségei és korlátai

A BS tesztvegyület bonthatóságát IR spektrumok segítségével követtem nyomon. A módszer egyszerűen és gyorsan használható, ugyanakkor néhány hátrányával számolni kell.

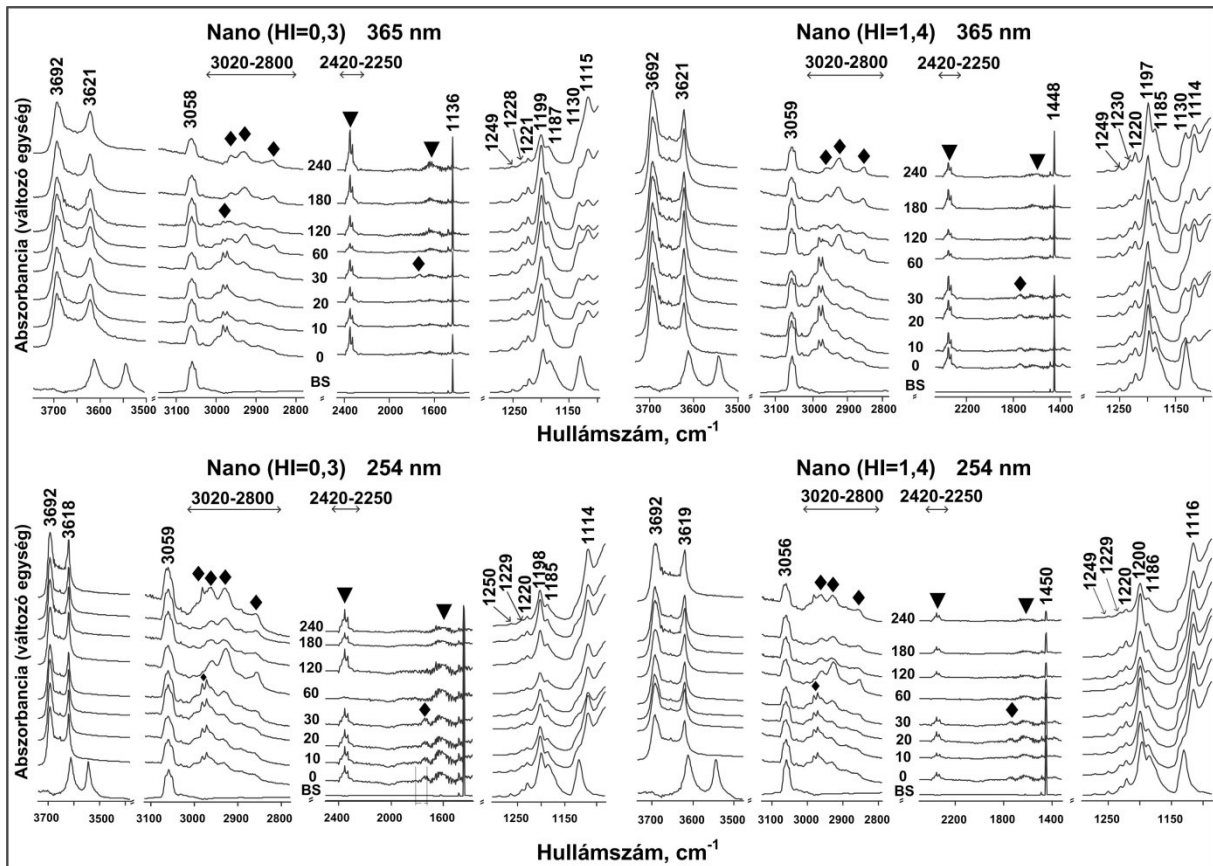
1. A megfelelő jel/zaj arány biztosításához a tesztvegyület koncentrációját maximalizálni kell.
2. A tesztvegyület csak egy része adszorbeálódik a felületen, egy része fizikai keverékként van jelen. Ugyanakkor a bomlási reakció során keletkező víz később a fizikai keverékből a felületre viheti a reagenst, ahol az újra adszorbeálódhat.
3. A tesztvegyület és bomlástermékeinek rezgési sávjai átfedhetnek, ami nehezíti az értékelést.
4. A bomlási sebesség követéséhez használt sávarány analízishez szükséges egy megfelelő intenzitású, szelektív analitikai sáv jelenléte.

A kaolinit szerkezeti OH csoportok, köztük a belső OH csoportok IR aktivitása (a dipólus momentuma) a felületen adszorbeált vegyületek hatására jelentősen módosulhat. A belső OH csoport (3620 cm⁻¹) nem tekinthető inert sávnak (3.1.3. fejezet). A szerkezeti OH csoportok intenzitása kb. egy nagyságrenddel nagyobb, mint a felületen adszorbeált BS tesztvegyület sávjainak intenzitása. Az ezüstözött nanostruktúrák esetén a felületi nano ezüst képes az ún. felületi plazmon rezonancia jelenség létrehozására, így a sávintenzitások jelentős erősítésére is. A felületi kiválasztási szabályok miatt ugyanakkor csak bizonyos sávoknál jelentkezik ez az erősítés, a sávarányok így jelentősen eltérhetnek a tömbi fázisban mértektől. A felületerősített IR sávok kvantitatív analízisre való felhasználása ebből adódóan erősen korlátozott. [274–276].

A BS tesztvegyület fotokémiai bomlása jól ismert [277,278]. A bomlás jellemzően az aromás gyűrű hidroxilhezódésével kezdődik, majd ezt követi a gyűrű felnyílása, a deszulfonizáció és az OH csoportok oxidációja aldehiddé/karbonsavvá. A bomlás utolsó lépése a teljes mineralizáció, amelynek eredményeként CO₂ és víz keletkezik.

3.5.3. *Tesztvegyület bomlása a nanostruktúrák felületén*

A BS tesztvegyület besugárzása során felvett FT-IR spektrumok a **37. ábrán** láthatók. A sávaszignációkat a **17. táblázatban** foglaltam össze. A BS bomlására főként a 3060 cm⁻¹ (aromás νCH), 3020-2800 cm⁻¹ (alifás νCH), 2420-2250 cm⁻¹ (νCO₂), 1650-1600 cm⁻¹ (δH₂O) és a 1250-1120 cm⁻¹ (deszulfonizáció) sávok változásaiból lehet következtetni.



37. ábra: BS tesztvegyület bomlása a HI=0,3 és HI=1,4 nanostruktúrák felületén 365 nm-es és 254 nm-es bevilágítás hatására.

Preparáció: (1) módszer (2.4.2. fejezet).

- ◆ : aromás gyűrű felnyílására utaló sávok (3100-3000, 3020-2800, 1750-1730 cm^{-1});
- ▼ : mineralizációra utaló sávok (2420-2250, 1650-1600 cm^{-1}).

A BS gyűrűfelnyílásra az aromás ($\sim 3060 \text{ cm}^{-1}$) és alifás ($3020-2800 \text{ cm}^{-1}$) sávok arányaiból lehet következtetni. A gyűrűfelnyílás hatására az aromás gyűrű intenzitása csökken, míg az alifásé növekszik (37. ábra, „◆” jelölés). A BS deszulfonizációja az $1250-1120 \text{ cm}^{-1}$ sávarányok változásaiból, a sávintenzitások csökkenéséből követhető. Ezek a spektrális változások a BS közttermékeinek a megjelenését jelzik. Emellett a kismértékű mineralizáció lejátszódására a $2361/2335 \text{ cm}^{-1} \nu\text{CO}_2$ és $\sim 1630 \text{ cm}^{-1} \delta\text{H}_2\text{O}$ sávok megjelenése utal.

Különösen figyelemre méltó, hogy a gyűrűfelnyílásra utaló alifás sávok és a mineralizációra utaló CO_2 és H_2O sávok még az UV besugárzás előtti, preparációs szakaszban is detektálhatók, függetlenül az alkalmazott nanostruktúrától és a besugárzási energiától. Ez arra utal, hogy a tesztvegyület bomlása kaolinit jelenlétében már természetes fény hatására is elkezdődik, mivel a preparáció során a természetes fény jelenléte nem kiszűrhető.

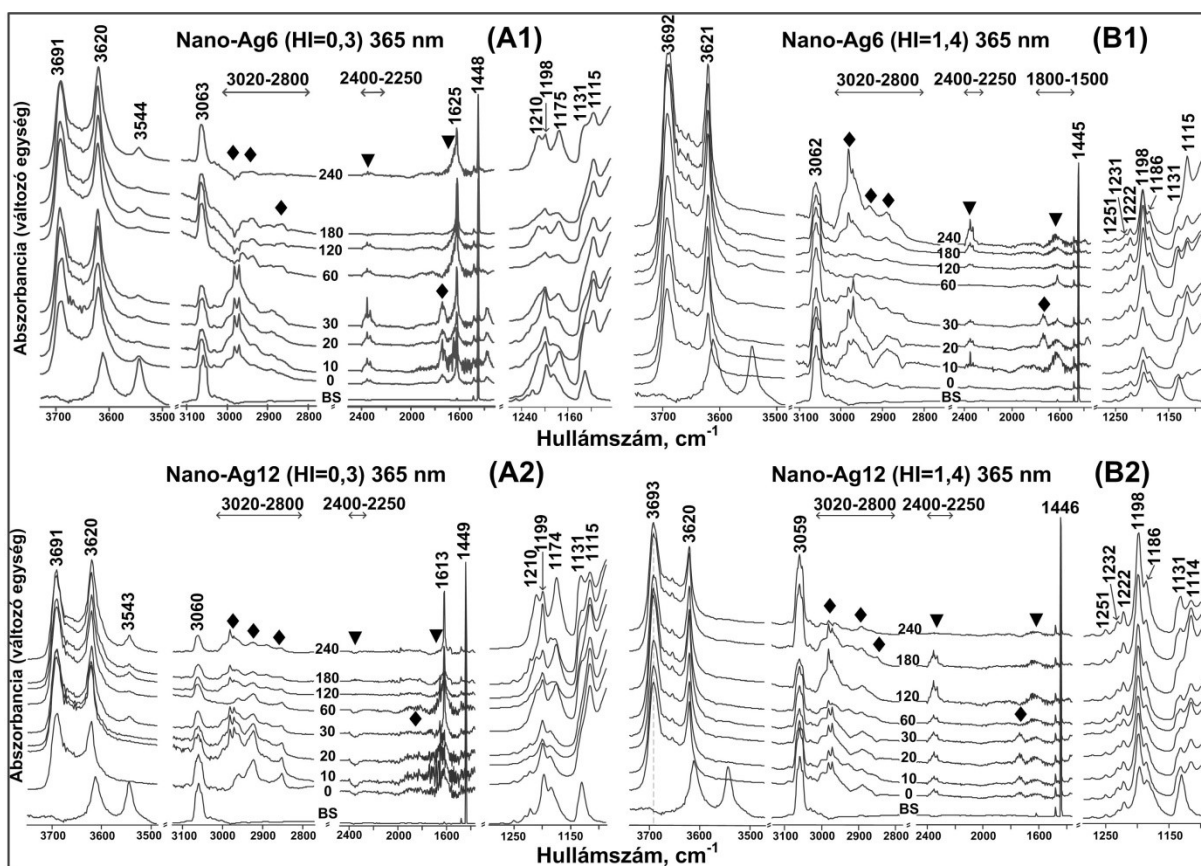
A 254 nm-es besugárzás hatására a folyamat gyorsabban játszódik le, ugyanakkor az ilyen energiájú UV fény hatására a BS vegyület gerjesztett állapotba kerül, amely a bomlási

folyamatot gyorsítja. A 365 nm-es besugárzás esetén csak a nanokaolinit katalitikus hatása érvényesül.

A jelentős spektrális változások a szerkezeti rendezettségűtől és ásványos szennyezőtől függetlenül, a HI=0,3 és HI=1,4 nanostruktúrák esetén is megfigyelhetők. A különbségek a BS bomlást csak kis mértékben befolyásolják.

3.5.4. Tesztvegyület bomlása az ezüstözött nanostruktúrák felületén

A kaolinit-ezüst nanohibridek esetén a BS bontás megnövekedett aktivitása figyelhető meg az FT-IR spektrumok alapján (38. és 39. ábra, az asszignációk a 17. táblázatban található).



38. ábra: BS tesztvegyület bomlása a 6 óráig (A1, B1) és 12 óráig (A2, B2) ezüstözött HI=0,3 és HI=1,4 nanostruktúrák felületén 365 nm-es bevilágítás hatására.

Preparáció: (1) módszer (2.4.2. fejezet).

- ◆ : aromás gyűrű felnyílására utaló sávok (3100-3000, 3020-2800, 1750-1730 cm^{-1});
- ▼ : mineralizációra utaló sávok (2420-2250, 1650-1600 cm^{-1}).

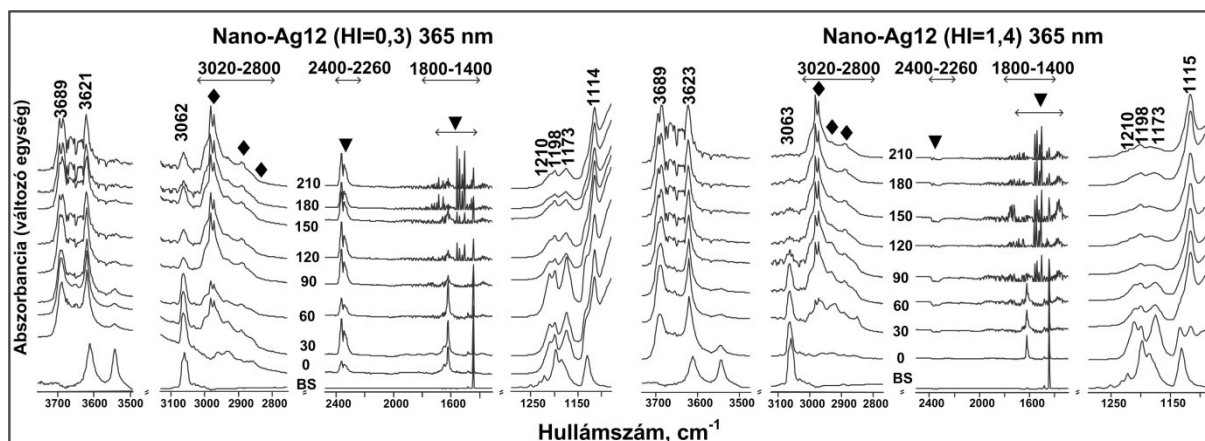
Az IR spektrumok szerkezeti rendezettségűtől függetlenül alátámasztják a BS bomlását és mineralizációját. A fotokémiai folyamatot a szerkezeti rendezettség (és ezen keresztül a morfológia), valamint az ezüst felületi koncentrációja befolyásolja. Az ezüstkoncentráció változásával jelentős spektrális eltérések figyelhetők meg a 3060-2800 cm^{-1} , 2361/2335 cm^{-1} , 1800-1500 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} és 1250-1120 cm^{-1} közötti tartományokban.

Az ezüst jelenléte az alacsonyabb rendezettségű (HI=0,3) nanostruktúra felületén felgyorsítja bomlási folyamatot. A gyűrűfelnyílás eredményeként alkil és alkén csoportok megjelenése figyelhető meg. Az OH csoportok oxidációjával aldehid és karbonsav sávok jelennek meg (1800-1500 cm^{-1}). Az 1250-1120 cm^{-1} tartományban a deszulfonizációra utaló sávarány változások és intenzitás csökkenés figyelhető meg.

Magyarázatot igényel a negatív IR sávok megjelenése (**38/A1 és A2 ábra**). A jelenség oka az FTIR-ATR módszernél tapasztalható anomális diszperzió, amely a spektrumban sávalak torzító és sáveltoló hatást eredményezhet. Ez az evanszcens hullám (lásd: **Fogalomtár**, ATR) behatolási mélységénél nagyobb rétegvastagságú és változó törésmutatójú minták esetén léphet fel [279].

A kaolinok szerkezeti rendezettsége (azonos szintézis- és reakcióút esetén) meghatározza a nanostruktúrák morfológiáját. A BS bomlásánál tapasztalt aktivitás mértékét alapvetően a nanostruktúrák morfológiája határozza meg, amihez kis mértékben hozzájárul a felületi ezüst koncentráció is. A felületi ezüst koncentráció hatása a 6 és 12 óráig ezüstözött nanostruktúrák (Nano-Ag6 és Nano-Ag12) felvételeinek összehasonlításával vizsgálható (**38. és 39. ábrák**). Nagyobb felületi Ag koncentráció hatására az OH aldehid/karbonsav oxidációja előrehaladottabb.

Az előzőekben bemutatott spektrumokhoz képest a kaolinit nanostruktúrához kétszeres mennyiségű, azonos koncentrációjú BS oldatot adtam hozzá és az adszorpcióra 15 percet hagytam (2.4.2. fejezet, (2) előállítási módszer). A 365 nm-es besugárzás során felvett FT-IR spektrumok a **39. ábrán** láthatók. Megjegyzem, hogy az (1) és (2) előállítási módszerrel közel azonos felületi BS koncentrációk mérhetők, vagyis feltételezhető, hogy a (1) módszernél alkalmazott 2 perces adszorpciós idő is elegendő az egyensúly eléréséhez. Ennek ellenére, a **39. ábrán** látható, hogy a hosszabb adszorpciós idő nagyobb hatásfokú bomlást eredményez. A hosszabb adszorpciós idő vélhetően lehetőséget teremt a tesztvegyületnek a nanostruktúra kisebb pórusaiba történő eljutásához is, így a megnövekvő reakciófelület növeli a lebontás sebességét.



39. ábra: BS tesztvegyület bomlása a 12 óráig ezüstözött HI=0,3 és HI=1,4 nanostruktúrák felületén 365 nm-es bevilágítás hatására.
Preparáció: (2) módszer (2.4.2. fejezet).

◆ : aromás gyűrű felnyílására utaló sávok (3100-3000, 3020-2800, 1750-1730 cm^{-1});
▼ : mineralizációra utaló sávok (2420-2250, 1650-1600 cm^{-1}).

A 12 óráig ezüstözött HI=1,4 nanostruktúra jelentősebb aktivitást mutat. Az aromás és alkén sávok ($\sim 3060 \text{ cm}^{-1}$) intenzitása a besugárzás hatására csökken, míg azzal párhuzamosan az alkil sávok ($3000-2800 \text{ cm}^{-1}$) intenzitása növekszik. Az előrehaladott deszulfonizációra az $1250-1120 \text{ cm}^{-1}$ közötti sávok jelentős intenzitás csökkenése utal. A mineralizációt a $\delta\text{H}_2\text{O}$ jelenléte igazolja. A CO_2 vegyértékrezgésére kis intenzitású negatív sávok jelennek meg (HI=1,4), amely háttér-kompenzációs problémára vezethető vissza.

A Nano-Ag12 (HI=0,3) esetén a gyűrűfelnyílásra utaló alkil sávok intenzitás növekedése mellett az aromás/alkén sávok jelenléte is megfigyelhető. A deszulfonizációra utaló sávintenzitás csökkenés és a mineralizációra utaló víz és szén-dioxid sávok megjelenése egyaránt megfigyelhető. A folyamat összességében nem olyan előrehaladott, mint a Nano-Ag12(HI=1,4) esetén.

17. táblázat: Az FT-IR sávok asszignációi

Spektrális tartomány (cm ⁻¹)		Asszignáció	BS degradáció/köztitermékek [191,265,277,278]
Nano + Nano(Ag)			
1	3692-3610 3692 3626	szerkezeti OH (belső) felületi OH belső OH	
A BS és köztitermékei karakterisztikus sávjai			
2	3650-3610	vOH, alkoholok	hidroxilleződés
3	3650-3550	v _{as} OH, v _s OH (kristályvíz)	hidratált BS
4	3620-3580	vOH, fenolos	C-OH képződés (köztitermék)
5 [•]	3100-3050	v _{as} (=C-H), alkén	◆ gyűrű felnyílás
6 [•]	3100-3000	C-H, aromás	◆ gyűrű felnyílás (ha a sávintenzitás csökken)
7 [•]	2980-2800	vC-H, alkil v _s (=C-H), alkén	köztitermékek ◆ gyűrű felnyílás
8 [•]	2850-2700	vC-H (CHO) +2xC-H kombinációs sáv	köztitermékek ◆ gyűrű felnyílás
9 [•]	1750-1730	vC=O (COOH, COH)	-COOH, -COH képződés ◆ gyűrű felnyílás (közvetve)
10	1650-1620	vC=O (COOH);	karboxilát (H ₂ O zavarhat)
11	1650-1620	vC=C	Alkén képződés (H ₂ O zavarhat) ◆ gyűrű felnyílás (közvetve)
12	~1440	δOH (in plane)	Alkohol képződés
13	1415-1370	v _{as} SO ₂ (BS)?	szulfonát+egyéb CH sávok
14	1415-1370	δC-H/CH ₂ , -CH ₃ , v _s CO ₂ ⁻	C-H fragmentumok -CH ₃ funkciós csoporttal
15	1200-1185	v _s SO ₂ (BS)	deszulfonizáció+ CH fragmentumok
16	1180-1000	vC-O, C-C-O	deszulfonizáció+ CH fragmentumok
BS mineralizáció			
17 [•]	3700-3600	vOH (+H ₂ O)	▼ mineralizáció
18 [•]	2361/2335	CO ₂	
19 [•]	1650-1600	δH ₂ O	
Nano + Nano(Ag)			
20	1050-940	vSi/O/Si (in plane)	Az 1024/1000 cm ⁻¹ sávarány (Si/O/Si vegyértékrezgés) jelzi a kaolinit tetraéderez felületén lévő Ag jelenlétét
21	940-880	δOH sávok	
22	555-500	δAl/O/Si sávok	

3.5.5. A fejezet értékelése

Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák és ezüstözött nanohibridjeik felületén adszorbeált nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület $\lambda_{\max}=365$ nm-es és 254 nm-es UV fény hatására bekövetkező fotodegradációja FT-IR vizsgálatokkal igazolható. Szerkezeti rendezettségűl és ásványos szennyezőtől függetlenül megfigyelhetők a nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület aromás gyűrűjének felnyílására és mineralizációjára utaló spektrális változások.

A 365 nm-es UV fény használata kedvezőbb fotokatalitikus hatás vizsgálatára, mivel így nem jelentkezhet a tesztvegyület közvetlen gerjesztéséből adódó önbomlás.

Az ezüstözött kaolinit nanohibridek esetén megnövekedett aktivitás figyelhető meg. A nanostruktúrák morfológiája és kis mértékben a felületi ezüst koncentráció befolyásolja a tesztvegyület fotodegradációs folyamatát.

Az eredmények alapján az exfoliált nanostruktúrák potenciálisan katalizátorként alkalmazhatók. Működésének okait és határait, a katalizátor felületen lejátszódó reakciókat, a fotokatalitikus bontás fizikai-kémiai hátterét a gyakorlati alkalmazáshoz a jövőben célszerű részletesen vizsgálni.

4. Összefoglalás

Doktori munkám keretében különböző szerkezeti rendezettségű kaolinokból és halloysitból kiindulva, irodalmi források alapján tervezett két (PANa és HA+T jelölésű) szintézisút alkalmazásával exfoliált kaolinit és halloysit nanostruktúrákat állítottam elő.

Megállapítottam, hogy a PANa szintézisút alkalmazása a felületi OH funkciós csoportok hozzáférhetőségének nehézsége és az erősen összetapadt struktúrák miatt a széleskörű felhasználás szempontjából kedvezőtlen, ugyanakkor például polimer-kompozitban adalék/töltőanyagként történő felhasználás során ígéretes lehet.

A HA+T szintézisút használatával az exfoliált kaolinit legkisebb elméleti csőátmérőjéhez közeli, több száz nanométeres szálhosszúságú, szabad (tovább funkcionálizálható) felületi OH csoportokkal rendelkező exfoliált tekercseket állítottam elő. Megállapítottam, hogy a kaolinit–kálium-acetát komplex legalább 110°C-os termikus destabilizációja kulcsfontosságú a kálium-acetát reagens etilén-glikolra történő lecserélésében. Megállapítottam, hogy a kaolinok szerkezeti rendezettsége és a szintézis körülményei (prekurzor preparáció módja és az etilén-glikol csereinterkaláció során alkalmazott energiaközlés módja) jelentősen befolyásolják a nanostruktúra morfológiáját, így a nanotekercsek előfordulási gyakoriságát. A rendezettebb szerkezetű kaolin és a kíméletesebb reakcióút (homogenizáció és kontakt hőközlés) a legkedvezőbb a csőszerű/tekercses morfológiájú exfoliált kaolinit előállítás szempontjából. Az exfoliált kaolinit szerkezete a nanotekercs feltekeredésekor módosul, megváltoznak a TO rétegek kötéstávolságai és –szögei, így a belső OH csoportok nem tekinthetők inertnek, ami következtében belső standardként való alkalmazása nem célszerű.

Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák felületi tulajdonságait a kialakuló morfológia függvényében vizsgáltam. Az exfoliált struktúrák morfológiájától függően jellemzően nőtt a fajlagos felület és a kumulált pórustérfogat, míg a pórustérfogat eloszlás maximuma a makropórusok irányába tolódott el. A fajlagos felület és a pórustérfogat értékeit az exfoliáció mellett a szervesanyag hatása (pórusok hozzáférhetősége, szemcsék összetapadása) jelentősen befolyásolhatja. Inverz gázkromatográfiával meghatározott teljes felületi energia exfoliáció hatására csökkent, továbbá csökkent a felület savas karaktere, erősödött bázicitása. Az exfoliált struktúrák felületéhez erősen kötődő szerves anyag az eredményeket kis mértékben befolyásolja, ugyanakkor megállapítottam, hogy az inverz-gázkromatográfia alkalmas kaolinit nanostruktúrák felületi jellemzésére.

A kaolinitekre kidolgozott HA+T szintézisút alkalmazásával sikeresen exfoliáltam természetes csöves/tekercses morfológiájú halloysitot. A TEM felvételek alapján

megállapítottam, hogy az eredetitől vékonyabb, homogénebb csőátmérővel rendelkező nanotekercsek hozhatók létre. A homogén, csőszerű morfológia és a felületi OH csoportok funkcionizálhatósága előnyös lehet a későbbi felhasználás szempontjából.

Megállapítottam, hogy az exfoliált nanostruktúrák felületén kb. 1 m/m% erősen kötődő szerves anyag található, amely stabilizálja a morfológiát. Oxidatív (H₂O₂) felülettisztítás hatására valószínűsíthetően az exfoliált TO rétegek szabaddá váló felületi OH csoportjai gyenge hidrogénkötéseket létesítenek egymással, a szerkezet a domináns morfológiától függő mértékben, szabálytalanul visszarendeződik. Az oxidatív felülettisztítás és a hőkezelés az exfoliáció mellett szerepet játszik a fajlagos felület és a pórustérfogat értékek alakulásában.

A vékonyfalú halloysit nanostruktúra őrlésével szerkezeti hibahelyek alakíthatók ki, a folyamat során a nanotekercsek töredezése, roncsolódása figyelhető meg. Csökken a fajlagos felület és a kumulált pórustérfogat, valamint a mesterségesen bevitt hibahelyek hatására nő a felületi savas kötőhelyek száma. Az őrlést az exfoliált kaolinit dehidroxilációja kíséri, amely következtében csökken a funkcionizálható felületi OH csoportok száma is. Összességében a lejátszódó szerkezet- és morfológia roncsolódás kedvezőtlen a további felhasználás szempontjából.

A halloysit nanostruktúra felülete nagyon erősen tapadó vizet tartalmaz, ami csak a dehidroxilációs folyamat megkezdésével együtt távolítható el, így teljesen tiszta felület nem hozható létre annak roncsolódása nélkül. A dehidroxilációt meghaladó hőmérsékletű termikus kezeléssel az őrléshez hasonló szerkezeti hibahelyek hozhatók létre, aminek alkalmazását a vélhetően kisebb morfológia roncsolódást okozó hibahelyek kialakítása szempontjából célszerű vizsgálni.

A különböző ásványos szennyezőket tartalmazó exfoliált kaolinit nanostruktúrák és ezüstözött nanohibridjeik felületén adszorbeált nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület $\lambda_{\max}=365$ nm-es és 254 nm-es UV fény hatására bekövetkező fotodegradációja FT-IR vizsgálatokkal igazolható. A nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület aromás gyűrűjének felnyílására és mineralizációjára utaló spektrális változások szerkezeti rendezettségűtől és ásványos szennyezőtől függetlenül megfigyelhetők. A nanostruktúrák ezüstözött hibridjeire esetén megnövekedett aktivitást tapasztaltam. Eredményeim alapján az exfoliált nanostruktúrák potenciálisan katalizátorként alkalmazhatók. A kaolinit nanostruktúrák fotokatalitikus felhasználása jelenleg merőben újszerű elgondolást jelent, melynek megértése a lehetőségek széles tárházát nyithatja meg a felhasználásban. Ugyanakkor a gyakorlati alkalmazhatósághoz a jövőben fontos tisztázni a fotokatalitikus aktivitás fizikai/kémiai hátterét, a lejátszódó folyamatokat valamint az azokat befolyásoló paramétereket.

Új tudományos eredmények: a doktori értekezés tézisei

(1) Különböző szerkezeti rendezettségű kaolinokból két eltérő szintézisút segítségével exfoliált kaolinit nanostruktúrákat állítottam elő.

(1.1.) Az irodalmi adatok alapján négylépéses csereinterkalációs szintézisutat (HA+T) terveztem, amelynek alkalmazásával funkcionálizálható OH csoportokat tartalmazó exfoliált kaolinit nanostruktúrák állíthatók elő. A szintézis egyik kritikus pontja a prekuzorként használt kaolinit–kálium-acetát komplex stabilitásának csökkentése termikus kezeléssel. Bizonyítottam, hogy hőkezelést követően a kaolinit–kálium-acetát komplex megbontható és a kálium-acetát etilén-glikolra cserélhető.

(1.2.) Megállapítottam, hogy a kiindulási kaolin szerkezeti rendezettsége és a szintézis paraméterei befolyásolják az exfoliált nanostruktúra domináns morfológiáját. A rendezett szerkezetű kaolin, továbbá a kéméletes, homogenizációs prekuzor preparáció (P1) és az etilén-glikol csereinterkaláció esetén kontakt hőközlés (H1) alkalmazása kedvezőbb a hosszú, csőszerű/tekerces morfológiával rendelkező exfoliált nanostruktúrák előállítás szempontjából. Az exfoliált nanotekercsek előfordulási gyakorisága csökken, míg a töredezett és lapos, ál-hexagonális alakzatoké növekszik a kiindulási kaolin szerkezeti rendezettségének csökkenésével, valamint a prekuzor mechanikai kevertetése (P2) és az etilén-glikol csereinterkalációnál mikrohullámú energiaközlés (H2) alkalmazása esetén.

(1.3.) Exfoliáció hatására bekövetkező morfológiai változás során a kaolinit nanotekercsek TO szerkezete módosul, megváltoznak a TO rétegek kötéstávolságai és –szögei. Az infravörös spektrumokon megfigyelhető a $3690\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ -es sávarány változása, a 936 cm^{-1} -es terület csökkenése, a 910 cm^{-1} -es sáv szélesedése, és a $\sim 899\text{ cm}^{-1}$ -es sáv területének növekedése. Az $1000/1024\text{ cm}^{-1}$ sávarány növekedése a nanotekercses morfológia előfordulási arányának növekedésével nő. A szerkezeti változások következtében a 3620 cm^{-1} belső OH csoport nem tekinthető inertnek, ugyanis deformációs koordinátája a felületi adszorbensek hatására változik. Ezért exfoliált kaolinit nanostruktúrák esetén belső referenciaként való alkalmazhatósága felülvizsgálatra szorul.

Vonatkozó fejezet: 3.1. Kaolinit nanostruktúrák előállítása

Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Éva Makó, Róbert Kurdi, János Kristóf: *Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order. Clay Minerals*, 50: pp. 329–340. (2015) DOI: 10.1180/claymin.2015.050.3.06, 2015, IF: 0,874

Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Zsuzsa Járvás, András Dallos, Éva Makó, János Kristóf: *Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. Applied Clay Science*, 124–125: pp. 54–61. (2016) DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.035, IF: 3,101

(2) Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák felületét nitrogén adszorpció és inverz gázkromatográfiás módszerekkel vizsgáltam.

(2.1.) Exfoliáció következtében a nanostruktúrák fajlagos felülete és kumulált pórustérfogata jellemzően megnövekszik, a pórusméret eloszlás új mezo- és makropórusok létrejöttével a makropórusok irányába tolódik el. Megállapítottam, hogy a változások korrelációt mutatnak a nanostruktúrák domináns morfológiájával, így közvetve a kiindulási kaolinok szerkezeti rendezettségével és az alkalmazott reakcióutakkal. A lapos, ál-hexagonális, töredezett struktúrák jelenléte a fajlagos felület és kumulált pórustérfogat növekedését, míg a nanotekercses/csőszerű morfológia dominanciája ezek csökkenését eredményezi. A csökkenés oka azzal magyarázható, hogy az exfoliáció során létrejövő új makro- és nagyobb mezopórusok mennyisége nem kompenzálja a kisebb méretű mezopórusok megszűnését.

(2.2.) Megállapítottam, hogy inverz gázkromatográfiával a kiindulási kaolinok és az exfoliált nanostruktúrák felületi energiája meghatározható. A kiindulási kaolinok felületi energiája szerkezeti rendezettség növekedésével együtt csökkent, jellemzően a felületi energia diszperziós komponensének változása következtében. A kaolinit nanostruktúrák felületi energiája exfoliáció hatására jellemzően csökken. A felületi energiát a domináns morfológia és a felületen erősen kötődő szerves anyagok határozzák meg.

(2.3.) Inverz gázkromatográfiával a kiindulási kaolinok és a kaolinit nanostruktúrák sav-bázis jellege meghatározható. A kezeletlen kaolinok felületén savas és bázikus kötőhelyek egyidejűleg jelen vannak, a felületük enyhén bázikus karakterű. Exfoliáció hatására a savas karakter csökkenése figyelhető meg, amelynek következtében az exfoliált kaolinit struktúrák felületi bázikussága növekszik.

Vonatkozó fejezet: 3.2. *Kaolinit nanostruktúrák felületvizsgálatai*

Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Zsuzsa Járvás, András Dallos, Éva Makó, János Kristóf: *Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. Applied Clay Science*, 124–125: pp. 54-61. (2016) DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.035, IF: 3,101

(3) A kaolinitekre kidolgozott nanostruktúra szintézist sikeresen alkalmaztam természetes csöves/tekerces morfológiájú halloysit exfoliációjára.

(3.1.) A kaolinit exfoliációjára kidolgozott négylépéses csereinterkalációs (HA+T) szintézisút alkalmazásával az eredetnél vékonyabb, homogénebb nanotekercseket tartalmazó exfoliált halloysit nanostruktúrákat állítottam elő.

(3.2.) Megfigyeltem, hogy az exfoliált halloysit és kaolinit nanostruktúrák morfológiáját a felületükön kb. 1 m/m% mennyiségben található, erősen kötődő szerves anyag stabilizálja. Hidrogén-peroxidos oxidatív felülettisztítás alkalmazásával a szerves anyag eltávolítható, amelynek hatására a szerkezet szabálytalan visszarendeződését figyeltem meg. A visszarendeződés mértéke a morfológia függvényében változik, kisebb mértékű a homogénebb nanotekercses morfológia esetén, míg majdnem teljes mértékű a lapos, ál-hexagonális struktúrák esetén. Következésképpen a visszarendeződést az egymással gyenge hidrogénkötéseket létesítő exfoliált TO rétegek szabaddá váló felületi OH csoportjai okozhatják. Oxidatív felülettisztítás hatására a fajlagos felület növekszik, a pórusok hozzáférhetősége javul, eloszlásuk maximuma a kisebb mezopórusok (7 és 20 nm átmérők) irányába tolódik el.

(3.3.) Az exfoliált halloysit nanostruktúra felülete nagyon erősen kötődő vizet tartalmaz, amelynek tömegvesztesége kb. 393°C-on mutat maximumot. A nagyon erősen kötődő víz távozása átfed a halloysit dehidroxilációs folyamatával. Ebből következően hőkezeléssel teljesen tiszta exfoliált nanostruktúra felület nem állítható elő a szerkezet változása (részleges dehidroxilációja) nélkül.

Vonatkozó fejezet: 3.3. *Halloysit nanostruktúra előállítás*

Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Péter Szabó, Tatjana Juzsakova, Róbert K. Szilágyi, Dávid Fertig, Éva Makó, Tamás Varga, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, János Kristóf: *Thin-walled nanoscrolls by multi-step intercalation from tubular halloysite-10 Å and its rearrangement upon peroxide treatment*. **Applied Surface Science** 399: pp. 245-254. (2017) DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.053, IF: 3,387

(4) A vékonyfalú exfoliált halloysit nanostruktúrák őrlésével mesterséges hibahelyeket alakítottam ki a szerkezetben és vizsgáltam a felületi tulajdonságokra gyakorolt hatást.

(4.1.) Az exfoliált halloysit nanostruktúrák homogén, vékonyfalú tekercses/csőszerű szerkezetét az őrlés ronsolja, 180 perc őrlés után már csak lapos, összetapadt struktúrák jelenlétét figyeltem meg. A töredékek agglomerizációja következtében csökken a fajlagos felület és a kumulált pórustérfogat. A mesterségesen bevitt hibahelyek következtében a felületi savas kötőhelyek száma az őrlési idő előrehaladtával növekszik. A felületi OH csoportok helyzete (hídállású vagy terminális) és populációja meghatározza a felület savas vagy bázikus jellegét.

(4.2.) Az őrlési idő növekedésével a nanostruktúra dehidroxilációs csúcshőmérséklete és a dehidroxilált OH csoportok mennyisége csökken, míg a felületen adszorbeált víz mennyisége ezzel párhuzamosan növekszik. Az aktív felület nemcsak a dehidroxilációs vizet köti meg, hanem a környezeti levegőből is képes vizet adszorbeálni. A dehidroxiláció következtében csökken a felületi és belső OH csoportok mennyisége, így a funkcionálizálható csoportok száma is. A nanostruktúrák őrlése során végbemenő szerkezet- és morfológia változás katalitikus szempontból kedvezőtlen, ezért a hibahelyek kialakítására olyan megoldást kell keresni, amely biztosítja a kedvező tulajdonságokat, így a megfelelő porozitást is.

Vonatkozó fejezet: *3.4. Halloysit nanostruktúrák felületvizsgálata, hibahelyek bevitele őrléssel*

Balázs Zsirka, Attila Táborosi, Péter Szabó, Róbert K. Szilágyi, Erzsébet Horváth, Tatjana Juzsakova, Dávid Fertig, János Kristóf: *Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls*. **Langmuir**, 33(14): pp. 3534–3547 (2017) DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04606, IF: 3,833

(5) Infravörös (ATR) spektroszkópai módszerrel vizsgáltam a különböző ásványos szennyezőket tartalmazó exfoliált kaolinit nanostruktúrák és ezüstözött nanohibridjeik fotokémiai aktivitását a felületükön adszorbeált nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület UV fény hatására bekövetkező bomlásán keresztül.

(5.1.) Megállapítottam, hogy $\lambda_{\max}=365$ nm-es és 254 nm-es UV fény hatására az exfoliált kaolinit nanostruktúrák és ezüstözött nanohibridjeik felületén adszorbeált nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület fotodegradációja és részleges mineralizációja következik be, így a vizsgált kaolinit nanoanyagok potenciálisan katalizátorként alkalmazhatók. A tesztvegyület bomlására utaló aromás gyűrű felnyílására és mineralizációjára utaló spektrális változások a kaolinok szerkezeti rendezettségétől és ásványos szennyezőitől függetlenül megfigyelhetők, vagyis a fotokémiai aktivitás a TO rétegek sajátja. Az ezüstözött kaolinit nanohibridek esetén megnövekedett aktivitást figyeltem meg. A legkedvezőbb eredményeket domináns nanotekercses morfológia esetén tapasztaltam.

Vonatkozó fejezet: 3.5. *Kaolinit nanostruktúrák, mint potenciális fotokatalizátorok*

Péter Szabó, **Balázs Zsirka**, Dávid Fertig, Erzsébet Horváth, Tamás Csizmadia, János Kristóf: *Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures.* **Catalysis Today** 287: pp. 37-44 (2017) DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.051, IF: 4,626

Dolgozat témájához kapcsolódó publikációk, előadások és posztterek jegyzéke

Tézispontok alapjául szolgáló publikációk:

1. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Éva Makó, Róbert Kurdi, János Kristóf: *Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order*. **Clay Minerals**, 50: pp. 329–340, (2015) DOI: 10.1180/claymin.2015.050.3.06, 2015, Független idézők száma: 5*, IF: 0,874

Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order

BALÁZS ZSIRKA¹, ERZSÉBET HORVÁTH^{1,*}, ÉVA MAKÓ², RÓBERT KURDI¹
AND JÁNOS KRISTÓF³

¹ Institute of Environmental Engineering, University of Pannonia, H-8201 Veszprém, P.O.Box 158, Hungary

² Institute of Materials Engineering, University of Pannonia, H-8201 Veszprém, P.O.Box 158, Hungary

³ Department of Analytical Chemistry, University of Pannonia, H-8201 Veszprém, P.O.Box 158, Hungary

(Received 8 December 2014; revised 28 April 2015; Associate Editor: H. Stanjek)

ABSTRACT: Clay-based nanostructures were prepared from kaolinites of varying structural order by two different methods. In the first method the kaolinite-urea precursor, obtained by dry grinding, was intercalated further with triethanolamine and the tetraalkylammonium salt was synthesized in the interlamellar space. Exfoliation was achieved by the use of sodium polyacrylate (PAS). In the second method, the kaolinite-potassium acetate (kaolinite-KAc) precursor, obtained via two different methods, was intercalated further with ethylene glycol (EG) and then *n*-hexylamine (HA). Intercalation with EG was also achieved by heating either directly or with microwaves. The morphology that results depends on the method of precursor preparation, the method of heat treatment and the degree of structural order of the original clay. Higher structural order facilitates the formation of a tubular morphology, while mechanical treatment and microwave agitation may result in broken tubes. Molecular mechanical (MM) calculations showed that organo-complexes may be exfoliated to a *d* value of 10–11 Å.

KEYWORDS: intercalation, kaolinite nanostructure, molecular mechanical calculation.

2. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Zsuzsa Járvas, András Dallos, Éva Makó, János Kristóf: *Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces*. **Applied Clay Science**, 124–125: pp. 54–61, (2016), DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.035, Független idézők száma: 3*, IF: 3,101

Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces



Balázs Zsirka^a, Erzsébet Horváth^{a,*}, Zsuzsa Járvas^b, András Dallos^b, Éva Makó^c, János Kristóf^d

^a University of Pannonia, Institute of Environmental Engineering, H-8201 Veszprém, P.O.Box 158, Hungary

^b University of Pannonia, Department of Physical Chemistry, H-8201 Veszprém, P.O.Box 158, Hungary

^c University of Pannonia, Institute of Materials Engineering, H-8201 Veszprém, P.O.Box 158, Hungary

^d University of Pannonia, Department of Analytical Chemistry, H-8201 Veszprém, P.O.Box 158, Hungary

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2015

Received in revised form 22 January 2016

Accepted 25 January 2016

Available online xxxxx

Keywords:

Kaolinite nanostructure

N₂ adsorption

Surface energy

Acid–base parameters

FT-IR spectroscopy

ABSTRACT

Understanding the surface and structural properties of kaolinite/halloysite nanostructures is of utmost importance from the points of view of nanohybrid preparation. The formation of nano-sized particles depends on the quality and quantity of bonding sites as well as on the required degree of dispersity. The basic goal of this work is the study of the effect of the morphology (as secondary structure) on the surface properties as well as the demonstration of the applicability of inverse gas chromatography (IGC) to characterize exfoliated surfaces. The surface properties of nanostructures made of kaolinites of varying structural order were investigated with N₂ adsorption and inverse gas chromatography (IGC). The spectral changes of the OH groups sensitive to the changes in the outer chemical environment were followed by FTIR spectroscopy. The nanostructures made of a highly ordered kaolinite (HI = 1.4) were investigated as a function of the way of energy-input, as well. Exfoliation resulted in a mixture of nanoparticles with pseudo-hexagonal and tubular morphology. The pseudo-hexagonal morphology favored the formation of pores with cylindrical symmetry. Structural order can primarily influence the pore size distribution, the dispersion component of surface energy and the acidity parameter. The deformation band of the inner OH groups can be considered as an indicator of the changes in the secondary structure. The relative band intensity of the inner OH groups increased with the increase of the structural order.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Idézettségi adatok utolsó frissítése: 2017.11.27.

3. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Péter Szabó, Tatjana Juzsakova, Róbert K. Szilágyi, Dávid Fertig, Éva Makó, Tamás Varga, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, János Kristóf: *Thin-walled nanoscrolls by multi-step intercalation from tubular halloysite-10 Å and its rearrangement upon peroxide treatment*. **Applied Surface Science** 399: pp. 245-254. (2017) DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.053, Független idézők száma: 0*, IF: 3,387 (2017)

Full Length Article

Thin-walled nanoscrolls by multi-step intercalation from tubular halloysite-10 Å and its rearrangement upon peroxide treatment



Balázs Zsirka^a, Erzsébet Horváth^{a,*}, Péter Szabó^b, Tatjana Juzsakova^a, Róbert K. Szilágyi^c, Dávid Fertig^b, Éva Makó^d, Tamás Varga^e, Zoltán Kónya^{e,f}, Ákos Kukovecz^{e,g}, János Kristóf^b

^a University of Pannonia, Institute of Environmental Engineering, P.O. Box 158, Veszprém 8201 Hungary

^b University of Pannonia, Department of Analytical Chemistry, P.O. Box 158, Veszprém 8201 Hungary

^c Department of Chemistry and Biochemistry, Montana State University, Bozeman, MT 59717, USA

^d University of Pannonia, Institute of Materials Engineering, P.O. Box 158, Veszprém 8201 Hungary

^e University of Szeged, Department of Applied and Environmental Chemistry, Rerrich B. tér 1., Szeged H-6720 Hungary

^f MTA-SZTE Reaction Kinetics and Surface Chemistry Research Group, Rerrich B. tér 1., Szeged 6720 Hungary

^g MTA-SZTE "Lendület" Porous Nanocomposites Research Group, Rerrich B. tér 1., Szeged 6720, Hungary

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 August 2016

Received in revised form 7 December 2016

Accepted 8 December 2016

Available online 9 December 2016

Keywords:

Halloysite nanoscrolls

Intercalation

Surface characterisation

Oxidative surface cleaning

Rearrangement of nanostructures

ABSTRACT

Surface modification of the halloysite-10 Å mineral with tubular morphology can be achieved by slightly modified procedures developed for the delamination of kaolinite minerals. The resulting delaminated halloysite nanoparticles have unexpected surface/morphological properties that display, new potentials in catalyst development. In this work, a four-step intercalation/delamination procedure is described for the preparation of thin-walled nanoscrolls from the multi-layered hydrated halloysite mineral that consists of (1) intercalation of halloysite with potassium acetate, (2) replacement intercalation with ethylene glycol, (3) replacement intercalation with hexylamine, and (4) delamination with toluene. The intercalation steps were followed by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, N₂ adsorption-desorption, thermogravimetry, and infrared spectroscopy. Delamination eliminated the crystalline order and the crystallite size along the 'c'-axis, increased the specific surface area, greatly decreased the thickness of the mineral tubes to a monolayer, and shifted the pore diameter toward the micropore region. Unexpectedly, the removal of residual organics from intercalation steps adsorbed at the nanoscroll surface with a peroxide treatment resulted in partial recovery of crystallinity and increase of crystallite size along the 'c'-crystal direction. The d(001) value showed a diffuse pattern at 7.4–7.7 Å due to the rearrangement of the thin-walled nanoscrolls toward the initial tubular morphology of the dehydrated halloysite-7 Å mineral.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

4. **Balázs Zsirka**, Attila Táborosi, Péter Szabó, Róbert K. Szilágyi, Erzsébet Horváth, Tatjana Juzsakova, Dávid Fertig, János Kristóf: *Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls*. **Langmuir**, 33(14): pp. 3534–3547. (2017) DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04606, Független idézők száma: 0*, IF: 3,833 (2017)

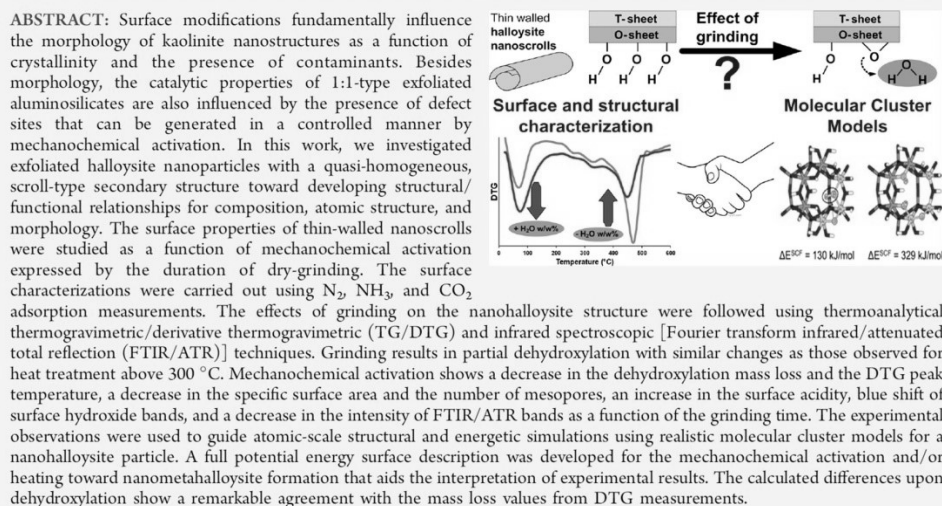
Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls

Balázs Zsirka,[†] Attila Táborosi,[†] Péter Szabó,[§] Róbert K. Szilágyi,^{*,†} Erzsébet Horváth,^{*,†} Tatjana Juzsakova,[†] Dávid Fertig,[§] and János Kristóf[§]

[†]Institute of Environmental Engineering and [§]Department of Analytical Chemistry, University of Pannonia, P.O. box 158, Veszprém 8201, Hungary

[‡]Department of Chemistry and Biochemistry, Montana State University, P.O. box 173400, Bozeman, Montana 59717, United States

Supporting Information



5. Péter Szabó, **Balázs Zsirka**, Dávid Fertig, Erzsébet Horváth, Tamás Csizmadia, János Kristóf: *Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures*. **Catalysis Today** 287: pp. 37-44. (2017), DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.051, Független idézők száma: 0*, IF: 4,626 (2017)

Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures



Péter Szabó^a, Balázs Zsirka^b, Dávid Fertig^a, Erzsébet Horváth^{b,*}, Tamás Csizmadia^c, János Kristóf^a

^a Department of Analytical Chemistry, University of Pannonia, H-8200 Veszprém, Egyetem 10, Hungary

^b Institute of Environmental Engineering, University of Pannonia, H-8200 Veszprém, Egyetem 10, Hungary

^c Department of Anatomy, Cell and Developmental Biology, Eötvös Loránd University, H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/c, Hungary

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 June 2016

Received in revised form

12 December 2016

Accepted 28 January 2017

Available online 21 February 2017

Keywords:

Kaolinite nanostructures

Ag-nanohybrids

Photocatalysis

Mineralization

FT-IR spectroscopy

ABSTRACT

Based on their bandgap values, kaolins can have semiconductive and photocatalytic properties enabling them to use as potential photocatalysts.

Kaolinite nanostructures (Knano) and silver-coated kaolinite nanohybrids (Knano(Ag)) were made of ordered (Hinkley Index, HI=1.4) and disordered (HI=0.3) kaolins via intercalation/deintercalation. The book-type kaolin built up from tetrahedral(T)-octahedral(O) double layers has very low photocatalytic activity. At the same time the nanostructures made of individual TO layers show photochemical activity in spite of the fact that their bandgap values are comparable to those of the book-type ones. The presence of Ag on the surface significantly reduced the bandgap and shifted the excitation wavelength towards the visible range. This phenomenon supports the supposition that kaolinite has some semiconductive character. This work presents the connection between photocatalytic activity and morphology for the first time.

The surface activity of kaolinite nanostructures and their Ag-hybrids was studied through the decomposition of sodium-benzenesulfonate (BS) test compound with attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR/ATR). BS decomposition can be detected on the Knano surface but with low efficiency. The presence of silver can significantly improve the mineralization efficiency. No correlation was found between the activity and the quantity of Ti and Fe contaminants and the amount of Ag on the surface. However, the activity could be correlated with the order-dependent morphology (mixture of semi-hexagonal and nanoscroll-type structures), the pore size and with the increase of the surface coverage.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Tézisponatok alapjául szolgáló előadások és poszterek:

1. **Zsirka Balázs**, Horváth Erzsébet, Kristóf János, Szilágyi Róbert Károly, Juzsakova Tatjana: *Vékonyfalú halloysit nanocsövek előállítás csereinterkalációval*, 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Debrecen, Magyarország, 2017. aug. 23-25.
2. Erzsébet Horváth, János Kristóf, **Balázs Zsirka**, Tatjana Juzsakova, Robert K. Szilágyi: *Thin-walled nanoscrolls by multistep intercalation from tubular halloysite-10Å and its surface characterisation*, XVI International Clay Conference, Granda, Spanyolország, 2017. július 17-21. (poszter)
3. János Kristóf, Erzsébet Horváth, **Balázs Zsirka**, Péter Szabó, Dávid Fertig: *Exfoliated kaolinites as potential photocatalysts*, XVI International Clay Conference, Granda, Spanyolország, 2017. július 17-21. (poszter)
4. Attila Táborosi, Robert K. Szilágyi, Erzsébet Horváth, János Kristóf, **Balázs Zsirka**, Péter Szabó, Dávid Fertig, Tatjana Juzsakova: *Surface characterization of mechanochemically modified exfoliated halloysite nanoscrolls*, XVI International Clay Conference, Granda, Spanyolország, 2017. július 17-21. (poszter)
5. Dávid Fertig, Péter Szabó, **Balázs Zsirka**, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Kaolinite nanostructures as potential photocatalysts*, Budapest Water Summit, Budapest, Magyarország, 2016. nov. 28-30. (poszter)

6. János Kristóf, Erzsébet Horváth, **Balázs Zsirka**, Péter Szabó: *Application of Thermal Analysis in the structure elucidation of organo-clay nanocomplexes*. 11th International Seminar on thermal Analysis and Calorimetry, Plock, Lengyelország, 2016. szept. 26-29.
7. János Kristóf, Erzsébet Horváth, Péter Szabó, **Balázs Zsirka**, Dávid Fertig: *Nanokaolinites/halloysites as potential photocatalysts*. 8th Mid-European Clay Conference, Drezda-Košice, Szlovákia, 2016. július 4-8.
8. Péter Szabó, **Balázs Zsirka**, Dávid Fertig, Erzsébet Horváth, János Kristóf, *Delaminated kaolinites with natural contaminants as potential photocatalysts*, 9th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Strasbourg, Franciaország, 2016. jún. 13-17. (poszter)
9. **Zsirka Balázs**, Horváth Erzsébet, Szabó Péter, Tatjana Juzsakova, Szilágyi Róbert K., Fertig Dávid, Makó Éva, Kristóf János, *Halloysit nanotekercsek előállítása, szerkezetvizsgálata*, MTA-ELTE Lendület Kémiai Szerkezet–Reaktivitás Kutatócsoport előadás sorozata, Budapest, Magyarország, 2016 máj. 26.
10. Horváth Erzsébet, Kristóf János, **Zsirka Balázs**, Szabó Péter, Fertig Dávid: *Kaolinit nanokompozitok előállítása és fotokémiai alkalmazása*, MKE 2. Nemzeti Konferencia 2015, Hajdúszoboszló, Magyarország, 2015.aug.1-szept.2.
11. **Balázs Zsirka**, Róbert K. Szilágyi: *Synthesis of kaolinite nanostructures*. Gradual Student Presentation, Montana State University, Bozeman, USA, 2015. júl. 7.
12. Róbert K. Szilágyi, Orsolya Fónagy, Mercedész Kiss, **Balázs Zsirka**, Attila Táborosi: *A journey into the world of ‘molecules’ in clay minerals: synthesis, spectroscopy, and computations*. Department talk, Whitman College, Walla Walla, USA, 2015. máj. 8.
13. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, Éva Makó, János Kristóf: *Synthesis and characterization of kaolinite nanostructures*. American Chemical Society Montana Section 2015, Helena, USA, 2015. ápr. 18.
14. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth: *Synthesis of kaolinite nanostructures*. Gradual Student Presentation, Montana State University, Bozeman, USA, 2015. márc. 5.
15. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, János Kristóf, Éva Makó, András Dallos: *Preparation and characterization of kaolinite nanostructures*. 7th Mid-European Clay Conference, Drezda-Radebeul, Németország, 2014. szept. 16-19.
16. **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, János Kristóf, Zsuzsa Járvás, András Dallos: *Application of inverse gas chromatography for the characterization of clay mineral surfaces*. 7th Mid-European Clay Conference, Drezda-Radebeul, Németország, 2014. szept. 16-19. (poszter)
17. János Kristóf, Erzsébet Horváth, **Balázs Zsirka**, Ray L. Frost, Godwin A. Ayoko: *Application of thermal analysis in the study of organo-clay nanocomplexes*. The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Espoo, Finnország, 2014. aug. 17-21.
18. **Zsirka Balázs**, Horváth Erzsébet, Kristóf János, Kovács József: *Agyagásvány nanostruktúrák felületi tulajdonságainak változása felületmódosítás hatására*. X. Kárpát-medencei környezettudományi Konferencia, Kolozsvár, Románia, 2014. márc. 27-29.
19. **Zsirka Balázs**, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Agyagásvány nanostruktúrák felületi tulajdonságainak vizsgálata*. „Környezetbarát anyagok és technológiák” Konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém, Magyarország, 2013. júl. 1-3.

Dolgozat témájához nem kapcsolódó publikációk, előadások és posztterek jegyzéke

Publikációk:

1. Réka Barabás, Gabriel Katona, Bogya Erzsébet Sára, Mircea V. Diudea, Adrienn Szentes, **Balázs Zsirka**, József Kovács, Ladislau Kékedy-Nagy, Melinda Czikó: *Preparation and characterization of carboxyl functionalized multiwall carbon nanotubes–hydroxyapatite composites*. **Ceramics International**, 41:(10), 12717-12727, (2015), DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.104, Független idézők száma: 5*, IF: 2,758
2. Lim Yet Hong, **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, János Kristóf, Couperthwaite Sara, Frost Ray L., Ayoko Godwin A., Xi Yunfei: *Thermogravimetric analysis of tetradecyltrimethylammonium bromide-modified beidellites*. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 120 (1), 67-71., (2015), DOI: 10.1007/s10973-015-4413-7, Független idézők száma: 1*, IF: 1,781
3. Éva Makó, András Kovács, Zoltán Ható, **Balázs Zsirka**, Tamás Kristóf: *Characterization of kaolinite–ammonium acetate complexes prepared by one-step homogenization method*. **Journal of Colloid and Interface Science**, 431, 125–131, (2014), DOI: 10.1016/j.jcis.2014.06.006, Független idézők száma: 2*, IF: 3.368

Előadások és posztterek:

1. **Zsirka Balázs**, Vágvölgyi Veronika, Győrfi Katalin, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Mesterségesen létrehozott hibahelyek vizsgálata agyagásvány struktúrákon*, XL. Kémiai Előadói Napok, Szeged, Magyarország, 2017. ok. 16-18.
2. Vágvölgyi Veronika, Horváth Erzsébet, Kristóf János, **Zsirka Balázs**, Győrfi Katalin: *Kaolinit nanostruktúrák fotokatalitikus viselkedése*, 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Debrecen, Magyarország, 2017. aug. 23-25.
3. János Kristóf, Erzsébet Horváth, Veronika Vágvölgyi, **Balázs Zsirka**, Dávid Fertig: *Study of mechanochemically-induced defect sites on exfoliated halloysite surfaces by 27Al MAS NMR spectroscopy*, XVI International Clay Conference, Granda, Spanyolország, 2017. július 17-21.
4. Erzsébet Horváth, János Kristóf, Dávid Fertig, **Balázs Zsirka**, Veronika Vágvölgyi, Katalin Győrfi: *Photophysical and photochemical properties of an iron-rich kaolinite*, XVI International Clay Conference, Granda, Spanyolország, 2017. július 17-21.
5. Róbert K. Szilágyi, Attila Táborosi, **Balázs Zsirka**, Scott Spring, Tacey Hicks, Takahide Yamaguchi: *Quantum Mechanical Engineering of Exfoliated Kaolinite*. 8th Mid-European Clay Conference, Drezda-Košice, Szlovákia, 2016. július 4-8.
6. Dávid Fertig, Péter Szabó, **Balázs Zsirka**, Erzsébet Horváth, János Kristóf: *Kaolinit agyagásványok fotokémiai és fotofizikai vizsgálata*, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, Balatonvilágos, Magyarország, 2016. máj. 26-27.
7. Szabó Péter, **Zsirka Balázs**, Fertig Dávid, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Agyagásványok fotofizikai vizsgálata, változások őrlés hatására*, MTA-ELTE Lendület

* Idézettségi adatok frissítése: 2017.10.09.

- Kémiai Szerkezet–Reaktivitás Kutatócsoport előadás sorozata, Budapest, Magyarország, 2016 máj. 26.
8. Fónagy Orsolya, **Zsirka Balázs**, Szabóné Bárdos Erzsébet, Szilágyi Róbert K., Horváth Ottó, Horváth Krisztián: *Aktív gyökök képződése és szerepe titán-dioxidon és kaoliniten*, Innováció a Természettudományban - Doktorandusz Konferencia, Szeged, Magyarország, 2015. szept. 26
 9. **Zsirka Balázs**, Szilágyi Róbert K., Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Vastartalmú montanai kaolinit exfoliációja*, Innováció a Természettudományban - Doktorandusz Konferencia, Szeged, Magyarország, 2015. szept. 26
 10. Fónagy Orsolya, **Zsirka Balázs**, Szilágyi Róbert K., Szabóné Bárdos Erzsébet, Horváth Erzsébet, Horváth Ottó: *Kaolinit nanostruktúrák előállítása és fotokémiai alkalmazása*. MKE 2. Nemzeti Konferencia 2015, Hajdúszoboszló, Magyarország, 2015.aug.1-szept.2. (poszter)

Irodalomjegyzék

- [1] Szakáll, S. *Ásványrendszertan, Szilikátok 3. (Filoszilikátok)*; Miskolci Egyetemi Kiadó, 2005.
- [2] Brigatti, M. F.; Galan, E.; Theng, B. K. G. Structures And Mineralogy Of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006; Vol. 1, pp 19–33, 35–48.
- [3] Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of Layered Materials*; Marcel Dekker, Inc.: New York, U.S.A., 2004.
- [4] Li, X.; Liu, Q.; Cheng, H.; Zhang, S.; Frost, R. L. Mechanism of Kaolinite Sheets Curling via the Intercalation and Delamination Process. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *444*, 74–80.
- [5] Dixon, J. B. Kaolin and Serpentine Group Minerals. In *Minerals in Soil Environments*; Dixon, J. B., Weed, S. B., Dixon, J. B., Eds.; 1989; pp 467–474.
- [6] Schoonheydt, R. A.; Johnston, C. T. Surface And Interface Chemistry Of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006; pp 87–99.
- [7] Szakáll, S. *Ásvány- És Kőzetan Alapjai: IX. Osztály – Szilikátok*; 2011.
- [8] Gupta, V.; Miller, J. D. Surface Force Measurements at the Basal Planes of Ordered Kaolinite Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344* (2), 362–371.
- [9] Tombácz, E.; Szekeres, M. Surface Charge Heterogeneity of Kaolinite in Aqueous Suspension in Comparison with Montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *34* (1–4), 105–124.
- [10] Neder, R. B.; Burghammer, M.; Grasl, T. H.; Schulz, H.; Bram, A.; Fiedler, S. Refinement of the Kaolinite Structure from Single-Crystal Synchrotron Data. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47* (4), 487–494.
- [11] Ma, C.; Eggleton, R. A. Cation Exchange Capacity of Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47* (2), 174–180.
- [12] Bish, D. American Mineralogist Crystal Structure Database (Letöltés ideje:2017-02-22) <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/minerals/Kaolinite>.
- [13] Costanzo, P. M.; Giese, R. F.; Lipsicas, M. Static and Dynamic Structure of Water in Hydrated Kaolinites, I. The Static Structure. *Clays Clay Miner.* **1984**, *32* (5), 419–428.
- [14] Costanzo, P. M.; Giese Jr, R. F. Dehydration of Synthetic Hydrated Kaolinites: A Model for the Dehydration of Halloysite(10Å). *Clays Clay Miner.* **1985**, *33* (5), 415–423.
- [15] Singh, B. Why Does Halloysite Roll? - A New Model. *Clays Clay Miner.* **1996**, *44* (2), 191–196.
- [16] Cravero, F.; Churchman, G. J. The Origin of Spheroidal Halloysites : A Review of the Literature. *Clay Miner.* **2016**, pre- ((pre-published paper)), 417–427.
- [17] Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B. Halloysite Clay Minerals – a Review. *Clay Miner.* **2005**, *40* (4), 383–426.
- [18] Hinckley, D. N. Variability In “crystallinity” values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.* **1962**, *11* (1), 229–235.
- [19] Aparicio, P.; Galán, E.; Ferrell, R. E. A New Kaolinite Order Index Based on XRD Profile Fitting. *Clay Miner.* **2006**, *41* (4), 811–817.
- [20] Bergaya, F.; Lagaly, G. Introduction on Modified Clays and Clay Minerals. In *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd., 2013; Vol. 5, A, p 383.
- [21] Yavuz, Ö.; Saka, C. Surface Modification with Cold Plasma Application on Kaolin and Its Effects on the Adsorption of Methylene Blue. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *85* (1), 96–102.
- [22] Lipsicas, M.; Raythatha, R.; Giese, R. F.; Costanzo, P. . Molecular Motions, Surface Interactions, and Stacking Disorder in Kaolinite Intercalates. *Clays Clay Miner.* **1986**, *34* (6), 635–644.
- [23] Lagaly, G.; Ogawa, M.; Dékány, I. Clay Mineral-Organic Interactions. In *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd., 2013; Vol. 5, pp 435–505.
- [24] Deng, Y.; White, G. N.; Dixon, J. B. Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite. *J.*

Colloid Interface Sci. **2002**, *250* (2), 379–393.

- [25] Franco, F.; Ruiz Cruz, M. D. Factors Influencing the Intercalation Degree ('reactivity') of Kaolin Minerals with Potassium Acetate, Formamide, Dimethylsulphoxide and Hydrazine. *Clay Miner.* **2004**, *39* (2), 193–205.
- [26] Barrios, J.; Plançon, A.; Cruz, M. I.; Tchoubar, C. Qualitative and Quantitative Study of Stacking Faults in a Hydrazine Treated Kaolinite—Relationship with the Infrared Spectra. *Clays Clay Miner.* **1977**, *25* (6), 422–429.
- [27] Heller-Kallai, L.; Huard, E.; Prost, R. Disorder Induced by De-Intercalation of DMSO from Kaolinite. *Clay Miner.* **1991**, *26* (2), 245–253.
- [28] Churchman, G. J.; Whitton, J. S.; Claridge, G. G. C.; Theng, B. K. G. Intercalation Method Using Formamide for Differentiating Halloysite From Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1984**, *32* (4), 241–248.
- [29] Wada, K. Oriented Penetration of Ionic Compounds between the Silicate Layers of Halloysite. *Am. Mineral.* **1959**, *44* (1), 153–165.
- [30] Wada, K. Lattice Expansion of Kaolin Minerals by Treatment with Potassium Acetate. *Am. Mineral.* **1961**, *46*, 78–91.
- [31] Weiss, A. Eine Schichtschlußverbindung von Kaolinit Mit Harnstoff. *Angew. Chemie* **1961**, *73*, 736–737.
- [32] Gardolinski, J. E. F. C.; Lagaly, G. Grafted Organic Derivatives of Kaolinite: I. Synthesis, Chemical and Rheological Characterization. *Clay Miner.* **2005**, *40* (4), 537–546.
- [33] Ledoux, R. L.; White, J. L. Infrared Studies of Hydrogen Bonding Interaction between Kaolinite Surfaces and Intercalated Potassium Acetate, Hydrazine, Formamide, and Urea. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 127–152.
- [34] Adams, J. M.; Reid, P. I.; Thomas, J. M.; Walters, M. J. On the Hydrogen Atom Positions in a Kaolinite. Formamide Intercalate. *Clays Clay Miner.* **1976**, *24* (5), 267–269.
- [35] Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Klopogge, J. T. Intercalation of Kaolinite with Acetamide. *Phys. Chem. Miner.* **1999**, *26* (3), 257–263.
- [36] Olejnik, S.; Aylmore, L. A. G.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72* (1), 241–249.
- [37] Cheng, H.; Zhang, S.; Liu, Q.; Li, X.; 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*, 273–280.
- [38] Tsunematsu, K.; Tateyama, H. Delamination of Urea-Kaolinite Complex by Using Intercalation Procedures. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82* (6), 1589–1591.
- [39] Valášková, M.; Rieder, M.; Matějka, V.; Čapková, P.; Sliva, A. Exfoliation/delamination of Kaolinite by Low-Temperature Washing of Kaolinite–urea Intercalates. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *35* (1–2), 108–118.
- [40] Pi, Z.; Liu, Z.; Yang, C.; Tian, X.; Fei, J.; Zheng, J. Exfoliation of Kaolinite by Urea-Intercalation Precursor and Microwave Irradiation Assistance Process. *Front. Earth Sci. China* **2007**, *1* (1), 26–29.
- [41] Sun, D.; Li, B.; Li, Y.; Yu, C.; Zhang, B.; Fei, H. Characterization of Exfoliated/delamination Kaolinite. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46* (1), 101–104.
- [42] Cheng, H.; Liu, Q.; Zhang, J.; Yang, J.; Frost, R. L. Delamination of Kaolinite–potassium Acetate Intercalates by Ball-Milling. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *348* (2), 355–359.
- [43] Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Tran, T. H.; Klopogge, J. T. The Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Potassium Acetate. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *204* (2), 227–236.
- [44] Ható, Z.; Makó, É.; Kristóf, T. Water-Mediated Potassium Acetate Intercalation in Kaolinite as Revealed by Molecular Simulation. *J. Mol. Model.* **2014**, *20* (3), 2140.
- [45] 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* (9), 1711–1729.
- [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* (1), 109–117.

- [47] Deng, Y. J.; Dixon, J. B.; White, G. N. Molecular Configurations and Orientations of Hydrazine between Structural Layers of Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257* (2), 208–227.
- [48] Cheng, H.; Liu, Q.; Yang, J.; Ma, S.; Frost, R. L. The Thermal Behavior of Kaolinite Intercalation Complexes - A Review. *Thermochim. Acta* **2012**, *545*, 1–13.
- [49] Kristóf, J.; Mink, J.; Horváth, E.; Gábor, M. Intercalation Study of Clay Minerals by Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Vib. Spectrosc.* **1993**, *5* (1), 61–67.
- [50] Cheng, H.; Yang, J.; Frost, R. L.; Liu, Q.; Zhang, Z. Thermal Analysis and Infrared Emission Spectroscopic Study of Kaolinite-Potassium Acetate Intercalate Complex. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103* (2), 507–513.
- [51] Cheng, H.; Liu, Q.; Yang, J.; Zhang, J.; Frost, R. L.; Du, X. Infrared Spectroscopic Study of Halloysite-Potassium Acetate Intercalation Complex. *J. Mol. Struct.* **2011**, *990* (1–3), 21–25.
- [52] Frost, R. L.; Kristof, J.; Schmidt, J. M.; Klopogge, J. T. Raman Spectroscopy of Potassium Acetate-Intercalated Kaolinites at Liquid Nitrogen Temperature. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, *57* (3), 603–609.
- [53] Frost, R. L.; Tran, T. H.; Kristof, J. Kinetics of Deintercalation of Potassium Acetate from Kaolinite — A Raman Spectroscopic Study. *Clay Miner.* **1998**, *33* (4), 605–617.
- [54] Frost, R. L.; Kristóf, J.; Makó, É.; Horváth, E. A DRIFT Spectroscopic Study of Potassium Acetate Intercalated Mechanochemically Activated Kaolinite. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, *59* (6), 1183–1194.
- [55] Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopogge, J. T. Rehydration and Phase Changes of Potassium Acetate-Intercalated Halloysite at 298 K. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226* (2), 318–327.
- [56] Frost, R. L.; Kristof, J.; Klopogge, J. T.; Horvath, E. Rehydration of Potassium Acetate-Intercalated Kaolinite at 298 K. *Langmuir* **2000**, *16* (12), 5402–5408.
- [57] Frost, R. L.; Kristof, J.; Horváth, E.; Klopogge, J. T. Raman Spectroscopy of Potassium Acetate-Intercalated Kaolinites over the Temperature Range 25–300°C. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32* (4), 271–277.
- [58] Zhang, J.; Cheng, H.; Liu, Q.; He, J.; Frost, R. L. Mid-Infrared and near-Infrared Spectroscopic Study of Kaolinite-Potassium Acetate Intercalation Complex. *J. Mol. Struct.* **2011**, *994* (1–3), 55–60.
- [59] Horváth, E.; Kristóf, J.; Frost, R. L. Vibrational Spectroscopy of Intercalated Kaolinites. Part I. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2010**, *45* (2), 130–147.
- [60] Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Klopogge, J. T. Modification of the Kaolinite Hydroxyl Surfaces through Intercalation with Potassium Acetate under Pressure. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208* (2), 478–486.
- [61] Makó, E.; 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* (3), 457–471.
- [62] Cheng, H.; Liu, Q.; Yang, J.; Du, X.; Frost, R. L. Influencing Factors on Kaolinite-Potassium Acetate Intercalation Complexes. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50* (4), 476–480.
- [63] Zhang, X.; Xu, Z. The Effect of Microwave on Preparation of Kaolinite/dimethylsulfoxide Composite during Intercalation Process. *Mater. Lett.* **2007**, *61* (7), 1478–1482.
- [64] Kristóf, J.; Frost, R. L.; Klopogge, J. T.; Horváth, E.; Gábor, M. Thermal Behaviour of Kaolinite Intercalated with Formamide, Dimethyl Sulphoxide and Hydrazine. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *56* (2), 885–891.
- [65] Hayashi, S. NMR Study of Dynamics of Dimethyl Sulfoxide Molecules in Kaolinite/Dimethyl Sulfoxide Intercalation Compound. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (18), 7120–7129.
- [66] Frost, R. .; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopogge, J. . Deintercalation of Dimethylsulphoxide Intercalated Kaolinites – a DTA/TGA and Raman Spectroscopic Study. *Thermochim. Acta* **1999**, *327* (1–2), 155–166.
- [67] Castrillo, P. D.; Olmos, D.; González-Benito, J. Kinetic Study of the Intercalation Process of Dimethylsulfoxide in Kaolinite. *Int. J. Miner. Process.* **2015**, *144*, 70–74.

- [68] Martens, W. N.; Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E. Modification of Kaolinite Surfaces through Intercalation with Deuterated Dimethylsulfoxide. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (16), 4162–4171.
- [69] Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Klopogge, J. T. Molecular Structure of Dimethyl Sulfoxide Intercalated Kaolinites. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (43), 8519–8532.
- [70] Mbey, J. A.; Thomas, F.; Ngally Sabouang, C. J.; Liboum; Njopwouo, D. An Insight on the Weakening of the Interlayer Bonds in a Cameroonian Kaolinite through DMSO Intercalation. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 327–335.
- [71] Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopogge, J. T. Molecular Structure of Dimethyl Sulfoxide in DMSO-Intercalated Kaolinites at 298 and 77 K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (48), 9654–9660.
- [72] Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopogge, J. T. Kaolinite Hydroxyls in Dimethylsulphoxide-Intercalated Kaolinites at 77 K — a Raman Spectroscopic Study. *Clay Miner.* **2000**, *35* (2), 443–454.
- [73] Costanzo, P. M. Ordered Halloysite: Dimethylsulfoxide Intercalate. *Clays Clay Miner.* **1986**, *34* (1), 105–107.
- [74] Lopes, P. C.; Dias, F. A.; da Silva, L. R. D. Decomposition Kinetics by Thermogravimetry for the Intercalation of Kaolin with Dimethylsulphoxide. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (22–23), 3397–3401.
- [75] Abou-El-Sherbini, K. S.; Elzahany, E. A. M.; Wahba, M. A.; Drweesh, S. A.; Youssef, N. S. Evaluation of Some Intercalation Methods of Dimethylsulphoxide onto HCl-Treated and Untreated Egyptian Kaolinite. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *137*, 33–42.
- [76] Zhang, S.; Liu, Q.; Cheng, H.; Zeng, F. Combined Experimental and Theoretical Investigation of Interactions between Kaolinite Inner Surface and Intercalated Dimethyl Sulfoxide. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *331*, 234–240.
- [77] 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.
- [78] Frost, R. L.; Klopogge, J. T.; Kristof, J.; Horvath, E. Deintercalation of Hydrazine-Intercalated Low-Defect Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47* (6), 732–741.
- [79] 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* (1), 164–174.
- [80] 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* (2), 350–359.
- [81] 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* (3), 707–714.
- [82] Ruiz Cruz, M. D.; Franco, F. Thermal Behavior of the Kaolinite-Hydrazine Intercalation Complex. *Clays Clay Miner.* **2000**, *48* (1), 63–67.
- [83] 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.
- [84] Martens, W. N.; Ding, Z.; Frost, R. L.; Kristof, J.; Klopogge, J. T. Raman Spectroscopy of Hydrazine-Intercalated Kaolinite at 77, 298, 323, 343 and 358 K. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (1), 31–36.
- [85] Joussein, E.; Petit, S.; Delvaux, B. Behavior of Halloysite Clay under Formamide Treatment. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *35* (1–2), 17–24.
- [86] Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopogge, J. T. Vibrational Spectroscopy of Formamide-Intercalated Kaolinites. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2000**, *56* (6), 1191–1204.
- [87] Horváth, E.; Kristóf, J.; Frost, R. L.; Jakab, E.; Makó, É.; Vágvölgyi, V. Identification of Superactive Centers in Thermally Treated Formamide-Intercalated Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289* (1), 132–138.
- [88] Frost, R. L.; Horváth, E.; Makó, É.; Kristóf, J.; Cseh, T. The Effect of Mechanochemical Activation upon the Intercalation of a High-Defect Kaolinite with Formamide. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *265* (2), 386–395.

- [89] Kristóf, J.; Horváth, E.; Frost, R. L.; Klopogge, J. T. Thermoanalytical Investigation of Formamide-Intercalated Kaolinites under Quasi-Isothermal Conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *63* (1), 279–289.
- [90] Frost, R. L.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Klopogge, J. T. Separation of Adsorbed Formamide and Intercalated Formamide Using Controlled Rate Thermal Analysis Methodology. *Langmuir* **2001**, *17* (11), 3216–3222.
- [91] Frost, R. L.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Theo Klopogge, J. Raman Microscopy of Formamide-Intercalated Kaolinites Treated by Controlled-Rate Thermal Analysis Technology. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32* (10), 873–880.
- [92] Frost, R. L.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Klopogge, J. T. The Modification of Hydroxyl Surfaces of Formamide-Intercalated Kaolinites Synthesized by Controlled Rate Thermal Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *239* (1), 126–133.
- [93] Song, K. H.; Wang, X.; Qian, P.; Zhang, C.; Zhang, Q. Theoretical Study of Interaction of Formamide with Kaolinite. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1020*, 72–80.
- [94] Frost, R. L.; Kristof, J.; Rintoul, L.; Klopogge, J. T. Raman Spectroscopy of Urea and Urea-Intercalated Kaolinites at 77 K. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2000**, *56* (9), 1681–1691.
- [95] Horváth, E.; Kristóf, J.; Kurdi, R.; Makó, Ö. É.; Khunová, V. Study of Urea Intercalation into Halloysite by Thermoanalytical and Spectroscopic Techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105* (1), 53–59.
- [96] Cheng, H.; Liu, Q.; Liu, J.; Sun, B.; Kang, Y.; Frost, R. L. TG-MS-FTIR (Evolved Gas Analysis) of Kaolinite-Urea Intercalation Complex. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *116* (1), 195–203.
- [97] Nicolini, K. P.; Fukamachi, C. R. B.; Wypych, F.; Mangrich, A. S. Dehydrated Halloysite Intercalated Mechanochemically with Urea: Thermal Behavior and Structural Aspects. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338* (2), 474–479.
- [98] Makó, É.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Vágvölgyi, V. Mechanochemical Intercalation of Low Reactivity Kaolinite. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 24–31.
- [99] Liu, Q.; Zhang, S.; Cheng, H.; Wang, D.; Li, X.; Hou, X.; Frost, R. L. Thermal Behavior of Kaolinite-Urea Intercalation Complex and Molecular Dynamics Simulation for Urea Molecule Orientation. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *117* (1), 189–196.
- [100] Rutkai, G.; Makó, É.; Kristóf, T. Simulation and Experimental Study of Intercalation of Urea in Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *334* (1), 65–69.
- [101] Makó, É.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Vágvölgyi, V. Kaolinite-Urea Complexes Obtained by Mechanochemical and Aqueous Suspension Techniques-A Comparative Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330* (2), 367–373.
- [102] Martens, W. N.; Frost, R. L.; Kristof, J.; Theo Klopogge, J. Raman Spectroscopy of Dimethyl Sulphoxide and Deuterated Dimethyl Sulphoxide at 298 and 77 K. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (2), 84–91.
- [103] Gardolinski, J. E.; Peralta-Zamora, P.; Wypych, F. Preparation and Characterization of a Kaolinite-1-Methyl-2-Pyrrolidone Intercalation Compound. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *211* (1), 137–141.
- [104] Gardolinski, J. E.; Ramos, L. P.; de Souza, G. P.; Wypych, F. Intercalation of Benzamide into Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *221* (2), 284–290.
- [105] Wang, Z.; Zheng, W.; Zhang, Z.; Chen, L.; Zhang, Z.; Li, Y.; Ma, N.; Du, P. Formation of a Kaolinite-Serine Intercalation Compound via Exchange of the Pre-Intercalated Transition Molecules in Kaolinite with Serine. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *135*, 378–385.
- [106] Zheng, W.; Zhou, J.; Zhang, Z.; Chen, L.; Zhang, Z.; Li, Y.; Ma, N.; Du, P. Formation of Intercalation Compound of Kaolinite-glycine via Displacing Guest Water by Glycine. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *432*, 278–284.
- [107] de Faria, E. H.; Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Calefi, P. S. Hybrid Materials Prepared by Interlayer Functionalization of Kaolinite with Pyridine-Carboxylic Acids. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335* (2), 210–215.
- [108] Letaief, S.; Elbokl, T. A.; Detellier, C. Reactivity of Ionic Liquids with Kaolinite: Melt Intersalation of

- Ethyl Pyridinium Chloride in an Urea-Kaolinite Pre-Intercalate. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302* (1), 254–258.
- [109] Dedzo, G. K.; Detellier, C. Intercalation of Two Phenolic Acids in an Ionic Liquid–kaolinite Nanohybrid Material and Desorption Studies. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *97–98*, 153–159.
- [110] Patakfalvi, R.; Dékány, I. Synthesis and Intercalation of Silver Nanoparticles in kaolinite/DMSO Complexes. *Appl. Clay Sci.* **2004**, *25* (3–4), 149–159.
- [111] Sugahara, Y. Evidence for the Formation of Interlayer Polyacrylonitrile in Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1988**, *36* (4), 343–348.
- [112] Sugahara, Y.; Satokawa, S.; Kuroda, K.; Kato, C. Preparation of a Kaolinite-Polyacrylamide Intercalation Compound. *Clays Clay Miner.* **1990**, *38* (2), 137–143.
- [113] Komori, Y.; Enoto, H.; Takenawa, R.; Hayashi, S.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. Modification of the Interlayer Surface of Kaolinite with Methoxy Groups. *Langmuir* **2000**, *16* (12), 5506–5508.
- [114] Cheng, H.; Hou, X.; Liu, Q.; Li, X.; Frost, R. L. New Insights into the Molecular Structure of Kaolinite–methanol Intercalation Complexes. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *109–110*, 55–63.
- [115] Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. Intercalation of Alkylamines and Water into Kaolinite with Methanol Kaolinite as an Intermediate. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15* (1–2), 241–252.
- [116] Matusik, J.; Gawel, A.; Bahranowski, K. Grafting of Methanol in Dickite and Intercalation of Hexylamine. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *56*, 63–67.
- [117] Zhang, S.; Liu, Q.; Cheng, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Frost, R. L. Intercalation of γ -Aminopropyl Triethoxysilane (APTES) into Kaolinite Interlayer with Methanol-Grafted Kaolinite as Intermediate. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *114*, 484–490.
- [118] Matusik, J.; Kłapyta, Z. Characterization of Kaolinite Intercalation Compounds with Benzylalkylammonium Chlorides Using XRD, TGA/DTA and CHNS Elemental Analysis. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 433–440.
- [119] Tunney, J.; Detellier, C. Preparation and Characterization of Two Distinct Ethylene Glycol Derivatives of Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1994**, *42* (5), 552–560.
- [120] Janek, M.; Emmerich, K.; Heissler, S.; Nüesch, R. Thermally Induced Grafting Reactions of Ethylene Glycol and Glycerol Intercalates of Kaolinite. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (4), 684–693.
- [121] Tunney, J. J.; Detellier, C. Preparation and Characterization of an 8.4 Å Hydrate of Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1994**, *42* (4), 473–476.
- [122] Singh, B.; Mackinnon, I. D. R. Experimental Transformation of Kaolinite to Halloysite. *Clays Clay Miner.* **1996**, *44* (6), 825–834.
- [123] Liu, Q.; Li, X.; Cheng, H. Insight into the Self-Adaptive Deformation of Kaolinite Layers into Nanoscrolls. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *124–125*, 175–182.
- [124] Bates, T.; Hildebrand, F.; Swineford, A. Morphology and Structure of Endellite and Halloysite. *Am. Mineral.* **1950**, No. 35, 463–484.
- [125] Niu, J.; Qiang, Y.; Li, X.; Liu, Z.; Zhang, S.; Feng, P.; Ou, X. Morphology and Orientation of Curling of Kaolinite Layer in Hydrate. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *101*, 215–222.
- [126] Gardolinski, J. E. F. C.; Lagaly, G. Grafted Organic Derivatives of Kaolinite: II. Intercalation of Primary N-Alkylamines and Delamination. *Clay Miner.* **2005**, *40* (4), 547–556.
- [127] Franco, F.; Pérez-Maqueda, L. A.; Pérez-Rodríguez, J. L. The Effect of Ultrasound on the Particle Size and Structural Disorder of a Well-Ordered Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274* (1), 107–117.
- [128] Li, X.; Liu, Q.; Cheng, H.; Komarneni, S. High-Yield Production of Mesoporous Nanoscrolls from Kaolinite by Ultrasonic Assisted Exfoliation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *241*, 66–71.
- [129] Letaief, S.; Detellier, C. Clay–Polymer Nanocomposite Material from the Delamination of Kaolinite in the Presence of Sodium Polyacrylate. *Langmuir* **2009**, *25* (18), 10975–10979.
- [130] Letaief, S.; Leclercq, J.; Liu, Y.; Detellier, C. Single Kaolinite Nanometer Layers Prepared by an In Situ Polymerization–Exfoliation Process in the Presence of Ionic Liquids. *Langmuir* **2011**, *27* (24), 15248–15254.

- [131] Matusik, J.; Gawel, A.; Bielańska, E.; Osuch, W.; Bahranowski, K. The Effect of Structural Order on Nanotubes Derived from Kaolin-Group Minerals. *Clays Clay Miner.* **2009**, *57* (4), 452–464.
- [132] 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* (2), 116–135.
- [133] Kuroda, Y.; Ito, K.; Itabashi, K.; Kuroda, K. One-Step Exfoliation of Kaolinites and Their Transformation into Nanoscrolls. *Langmuir* **2011**, *27* (5), 2028–2035.
- [134] Yuan, P.; Tan, D.; Annabi-Bergaya, F.; Yan, W.; Liu, D.; Liu, Z. 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.
- [135] Xu, H.; Jin, X.; Chen, P.; Shao, G.; Wang, H.; Chen, D.; Lu, H.; Zhang, R. Preparation of Kaolinite Nanotubes by a Solvothermal Method. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (5), 6463–6469.
- [136] Murray, H. H. Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite and Polygonskite: A General Overview. *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 207–221.
- [137] 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.
- [138] Detellier, C.; Letaief, S. Kaolinite–Polymer Nanocomposites. In *Developments in Clay Science*; Elsevier Ltd., 2013; Vol. 5, pp 707–719.
- [139] Chiu, C.-W.; Huang, T.-K.; Wang, Y.-C.; Alamani, B. G.; Lin, J.-J. Intercalation Strategies in Clay/polymer Hybrids. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (3), 443–485.
- [140] Gardolinski, J. E.; Carrera, L. C. M.; Cantão, M. P.; Wypych, F. Layered Polymer-Kaolinite Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (12), 3113–3119.
- [141] de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R. Organoclays: Properties, Preparation and Applications. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *42* (1–2), 8–24.
- [142] Liu, P. Polymer Modified Clay Minerals: A Review. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *38* (1–2), 64–76.
- [143] Matusik, J.; Stodolak, E.; Bahranowski, K. Synthesis of Polylactide/clay Composites Using Structurally Different Kaolinites and Kaolinite Nanotubes. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51* (1–2), 102–109.
- [144] Pedrazzoli, D.; Pegoretti, A.; Thomann, R.; Kristóf, J.; Karger-Kocsis, J. Toughening Linear Low-Density Polyethylene with Halloysite Nanotubes. *Polym. Compos.* **2015**, *36* (5), 869–883.
- [145] Khunova, V.; Kristof, J.; Kelnar, I.; Dybal, J. The Effect of Halloysite Modification Combined with in Situ Matrix Modifications on the Structure and Properties of Polypropylene/halloysite Nanocomposites. *Express Polym. Lett.* **2013**, *7* (5), 471–479.
- [146] Ismail, H.; Salleh, S. Z.; Ahmad, Z. Properties of Halloysite Nanotubes-Filled Natural Rubber Prepared Using Different Mixing Methods. *Mater. Des.* **2013**, *50*, 790–797.
- [147] Lvov, Y.; Abdullayev, E. Functional Polymer–clay Nanotube Composites with Sustained Release of Chemical Agents. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (10–11), 1690–1719.
- [148] Tao, Q.; Su, L.; Frost, R. L.; He, H.; Theng, B. K. G. Effect of Functionalized Kaolinite on the Curing Kinetics of Cycloaliphatic Epoxy/anhydride System. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *95*, 317–322.
- [149] Nallis, K.; Katsumata, K.; Isobe, T.; Okada, K.; Bone, P.; Othman, R. Preparation and UV-Shielding Property of Zr_{0.7}Ce_{0.3}O₂–kaolinite Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *80–81*, 147–153.
- [150] Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. Sen. Adsorption of a Few Heavy Metals on Natural and Modified Kaolinite and Montmorillonite: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *140* (2), 114–131.
- [151] Sari, A.; Tuzen, M. Cd(II) Adsorption from Aqueous Solution by Raw and Modified Kaolinite. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *88–89*, 63–72.
- [152] Unuabonah, E. I.; Olu-Owolabi, B. I.; Adebowale, K. O.; Ofomaja, A. E. Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions by Tripolyphosphate-Impregnated Kaolinite Clay. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *292* (2–3), 202–211.
- [153] Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. Sen. Calcined Tetrabutylammonium Kaolinite and Montmorillonite and

- Adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from Solution. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *46* (2), 216–221.
- [154] Al-Harabsheh, M.; Shawabkeh, R.; Al-Harabsheh, A.; Tarawneh, K.; Batiha, M. M. Surface Modification and Characterization of Jordanian Kaolinite: Application for Lead Removal from Aqueous Solutions. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (18), 8098–8103.
- [155] Křepelová, A.; Sachs, S.; Bernhard, G. Uranium(VI) Sorption onto Kaolinite in the Presence and Absence of Humic Acid. *Radiochim. Acta* **2006**, *94* (12), 825–833.
- [156] Matusik, J.; Matykowska, L. Behaviour of Kaolinite Intercalation Compounds with Selected Ammonium Salts in Aqueous Chromate and Arsenate Solutions. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1071* (1), 52–59.
- [157] Matusik, J.; Bajda, T. Immobilization and Reduction of Hexavalent Chromium in the Interlayer Space of Positively Charged Kaolinites. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *398*, 74–81.
- [158] Matusik, J. Arsenate, Orthophosphate, Sulfate, and Nitrate Sorption Equilibria and Kinetics for Halloysite and Kaolinites with an Induced Positive Charge. *Chem. Eng. J.* **2014**, *246*, 244–253.
- [159] Letaief, S.; Tonle, I. K.; Diaco, T.; Detellier, C. Nanohybrid Materials from Interlayer Functionalization of Kaolinite. Application to the Electrochemical Preconcentration of Cyanide. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *42* (1–2), 95–101.
- [160] Matusik, J.; Wóscisło, A. Enhanced Heavy Metal Adsorption on Functionalized Nanotubular Halloysite Interlayer Grafted with Aminoalcohols. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *100* (C), 50–59.
- [161] Duarte-Silva, R.; Villa-García, M. A.; Rendueles, M.; Díaz, M. Structural, Textural and Protein Adsorption Properties of Kaolinite and Surface Modified Kaolinite Adsorbents. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *90*, 73–80.
- [162] Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Parisi, F.; Sanzillo, V. Modified Halloysite Nanotubes: Nanoarchitectures for Enhancing the Capture of Oils from Vapor and Liquid Phases. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (1), 606–612.
- [163] Zhang, Y.; Tang, A.; Yang, H.; Ouyang, J. Applications and Interfaces of Halloysite Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *119*, 8–17.
- [164] Tokarský, J.; Čapková, P.; Burda, J. V. Structure and Stability of kaolinite/TiO₂ Nanocomposite: DFT and MM Computations. *J. Mol. Model.* **2012**, *18* (6), 2689–2698.
- [165] Kibanova, D.; Trejo, M.; Destailats, H.; Cervini-Silva, J. Synthesis of hectorite–TiO₂ and kaolinite–TiO₂ Nanocomposites with Photocatalytic Activity for the Degradation of Model Air Pollutants. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *42* (3–4), 563–568.
- [166] Kočí, K.; Matějka, V.; Kovář, P.; Lacný, Z.; Obalová, L. Comparison of the Pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ Composite as Catalyst for CO₂ Photocatalytic Reduction. *Catal. Today* **2011**, *161* (1), 105–109.
- [167] Papoulis, D.; Komarneni, S.; Panagiotaras, D.; Stathatos, E.; Toli, D.; Christoforidis, K. C.; Fernández-García, M.; Li, H.; Yin, S.; Sato, T.; et al. Halloysite-TiO₂ Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *132–133*, 416–422.
- [168] Zhang, Y.; Gan, H.; Zhang, G. A Novel Mixed-Phase TiO₂/kaolinite Composites and Their Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Contaminants. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172* (2–3), 936–943.
- [169] 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* (1–2), 201–209.
- [170] Mamulová Kutláková, K.; Tokarský, J.; Kovář, P.; Vojtěšková, S.; Kovářová, A.; Smetana, B.; Kukutschová, J.; Čapková, P.; Matějka, V. Preparation and Characterization of Photoactive Composite kaolinite/TiO₂. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *188* (1–3), 212–220.
- [171] 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* (1–2), 233–242.
- [172] Wang, C.; Shi, H.; Zhang, P.; Li, Y. Synthesis and Characterization of kaolinite/TiO₂ Nano-Photocatalysts. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53* (4), 646–649.

- [173] Barrientos-Ramírez, S.; Oca-Ramírez, G. M. De; Ramos-Fernández, E. V.; Sepúlveda-Escribano, A.; Pastor-Blas, M. M.; González-Montiel, A. Surface Modification of Natural Halloysite Clay Nanotubes with Aminosilanes. Application as Catalyst Supports in the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *406* (1–2), 22–33.
- [174] Shi, L.; Du, J.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Functional Kaolinite Supported Fe/Ni Nanoparticles for Simultaneous Catalytic Remediation of Mixed Contaminants (Lead and Nitrate) from Wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *428*, 302–307.
- [175] Pastorková, K.; Jesenák, K.; Kadlečiková, M.; Breza, J.; Kolmačka, M.; Čaplovičová, M.; Lazišťan, F.; Michalka, M. The Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Natural Clay Minerals (Kaolinite, Nontronite and Sepiolite). *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (7), 2661–2666.
- [176] Nakagaki, S.; Machado, G. S.; Halma, M.; Marangon, A. A. dos S.; Castro, K. A. D. de F.; Mattoso, N.; Wypych, F. Immobilization of Iron Porphyrins in Tubular Kaolinite Obtained by an Intercalation/delamination Procedure. *J. Catal.* **2006**, *242* (1), 110–117.
- [177] Gómez, L.; Hueso, J. L.; Ortega-Liébana, M. C.; Santamaría, J.; Cronin, S. B. Evaluation of Gold-Decorated Halloysite Nanotubes as Plasmonic Photocatalysts. *Catal. Commun.* **2014**, *56*, 115–118.
- [178] Liu, P.; Zhao, M. Silver Nanoparticle Supported on Halloysite Nanotubes Catalyzed Reduction of 4-Nitrophenol (4-NP). *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (7), 3989–3993.
- [179] Araújo, F. R.; Baptista, J. G.; Marçal, L.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Calefi, P. S.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Rives, V.; Gil, A.; et al. Versatile Heterogeneous Dipicolinate Complexes Grafted into Kaolinite: Catalytic Oxidation of Hydrocarbons and Degradation of Dyes. *Catal. Today* **2014**, *227*, 105–115.
- [180] de Faria, E. H.; Ricci, G. P.; Marçal, L.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Gil, A.; Korili, S. A.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S. Green and Selective Oxidation Reactions Catalyzed by Kaolinite Covalently Grafted with Fe(III) Pyridine-Carboxylate Complexes. *Catal. Today* **2012**, *187* (1), 135–149.
- [181] Kibanova, D.; Trejo, M.; Destailhats, H.; Cervini-Silva, J. Photocatalytic Activity of Kaolinite. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (8), 698–702.
- [182] Holešová, S.; Valášková, M.; Hlaváč, D.; Madejová, J.; Samlíková, M.; Tokarský, J.; Pazdziora, E. Antibacterial Kaolinite/urea/chlorhexidine Nanocomposites: Experiment and Molecular Modelling. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 783–791.
- [183] Solihin; Zhang, Q.; Tongamp, W.; Saito, F. Mechanochemical Synthesis of kaolin–KH₂PO₄ and kaolin–NH₄H₂PO₄ Complexes for Application as Slow Release Fertilizer. *Powder Technol.* **2011**, *212* (2), 354–358.
- [184] Price, R.; Gaber, B. P.; Lvov, Y. R. In-Vitro Release Characteristics of Tetracycline HCl, Khellin and Nicotinamide Adenine Dineucleotide from Halloysite; a Cylindrical Mineral. *J. Microencapsul.* **2001**, *18* (6), 713–722.
- [185] Rodrigues, L. A. de S.; Figueiras, A.; Veiga, F.; de Freitas, R. M.; Nunes, L. C. C.; da Silva Filho, E. C.; da Silva Leite, C. M. The Systems Containing Clays and Clay Minerals from Modified Drug Release: A Review. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2013**, *103*, 642–651.
- [186] Yang, J.-H.; Lee, J.-H.; Ryu, H.-J.; Elzatahry, A. A.; Alothman, Z. A.; Choy, J.-H. Drug–clay Nanohybrids as Sustained Delivery Systems. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *130*, 20–32.
- [187] Tan, D.; Yuan, P.; Annabi-Bergaya, F.; Yu, H.; Liu, D.; Liu, H.; He, H. Natural Halloysite Nanotubes as Mesoporous Carriers for the Loading of Ibuprofen. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *179*, 89–98.
- [188] Hári, J.; Polyák, P.; Mester, D.; Mičušík, M.; Omastová, M.; Kállay, M.; Pukánszky, B. Adsorption of an Active Molecule on the Surface of Halloysite for Controlled Release Application: Interaction, Orientation, Consequences. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *132–133*, 167–174.
- [189] Wang, Q.; Zhang, J.; Zheng, Y.; Wang, A. Adsorption and Release of Ofloxacin from Acid- and Heat-Treated Halloysite. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2014**, *113*, 51–58.
- [190] Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; Serratos, J. M. Clay–Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. In *Handbook of Layered Materials*; Auerbach, S. M., Carrado, K. a., Dutta, P. K., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 2004; pp 91–154.
- [191] Frost, R. L.; Kristóf, J. Raman and Infrared Spectroscopic Studies of Kaolinite Surfaces Modified by

- Intercalation. In *Interface Science and Technology, Clay Surfaces – Fundamentals and Applications*; Wypych, F., Satyanarayana, K. G., Eds.; Elsevier – Academic Press: Brisbane, Ausztrália, 2004; pp 184–215.
- [192] Farmer, V. C. Transverse and Longitudinal Crystal Modes Associated with OH Stretching Vibrations in Single Crystals of Kaolinite and Dickite. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2000**, *56* (5), 927–930.
- [193] Ledoux, R. L.; White, J. L. Infrared Study of Selective Deuteration of Kaolinite and Halloysite at Room Temperature. *Science (80-.)*. **1964**, *145* (3627), 47–49.
- [194] Rouxhet, P. G.; Samudacheata, N.; Jacobs, H.; Anton, O. Attribution of the OH Stretching Bands of Kaolinite. *Clay Miner.* **1977**, *12* (2), 171–179.
- [195] Frost, R. L.; Johansson, U. Combination Bands in the Infrared Spectroscopy of Kaolins—A Drift Spectroscopic Study. *Clays Clay Miner.* **1998**, *46* (4), 466–477.
- [196] Kristóf, J.; Frost, R. L.; Felinger, A.; Mink, J. FTIR Spectroscopic Study of Intercalated Kaolinite. *J. Mol. Struct.* **1997**, *410–411* (96), 119–122.
- [197] Frost, R. L. Fourier Transform Raman Spectroscopy of Kaolinite, Dickite and Halloysite. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43* (2), 191–195.
- [198] Wada, K. A Study of Hydroxyl Groups in Kaolin Minerals Utilizing Selective Deuteration and Infrared Spectroscopy. *Clay Miner.* **1967**, *7*, 51–61.
- [199] Farmer, V. C.; Russell, J. D. The Infra-Red Spectra of Layer Silicates. *Spectrochim. Acta* **1964**, *20* (7), 1149–1173.
- [200] 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* (3), 1441–1448.
- [201] Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. A Kaolinite-NMF-Methanol Intercalation Compound as a Versatile Intermediate for Further Intercalation Reaction of Kaolinite. *J. Mater. Res.* **1998**, *13* (4), 930–934.
- [202] Rehim, M. H. A.; Youssef, A. M.; Essawy, H. A. Hybridization of Kaolinite by Consecutive Intercalation: Preparation and Characterization of Hyperbranched Poly(amidoamine)–kaolinite Nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *119* (3), 546–552.
- [203] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P. L. Thermal Analysis. In *Developments in Clay Science, Handbook of Caly Science*; Bergaya, F., Lagaly, B. K. G., Thengand, G., Eds.; 2006; pp 1003–1017.
- [204] Heller-Kallai, L. Thermally Modified Clay Minerals. In *Developments in Clay Science, Handbook of Caly Science*; Bergaya, F., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd., 2013; Vol. 5, pp 411–433.
- [205] Seifi, S.; Diatta-Dieme, M. T.; Blanchart, P.; Lecomte-Nana, G. L.; Kobor, D.; Petit, S. Kaolin Intercalated by Urea. Ceramic Applications. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *113* (June), 579–585.
- [206] Gábor, M.; Tóth, M.; Kristóf, J.; Komáromi-Hiller, G. Thermal Behavior and Decomposition of Intercalated Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43* (2), 223–228.
- [207] Kristóf, J.; Frost, R. L.; Horváth, E.; Kocsis, L.; Inczédy, J. Thermoanalytical Investigations on Intercalated Kaolinites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1998**, *53* (2), 467–475.
- [208] Kristóf, J.; Frost, R. L.; Klopogge, J. T.; Horváth, E.; Makó, É. Detection of Four Different OH-Groups in Ground Kaolinite with Controlled-Rate Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *69* (1), 77–83.
- [209] Elsass, F. Transmission Electron Microscopy. In *Developments in Clay Science, Handbook of Caly Science*; Bergaya, F., Lagaly, B. K. G., Thengand, G., Eds.; 2006; pp 939–963.
- [210] Zbik, M. Nanomorphology of Kaolinites: Comparative SEM and AFM Studies. *Clays Clay Miner.* **1998**, *46* (2), 153–160.
- [211] Liu, J.; Sandaklie-Nikolova, L.; Wang, X.; Miller, J. D. Surface Force Measurements at Kaolinite Edge Surfaces Using Atomic Force Microscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *420*, 35–40.
- [212] Gupta, V.; Hampton, M. A.; Nguyen, A. V.; Miller, J. D. Crystal Lattice Imaging of the Silica and Alumina Faces of Kaolinite Using Atomic Force Microscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *352* (1),

75–80.

- [213] Sayed Hassan, M.; Villieras, F.; Gaboriaud, F.; Razafitianamaharavo, A. AFM and Low-Pressure Argon Adsorption Analysis of Geometrical Properties of Phyllosilicates. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296* (2), 614–623.
- [214] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- [215] 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* (1), 373–380.
- [216] Michot, L. J.; Villieras, F. Surface Area and Porosity. In *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd., 2006; Vol. 5, pp 965–978.
- [217] Dogan, A. U.; Dogan, M.; Onal, M.; Sarikaya, Y.; Aburub, A.; Wurster, D. E. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Specific Surface Area by the Brunauer Emmett Teller (BET) Method. *Clays Clay Miner.* **2006**, *54* (1), 62–66.
- [218] Kuila, U.; Prasad, M. Specific Surface Area and Pore-Size Distribution in Clays and Shales. *Geophys. Prospect.* **2013**, *61* (2), 341–362.
- [219] 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* (5–6), 780–783.
- [220] Park, S.-H.; Sposito, G. Molecular Modeling of Clay Mineral Structure and Surface Chemistry. In *Handbook of Layered Materials*; Auerbach, S. M., Carrado, K. a., Dutta, P. K., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 2004; pp 39–90.
- [221] Benco, L.; Tunega, D.; Hafner, J.; Lischka, H. Orientation of OH Groups in Kaolinite and Dickite: Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Am. Mineral.* **2001**, *86*, 1057–1065.
- [222] Benco, L.; Tunega, D.; Hafner, J.; Lischka, H. Upper Limit of the O-H...O Hydrogen Bond. Ab Initio Study of the Kaolinite Structure. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (44), 10812–10817.
- [223] Tosoni, S.; Doll, K.; Ugliengo, P. Hydrogen Bond in Layered Materials: Structural and Vibrational Properties of Kaolinite by a Periodic B3LYP Approach. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (8), 2135–2143.
- [224] Sato, H.; Ono, K.; Johnston, C. T.; Yamagishi, A. First-Principle Study of Polytype Structures of 1:1 Dioctahedral Phyllosilicates. *Am. Mineral.* **2004**, *89* (11–12), 1581–1585.
- [225] Zhang, C.; Qi, Y. H.; Qian, P.; Zhong, M. J.; Wang, L.; Yin, H. Z. Quantum Chemical Study of the Adsorption of Water Molecules on Kaolinite Surfaces. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1046*, 10–19.
- [226] Wang, X.; Qian, P.; Song, K. H.; Zhang, C.; Dong, J. The DFT Study of Adsorption of 2,4-Dinitrotoluene on Kaolinite Surfaces. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1025*, 16–23.
- [227] Lee, S. G.; Choi, J. Il; Koh, W.; Jang, S. S. Adsorption of β -D-Glucose and Cellobiose on Kaolinite Surfaces: Density Functional Theory (DFT) Approach. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *71*, 73–81.
- [228] Makó, É.; Kovács, A.; Ható, Z.; Kristóf, T. Simulation Assisted Characterization of Kaolinite-Methanol Intercalation Complexes Synthesized Using Cost-Efficient Homogenization Method. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 626–634.
- [229] Zhang, S.; Liu, Q.; Cheng, H.; Li, X.; Zeng, F.; Frost, R. L. Intercalation of Dodecylamine into Kaolinite and Its Layering Structure Investigated by Molecular Dynamics Simulation. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *430*, 345–350.
- [230] Michalkova, A.; Tunega, D.; Nagy, L. T. Theoretical Study of Interactions of Dickite and Kaolinite with Small Organic Molecules. *J. Mol. Struct.* **2002**, *581*, 37–49.
- [231] Hou, X. J.; Li, H.; Liu, Q.; Cheng, H.; He, P.; Li, S. Theoretical Study for the Interlamellar Aminoalcohol Functionalization of Kaolinite. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *347*, 439–447.
- [232] Song, K. H.; Zhong, M. J.; Wang, L.; Li, Y.; Qian, P. Theoretical Study of Interaction of Amide Molecules with Kaolinite. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1050*, 58–67.
- [233] Táborosi, A.; Kurdi, R.; Szilágyi, R. K. Adsorption and Intercalation of Small Molecules on Kaolinite from Molecular Modelling Studies. *Hungarian J. Ind. Chem.* **2014**, *42* (1), 19–23.
- [234] Táborosi, A.; Kurdi, R.; Szilágyi, R. K. The Positions of Inner Hydroxide Groups and Aluminium Ions

- in Exfoliated Kaolinite as Indicators of the External Chemical Environment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (47), 25830–25839.
- [235] Táborosi, A.; Szilágyi, R. K. Realistic Molecular Cluster Models for Exfoliated Kaolinite. *Clay Miner.* **2015**, *50* (3), 307–327.
- [236] Táborosi, A.; Szilágyi, R. K. Behaviour of the Surface Hydroxide Groups of Exfoliated Kaolinite in the Gas Phase and during Water Adsorption. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (6), 2523–2535.
- [237] Kunaver, M.; Zadnik, J.; Planinšek, O.; Srčič, S. Inverse Gas Chromatography - a Different Approach to Characterization of Solids and Liquids. *Acta Chim. Slov.* **2004**, *51*, 373–394.
- [238] Mohammadi-Jam, S.; Waters, K. E. Inverse Gas Chromatography Applications: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *212*, 21–44.
- [239] Voelkel, A.; Strzemiescka, B.; Adamska, K.; Milczewska, K. Inverse Gas Chromatography as a Source of Physicochemical Data. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216* (10), 1551–1566.
- [240] Bandosz, T.; Putyera, K.; Jagiello, J.; Schwarz, J. Application of Inverse Gas Chromatography to the Study of the Surface Properties of Modified Layered Minerals. *Microporous Mater.* **1993**, *1* (1993), 73–79.
- [241] Bilgiç, C.; Topaloğlu Yazıcı, D.; Karakehya, N.; Çetinkaya, H.; Singh, A.; Chehimi, M. M. Surface and Interface Physicochemical Aspects of Intercalated Organo-Bentonite. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2014**, *50* (2), 204–210.
- [242] Boudriche, L.; Calvet, R.; Hamdi, B.; Balard, H. Effect of Acid Treatment on Surface Properties Evolution of Attapulgite Clay: An Application of Inverse Gas Chromatography. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *392* (1), 45–54.
- [243] Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A.; Coca, J. Characterization of Co, Fe and Mn-Exchanged Zeolites by Inverse Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1049* (1–2), 161–169.
- [244] Kádár, F.; Százdi, L.; Fekete, E.; Pukánszky, B. Surface Characteristics of Layered Silicates : Influence on the Properties of Clay / Polymer Nanocomposites. *Langmuir* **2006**, *22* (10), 7848–7854.
- [245] Mravčáková, M.; Boukerma, K.; Omastová, M.; Chehimi, M. M. Montmorillonite/polypyrrole Nanocomposites. the Effect of Organic Modification of Clay on the Chemical and Electrical Properties. *Mater. Sci. Eng. C* **2006**, *26* (2–3), 306–313.
- [246] Picard, E.; Gauthier, H.; Gérard, J. F.; Espuche, E. Influence of the Intercalated Cations on the Surface Energy of Montmorillonites: Consequences for the Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene/montmorillonites Nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *307* (2), 364–376.
- [247] Tamayo, A.; Kyziol-Komosinska, J.; Sánchez, M. J.; Calejas, P.; Rubio, J.; Barba, M. F. Characterization and Properties of Treated Smectites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32* (11), 2831–2841.
- [248] Kubilay, Ş.; Gürkan, R.; Savran, A.; Yalçinkaya, Z. Determination of the Surface Properties of Untreated and Chemically Treated Kaolinites by Inverse Gas Chromatography. *Colloid J.* **2006**, *68* (3), 274–284.
- [249] 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* (2), 353–362.
- [250] 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* (4), 884–891.
- [251] Gutmann, V. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, 1st ed.; Plenum Press: New York, 1978.
- [252] Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **1968**, *3* (1), 37–46.
- [253] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. status solidi* **1966**, *15* (2), 627–637.
- [254] Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Phys. status solidi* **2015**, *252* (8), 1700–1710.
- [255] Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I. *J. Opt. Soc.*

- Am.* **1948**, 38 (5), 448.
- [256] Yang, L.; Miklavcic, S. J. Revised Kubelka–Munk Theory III A General Theory of Light Propagation in Scattering and Absorptive Media. *J. Opt. Soc. Am. A* **2005**, 22 (9), 1866.
- [257] Yang, L.; Kruse, B. Revised Kubelka–Munk Theory I Theory and Application. *J. Opt. Soc. Am. A* **2004**, 21 (10), 1933.
- [258] Kortüm, G. *Reflectance Spectroscopy*, 1st ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1969.
- [259] Gashti, M. P.; Almasian, A. Synthesizing Tertiary Silver/silica/kaolinite Nanocomposite Using Photo-Reduction Method: Characterization of Morphology and Electromagnetic Properties. *Compos. Part B Eng.* **2012**, 43 (8), 3374–3383.
- [260] Volpe, C.; Siboni, S. Some Reflections on Acid-Base Solid Surface Free Energy Theories. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 195 (1), 121–136.
- [261] Kondor, A.; Dallos, A. Adsorption Isotherms of Some Alkyl Aromatic Hydrocarbons and Surface Energies on Partially Dealuminated Y Faujasite Zeolite by Inverse Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1362, 250–261.
- [262] Dong, S.; Brendlé, M.; Donnet, J. B. Study of Solid Surface Polarity by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution. *Chromatographia* **1989**, 28 (9–10), 469–472.
- [263] Donnet, J. B.; Park, S. J.; Balard, H. Evaluation of Specific Interactions of Solid Surfaces by Inverse Gas Chromatography. *Chromatographia* **1991**, 31 (9–10), 434–440.
- [264] Burnett, D. J.; Khoo, J.; Naderi, M.; Heng, J. Y. Y.; Wang, G. D.; Thielmann, F. Effect of Processing Route on the Surface Properties of Amorphous Indomethacin Measured by Inverse Gas Chromatography. *AAPS PharmSciTech* **2012**, 13 (4), 1511–1517.
- [265] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; 2004.
- [266] Horváth, E. Vegyesoxid Típusú Felületek, Réteges Szerkezetű Anyagok Vizsgálata Rezgési Spektroszkópiai Módszerekkel (MTA Doktori Értekezés), 2010.
- [267] Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Perez-Ramiez, J. Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60 (1–3), 1–17.
- [268] Frost, R. L.; Makó, É.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Klopogge, J. T. Mechanochemical Treatment of Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 239 (2), 458–466.
- [269] Horváth, E.; Frost, R. L.; Makó, É.; Kristóf, J.; Cseh, T. Thermal Treatment of Mechanochemically Activated Kaolinite. *Thermochim. Acta* **2003**, 404 (1–2), 227–234.
- [270] Vágvölgyi, V.; Kovács, J.; Horváth, E.; Kristóf, J.; Makó, É. Investigation of Mechanochemically Modified Kaolinite Surfaces by Thermoanalytical and Spectroscopic Methods. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 317 (2), 523–529.
- [271] Sohlberg, K.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. The Bulk And Surface Structure Of γ -Alumina. *Chem. Eng. Commun.* **2000**, 181 (1), 107–135.
- [272] Knözinger, H.; Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catal. Rev.* **1978**, 17 (1), 31–70.
- [273] Parkyns, N. D. The Surface Properties of Metal Oxides. Part II. An Infrared Study of the Adsorption of Carbon Dioxide on γ -Alumina. *J. Chem. Soc. A* **1969**, No. 0, 410–417.
- [274] Szabó-Bárdos, E.; Baja, B.; Horváth, E.; Horváth, A. Photocatalytic Decomposition of L-Serine and L-Aspartic Acid over Bare and Silver-Deposited TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, 213 (1), 37–45.
- [275] Kocsis, L.; Horváth, E.; Kristóf, J.; Frost, R. L.; Rédey, Á.; Mink, J. Effect of the Preparation Conditions on the Surface-Enhanced Raman-Spectrometric Identification of Thin-Layer-Chromatographic Spots. *J. Chromatogr. A* **1999**, 845 (1–2), 197–202.
- [276] Horváth, E.; Kátay, G.; Tyihák, E.; Kristóf, J.; Rédey, Á. Critical Evaluation of Experimental Conditions Influencing the Surface-Enhanced Raman Spectroscopic (SERS) Detection of Substances Separated by Layer Liquid Chromatographic Techniques. *Chromatographia* **2000**, 51 (1), S297–S301.

- [277] Szabó-Bárdos, E.; Markovics, O.; Horváth, O.; Törő, N.; Kiss, G. Photocatalytic Degradation of Benzenesulfonate on Colloidal Titanium Dioxide. *Water Res.* **2011**, *45* (4), 1617–1628.
- [278] Zsilák, Z.; Szabó-Bárdos, E.; Fónagy, O.; Horváth, O.; Horváth, K.; Hajós, P. Degradation of Benzenesulfonate by Heterogeneous Photocatalysis Combined with Ozonation. *Catal. Today* **2014**, *230*, 55–60.
- [279] Miljković, M.; Bird, B.; Diem, M. Line Shape Distortion Effects in Infrared Spectroscopy. *Analyst* **2012**, *137* (17), 3954–3964.
- [280] Bergaya, F.; Lagaly, G. Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*; 2006; pp 1–18.
- [281] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*, 6. kiadás.; Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [282] Dill, H. G. Kaolin: Soil, Rock and Ore: From the Mineral to the Magmatic, Sedimentary and Metamorphic Environments. *Earth-Science Rev.* **2016**, *161*, 16–129.
- [283] Kovács, I.; Udvardi, B.; Falus, G.; Földvári, M.; Fancsik, T.; Kónya, P.; Bodor, E.; Mihály, J.; Csaba, N. É.; Czirják, G.; et al. Az ATR FTIR Spektrometria Gyakorlati Alkalmazása Néhány — Elsősorban Földtani — Esettanulmány Bemutatásával. *Földtani Közlöny* **2015**, *145* (2), 173–192.

Fogalomtár

Agyagásvány: több definíció is létezik. A dolgozatban az agyagásvány fogalmat ásványtani értelmezés szerint használom, ami a réteg/levélszilikátok (filloszilikátok) egy csoportját jelenti. A filloszilikátok számos, a földkéregben található magmás illetve metamorf kőzetek alkotói, de jellemezően az agyagkőzetek uralkodó kőzetalkotói. [280]

Bázislap távolság: a $d(001)$ távolság kristályszerkezettel rendelkező anyagoknál. Kaolinit agyagásványoknál megadja a két szomszédos TO réteg kristálytani 'c'-tengely irányában az azonos atomcsoportjai közötti távolságot, amibe beletartozik a TO réteg vastagsága és a rétegek közötti tér is.

Bragg egyenlet: Röntgendiffrakciós vizsgálatok során is alkalmazott összefüggés, amely segítségével a 2θ reflexiók helyéből a kristálysíkok távolsága számolható. [281]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (2)$$

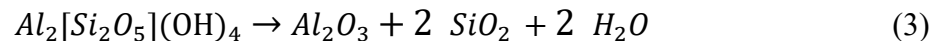
ahol: Θ = a röntgensugárzás szóródás szöge ($^\circ$)

λ = a röntgensugárzás hullámhossza (\AA)

n = az elhajlás rendűsége (mérési gyakorlatban általában 1) (-)

d = a kristálysíkok (bázislapok) távolsága (\AA)

Dehidroxiláció: 400-650 $^\circ\text{C}$ között lejátszódó, vízvesztéssel járó endoterm folyamat. A víz az oktaéderez Al-OH csoportokból lép ki a (3) egyenlet szerint. A dehidroxilációs vízvesztés elméleti értéke 13,96 m/m%. [48]



Delamináció: morfológiai változás, amely során Bergaya értelmezése szerint a kaolinit szerkezetét felépítő TO rétegkomplexumok olyan kisebb egységekre esnek szét, amik több TO réteget tartalmaznak.

Megjegyzem, hogy az exfoliáció és delamináció fogalmakat Lagaly értelmezése szerint pontosan felcserélve használják. [126]

Exfoliáció: morfológiai változás, amely során Bergaya értelmezése szerint a kaolinit szerkezetét felépítő TO rétegkomplexumok a lehető legkisebb egységekre, vagyis önálló TO rétegekre esnek szét.

Megjegyzem, hogy az exfoliáció és delamináció fogalmakat Lagaly értelmezése szerint pontosan felcserélve használják. [126]

Kaolin: Kőzettani értelmezés szerint, fő alkotóeleme a kaolinit ásvány, amely mellett más ásványos komponenseket is tartalmaz. Lehelyenként eltérő összetétellel és tulajdonságokkal rendelkezik. [282]

Polimorf módosulat: azonos kémiai összetétellel rendelkező módosulatok, amelyek az elemi cellák eltérő kapcsolódásából adódóan eltérő kristályszerkezettel rendelkeznek. [2]

Politípus: olyan polimorf módosulat, ahol az elemi cellák kapcsolódási szekvenciája csak egy kristálytani tengely irányában mutat eltérést. [2]

Teljes gyengített belső reflexió (ATR): Ha az infravörös sugárzás egy optikailag sűrűbb közegből egy ritkább közegbe lép, a beesési szögtől függő mértékben annak egy része visszaverődik. A megfelelően nagy ún. kritikus beesési szög elérésekor a sugárzás teljes mértékben visszaverődik. A visszaverődés előtt ugyanakkor az optikailag ritkább (kisebb törésmutatójú) közegben utat tesz meg, így az IR aktivitással rendelkező csoportok elnyelhetnek, az IR sugárzás gyengítése következhet be. Ezt a behatoló sugárzást evaneszcens (eltűnő) sugárzásnak nevezzük. A jelenség gyengített teljes belső reflexió (Attenuated Total Reflection, ATR) néven ismert. [281]

Az evaneszcens hullám behatolási mélységét (és így az információszerzését is) a következő képlet adja meg:

$$d = \frac{\lambda}{2\pi n_K \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_M}{n_K}\right)^2}}$$

ahol: d : az evaneszcens hullám behatolási mélysége, (nm)

λ : hullámhossz, (nm)

n_K : ATR kristály törésmutatója, (-)

n_M : a minta törésmutatója, (-)

θ : az infravörös sugárzás beesési szöge ($^\circ$)

Az ATR-egységek az FT-IR spektrométerek mintatartójaként installálhatók. Az ATR kristályoknak nagy törésmutatóval kell rendelkezniük, általában ZnSe, Ge vagy gyémánt kristályokat használnak. Az egységben por, szilárd vagy folyékony minta is mérhető.

Az ATR spektrumok az abszorpciós IR spektrumokhoz hasonlóak, azoktól jellemzően a sávok intenzitás arányában térnek el, ami a behatolási mélység hullámszám függő változásával magyarázható. Gyémánt ATR kristály használatával kaolinit mintába 3400 cm^{-1} hullámszámnál a sugárzás behatolási mélysége kb. $0,66\text{-}0,69 \text{ }\mu\text{m}$, míg 1000 cm^{-1} -nél $2,24\text{-}2,36 \text{ }\mu\text{m}$.

A leggyakrabban alkalmazott gyémánt ATR cella elnyelési sávjai az $1900\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban jelentkeznek, ami az itt jelentkező sávok azonosítását nehezíti. Földtani mintákra, így agyagásványokra a módszer kielégítő eredménnyel, minimális minta előkészítéssel használható. [283]

Rövidítések jegyzéke

AFM: Atomic Force Microscope, vagyis atomerő mikroszkóp

CRTA: Controlled Rate Thermal Analysis, vagy másnéven Q-TA, kvázi-izoterm, kvázi-izobár körülményeket biztosító termikus analízis

DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, vagyis diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia

DTG: Derivative Thermo Gravimetry, vagyis derivatív termogravimetria

DTGS: Deuterated Triglycine Sulfate, vagyis deuterált triglicin szulfát (detektor)

EDXRF: energy dispersive X-ray fluorescence, vagyis energiadiszperzív röntgen fluoreszcencia

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, vagyis Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

FWHM: Full Width at Half Maximum, vagyis félértékszélesség

HRTEM: High-Resolution Transmission Electron Microscopy, vagyis nagyfelbontású tanszmissziós elektron mikroszkópia

IGC: Inverse Gas Chromatography, vagyis inverz gázkromatográfia

IR: Infrared, vagyis infravörös (spektroszkópia)

NMR: Nuclear Magnetic Resonance, vagyis mágneses magrezonancia

SAED: selected area electron diffraction, vagyis egy kiválasztott területen mért elektron diffrakció

SEM: Scanning Electron Microscopy vagyis pásztázó elektron mikroszkópia

SSA: Specific Surface Area, vagyis fajlagos felület

TA: Thermal Analysis, vagyis termikus analízis

TEM: Transmission Electron Microscopy vagyis tanszmissziós elektron mikroszkópia

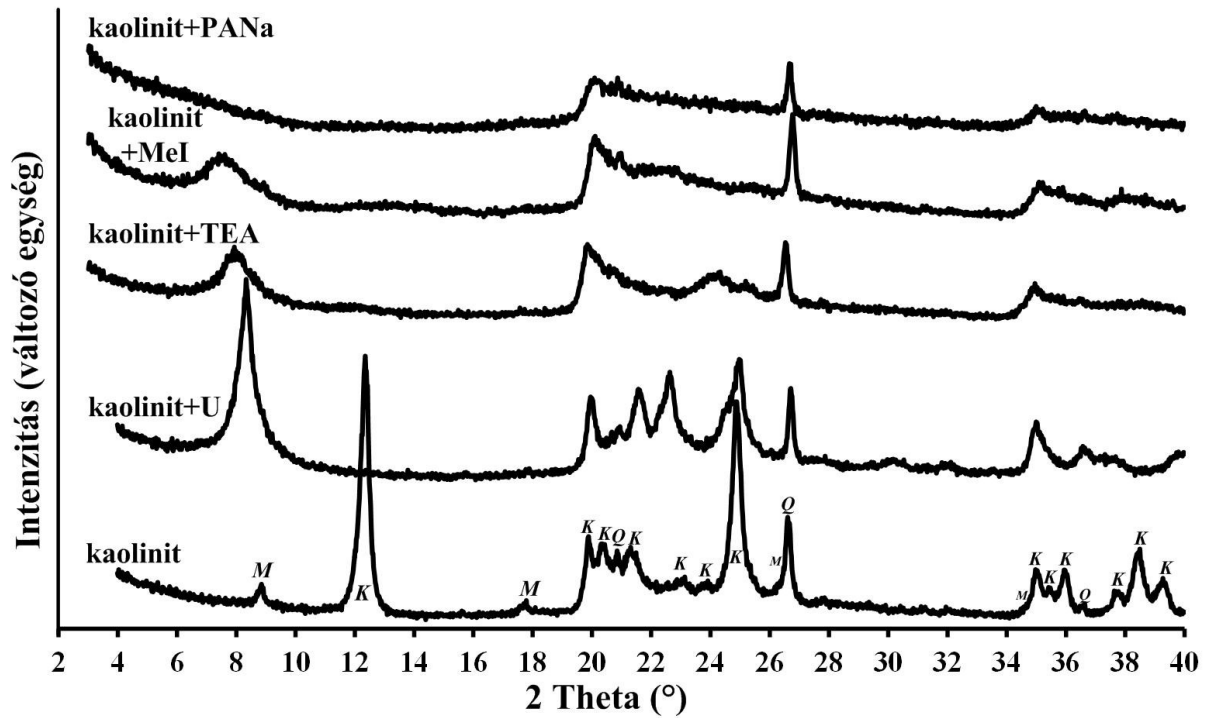
TG: Thermo Gravimetry, vagyis termogravimetria

UV-Vis: Ultraviolet-Visible, vagyis az ultraibolya-látható fényig terjedő (elektromágneses) tartomány

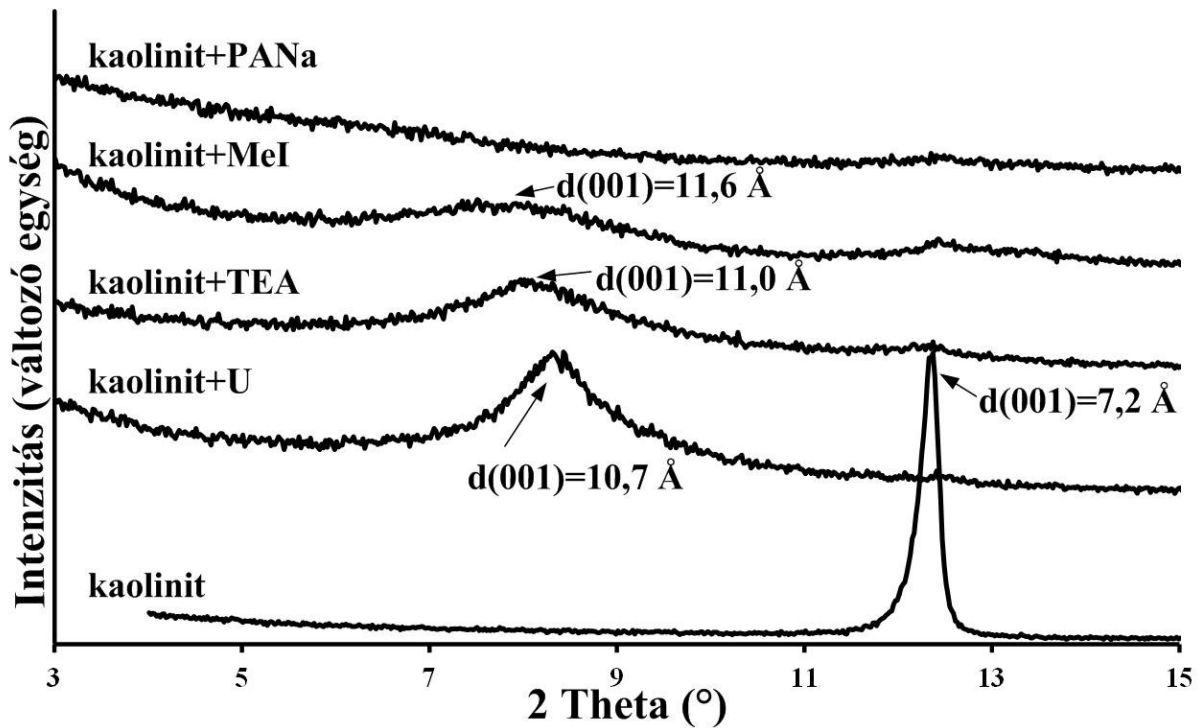
XRD: X-Ray Diffraction, vagyis röntgen diffrakció

XRPD: X-Ray Powder Diffraction, vagyis por röntgen diffrakció

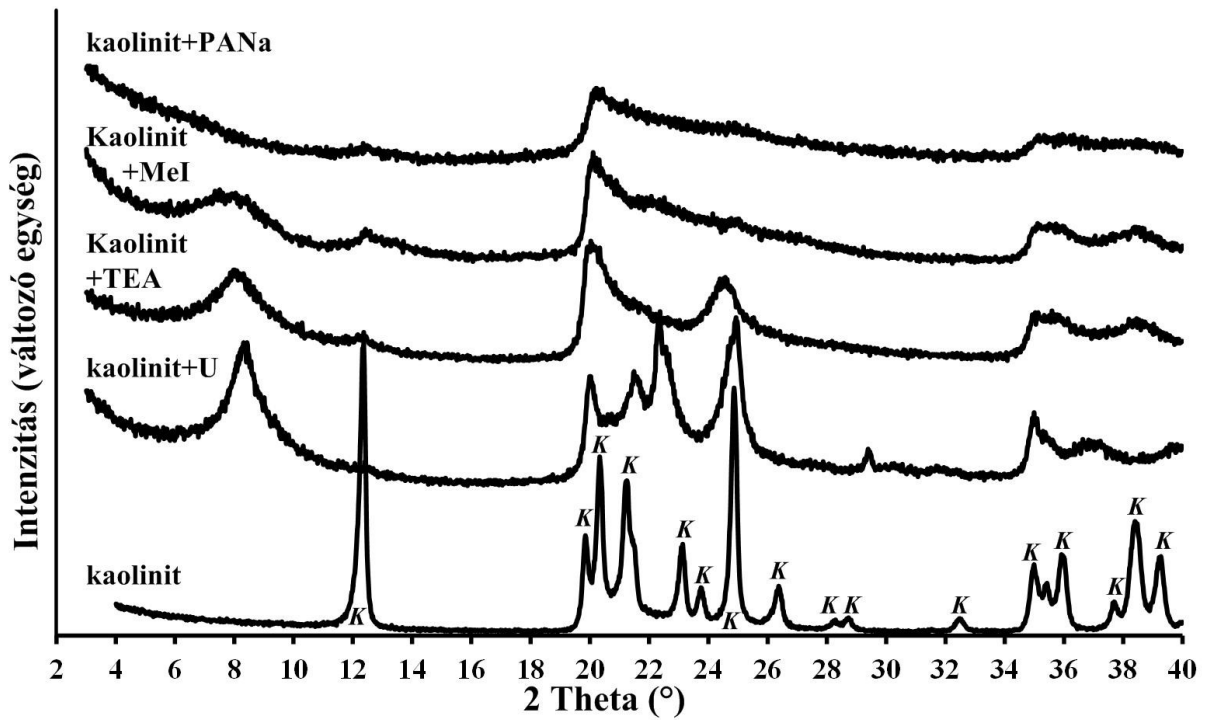
Melléklet



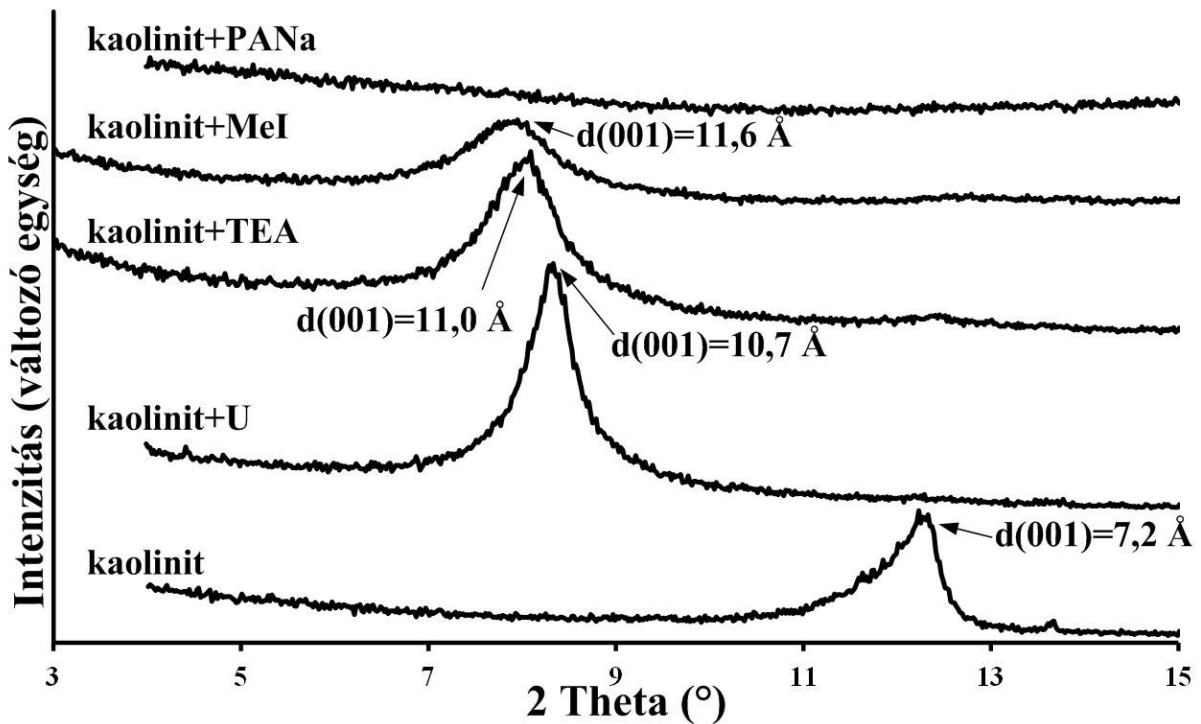
M1. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 2-40° 2θ tartományban (HI=0,8 PANA szintézisút), **K**:kaolinit, **M**:muszkovit, **Q**:kvarc reflexió



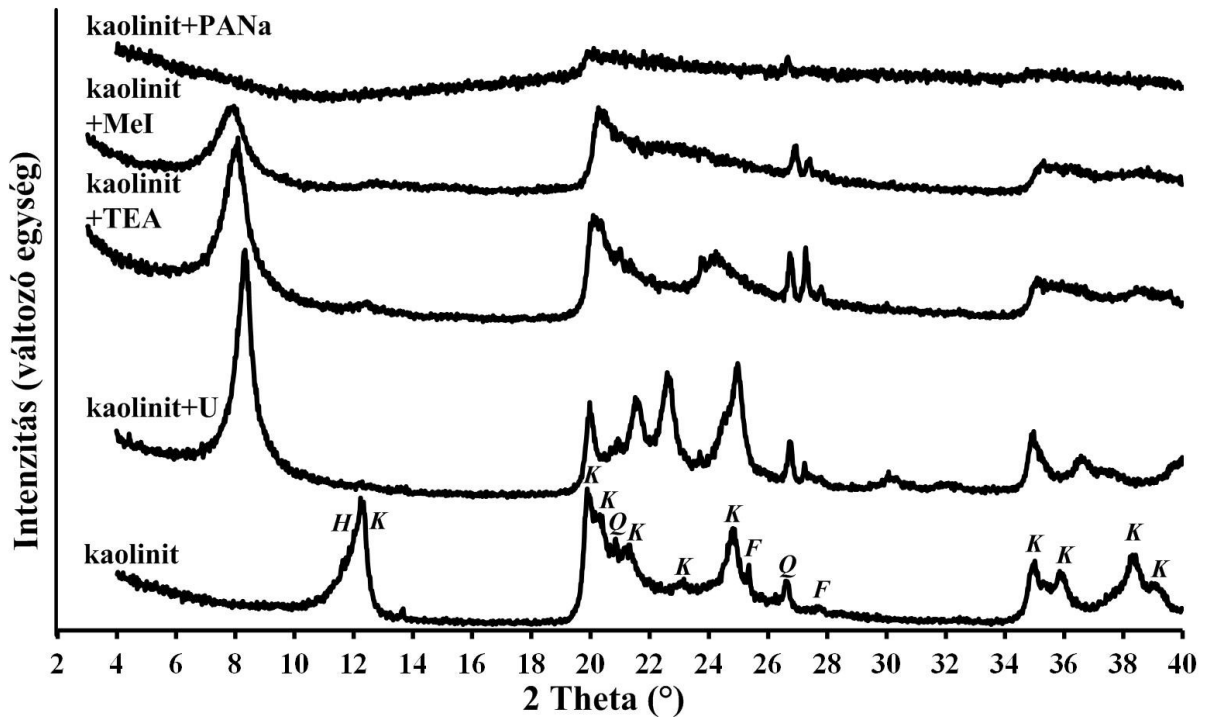
M2. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 3-15° 2θ tartományban (HI=1,4 PANA szintézisút)



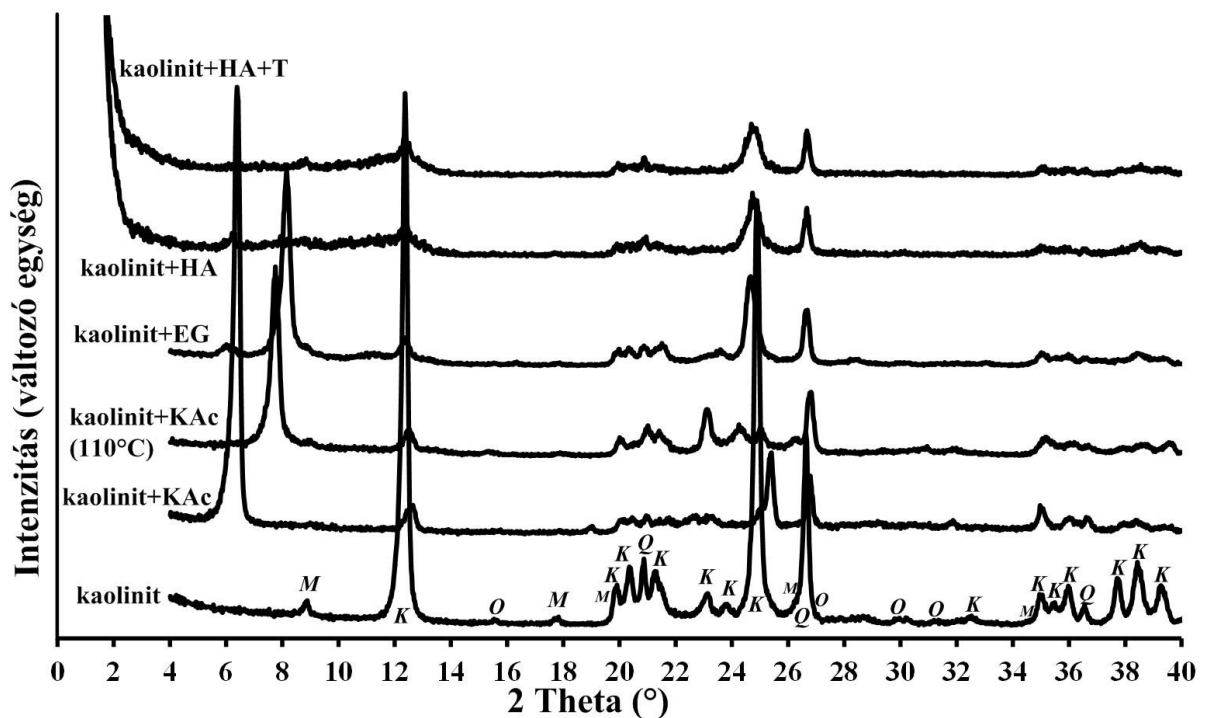
M3. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 2-40° 2θ tartományban (HI=1,4 PANA szintézisút) K:kaolinit reflexió



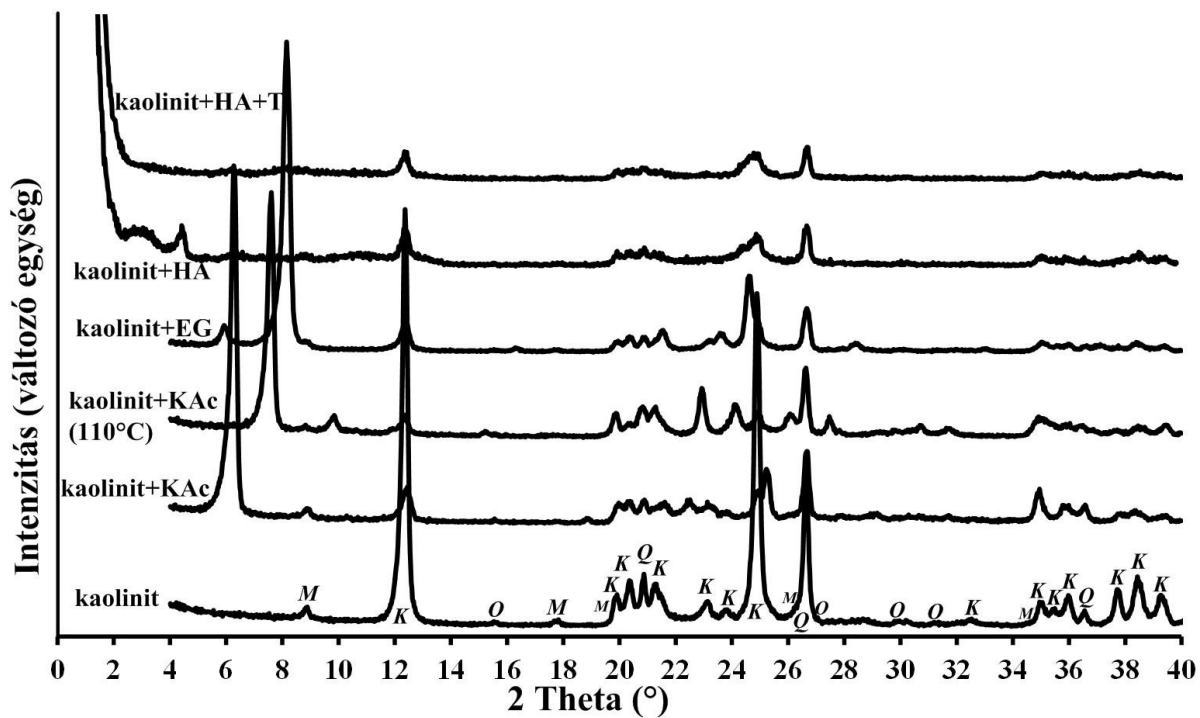
M4. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 3-15° 2θ tartományban (HI=0,3 PANA szintézisút)



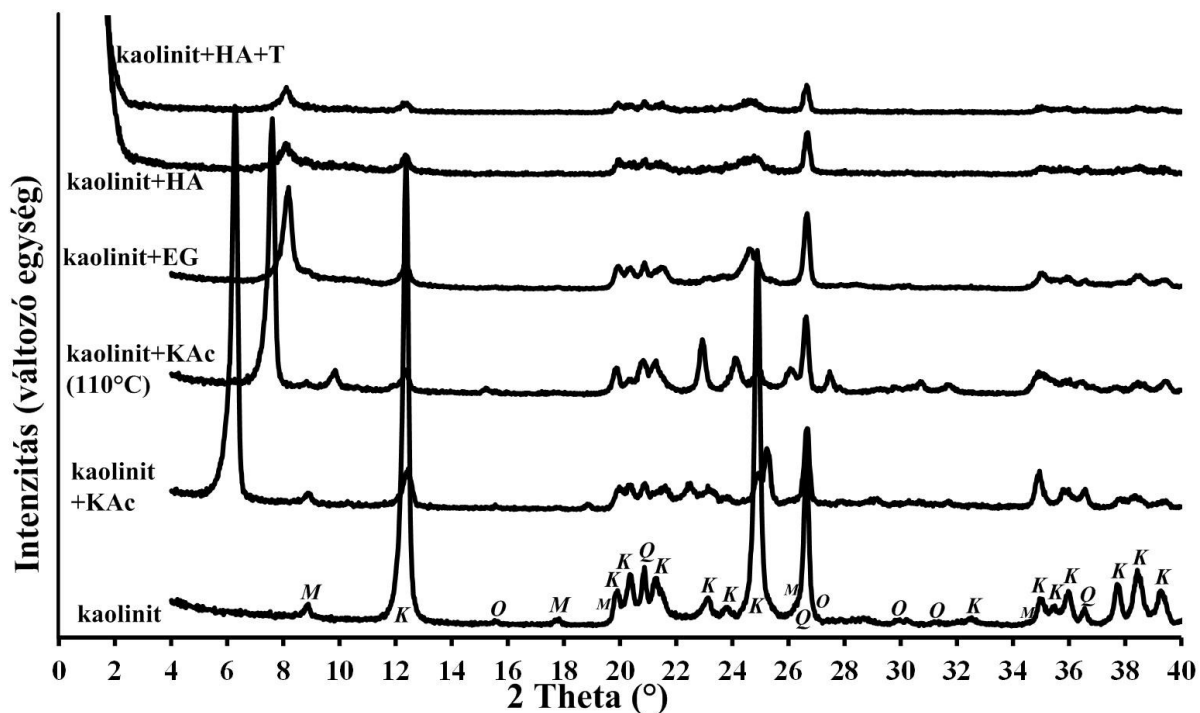
M5. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei a 2-40° 2θ tartományban (HI=0,3 PANA szintézisút), K:kaolinit, H:halloysit, Q:kvarc, F:földpát reflexió



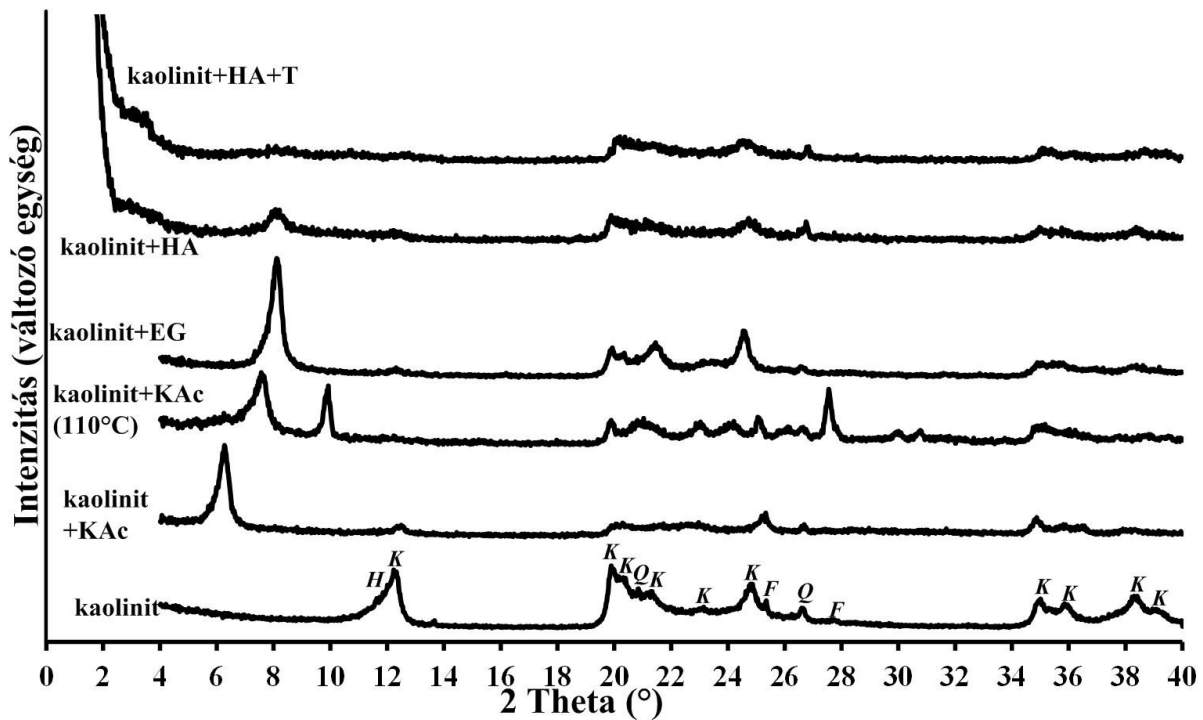
M6. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a P2+H1 reakcióút alkalmazása esetén (HI=1,4 HA+T szintézisút), K:kaolinit, M:muszkovit, Q:kvarc, O:ortoklász reflexió



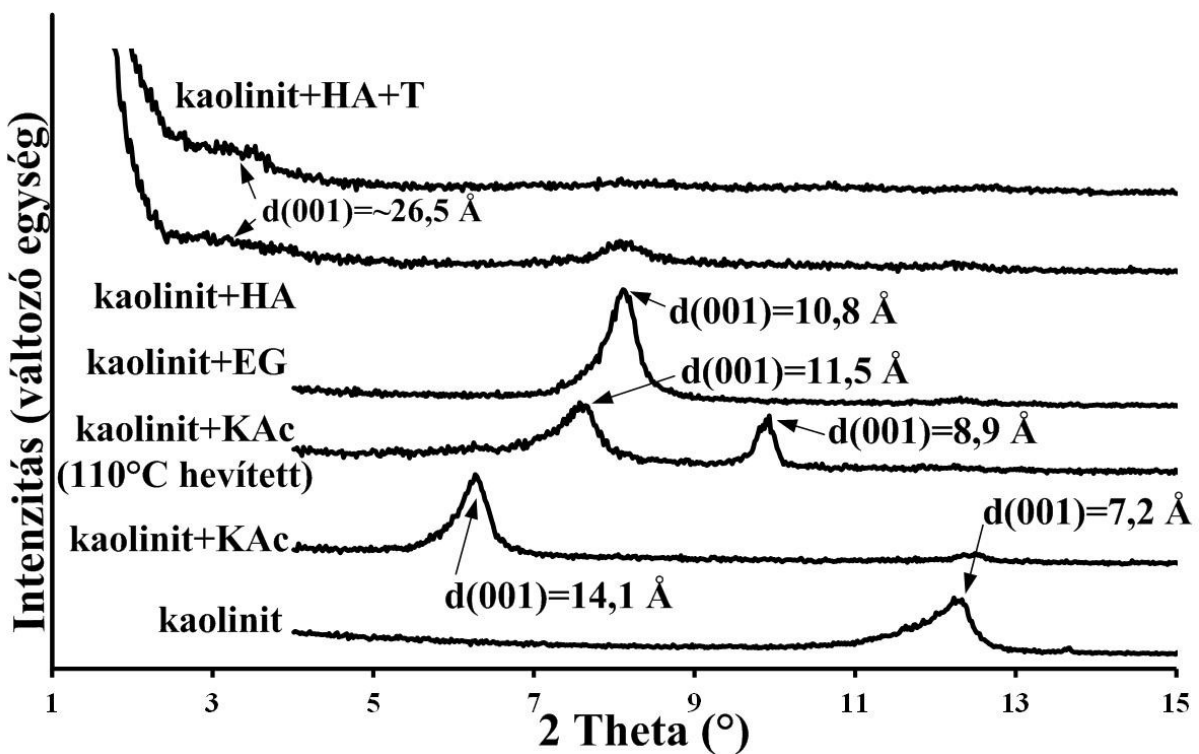
M7. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a *PI+H1* reakcióút alkalmazása esetén (HI=1,4 HA+T szintézisút),
K:kaolinit, **M:**muszkovit, **Q:**kvarc, **O:**ortoklász reflexió



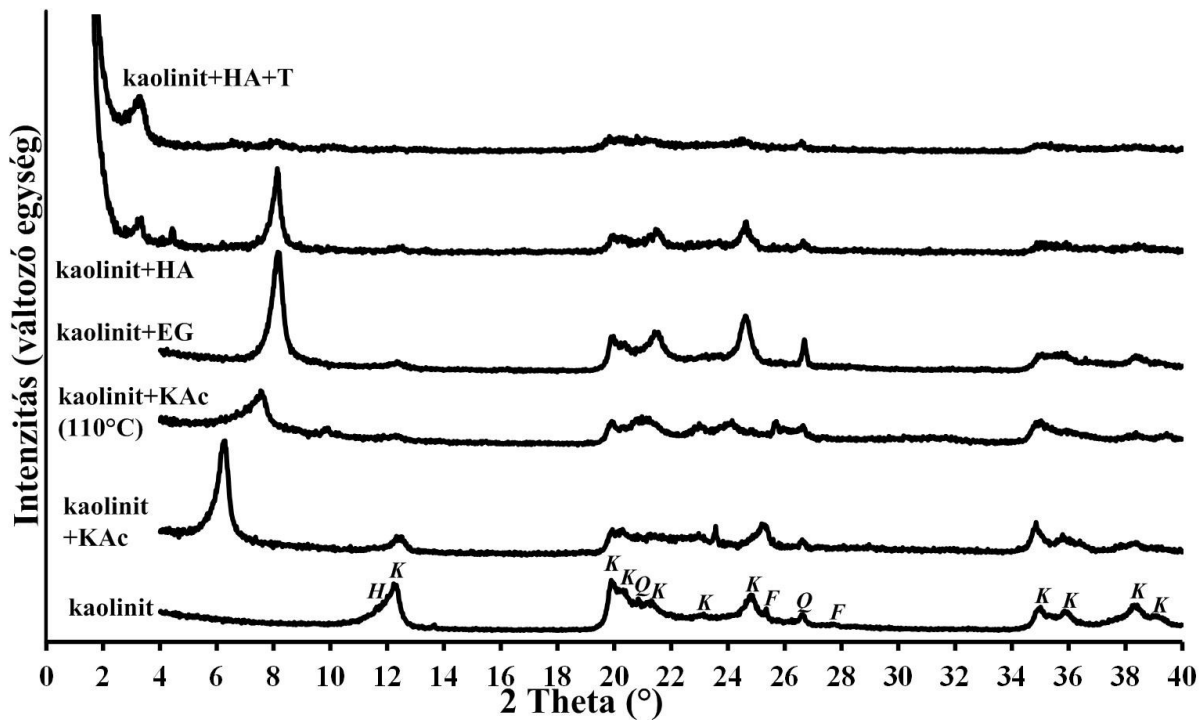
M8. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a *PI+H2* reakcióút alkalmazása esetén (HI=1,4 HA+T szintézisút),
K:kaolinit, **M:**muszkovit, **Q:**kvarc, **O:**ortoklász reflexió



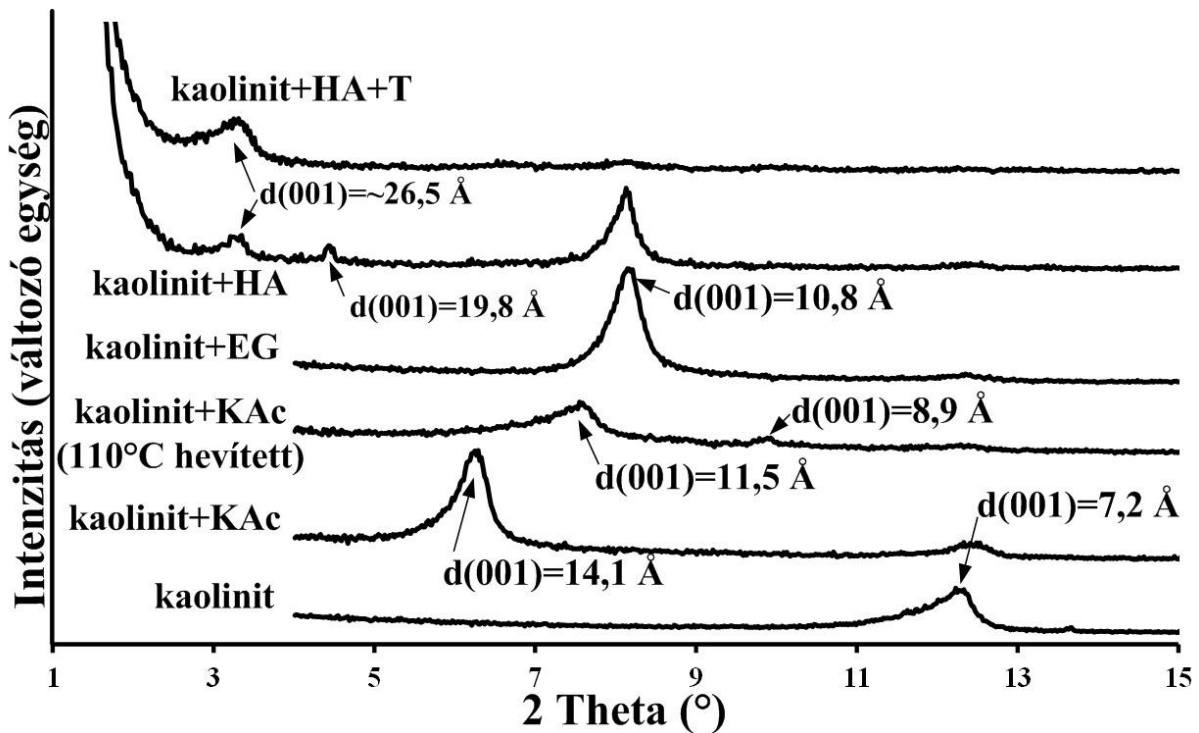
M9. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a P2+H1 reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézisút),
K:kaolinit, H:halloysit, Q:kvarc, F:földpát reflexió



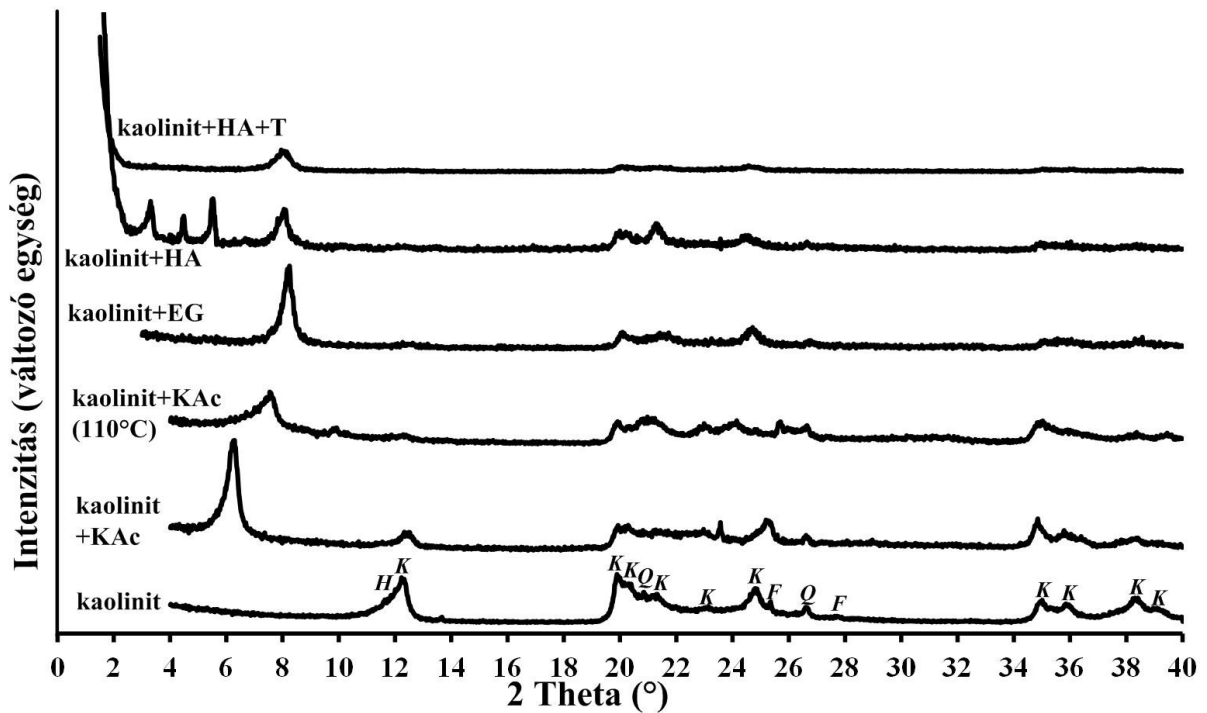
M10. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-15° 2θ tartományban a P2+H1 reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézisút)



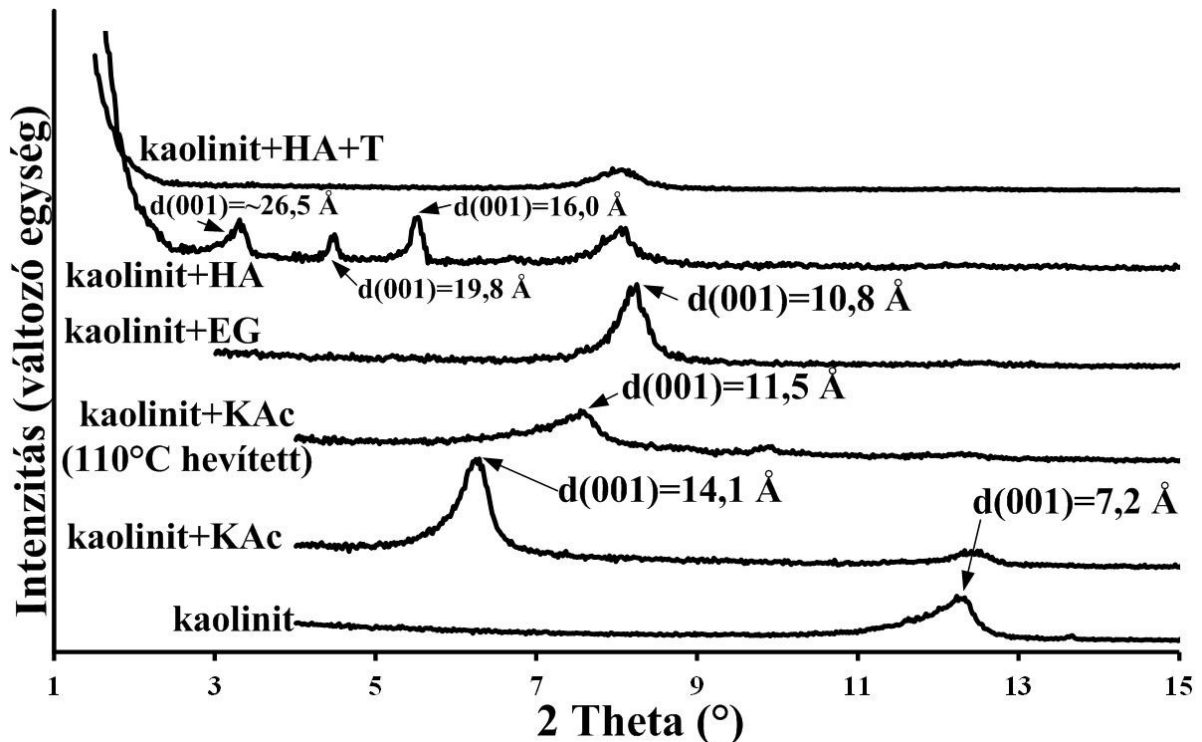
M11. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a *PI+HI* reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézisút),
 K:kaolinit, H:halloysit, Q:kvarc, F:földpát reflexió



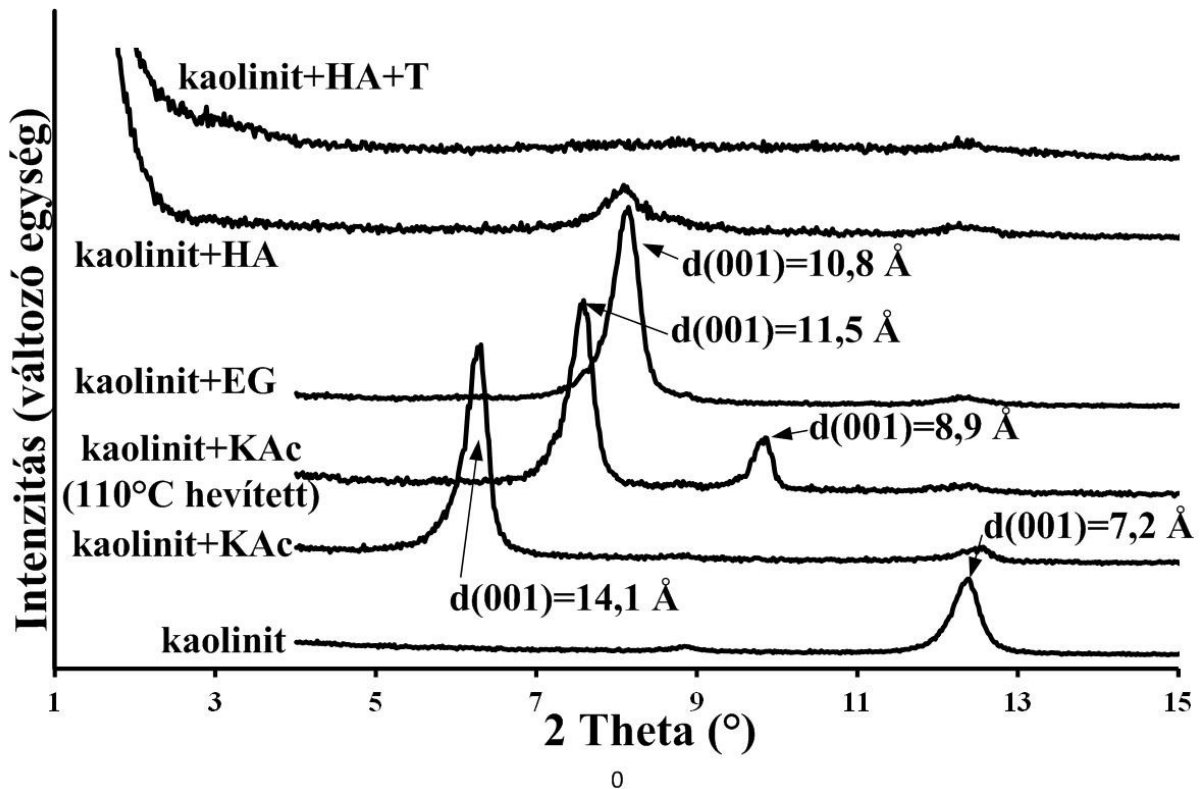
M12. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-15° 2θ tartományban a *PI+HI* reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézisút)



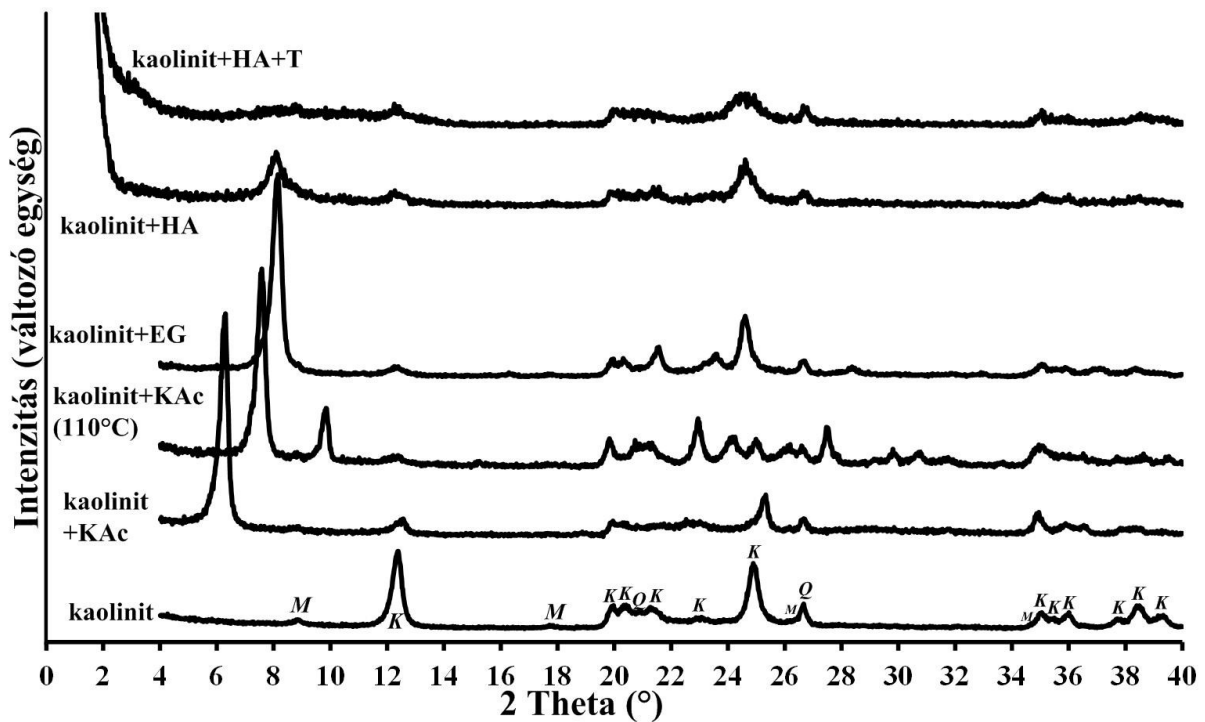
M13.ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a *PI+H2* reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézisút),
 K:kaolinit, H:halloysit, Q:kvarc, F:földpát reflexió



M14. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-15° 2θ tartományban a *PI+H2* reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,3 HA+T szintézisút)

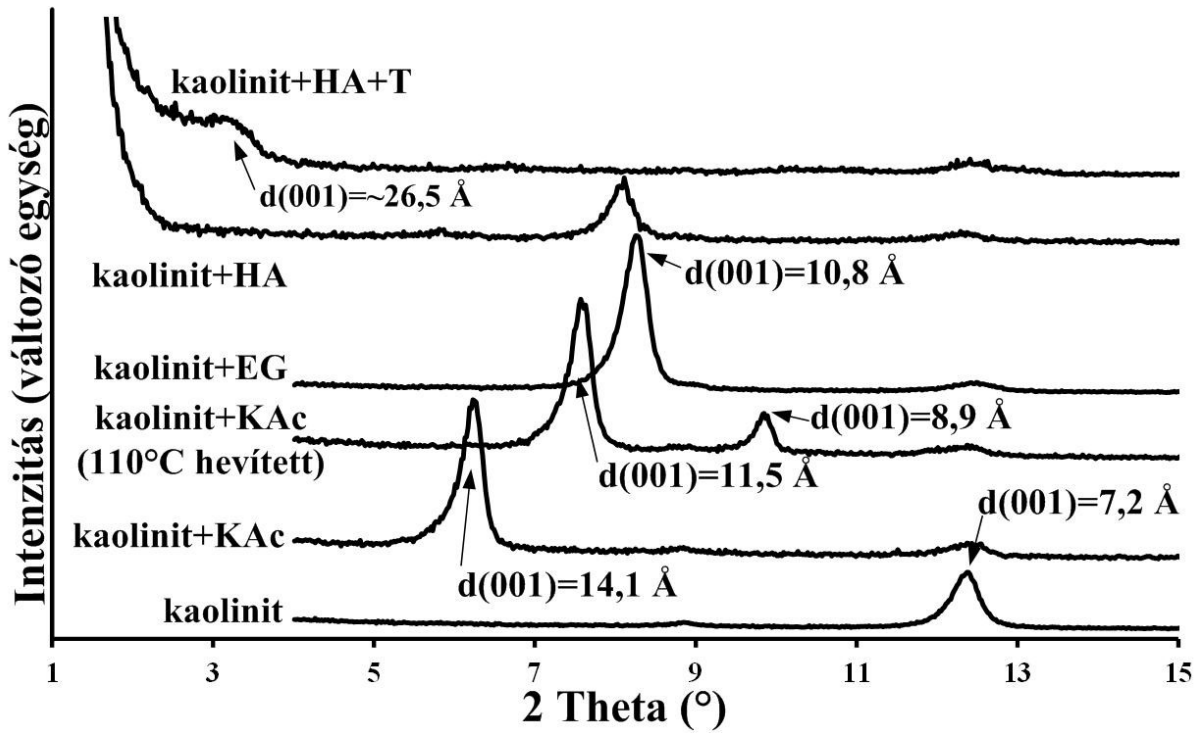


M15. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-15° 2θ tartományban a $P2+HI$ reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,8 HA+T szintézisút)

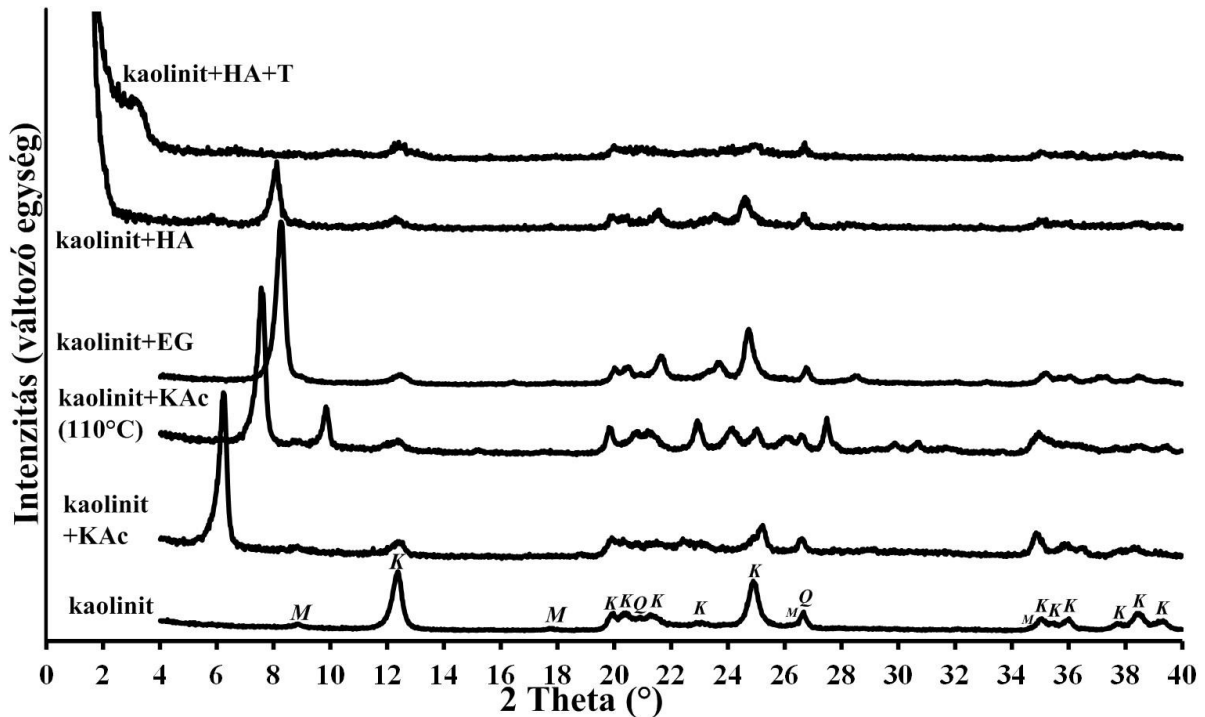


M16. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a $P2+HI$ reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,8 HA+T szintézisút),

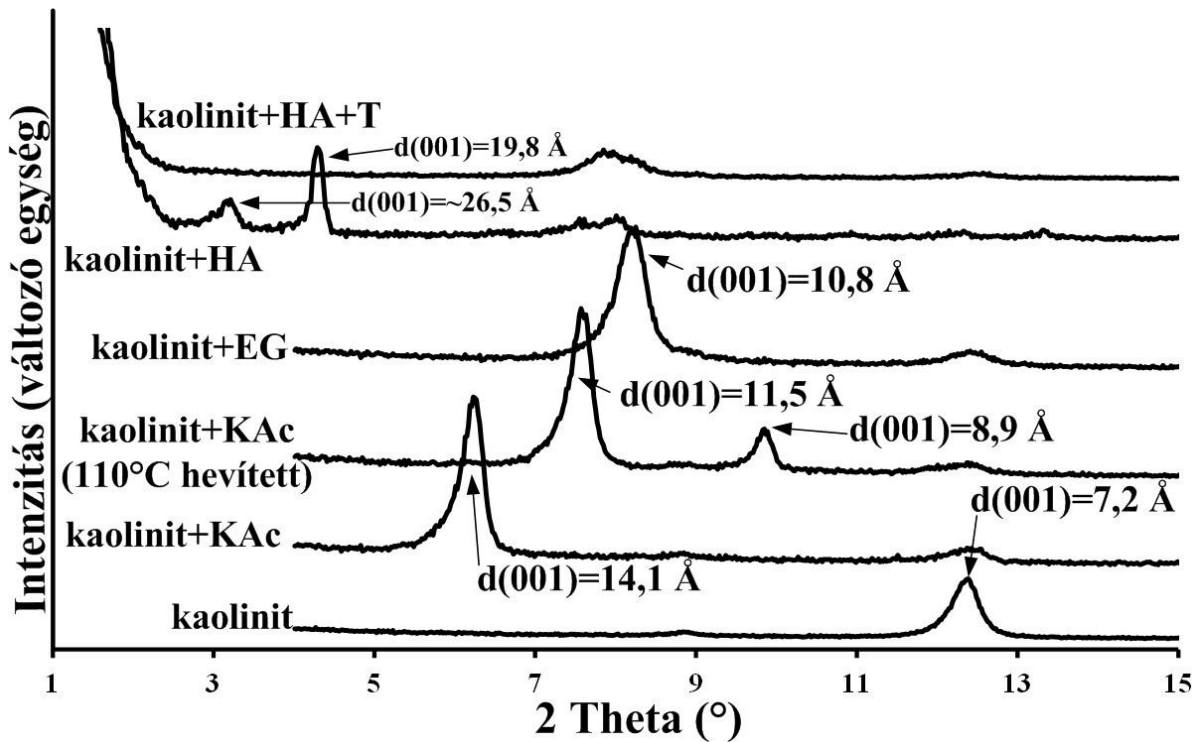
K:kaolinit, M:muszkovit, Q:kvarc reflexió



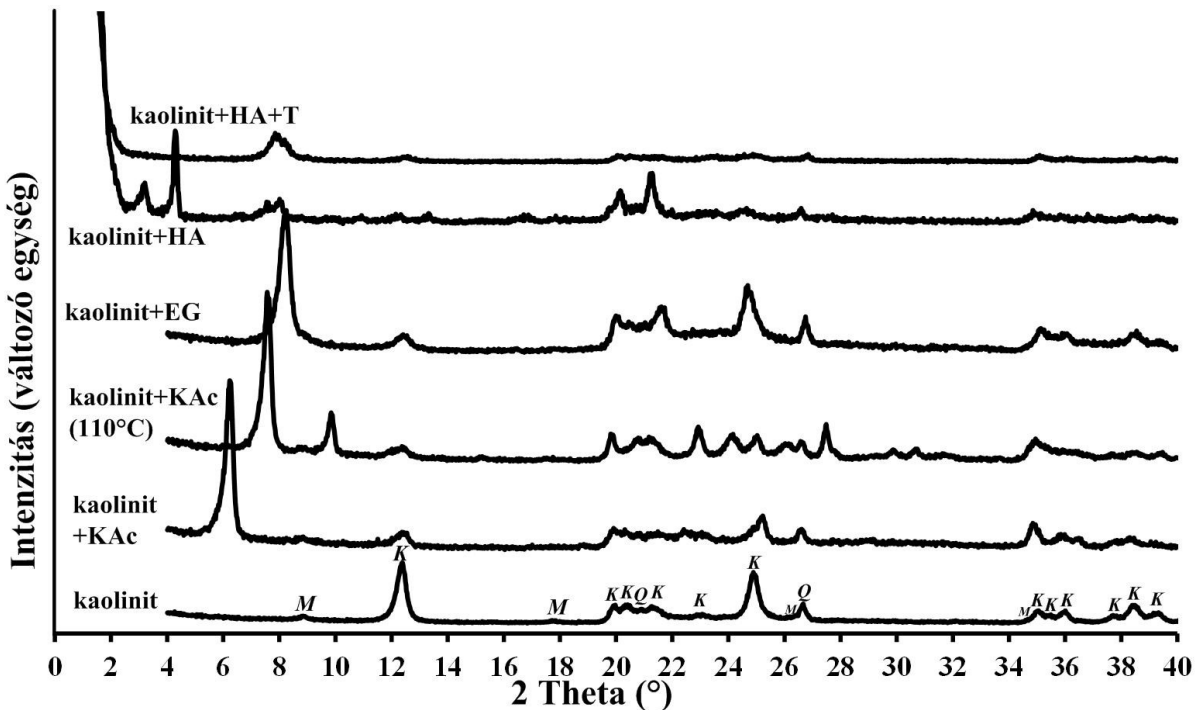
M17. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-15° 2θ tartományban a *PI+HI* reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,8 HA+T szintézisút)



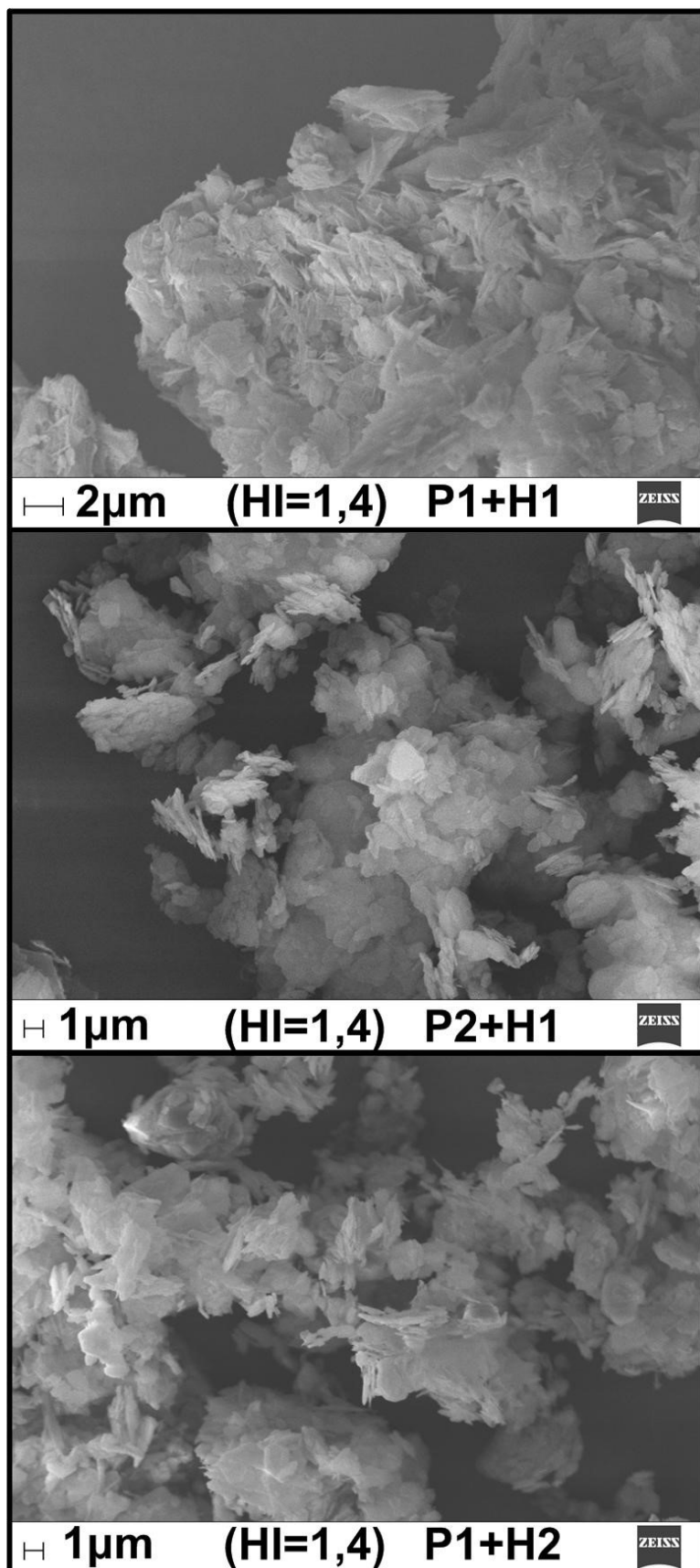
M18. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a *PI+HI* reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,8 HA+T szintézisút),
K:kaolinit, M:muszkovit, Q:kvarc reflexió



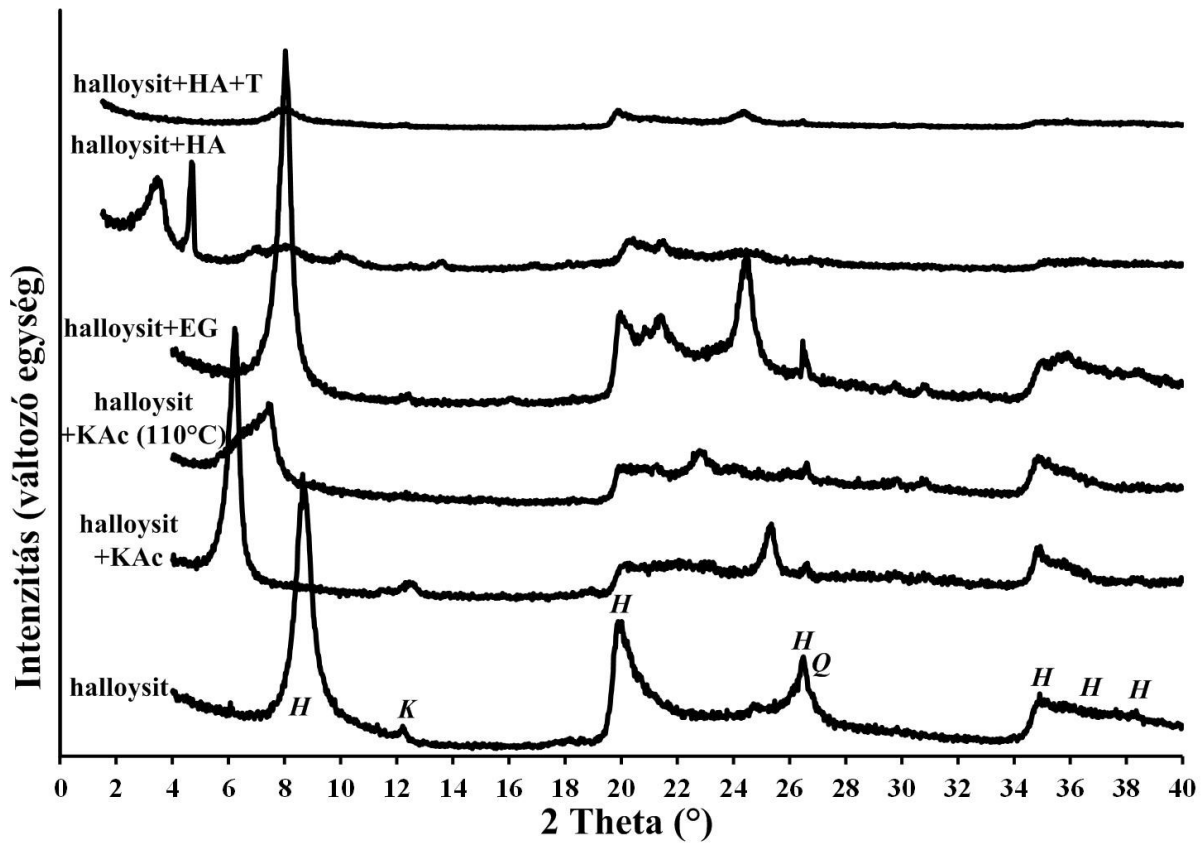
M19. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-15° 2θ tartományban a $P1+H2$ reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,8 HA+T szintézisút)



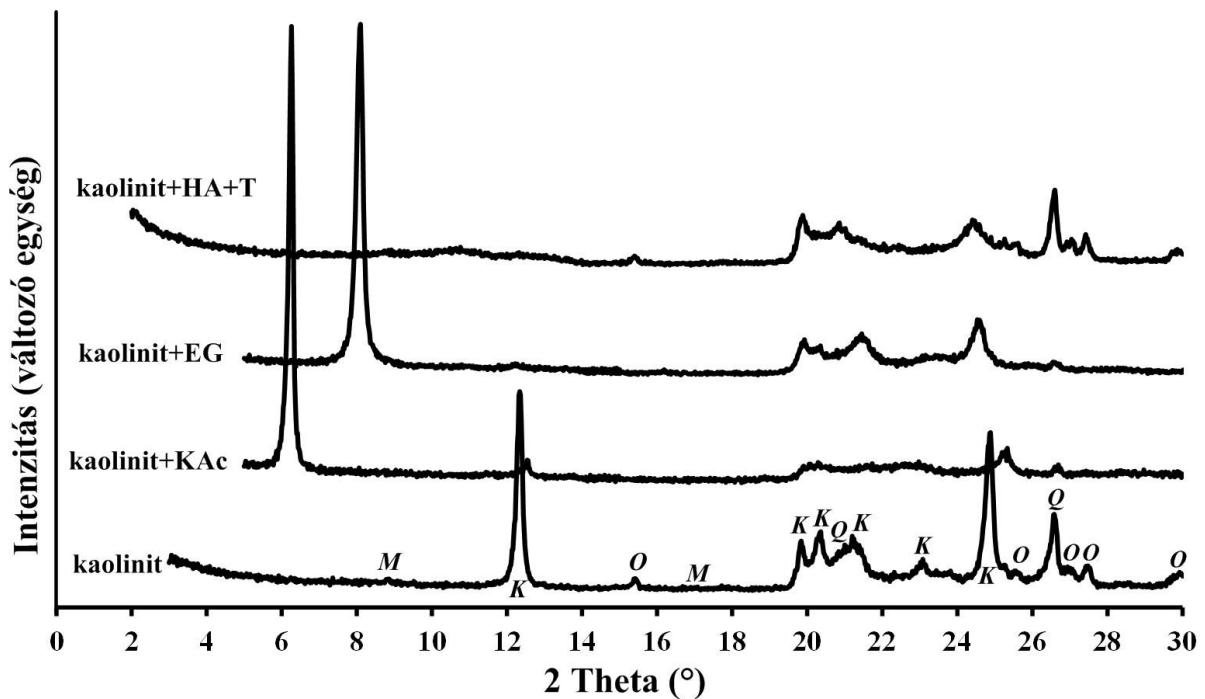
M20. ábra: Kaolinit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban a $P1+H2$ reakcióút alkalmazása esetén (HI=0,8 HA+T szintézisút),
K:kaolinit, M:muszkovit, Q:kvarc reflexió



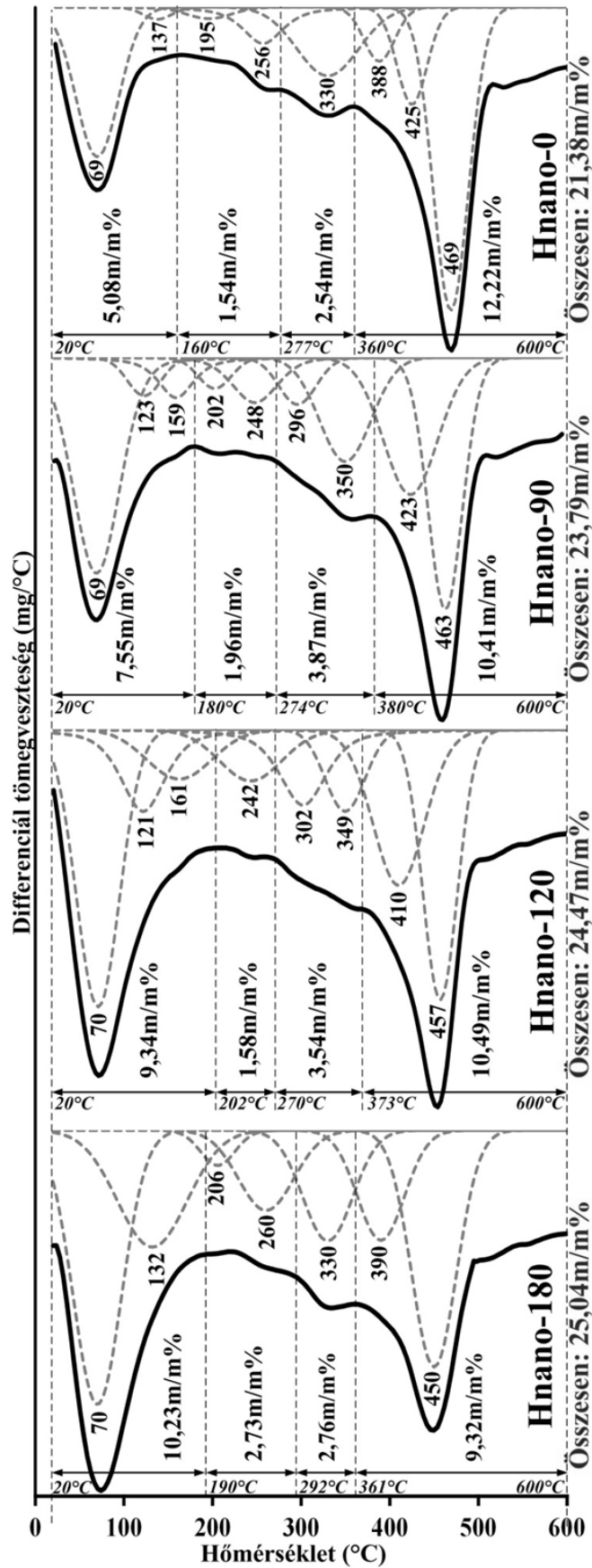
M21. ábra: HA+T szintézisút alkalmazásával előállított kaolinit nanostruktúrák tipikus SEM felvételei (HI=1,4). Az alacsony felbontás és aggregáció miatt a tekerces morfológia csak részben látható.



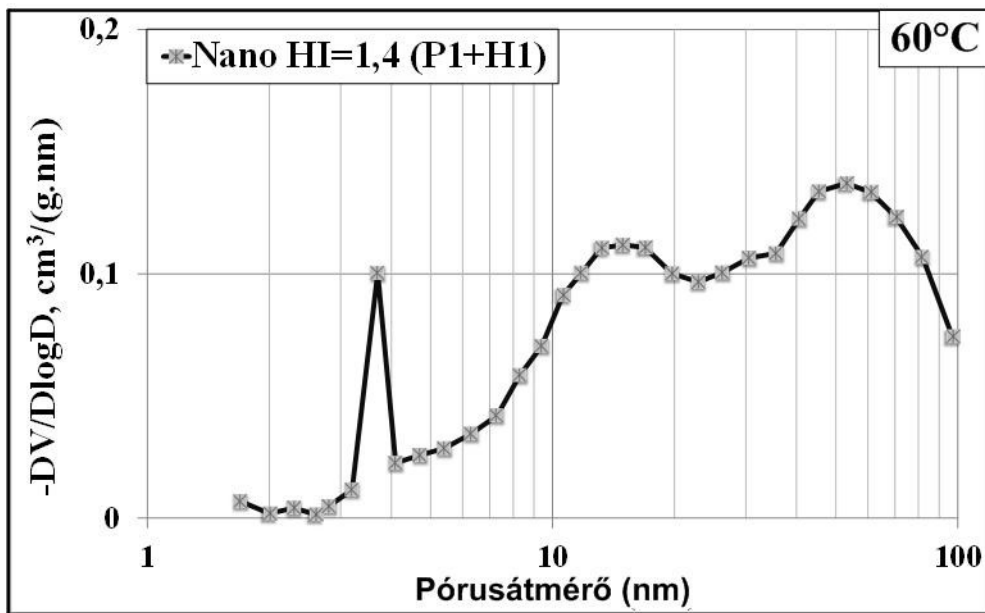
M22. ábra: Halloysit-organokomplexek tipikus XRD felvételei az 1,5-40° 2θ tartományban. H:halloysit, K:kaolinit, Q:kvarc reflexió.



M23. ábra: A Fluka kaolinit nanostruktúra előállításának XRD felvételei az 1,5-30° 2θ tartományban. A 110°C-on hőkezelt kaolinit-KAc és a kaolinit-HA organokomplexek felvételei nincsenek feltüntetve. K:kaolinit, M:muszkovit, O:ortoklász, Q:kvarc reflexió.



M24. ábra: Az exfoliált halloysit nanostruktúrák felbontott DTG görbéi az őrlési idő függvényében



M25. ábra: A HI=1,4 exfoliált nanostruktúra további felület tisztítását követően felvett logaritmikus pórustérfogat eloszlása (P1+H1 reakciót).

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőm **Dr. Horváth Erzsébet** töretlen szakmai támogatását és iránymutatását. Pártfogása alatt alapszakos környezetmérnöki hallgatótól mostanáig rengeteg szakmai ismerettel és jártassággal gazdagodtam. Köszönöm türelmét és segítségét, hogy kérdéseimmel mindig bizalommal fordulhattam hozzá. Köszönöm társ-témavezetőm **Dr. Kristóf János** segítségét és támogatását. Köszönöm szakmai tanácsait és hogy motivált a doktori munkám elvégzésében.

Köszönöm **Dr. Szilágyi Róbert Károly** szívélyes vendégszeretetét, emberségét és dinamikus szakmai iránymutatását az USA Montana State University-n töltött 5 hónapos kutatási időszak alatt. Köszönöm az életre szóló inspirációt és a szakmai tapasztalatokat a szinkrotron laboratóriumban.

Köszönöm a kutatócsoport tagjainak közreműködését a laboratóriumi munkákban. Köszönöm **Dr. Kristófné dr. Makó Éva** segítségét az XRD vizsgálatok területén, **Dr. Dallos András** és **Járvás Zsuzsa** segítségét az IGC vizsgálatok területén, továbbá **Dr. Kónya Zoltán**, **Dr. Kukovecz Ákos**, **Varga Tamás** és **Csizmadia Tamás** segítségét a TEM felvételek elkészítésében. Külön köszönöm **Dr. Szabó Péter** ötleteit és a közös munkát.

Köszönöm családom széleskörű támogatását és önzetlen szeretetét. Köszönöm szüleim, **Zsirka Zsolt** és **Zsirkáné Nagy Ilona**, töretlen erkölcsi támogatását és gondoskodását. Anya, Apa, mindent köszönök, szerintem ti vagytok a legjobbak! Köszönöm öcsém, **Zsirka Ádám**, testvéri szeretetét és a beszélgetéseinket.

Hálásan köszönöm feleségem, **Zsirkáné Fónagy Orsolya** őszinte és ragyogó szeretetét, tündöklő kedvességét és építő gondolatait. Számomra, Te adod a választ az élet és talán a tudomány legfontosabb kérdésére is.

Köszönöm a Nemzeti Kiválóság Program Apáczai Csere János Doktoranduszi és a Campus Hungary Program ösztöndíjainak támogatását a doktoranduszi tanulmányaim alatt.

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