



PANNON EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

A kaolinit szerkezetének módosítása interkalációval

DOI:10.18136/PE.2018.690

Doktori (Ph.D.) Értekezés

KÉSZÍTETTE:

Kovács András
okleveles anyagmérnök

TÉMAVEZETŐ:

Kristófné dr. Makó Éva
egyetemi docens

Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Anyagmérnöki Intézet

2018.

A kaolinit szerkezetének módosítása interkalációval

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

Anyagtudomány tudományágban

Írta: Kovács András
Témavezető: Kirstófné Dr. Makó Éva

Elfogadásra javaslom (igen / nem)
(témavezető)

A jelölt a doktori szigorlaton 100%-ot ért el,
Veszprém,
(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,
a Bíráló Bizottság elnöke

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

.....
Az EDHT elnöke

Kivonat

A kaolinit szerkezetének módosítása interkalációval

Doktori értekezésemben a kaolinit többlépéses interkalációját vizsgáltam, ahol a célom egy olyan eljárás kifejlesztése volt, mellyel kis mennyiségű vegyszer felhasználásával, kevés kezelési lépéssel és rövid idő alatt előállíthatók a kaolinit nanocsövek. Első lépésként a kaolinit közvetlen interkalációját vizsgáltam kálium-acetát (KAc), ammónium-acetát (AAc), karbamid és dimetil-szulfoxid (DMSO) interkalálószerrel, ahol a KAc-ra kidolgozott homogenizációs eljárást használtam a többi interkalálószerre is. Ezt követően az elkészült előinterkalátumok metanolos interkalációját vizsgáltam a gyakran alkalmazott kevertetési, illetve a ritkán alkalmazott szolvotermális módszerrel. Végül vizsgáltam a cetil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) interkalációját kevertetési és szolvotermális módszer esetén, illetve a kaolinit nanocsövek előállíthatóságát a kaolinit-CTAC komplexekből. Az előállított komplexeket, a kezelési paraméterek interkalációra gyakorolt hatását és az egyes kezelési lépések összevonhatóságát korszerű anyagvizsgáló módszerekkel (röntgendiffrakcióval (XRD), termogravimetriával (TG), Fourier-transzformációs infravörös spektrometriával (FT-IR), transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiával (TEM, SEM)) tanulmányoztam.

Kimutattam, hogy a kaolinit közvetlen homogenizációs interkalációja a vizsgált interkalálószerrel (KAc, AAc, DMSO és karbamid) mindegyikére sikeresen alkalmazható. A homogenizációs eljárással, az irodalomban közzétett oldatos módszerhez viszonyítva, egy nagyságrenddel kevesebb vegyszer felhasználása volt szükséges nagy (83-96%) interkalációfok eléréséhez. A kialakult organokomplexek szerkezete megfelelt az oldatos módszerrel előállítottakénak. A KAc és karbamid esetén a korábban vizsgált mechanokémiai módszerrel összehasonlítva, a homogenizációs eljárás kíméletesebb volt és nem okozott deformációt a kaolinit szerkezetében. Az interkalációs paraméterek vizsgálata során kimutattam, hogy az organokomplexek interkalációfokát a pihentetési hőmérséklet és a zárt/nyitott mintatartó használata nagymértékben, míg a kaolinit tartalom és az interkalálószer-víz tömegarány kismértékben befolyásolta. Míg az AAc és a KAc interkalációjakor a kisebb -24°C -on és 5°C -on, addig a DMSO és a karbamid interkalációjakor a nagyobb 60°C -os és 90°C -os hőmérsékletű pihentetéssel értem el a legnagyobb interkalációfokot. Az AAc-nál a bomlékonysága miatt a zárt, míg a KAc, DMSO és karbamid interkalálószerrel a víztartalom szabályozásával a nyitott mintatartóban pihentetéssel tudtam nagyobb interkalációt elérni. A kaolinit-AAc organokomplex

vizsgálatakor bizonyítottam az 1,4 nm-es komplex mellett, egy stabil 1,7 nm-es komplex létezését, amely az 1,4 nm-es komplexnél nagyobb víztartalommal rendelkezik.

Igazoltam, hogy a technológiai szempontból fontos 1,12 nm bázislaptávolságú kaolinit-metanol komplex a szakirodalomban általában használt kaolinit-DMSO mellett, a környezetbarát kaolinit-karbamid komplexből is sikeresen előállítható kevertetési és szolvotermális módszerrel is. Bizonyítottam, hogy az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex leghatékonyabban a kaolinit-karbamid prekursor rövid idejű (18 h) 100°C-os szolvotermális kezelésével állítható elő, ahol a karbamid már kisebb kötési energiával kapcsolódik a kaolinréteghez, mint a DMSO. A korábban még nem vizsgált kaolinit-karbamid prekursorból (kevertetési és szolvotermális eljárással is) sikeresen állítottam elő kaolinit-CTAC komplexet, majd kaolinit nanocsövet. Igazoltam, hogy a CTAC közvetlen interkalációja a kaolinit-karbamid prekursor 100°C-os szolvotermális kezelésével valósítható meg a legnagyobb hatékonysággal, ahol a metanol és a CTAC együttes interkalációja megy végbe. Ezzel az új kétlépéses eljárással képzett kaolinit-CTAC komplexek egyszerűen kaolinit nanocsövekké alakíthatók. Ez a szemléletében új módszer elősegítheti a kaolinit exfoliációjához további új és költséghatékony eljárások kifejlesztését.

Abstract

Modification of kaolinite structure through intercalation

In this work, I investigated the multi-step intercalation of kaolinite, and I wanted to develop such a procedure for formation of nanotubes, which requires less time, fewer steps and less reagent volume. First, the direct intercalation of kaolinite and potassium acetate (KAc), ammonium acetate (AAc), urea and dimethyl sulfoxide (DMSO) was studied. Here, the homogenization method developed for the KAc was used in the case of other intercalating reagents. Next, the methanol intercalation of prepared precursors was tested using the frequently applied solution/stirring method, as well as the infrequently applied solvothermal one. Finally, the intercalation of cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) was investigated in the case of stirring and solvothermal method, as well as the formation of kaolinite nanotubes from kaolinite-CTAC complexes was also studied. The prepared complexes, as well as the effects of treatment parameters and combination of intercalation steps on the intercalation was investigated using modern material analyzing and testing methods such as X-ray powder diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM).

I presented that the direct homogenization intercalation of kaolinite can be successfully applied in the case of every tested intercalating reagent (KAc, AAc, DMSO, and urea). In comparison with the generally applied solution method reported in the literature, the homogenization method required an order of magnitude lower amount of reagents to achieve high (83-96%) degree of intercalation. The structure of obtained organocomplexes corresponds to those obtained by the solution method. In the case of KAc and urea, in comparison with the previously investigated mechanochemical method, the homogenization method proved to be gentler, and it did not cause any deformation of kaolinite structure. I demonstrated during the investigation of intercalation parameters that the degree of intercalation depended strongly on the aging temperature and the use of closed or open sample holder, while weakly on the kaolinite content and the intercalating reagent to water mass ratio. While the highest degree of intercalation of AAc and KAc was achieved by ageing at -24°C and 5°C , respectively, that of DMSO and urea was achieved at 60°C and 90°C , respectively. In the case of AAc, which can easily decompose, the use of closed sample holder resulted in high degree of intercalation. On the contrary, in the case of KAc, DMSO, and urea, the use of open sample holder resulted in high degree of intercalation by controlling

the water content. In addition to the expected 1.4-nm complex, I confirmed the existence of a stable 1.7-nm complex, which had higher water content than the 1.4-nm one.

I verified that beside the usually used kaolinite-DMSO complex, the eco-friendly kaolinite-urea complex can also be successfully applied for production of the technologically important 1.12-nm kaolinite-methanol complex by either the stirring or the solvothermal method. I established that the most effective way of production of 1.12-nm kaolinite-methanol complex was the short-term (18-h) solvothermal treatment of kaolinite-urea precursor, where the interaction of urea with the kaolinite layer was weaker than that of DMSO. The kaolinite-CTAC complex and kaolinite nanotubes were successfully synthesized by either the stirring or the solvothermal method using the kaolinite-urea precursor, which was not studied previously. I demonstrated that in the case of direct intercalation of CTAC, the solvothermal treatment of kaolinite-urea precursor at 100°C yielded the highest efficiency, where the cointercalation of CTAC and methanol was achieved. The kaolinite-CTAC complexes formed by this new two-step procedure can easily transform into kaolinite nanotubes. This conceptually new method can open the way to a new series of cost-efficient chemical routes for the direct exfoliation of kaolinite.

Abstrakt

Modifikation der Kaolinitstruktur durch Interkalation

Die Doktorarbeit beschreibt die Untersuchung der mehrstufigen Interkalation von Kaolinit mit dem Ziel, einen Prozess zur Herstellung von Nanoröhren mit geringen Mengen an Chemikalien, weniger Schritten und kurzer Behandlungszeit zu entwickeln. Der erste Schritt beinhaltete die direkte Einlagerung von Kaolinit mit Kaliumacetat (KAc), Ammoniumacetat (AAc), Harnstoff und Dimethylsulfoxid (DMSO). Die Homogenisierungsmethode entwickelt für KAc wurde für alle anderen Interkalationsverbindungen (AAc, Harnstoff und DMSO) verwendet. Nächstes wurde die Methanolinterkalation der direkt interkalierten Komplexen durch die häufig verwendeten Lösungs-/Rührmethode sowie die nicht so gebräuchliche solvothermale Behandlung untersucht. Schließlich wurde die Interkalation von Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) mit der Lösungs-/Rührmethode als auch der solvothermalen Methode getestet, und anschließend wurden auch Möglichkeiten zur Herstellung von Kaolinit-Nanoröhren aus Kaolinit-CTAC-Komplexen getestet. Die Testmethoden für präparierte Komplexe umfassten einige der modernen Materialprüfmethoden wie Pulverröntgendiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TG), Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie (FT-IR), Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) und Raster-elektronen-mikroskopie (SEM).

Direkte Interkalation von Kaolinit durch Homogenisierung kann erfolgreich auf allen getesteten interkalierenden Molekülen (DMSO, Harnstoff, KAc und AAc) eingelagert werden. Im Gegensatz zum veröffentlichten Lösungsverfahren erfordert das Homogenisierungsverfahren durch eine Größenordnung weniger Chemikalien ein hohes (83-96%) Interkalationsgrad zu erzielen. Die Struktur der erhaltenen Organokomplexen entspricht denen, die durch das Lösungsverfahren erhalten wurden. Die Homogenisierungsbehandlung von Kaolinit mit KAc und Harnstoff war sanfter als die zuvor untersuchte mechanochemische Methode und führte zu keinen Deformationen der Kaolinitstruktur. Der höchste Interkalationsgrad wird am stärksten durch die Einlagerungstemperatur und die Anwendung des geschlossenen/geöffneten Probenhalters erhöht, während der Kaolinitgehalt und das Interkalationsmittel/Wassermassenverhältnis eine schwächere Wirkung auf den Interkalationsgrad hat. Der höchste Interkalationsgrad von AAc und KAc durch Lagerung der Probe bei -24°C und 5°C erreicht wurde. Die Interkalation von DMSO und Harnstoff durch Lagerung bei 60°C bzw. 90°C erreicht wurde. Da AAc anfällig gegenüber Zersetzungsreaktion ist, führte die Lagerung in einem geschlossenen Probenhalter zu dem

höchsten Interkalationsgrad. Im Gegensatz zu dem Vorstehenden, der höchste Interkalationsgrad kann in geöffneten Probehältern im Falle des KAc, DMSO und Harnstoffes erreicht werden. Neben einem 1,4-nm-Komplex zeigte das Testen des Kaolinit-AAC-Komplexes die Anwesenheit eines stabilen 1,7-nm-Komplexes mit höherem Wassergehalt. Neben den veröffentlichten Methoden zur Verwendung von Kaolinit-DMSO-Komplex kann der technologisch wichtige Kaolinit-Methanol-Komplex mit Basis-Schichtabstand von 1,12 nm erfolgreich aus einem umweltfreundlichen Kaolinit-Harnstoff-Komplex entweder unter rührende oder solvothermale Verfahren hergestellt werden. Der effektivste Weg zur Herstellung eines 1,12-nm-Kaolinit-Methanol-Komplexes war eine kurze (18-stündige) solvothermale Behandlung des Kaolinit-Harnstoff-Komplexes, bei der die Bindungsenergie von Harnstoff an die Kaolinit-Schicht niedriger ist als die Bindungsenergie von DMSO. Kaolinit-CTAC-Komplexen und Kaolinit-Nanoröhren wurden erfolgreich aus dem zuvor nicht getesteten Kaolinit-Harnstoff-Vorläufer sowohl durch Rühren als auch solvothermales Verfahren hergestellt. Die direkte Interkalation von CTAC durch die solvothermale Behandlung des Kaolinit-Harnstoff-Vorläufers bei 100°C ergab die höchste Effizienz. Die durch diese neue Methode (simultane Interkalation von Methanol und CTAC) entstehenden Kaolinit-CTAC-Komplexen können einfach in Kaolinit-Nanoröhren umgewandelt werden. Dieses neue Konzept wird die Entwicklung neuer und kosteneffektiver Methoden der Kaolinit-Abblätterung fördern.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Szakirodalmi összefoglaló	3
2.1. A kaolinit és a kaolincsoport egyéb ásványai	3
2.2. A kaolinit anyagszerkezeti vizsgálata	10
2.2.1. Röntgendiffrakció	10
2.2.2. Termikus analízis	13
2.2.3. Infravörös spektroszkópia	15
2.2.4. A kaolinit és a halloysit morfológiai vizsgálata.....	18
2.3. A kaolinit interkalációja	20
2.3.1. A kaolinit interkalációja kálium-acetáttal (KAc).....	24
2.3.2. A kaolinit interkalációja ammónium-acetáttal (AAc).....	28
2.3.3. A kaolinit interkalációja dimetil-szulfoxiddal (DMSO)	29
2.3.4. A kaolinit interkalációja karbamiddal	31
2.3.5. A kaolinit interkalációja metanollal	33
2.3.6. A kaolinit interkalációja cetil-trimetil-ammónium-kloriddal (CTAC)	37
3. Célkitűzés.....	41
4. Kísérleti rész.....	42
4.1. Alkalmazott agyagásványok és interkalálószerkeszerek	42
4.2. Anyagvizsgálati módszerek.....	45
4.3. Interkalációs módszerek.....	48
4.4. A kaolinit-KAc organokomplex előállítás és vizsgálata	50
4.5. A kaolinit-AAc organokomplex előállítás és vizsgálata	54
4.6. A kaolinit-DMSO organokomplex előállítás és vizsgálata	74
4.7. A kaolinit-karbamid organokomplex előállítás és vizsgálata.....	83
4.8. A kaolinit-metanol organokomplex előállítás és vizsgálata	91
4.8.1. A kaolinit-metanol organokomplex előállítás kevertetési módszerrel és vizsgálata.....	91
4.8.2. A kaolinit-metanol organokomplex előállítás szolvotermális módszerrel és vizsgálata.....	98
4.9. A kaolinit-CTAC organokomplex, illetve a kaolinit nanocsövek előállítás és vizsgálata.....	112
4.9.1. A kaolinit-CTAC organokomplex és kaolinit nanocsövek előállítás háromlépéses eljárással és vizsgálata	113
4.9.2. Kaolinit-CTAC organokomplexek előállítás kétlépéses szolvotermális eljárással és vizsgálata.....	132
5. Összefoglalás.....	146
6. Irodalomjegyzék	149
7. Köszönetnyilvánítás.....	157

1. Bevezetés

Az agyagot, mint nyersanyagot az emberiség évezredek óta használja. Korai alkalmazása óta ismerik tulajdonságainak szerves anyagokkal történő megváltoztathatóságát. Kínában a Sung-dinasztia idején, a kaolin tulajdonságait karbamiddal megváltoztatva képesek voltak vékony falú „tojáshéj-porcelán” készítésére. Ezt az eljárást komolyabb szilárdtest-kémiai ismeretek nélkül, pusztán a tapasztalatok alapján dolgozták ki.

A kaolinit ásvány jelenleg is igen fontos ipari nyersanyag, ugyanis azt számos területen (pl. a papíriparban, a gyógyszeriparban és a műanyagiparban) nagy mennyiségben használják fel. Fontos tulajdonsága, hogy különböző interkalációs eljárásokkal szerves, illetve szervetlen vendégmolekulákat lehet az interlamelláris terébe juttatni. Az interkalációs reakció alkalmas többek között a különböző lelőhelyekről származó kaolinitek reaktivitásának, felületi tulajdonságainak, illetve halloysit tartalmának stb. meghatározására. Napjainkban ismét nagy figyelmet kap ez a kutatási terület, ugyanis a kaolinit lemezek többlépcsés interkalációs módszerekkel nanocsövekké alakíthatók, melyek így, a már széleskörűen alkalmazott szénnanocsövekhez hasonlóan, pl. műanyag nanokompozit anyagrendszerekben alkalmazhatók. A kaolinit nanocsövek a szénnanocsövektől eltérően fehér színűek, elektromosan szigetelők, illetve égésgátló tulajdonságúak.

Jelen kutatásom célja egy olyan többlépcsés interkalációs eljárás kifejlesztése, mellyel kis mennyiségű, lehetőleg nem toxikus vegyszer felhasználásával, kevés kezelési lépéssel és rövid idő alatt előállíthatók a kaolinit nanocsövek.

Első lépésként az előinterkalációs eljárásokat tanulmányoztam karbamid, dimetil-szulfoxid (DMSO), kálium-acetát (KAc) és ammónium-acetát (AAc) interkalálószerrel felhasználásával. Ennek során a szakdolgozatomban, illetve diplomadolgozatomban, KAc interkalálószerrel kidolgozott homogenizációs eljárást kívántam kiterjeszteni a többi vizsgált interkalálószerre is. A különböző interkalálószerrel vizsgáltam a reakcióparaméterek (kaolinit tartalom, interkalálószer-víz tömegarány, pihentetési idő és hőmérséklet, nyitott/zárt mintatartó) hatását az interkalációra.

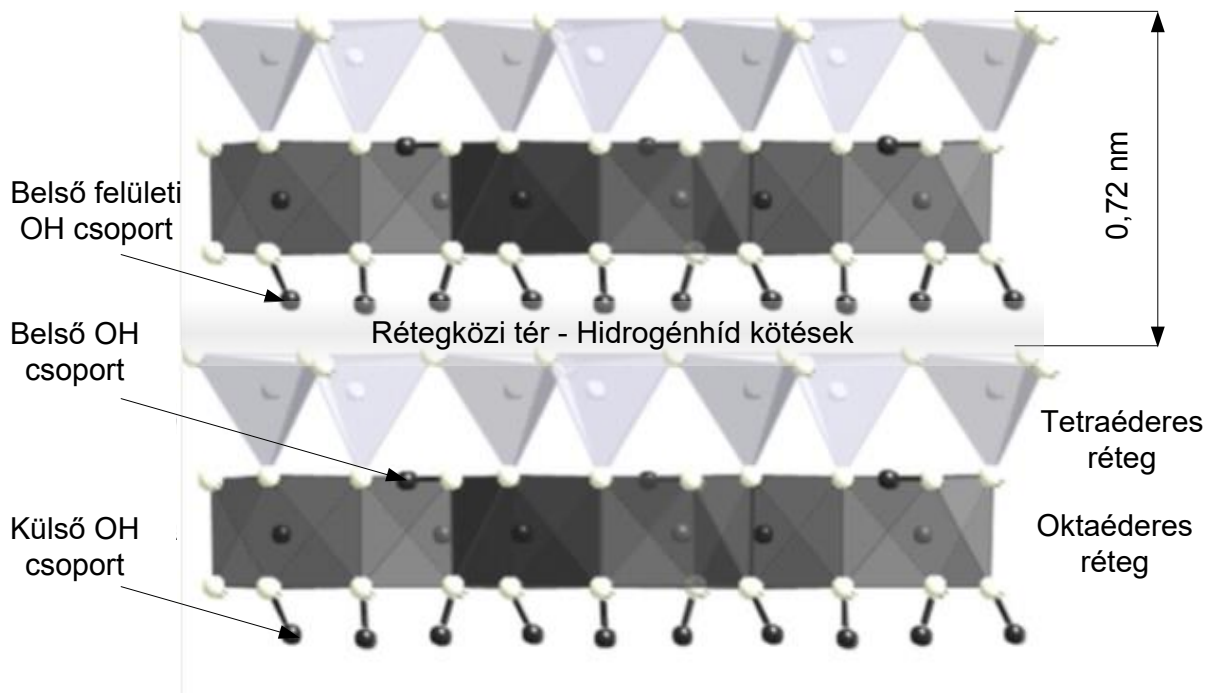
Ezt követően az előinterkalátumok metanollal történő kezelhetőségét vizsgáltam. A széleskörűen alkalmazott kevertetési módszer mellett tanulmányoztam a kevésbé elterjedt, szolvotermális módszer alkalmazhatóságát. Vizsgáltam a kezelési paraméterek hatását a kaolinit-metanolorganokomplexek képződésére.

Végül a cetil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) interkalációját, kevertetési, illetve szolvotermális módszer alkalmazása esetén, vizsgáltam, majd az így létrejött kaolinit-CTAC organokomplexek felhasználásával a kaolinit nanocsövek előállíthatóságát tanulmányoztam. Munkámban a különböző eljárásokkal előállított interkalátumok szerkezeti, felületi, termikus tulajdonságait és morfológiáját röntgendiffrakciós (XRD), termogravimetriás (TG), CHNS termikus elemanalitikai (CHNS), Fourier-transzformációs infravörös spektrometriai (FT-IR), valamint pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos (SEM és TEM) mérésekkel vizsgáltam.

2. Szakirodalmi összefoglaló

2.1. A kaolinit és a kaolincsoport egyéb ásványai [1-6]

A kaolinit, mely a kaolin kőzet fő agyagásvány alkotója, és politípusai (dickit, nakrit és halloysit) szerkezetük szerint, a filloszilikátok csoportjába tartoznak. A kaolincsoport ásványait az 1:1 típusú agyagásványok közé sorolják, ugyanis a szerkezetüket felépítő kaolinrétegben egy tetraédes (T) és egy oktaédes (O) réteg kapcsolódik össze, melynek következtében kialakul az ún. TO kettősréteg. A Si^{4+} központi kationnal rendelkező tetraéderek egyik lapjukkal egy síkban fekszenek és a síkban lévő három oxigén atomjukkal csúcsaikon keresztül kapcsolódnak a szomszédos tetraéderekkel. A tetraéderek fennmaradó egy-egy oxigén atomja szabadon áll. A tetraéderek ilyen módon kapcsolódva szabályos hatszöges alakzatokat alakítanak ki. Ebben a formában a tetraédes réteg, szabadon álló oxigénjei miatt, negatív töltésfelesleggel rendelkezik. Ennek a töltésfeleslegnek a kiegyenlítésére a kaolinit szerkezetében a tetraédes réteghez alumínium központi kationnal rendelkező oktaédes réteg kapcsolódik. A kaolinit oktaédes rétegében a csúcspontokon oxigén atomok és OH csoportok helyezkednek el. Az oktaédes rétegben fél elemi cellánként két kationpozíció van betöltve, ezért ezt a réteget dioktaédes vagy gibbsit-szerű rétegnek nevezik. A kaolinitben a kettősrétegek hidrogénhid kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz (1. ábra). A c-tengely irányában a kettősrétegek rétegismétlődési távolsága (bázislaptávolsága) 0,72 nm, mely megfelel a (001), röntgendiffrakciós módszerrel jól azonosítható, rácstávolságnak. A kaolinrétegben az OH csoportok különböző környezetekben találhatóak meg (1. ábra). Az oktaédes réteg külső OH csoportjai a kaolinit szemcsék felületén találhatóak. Azok az OH csoportok, melyek az oktaédes réteg rétegeközi térrel határos felületén találhatóak, az ún. belső felületi OH csoportok. A kaolinrétegen belül a tetraédes és oktaédes réteg között az ún. belső OH csoportok találhatóak. Az infravörös spektroszkópia segítségével a belső és belső felületi OH csoportok jól megkülönböztethetők. A kaolinrétegek közötti hidrogénhid kötések az egyik kaolinréteg tetraédes rétegének oxigénjei és a másik kaolinréteg oktaédes rétegének belső felületi OH csoportjai között jönnek létre, ehhez viszont arra van szükség, hogy a kapcsolódó oxigének és OH csoportok megfelelően kis távolságra kerüljenek egymástól.



1. ábra A kaolindrég felépítése [3]

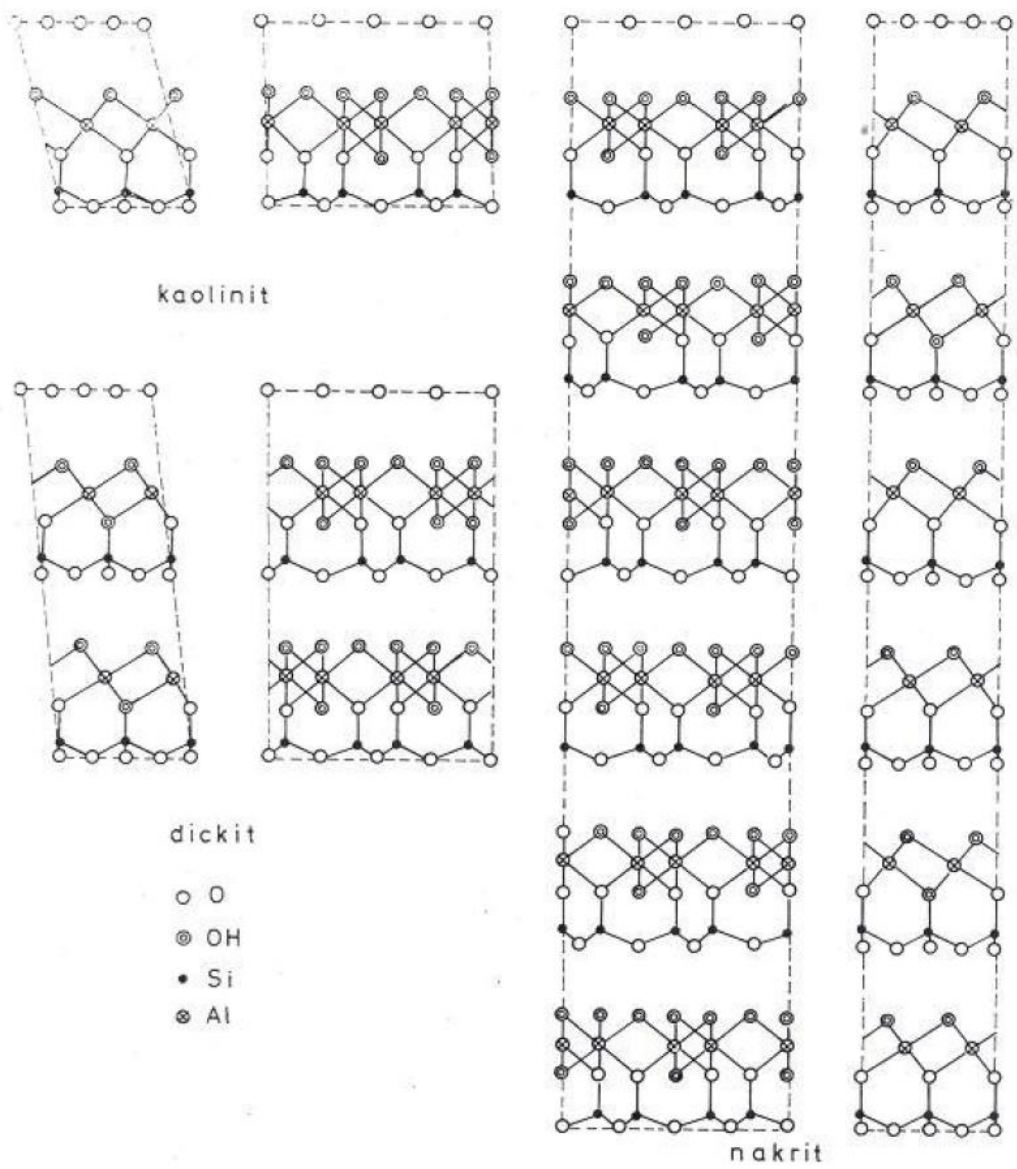
Ez csak a kettősrétegek bizonyos mértékű (a, b vagy mindkét irányú) egymás feletti elcsúszásával valósulhat meg, melynek köszönhetően különböző szerkezeti variációk alakulnak ki a kettősrétegek egymáshoz viszonyított helyzetében, ami az elemi cellák szögeinek és az egymást követő rétegek helyzetének változását is jelenti. Ez alapján, Dódony és Orbán [7] 20 lehetséges elméleti kaolinit módosulatot határozott meg a térbeli elrendeződés szerint. A természetben azonban csupán három szerkezeti változat található meg, a kaolinit, a dickit és a nakrit (1. táblázat).

A kaolinit kristályszerkezete a triklin kristályrendszerbe sorolható [8] (korábban a monoklin rendszerbe sorolták [9]). Elemi cellája egy kaolindréteget foglal magába (2. ábra).

A kaolinit kristályok aprók, legtöbbször földes, finom pikkelyes tömegként jelennek meg. Hevítés hatására a szerkezeti vizét 550°C körül veszíti el, lángban nem olvad meg. Sósav hatására bomlik és a koncentrált kénsav oldja.

1. táblázat A kaolincsoport ásványainak rácsparaméterei [10-13]

Ásvány	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Kaolinit	5,16	8,95	7,40	91,69	104,86	89,82
Dickit	5,14	8,92	14,39	90	96,74	90
Nakrit	8,91	5,15	15,70	90	113,7	90
Halloysit(7 Å)	5,14	8,90	20,70	90	99,7	90
Halloysit(10 Å)	5,14	5,90	14,90	90	101,9	90



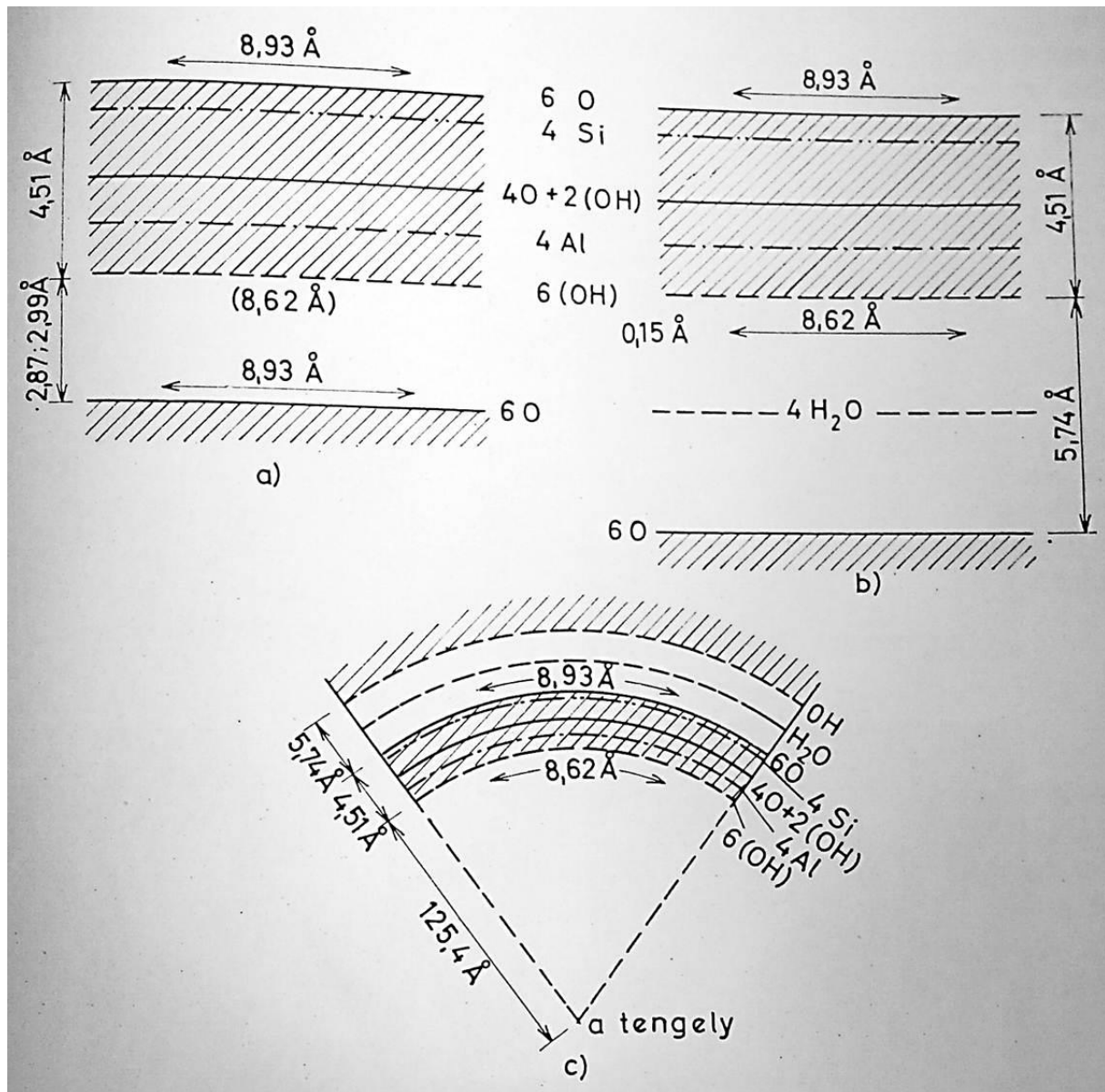
2. ábra A kaolinit, dickit és nakrit ásványok szerkezete [2]

A fireclay („tűzálló agyag”, kaolinit_d) kémiai összetétele és bizonyos tulajdonságai megegyeznek a kaolinitéval. A kaolinit_d elnevezés az angol rendezetlen szóból ered. A kaolinit_d rendezetlenségét egyrészt a kaolinrétegek szabálytalan egymásra épülése, másrészt a b-tengely szerinti rendezetlenség okozza. Ez utóbbi összefügghet az oktaéderes rétegben a különböző mértékű helyettesítésekkel.

A dickit monoklin dómás szerkezetű. A dickitnél a kaolinithez képest nagyobb kristályok alakulnak ki, így akár egykristályfelvételt is lehet róla készíteni röntgendiffrakciós technikával. Szerkezetében a kaolinrétegek (010) szerint szimmetrikusan rendeződnek és

elemi cellája két kaolinréteget tartalmaz (2. ábra). Hevítés során a szerkezeti vizét a kaolinitnél nagyobb hőmérsékleten (600°C) veszti el.

A nakrit a dickethez hasonlóan monoklin dómás, azonban szerkezetében csak minden hatodik kaolinréteg helyezkedik el azonos pozícióban (2. ábra).



3. ábra A kaolinit és a halloysit rétegszerkezete: kaolinit (a), halloysit (b), feltekeredett, belül üres halloysithenger szelete (c) [2]

A halloysit(10 Å) ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tulajdonképpen hidratált kaolinit fázisnak tekinthető. A halloysit(10 Å) 1,01 nm-es reflexiója 110°C-os szárítás hatására teljesen eltűnik a röntgendiffrakciós felvételtől és helyét átveszi a dehidrált változat 0,72 nm-es reflexiója. A két reflexió (bázislaptávolság) közötti méretkülönbség megegyezik egy vízmolekula-réteg

(0,29 nm) méretével. A dehidratált formát, melynek 0,72 nm a bázislaptávolsága, „halloysit(7 Å)”-nek, vagy metahalloysitnak is nevezik. A halloysit szemcsék különböző formákban, többek között csőként, lemezként és gömbként jelenhetnek meg, azonban a csöves forma a leggyakoribb, melynél legtöbb esetben az összetekeredés iránya az a- vagy b-tengely. A cső alakú morfológia kialakulásának az oka a tetraédes és az oktaédes réteg méretkülönbségében (különböző b-paramétereiben) keresendő (3. ábra). A kaolinit esetén a méretkülönbségből fakadó lemez görbülését a kaolínréteget összetartó hidrogénhid kötések ellensúlyozzák. Azonban a halloysit szerkezetében az a- és b-tengely szerinti rendezetlenség és a kettősréteg között található vízmolekula-réteg árnyékoló hatása miatt a meggyengült hidrogénhid kötések nem tudják megakadályozni a kettősréteg feltekeredését (3. ábra) [2]. Singh [14] szerint két mechanizmus létezik a tetraédes és az oktaédes rétegek között ébredő mechanikai feszültség csökkentésére, a tetraéderek elfordulása és a kaolínrétegek feltekeredése. A tetraéderek elfordulásánál a szilícium és oxigén atomok a hatszöges alakzat közepe felé húzódnak össze. A feltekeredésnél csak a görbület mentén van kisebb mértékű összehúzódás. Azt, hogy melyik mechanizmus kerül előtérbe az adott halloysit hidratáltsága határozza meg. Dehidratált állapotban a tetraéderek elfordulása, míg hidratált állapotban a feltekeredés következik be nagyobb valószínűséggel.

A kaolinit főként földpátok, földpátpótlók és egyéb alumínium-szilikátok hidrolitos mállásával másodlagosan képződik. Felszíni málláskor, közönséges hőmérsékleten vagy hidrotermás hatásra képződhet. Keletkezhet még tőzegek alatt, humuszsav és CO₂, közreműködésével, ez jellemzően széntelepek alatt jelenik meg. A kaolinit a leggyakoribb a kaolincsoport ásványai közül, mely egyes esetekben dickittel és nakrittal együttesen is képződhet.

A kaolin egy nagyon széles körben felhasznált sok helyen megtalálható ipari nyersanyag. A hidrotermális eredetű kaolin telepek közül a legfontosabbak Kínában, Olaszországban, Japánban, Mexikóban és az Egyesült Államokban található. Fontos reziduális kaolin telepek találhatóak Argentínában, Ausztráliában, Kínában, Csehországban, Németországban, Indonéziában, Oroszországban és Dél-Afrikában. A kevert hidrotermális és reziduális telepek közül a legfontosabbak az Egyesült Királyságban (Cornwallban) és Új-Zélandon található. Jelentős üledékes kaolin telepek fordulnak elő Ausztráliában, Braziliában, Spanyolországban és az Egyesült Államokban. Hazai viszonylatban több kaolin telep is található (Sárisápon, Mádon, Királyhegyen, Szegilongon), azonban a hazai porcelángyártáshoz szükséges kaolint általában importálják. A kaolin legnagyobb felhasználója a papíripar, ahol töltőanyagként és bevonóanyagként is felhasználják. A bevonóanyagként való felhasználásnak igen szigorúak a

feltételei. Ilyen célból nagy mennyiségben az Egyesült Államokban, Angliában, Braziliában és Ausztráliában bányásznak kaolint. A kaolin fontos ipari felhasználója még a kerámiaipar, ahol a klasszikus porcelángyártástól a tűzálló anyagok előállításig széles körben alkalmazzák. Emellett a gyógyszeriparban hordozó anyagként, illetve töltőanyagként, a műanyagiparban pedig töltőanyagként használják fel. Napjainkban a kutatásokban a kaolin új területen pl. alkáli aktivált cementekben [15], illetve fotokatalizátorokban [16] való alkalmazhatóságát is vizsgálják.

A halloysit általában mállással vagy hidrotermás folyamatok során, főként savanyú vulkáni kőzetekből, tufákból, az üveg alapanyag és a földpátok átalakulása révén. Ezekben a mállással vagy hidrotermás átalakulással létrejött kőzetekben levő halloysitokat különböző ásványok kísérik. Harvey [17] vizsgálatai alapján, Matauri Bay halloysit telepén (Új-Zélandon), a halloysit ásvány kis hőmérsékletű hidrotermális átalakulással jött létre riolit és dácit magmás kőzetekből, melyet főként kvarc, cristobalit és földpátok kísérnek. Brathwaite és társai [18], későbbi vizsgálataik alapján valószínűsítik, hogy ez a halloysit telep trópusi mállás útján keletkezett. Az Utah állambéli Dragon Mine halloysit telep (USA) hidrotermásan képződött, és a halloysit ásványt, kaolinit, gibbsit, alunit és kvarc kíséri. A képződési körülmények nagymértékben befolyásolják a halloysit méretét és morfológiáját [17]. A természetben megtalálható halloysit nanocsövek méret szempontjából igen változatosak, ugyanis hosszúságuk a mikrométernél kisebb tartománytól, akár 30 μm -ig is terjedhet, külső átmérőjük 30-190 nm, belső átmérőjük 10-100 nm közötti [6, 20].

Bates és társai [19] a halloysit nanoszerkezetét már 1950-ben közölték, azonban az utóbbi évtizedek nanotechnológiai fejlődése terelte a kutatók figyelmét ismét ezekre a természetes nanoszerkezetekre, melynek eredményeképp számos kutatás, tanulmány foglalkozik a területtel [20, 21]. A nanoméretű, csöves halloysit kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkező biokompatibilis anyag. Ezért széles körben, különböző területeken lehetséges a felhasználása: polimerekben töltőanyagként, hatóanyagok hordozó anyagaként, adszorbensként, illetve funkcionális anyagok szintézisekor nanoreaktorként [20]. Ugyanakkor, kisebb mennyiségben termelnek ki halloysitot, mint kaolint. Továbbá, a morfológiában, méretben és összetételben levő különbségek, ingadozások megnehezítik a természetes halloysit ipari felhasználását, ezért az utóbbi években előtérbe került a kaolinit nanocsövek előállítási lehetőségeinek a kutatása. A kaolinites előállítás nagy előnye, hogy a szükséges, nagy tisztaságú kaolinit nagy mennyiségben, egyszerűen, gazdaságosan kitermelhető, illetve az előállított nanoszerkezetek morfológiája szabályozható az előállítási paraméterekkel [22, 23].

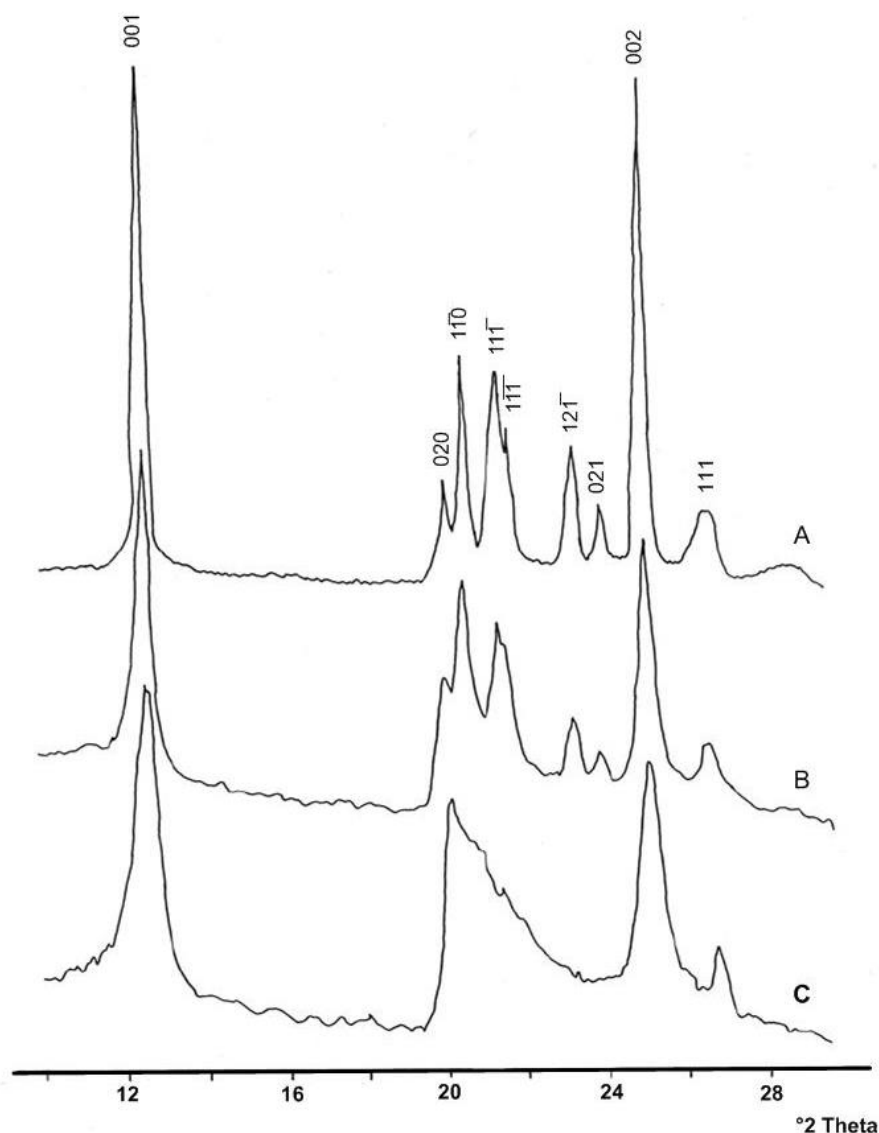
2. táblázat A kaolinit PDF 00-014-0164 röntgenkártyájának adatai

Miller-index			Rácssík-távolság (Å)	Relatív intenzitás (%)	Miller-index			Rácssík-távolság (Å)	Relatív intenzitás (%)
h	k	l			h	k	l		
0	0	1	7,170	100	$\bar{2}$	2	2	2,064	20
0	2	0	4,478	35	$\bar{2}$	0	3	1,997	35
1	$\bar{1}$	0	4,366	60	1	$\bar{3}$	2	1,987	35
$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	4,186	45	2	$\bar{2}$	1	1,974	20
$\bar{1}$	1	1	4,139	35	2	2	1	1,952	20
0	$\bar{2}$	1	3,847	40	1	3	2	1,939	35
0	2	1	3,745	25	0	$\bar{4}$	2	1,921	20
0	0	2	3,579	80	1	1	3	1,906	5
1	$\bar{1}$	1	3,420	5	$\bar{1}$	$\bar{3}$	3	1,897	25
1	1	1	3,376	35	0	4	2	1,870	20
$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	3,155	20	$\bar{1}$	3	3	1,845	25
$\bar{1}$	1	2	3,107	20	$\bar{2}$	$\bar{2}$	3	1,838	35
0	2	2	2,754	20	$\bar{2}$	2	3	1,810	20
$\bar{2}$	0	1	2,566	35	0	0	4	1,789	25
1	3	0	2,553	25	2	$\bar{2}$	2	1,710	25
$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	2,535	35	1	$\bar{5}$	0	1,689	25
1	$\bar{1}$	2	2,519	10	$\bar{1}$	$\bar{5}$	1	1,681	25
2	0	0	2,495	45	2	$\bar{4}$	0	1,669	40
0	0	3	2,385	25	2	4	0	1,660	40
$\bar{2}$	0	2	2,347	40	0	$\bar{4}$	3	1,656	10
1	$\bar{3}$	1	2,338	40	$\bar{3}$	1	2	1,649	40
$\bar{1}$	1	3	2,305	5	3	$\bar{1}$	0	1,633	30
1	3	1	2,293	35	1	3	3	1,920	70
$\bar{1}$	$\bar{3}$	2	2,253	20	0	4	3	1,607	30
0	4	0	2,237	5	$\bar{1}$	$\bar{5}$	2	1,594	10
$\bar{2}$	2	1	2,218	10	$\bar{1}$	$\bar{3}$	4	1,586	60
$\bar{1}$	3	2	2,197	20	2	$\bar{4}$	1	1,572	10
2	0	1	2,186	20	$\bar{2}$	2	4	1,553	30
2	2	0	2,173	5	1	$\bar{1}$	4	1,545	40
0	$\bar{4}$	1	2,151	10	2	0	3	1,537	40
0	$\bar{2}$	3	2,133	20	3	$\bar{1}$	1	1,514	5
0	4	1	2,116	10	$\bar{2}$	$\bar{4}$	3	1,505	5
$\bar{2}$	$\bar{2}$	2	2,093	10	$\bar{3}$	$\bar{3}$	1	1,489	90
0	2	3	2,080	5					

2.2. A kaolinit anyagszerkezeti vizsgálata

2.2.1. Röntgendiffrakció (XRD)

Napjainkban a legszélesebb körben elterjedt, legpontosabb vizsgálati módszer, mellyel meghatározható a szilárd minták kristályos fázisösszetétele, az XRD technika. A kaolincsoport ásványai estében is ez az egyik legfontosabb és leggyakrabban használt vizsgálati módszer, ugyanis az XRD felvételek segítségével közvetlen vagy közvetett módon meghatározhatók a vizsgált kaolinitok szerkezeti jellemzői (pl. kristályosodottsága, a politípusok jelenléte).



4. ábra Különböző kristályosodottságú kaolinitok XRD felvételei: jól kristályosodott Keokuk-i kaolinit (A), USA; közepesen kristályosodott kaolinit a Rohrhof bányából (B) (Maxhütte térsége), Németország; rosszul kristályosodott kaolinit a Rohrhof bánya 13. számú fejtőjéből (C), Németország [24]

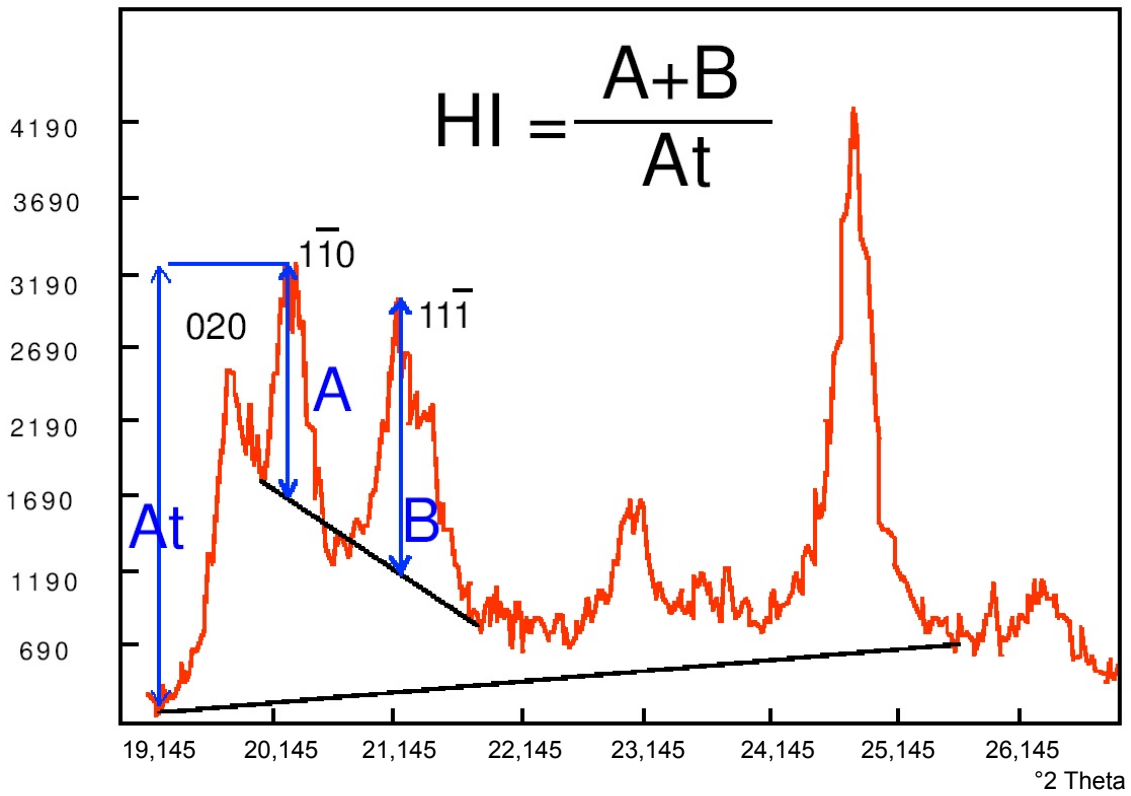
A 2. táblázatban láthatók a kaolinit PDF 00-014-0164 röntgenkártyájának adatai, amelyek segítségével egy ismertelen minta XRD felvételén beazonosítható a kaolinit.

A 4. ábrán három különböző kristályosodottságú kaolinit XRD felvétele látható. A felvételen látható (001) reflexió a kaolinitrétegek 0,717 nm rácstávolságának felel meg. A kristályosodottság csökkenésével a reflexiók félértékszélessége növekszik, intenzitásuk csökken, továbbá a szomszédos reflexiók összeolvadnak széles és nehezen felbontható reflexiókká. A rosszul kristályosodott kaolinitéknél a (001) reflexió rácstávolsága nagyobb (pl. 0,720 nm). [25]

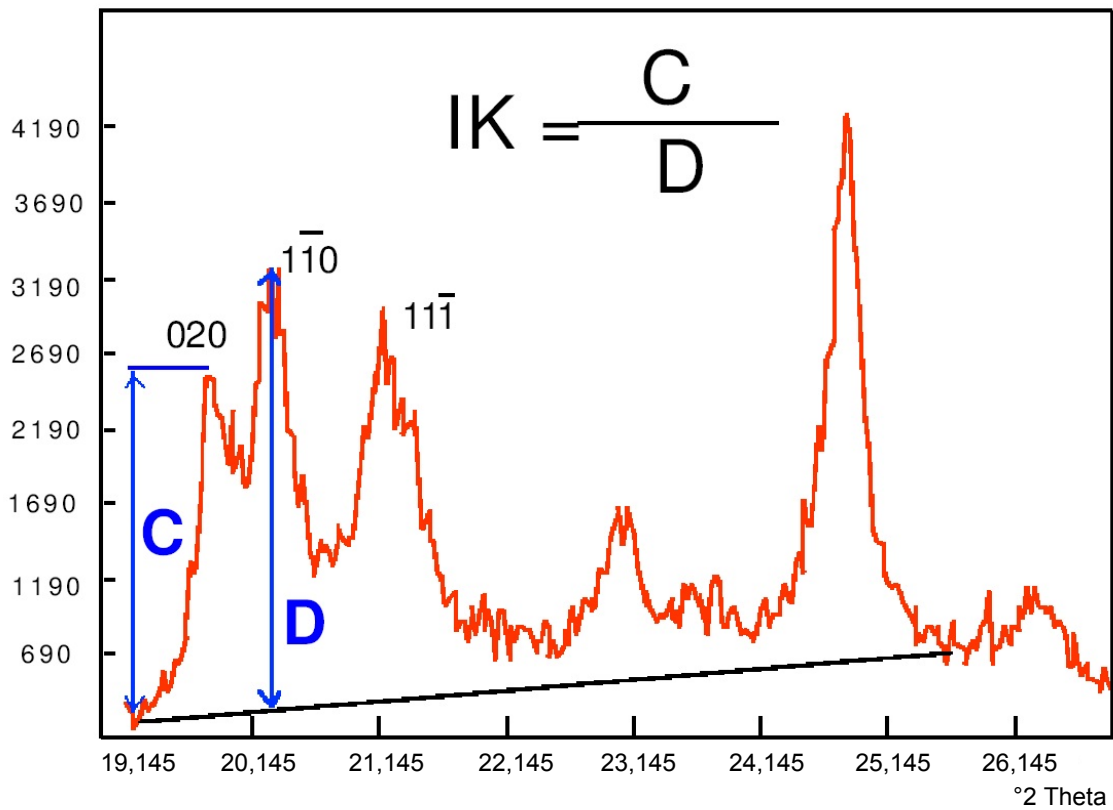
A kaolinitek kristályosodottsága az XRD felvételekből különböző módszerekkel számszerűen meghatározható. A legszélesebb körben elterjedt módszer az 5. ábrán látható Hinckley-féle [26] kristályosodottsági index (Hinckley-index, HI) meghatározása. A módszer alkalmazása során a (110) és (111) reflexiók csúcsközi háttértől számított intenzitásösszegét hasonlítják az (110) reflexió általános háttértől számított intenzitásához. A kiszámított eredmény egy dimenzió nélküli általában 0,2 és 1,5 értékek közötti szám. Az érték minél nagyobb, annál nagyobb a vizsgált kaolinit szerkezeti rendezettsége. A kaolinitek jól kristályosodottak, ha a HI 1,0-nál nagyobb, rosszul kristályosodottak, ha a HI 0,43-nál kisebb, és közepesen kristályosodottak, ha a HI a két érték közötti. [26]

A módszer nagy előnye, hogy egy szokásos XRD felvétel segítségével és egy egyszerű számítással meghatározható az index, mellyel a kaoliniteket könnyen lehet osztályozni. Mivel a kaolinitek szerkezetében jelenlévő hibák és a rétegek egymásra épülésének szabálytalanságai igen összetettek, nem határozható meg, hogy pontosan mit mér a HI [28].

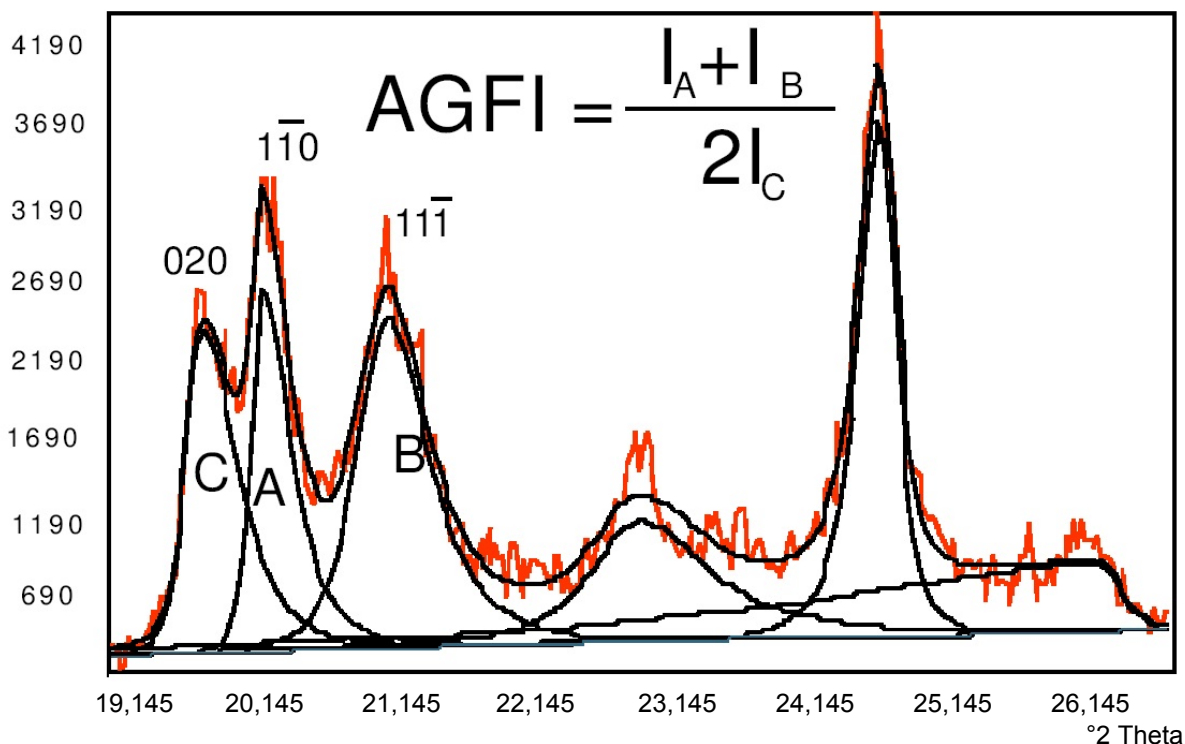
A kaolinitek kristályosodottságát a Hinckley-indexen kívül más indexekkel is lehet számszerűen jellemezni [27]. Amikor a HI meghatározása korlátokba ütközik (pl. a kvarc, földpát, goethit (vas-oxi-hidroxid), illit, szmektit, illetve halloysit tartalom miatt), ezek az indexek megoldást jelenthetnek. Az egyik ilyen index a Stoch-index (6. ábra), amit a (020) és az (110) reflexiók intenzitásának arányából határoznak meg. A Stoch-index meghatározását más rétegszilikátok jelenléte befolyásolja, de a kvarc, földpát, amorf SiO₂ és vas-hidroxid jelenléte nem befolyásolja. Az Aparicio-Galán-Ferrel-indexet (7. ábra) a (020), (110) és a (111) reflexiók intenzitásából számítják ki. A HI számításával szemben, ebben az esetben a reflexiók intenzitását profilillesztéssel határozzák meg. Az Aparicio-Galán-Ferrel-indexet kevésbé befolyásolják az egyéb jelenlévő fázisok, mint a Hinckley- és Stoch-indexet [27].



5. ábra A Hinckley-index meghatározása [27]



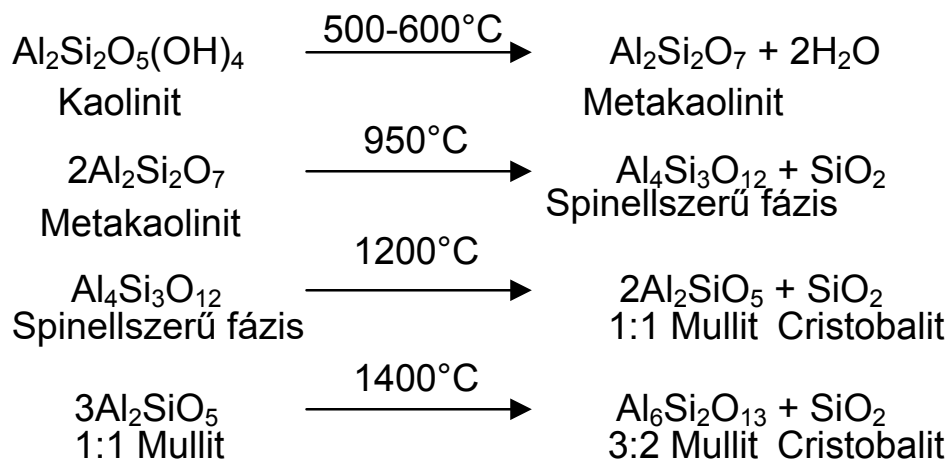
6. ábra A Stoch-index meghatározása [27]



7. ábra Az Aparicio-Galán-Ferrel-index meghatározása [27]

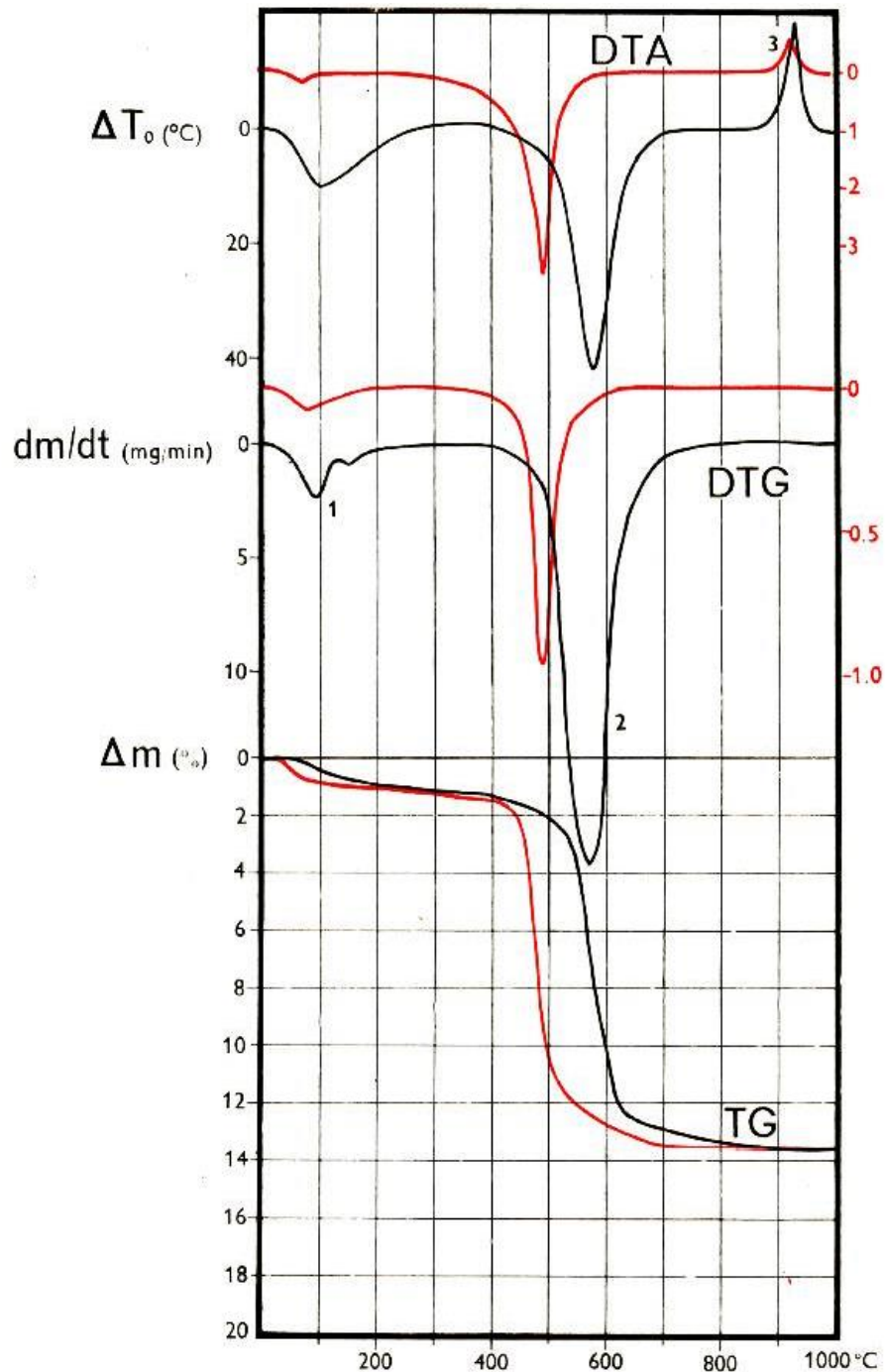
2.2.2. Termikus analízis

A kaolincsoport ásványainak termikus reakcióit hőmérséklet szerint csoportosíthatjuk [24]. A kis hőmérsékletű tartományban (~400°C-ig) a kaolinit az adszorbeált víztartalmát veszíti el. A közepes hőmérséklet-tartományban (400 és 750°C között) a kaolinit elveszti a szerkezetében kötött víztartalmát (OH csoportjait), így kialakul az amorf szerkezetű metakaolinit (8. ábra) [3]. A dehidroxiláció hőmérsékletét a kaolinit kristályosodottsága és a szemcseméret befolyásolja [24]. Minél kisebb a szemcseméret, illetve minél kevésbé kristályosodott egy kaolinit, annál kisebb hőmérsékleten következik be a szerkezeti víz kilépése.



8. ábra A kaolinit hevítés hatására bekövetkező átalakulásai [29]

A nagy hőmérsékletű tartományban (950°C körül) kialakul a szilíciumspinell (8. ábra). Ez a fázisátalakulás nem jár tömegváltozással. Ezt követően 1200 és 1400°C-on (8. ábra) először 1:1 majd 3:2 mullit alakul ki cristobalit fázis megjelenése mellett [1, 29, 30].



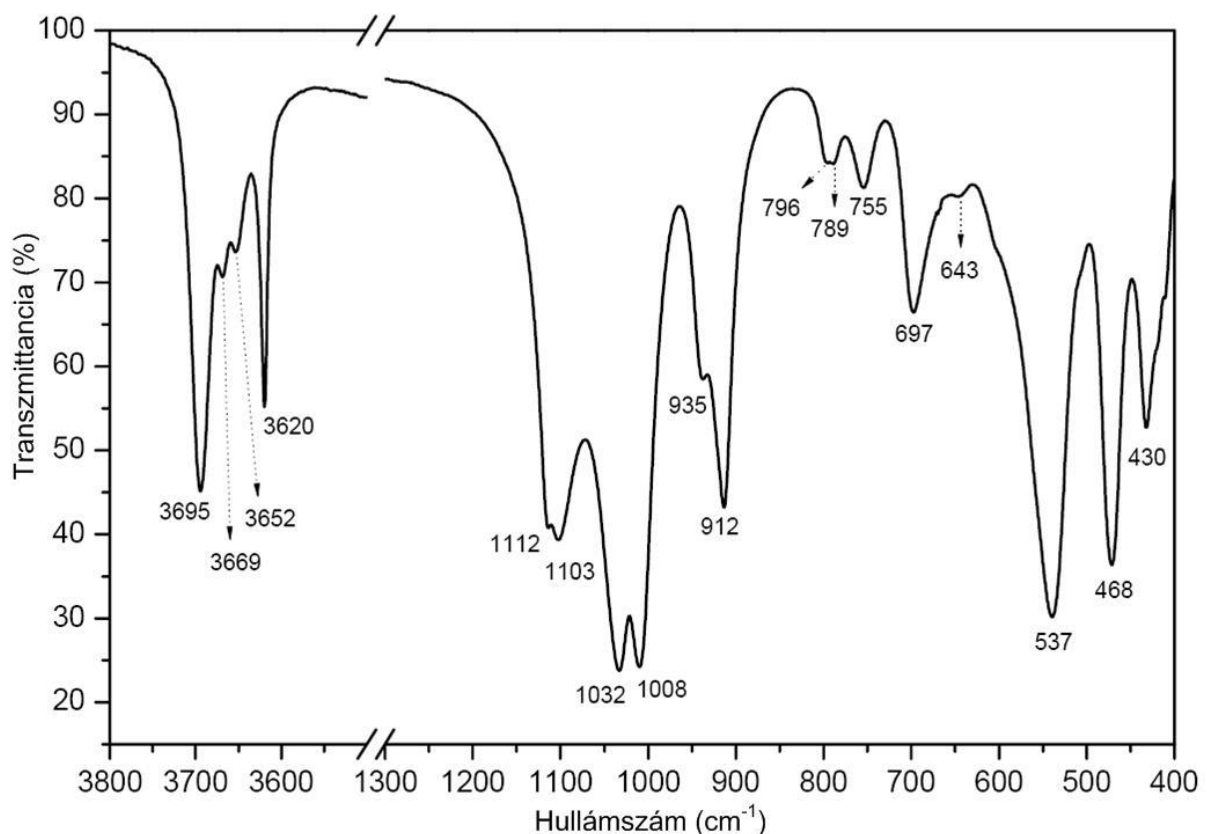
9. ábra A zettlitz kaolin TG, DTG és DTA felvétele (A piros színű görbe 100 mg, míg a fekete színű görbe 1000 mg beméréssel készült.) [30]

A 9. ábrán látható a zettlitz kaolin kétféle beméréssel készült TG, derivált TG (DTG) és differenciál-termoanalitikai (DTA) felvétele, melyen két tömegváltozással járó, endoterm és

egy tömegváltozással nem járó, exoterm folyamat figyelhető meg. Az első lépés 200°C-ig az adszorbeált vízvesztés, mely egy kismértékű tömegcsökkenéssel (~ 1%(m/m)) járó endoterm folyamat. Ezt követi a szerkezeti vízvesztés (500-560°C), mely egy nagyobb tömegvesztéssel (12,5%(m/m)) járó, endoterm folyamat. A DTA felvételen (~920°C) egy intenzív exoterm csúcs látható, ami a szilíciumspinell kialakulását jelzi. Ez a folyamat nem jár tömegváltozással.

2.2.3. Infravörös spektroszkópia

A kaolinit FT-IR spektroszkópiai vizsgálata az ásvány szerkezetébe és az azt felépítő atomok kölcsönhatásaiba enged betekintést [24, 31, 32]. A 10. ábrán a közép-infravörös tartományban (4000 és 400 cm^{-1} között) a kaolinit abszorpciós spektrumán számos karakterisztikus sáv figyelhető meg, melyeket két csoportba lehet osztani.



10. ábra A cornwalli kaolin FT-IR spektruma [33]

Az első az OH vegyértékrezgések csoportja a nagyobb hullámszám tartományban. A második a rácsrezgések csoportja a kisebb hullámszám tartományban, melyben az OH deformációs

rezgések is megtalálhatók. A cornwalli kaolin infravörös spektruma a 10. ábrán és a sávok jelhozzárendelése a 3. táblázatban látható.

Az OH vegyértékrezgések tartományában ($3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$) négy jellemző rezgési sáv jelenik meg a kaolin FT-IR spektrumán. A 3695 cm^{-1} , 3669 cm^{-1} és 3652 cm^{-1} hullámszámú rezgési sávok a belső felületi OH csoportok vegyértékrezgésének tulajdoníthatók. A 3620 cm^{-1} rezgési sáv pedig a belső OH csoportok vegyértékrezgéséhez köthető. [34-39]. Ab initio kvantummechanikai számítások segítségével, Balan és társai [39] megállapították, hogy a 3695 cm^{-1} hullámszámú sáv a három belső felületi OH csoport szimmetrikus vegyértékrezgésének tulajdonítható, míg a 3669 cm^{-1} és 3652 cm^{-1} sávok az aszimmetrikus OH vegyértékrezgéseknek tulajdoníthatók. Ezek a megállapítások Farmer [31] eredményeivel összhangban vannak.

3. táblázat A cornwalli kaolin FT-IR felvételén levő rezgési sávok jelhozzárendelése [34], illetve [33, 35]

Hullámszám (cm^{-1})	Jelhozzárendelés
3695	belső felületi OH vegyértékrezgés
3669	belső felületi OH vegyértékrezgés
3652	belső felületi OH vegyértékrezgés
3620	belső OH vegyértékrezgés
1112	Si-O vegyértékrezgés
1103	Si-O vegyértékrezgés
1032	Si-O vegyértékrezgés
1008	Si-O vegyértékrezgés
935	belső felületi Al-OH deformációs rezgés
912	belső Al-OH deformációs rezgés
796	OH translációs rezgés
789	OH translációs rezgés
755	OH translációs rezgés
697	OH translációs rezgés
643	OH translációs rezgés
537	O-Si-O deformációs rezgés
468	O-Si-O deformációs rezgés
430	O-Si-O deformációs rezgés

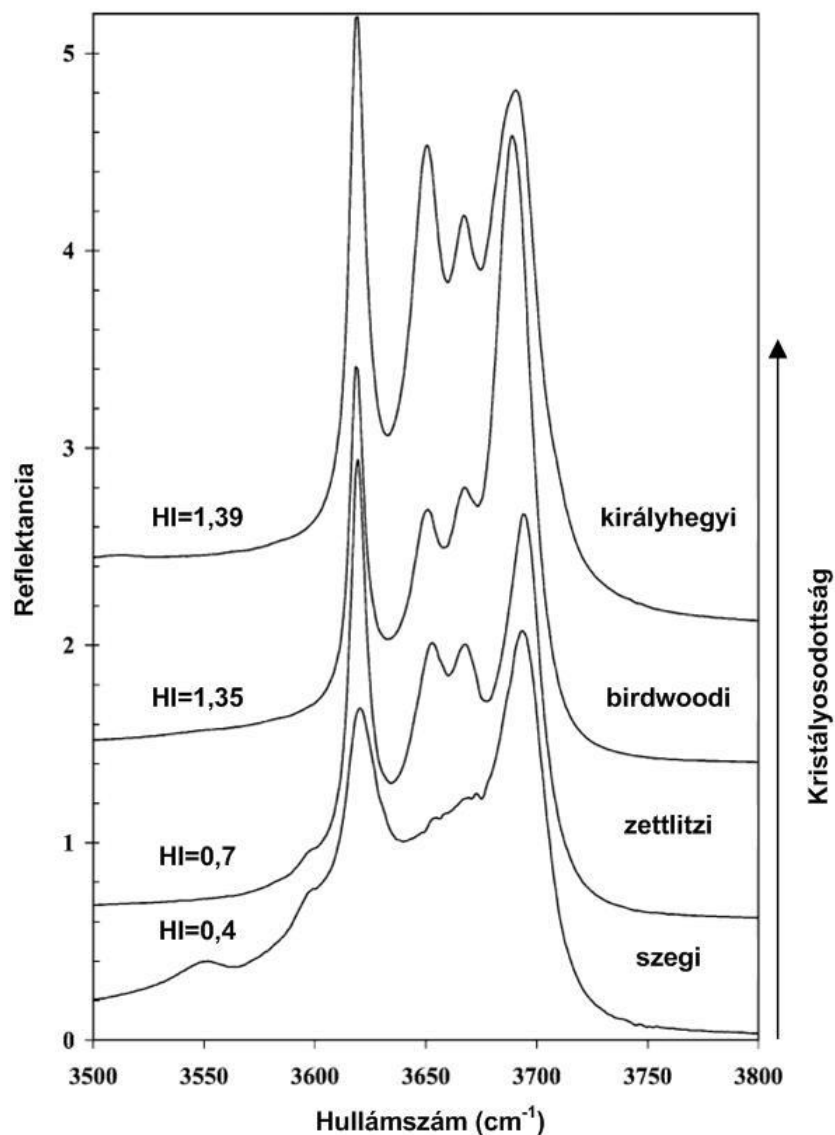
Frost és Kristóf [126] bizonyították a korábban ismert négy belső felületi és belső OH vegyértékrezgés mellett egy ötödik létezését, mely a $3696\text{-}3685\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban sávfelbontással egyértelműen kimutatható. Ezt a közepesen és jól kristályosodott kaoliniteknél lehet megfigyelni.

A spektrumon megfigyelhető 1112, 1103, 1032 és 1008 cm^{-1} Si-O vegyértékrezgési sávok a legnagyobb intenzitásúak, melyek a legtöbb szilikát ásványban megfigyelhetők [31].

A spektrumon a 935 és 912 cm^{-1} hullámszámnál található rezgési sávok az Al-OH deformációs rezgéseknek tulajdoníthatók [34].

A kaolinnak legtöbbször van adszorbeált víztartalma, ami az infravörös spektrumon egy intenzív, széles OH vegyértékrezgési sávot 3400 cm^{-1} hullámszámnál, illetve egy közepes intenzitású OH deformációs rezgési sávot 1630 cm^{-1} hullámszámnál eredményez [40].

A kaolinit kristályosodottsága is vizsgálható infravörös spektroszkópiával, ugyanis a kristályosodottság csökkenésével az OH vegyértékrezgés tartományában (11. ábra) a sávok kiszélesednek és a 3668 és 3652 cm^{-1} hullámszámú dublett helyét egy széles sáv veszi át [32].



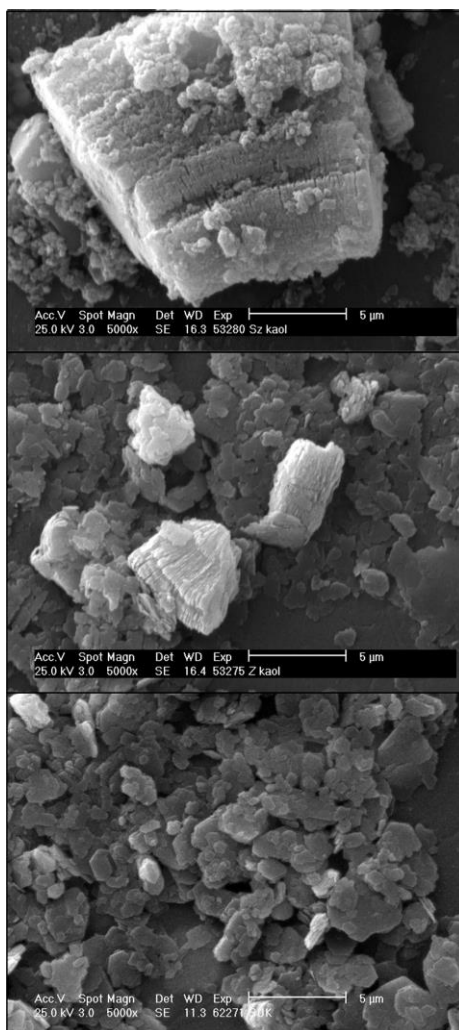
11. ábra A különböző kristályosodottságú kaolinitek infravörös spektrumának OH vegyértékrezgési tartománya [41]

Az OH vegyértékrezgésekhez rendelhető sávok intenzitásának arányát a kristályosodottság, a szemcseméret, a szemcsék orientációja és az infravörös sugár beesési szöge is befolyásolja [24]. Amennyiben a vizsgált kaolinitben Fe helyettesíti az Al-t, megjelenik a spektrumon a Fe-OH kötés vegyértékrezgése 3600 cm^{-1} hullámszámnál, illetve a Fe-OH kötés deformációs rezgése 880 cm^{-1} hullámszámnál [32].

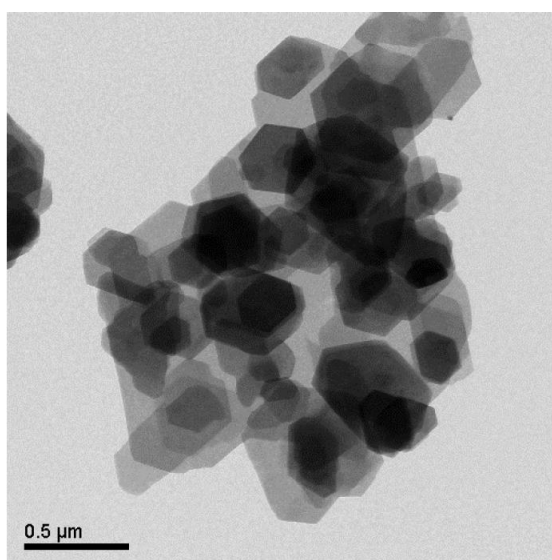
A kaolinit interkalációs kutatásai során a $3400\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ spektrális tartomány kiemelt fontosságú az infravörös spektrumokon, ugyanis a kaolinit belső felületi változásainak követésére alkalmas az ebben a tartományban bekövetkező változások vizsgálata [31, 42-45].

2.2.4. A kaolinit és a halloysit morfológiai vizsgálata

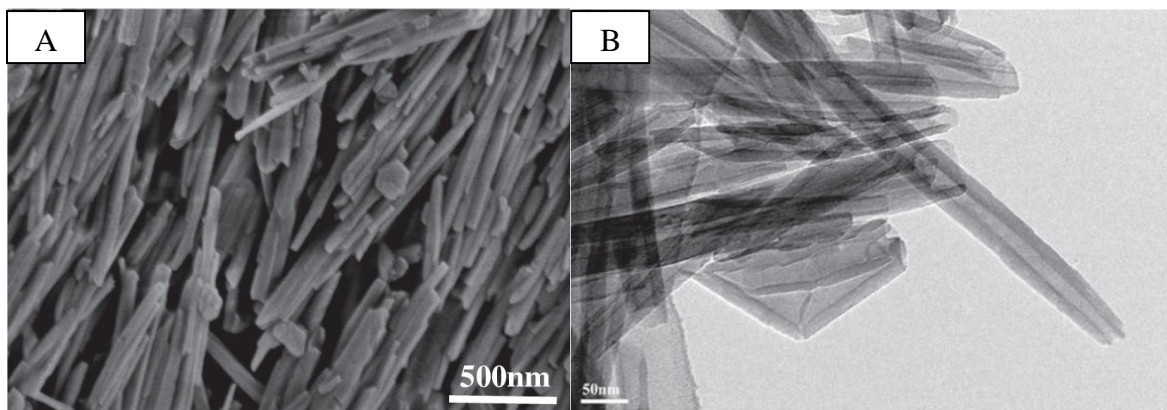
A SEM és TEM módszerek segítségével vizsgálható a kaolinit, valamint a halloysit primer és szekunder szemcséinek alakja és mérete. A kaolinit kristályainak mérete legtöbbször $0,02\text{-}4\text{ }\mu\text{m}$ közötti, a politípusoknál (dickit és nakrit) $0,5\text{-}2\text{ mm}$ -es kristályok figyelhetők meg. A jól kristályosodott surmini kaolinit SEM felvételén (12. ábra) jól láthatók a saját alakú álhatszöges lemezes kristályok [46]. A felvételen látható lemezek síkjai megfelelnek a (001) rácssíknak. A közepesen és rosszul kristályosodott kaolinitnek esetében az álhatszöges morfológia nehezen, vagy nem figyelhető meg (12. ábra), jellemzőbb az apró lemezkés szerkezet. Előfordulhatnak azonban szabálytalan alakú, de jól kristályosodott kaolinitnek, illetve ennek fordítottjai is, így minden esetben az elektronmikroszkópos vizsgálatok mellett az XRD felvételek eredményeit is figyelembe kell venni az egyes kaolinit kristályosodottságának megítélésakor [2]. A 13. ábrán a brazil (Amazonas régióból, a Capim folyó menti lelőhelyről származó) kaolinit TEM felvételén jól látható a kaolinit szemcsék jellegzetes álhatszöges morfológiája. A halloysit csöves szerkezete egyértelműen azonosítható a SEM és TEM módszerrel (14. ábra), így könnyen megkülönböztethető a kaolincsoport többi ásványától. A SEM felvételen megfigyelhető, hogy a természetes halloysit nanocsövek átlagos hossza $0,6\text{-}1,5\text{ }\mu\text{m}$. A TEM felvétel alkalmas a nanocsövek külső és belső átmérőjének meghatározására is. A 14. ábrán látható halloysit csöveinek külső átmérője átlagosan $35\text{-}45\text{ nm}$, illetve belső átmérője $15\text{-}20\text{ nm}$. A SEM és TEM vizsgálati módszerek nagyon fontosak a kaolinit nanocsövek előállításakor is [23, 49-51], ugyanis ezek a vizsgálatok nyújtanak közvetlen információt arról, hogy kialakultak-e a nanocsövek a kaolinit lemezekből a különböző kezelések hatására.



12. ábra A különböző kristályosodottságú kaolinitekről készült SEM felvételek. (Felül: a rosszul kristályosodott szegi kaolinit (HI=0,4); középen: a közepesen kristályosodott zettlitzzi kaolinit (HI=0,7); alul: a jól kristályosodott surmini kaolinit (HI=1,3) [47]



13. ábra A brazil kaolinit TEM felvétele [33]



14. ábra A természetes halloysit SEM (A) és TEM (B) felvétele [48]

2.3. A kaolinit interkalációja

A kaolinit és a kaolincsoport egyéb ásványainak (dickit, nakrit, halloysit) rétegek közötti terébe különböző szerves, illetve szervetlen anyagok juttathatók be (interkalálhatók) [3, 52-56, 93]. A kaolinit közvetlen interkalációjára többek között a formamid, a DMSO, a karbamid és a KAc szerves vegyület alkalmas [3, 42, 52, 53, 55, 57]. Az interkalációnál a kaolinit eredeti 0,72 nm-es bázislaptávolsága az interkalálószer molekulák kaolindrétegek közé történő belépésével megnövekszik (4. táblázat). A szerves vendégmolekulákat Weiss [77] három fő csoportba sorolta. Azok a vegyületek, melyek hidrogénhid kötések alakítanak ki a kaolindréteggel, pl. a hidrazin, a karbamid és a formamid, alkotják az első csoportot. Ezek a molekulák a hidrogénhid kötés szempontjából donor, illetve akceptor tulajdonságú funkciócsoportot is kell, hogy tartalmazzanak. A karbamid esetén a karbonil csoport akceptorként, míg az amid csoport donorként viselkedik a hidrogénhid kötések kialakulása során. Az alkohol (pl. metanol) molekulák közvetlenül nem interkalálhatók, mert az OH csoporton kívül nincs másik donor, vagy akceptor tulajdonságú funkciócsoport.

A Weiss-féle második csoportot a nagy dipólus momentummal rendelkező vegyületek (pl. a DMSO, a piridin-N-oxid) alkotják. A harmadik csoportot pedig a rövid láncú zsírsavak kálium, rubídium, cézium és ammónium sói (pl. acetátok, propionátok, butirátok és izovalerátok) képezik.

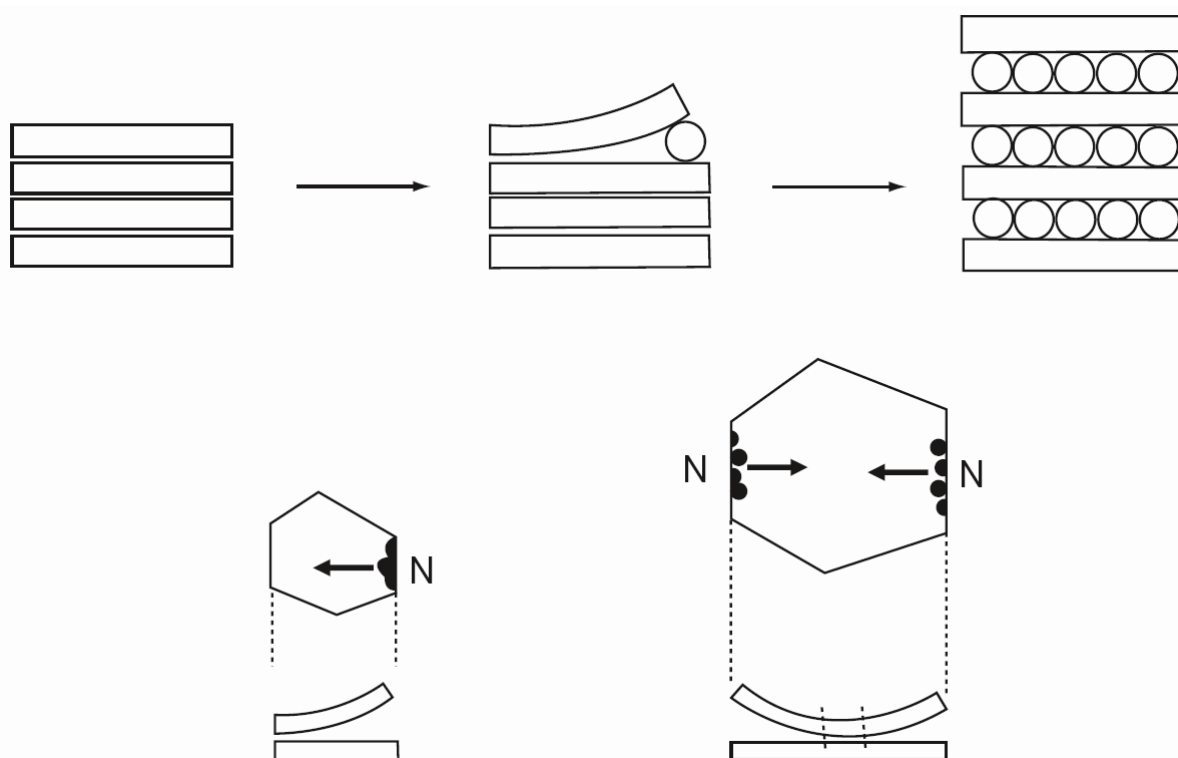
Az interkalációs reakció jellemzésére leggyakrabban az interkalációfokot alkalmazzák, mely megmutatja, hogy az eredeti kaolinit fázis mekkora része (pl. százalék) interkalálódott. Ez az érték az interkalált komplexekről készült röntgendiffrakciós felvételek értékelésével határozható meg. Az interkalációfok a kaolinit (001) Miller-indexű, 0,72 nm-es reflexiójának és az interkaláció során expandált szerkezet (001) Miller-indexű (4. táblázatban megadott

bázislaptávolsághoz tartozó) reflexiójának integrált intenzitás összegének megoszlásával jellemezhető (pl. százalékban). [59]

4. táblázat Jellemző bázislaptávolságok néhány interkalált kaolinitnél [3]

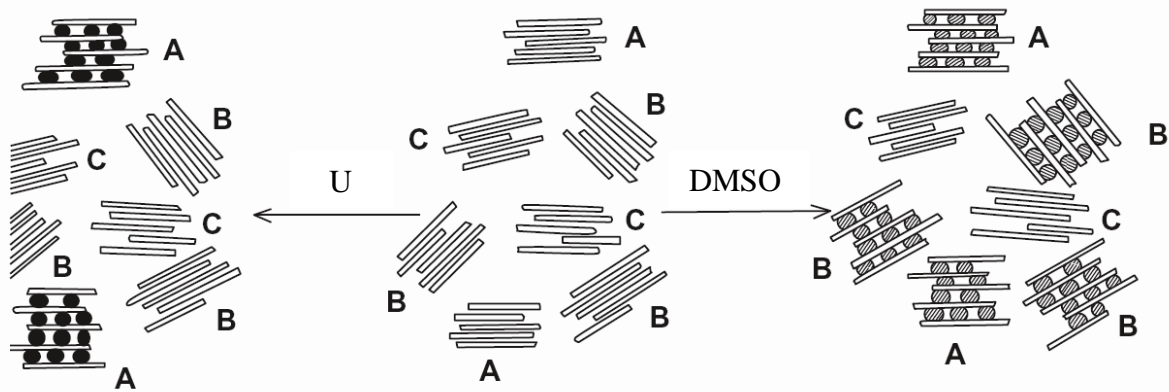
Interkalálószer	Jellemző bázislaptávolság (nm)	Leggyakrabban alkalmazott kezelési körülmények
AAc	1,41	20 nap, 20°C, pH 8-9
KAc	1,40	1 nap, 65°C, pH 8
DMSO	1,12	30 óra, 50°C, vagy 20 perc, 150°C
Karbamid	1,07	8 nap, 60-110°C
Nincs (kezeletlen kaolinit)	0,72	-

Az interkaláció kinetikáját nézve, az interkalációfok, egy többé-kevésbé jellegzetes indukciós szakasz után, nő az idővel. Az interkalációs reakciók jellemzően S-alakú görbe szerinti kinetikát mutatnak. Az indukciós szakasz alatt az interkalálószer adszorpciója a szemcsék külső felületén az OH csoportok átrendeződését vagy protonvándorlást okoz. Ez a kettősrétegek rugalmas deformációját eredményezi és megnyitja a rétegek közti teret. A következő lépésben a vendégmolekulák belépnek a rétegek közti térbe (15. ábra). A kaolinit szemcsék méretétől függően különböző az interkaláció mechanizmusa (15. ábra). A kis szemcséknél a vendégmolekula csak egy oldalról tud belépni a rétegek közti térbe, mert a szomszédos oldalak szétnyílása jelentős mértékben megnövelné a deformáció energiáját. A nagyobb szemcséknél azonban különböző irányokból léphetnek be a vendégmolekulák, így itt gyorsabb az interkalációs reakció, mint a kisebb szemcséknél. A kaolinit szerkezetében levő pontszerű rácshibák és diszlokációk megállítják az interkalációs reakciófront terjedését, ezért az interkalációfok annál nagyobb, minél nagyobb az adott kaolinit szerkezeti rendezettsége. [3] A reakció sebességét a határfelületi reakciókra alkalmazható Avrami-Erofeev egyenlet írja le. Bizonyos esetekben reakció kétdimenziós diffúzióvezéreltté válhat. Az interkalációs reakció sebessége különböző reakcióparaméterektől függ: pl. a vendégmolekulák típusától, a hőmérséklettől, a koncentrációtól, a kaolinit típusától és szemcseméretétől, valamint a kaolinit és az interkalálószer tömegarányától [3, 53, 55].



15. ábra Az interkaláció mechanizmusa (N - a nukleációs oldalakat, a nyilak pedig a mozgó reakciófrontot jelölik) [3]

Az interkaláció segítségével vizsgálhatjuk a kaolinitok reaktivitását is [60-62]. Számos kaolinit nem interkalálódik teljes mértékben a nagy reaktivitású vendégmolekulákkal (pl. DMSO-val vagy hidrazinnal) sem. Ilyenkor a nem interkalálódott kaolinit (001) reflexiója hosszabb idő után is látható a röntgendiffrakciós felvételeken. Ebben az esetben az interkalációfok kisebb, mint 100%. Ennek egy lehetséges magyarázata az, hogy a kaolinit fázis különböző reaktivitású kaolinitok keveréke. Az interkaláció alapján három különböző (A, B, C) típusú kaolinitet különböztetnek meg. A legreaktívabb A típus az, amelyik DMSO, karbamid és számos más vegyülettel interkalálható (16. ábra). A DMSO-val igen, de karbamiddal nem interkalálható kaolinitok a B típusba sorolhatók (16. ábra). A nem reaktív kaolinitok a C típushoz tartoznak (16. ábra). Kristálytanilag rendezett szerkezetű kaolinit organokomplexek csak olyan esetben alakulnak ki, ahol a vendégmolekulák funkcióscsoportjai a kaolinit tetraéderez rétegének oxigénjeivel hidrogénhíd kötést tudtak kialakítani. A dipól-dipól és Van der Waals kölcsönhatások nem elegendően erősek éles röntgendiffrakciós reflexiókkal bíró, jól rendezett szerkezet kialakítására. [3] A kaolinit közvetlen interkalációja mellett többlépcsős interkalációval közvetlenül nem interkalálható vendégmolekulák is bejuttathatók a kaolinitrétegek közé. Ez a közvetlen interkalációt követően helyettesítéses, belépéses, illetve grafting reakciókkal történhet. [3]



16. ábra A három különböző reaktivitású (A, B és C típusú) kaolinitet tartalmazó kaolin interkalációja DMSO, illetve karbamid (U) interkalálószerrel [3]

A helyettesítéssel történő reakciókban szinte mindegyik interkalált molekula helyettesíthető más poláris molekulával, olyanokkal is, melyek közvetlenül nem interkalálhatók. A szerves molekulák jelentős része kizárólag helyettesítéssel interkalálható. Pl. a kaolinit-AAc komplexet használva az AAc ammónium-propionáttal, majd az ammónium-propionát glikollal helyettesíthető. [3, 63]

A belépéssel történő interkalációban is számos nem reaktív vegyület interkalálható egy másik közvetlenül interkalálódó vendégmolekula jelenlétében. Itt a reaktív vendégmolekula (pl. a hidrazin) megnyitja a kaolinit rétegek közötti terét, így a nem reaktív vegyület be tud lépni a rétegek közötti térbe. [3, 52]

Grafting reakcióknak nevezik azt, amikor a szerves interkalálószer molekulák kovalens kötést alakítanak ki a kaolinitréteggel. Ezek a reakciók többek között az agyagásványok szerves polimerekben való kompatibilizálásában fontosak. A grafting reakciókhoz szükséges a kaolinit előinterkalációja (pl. DMSO-val, vagy N-metil-formamiddal), azaz a reakció egy lépésben nem valósítható meg. Erre a reakcióra jó példa a kaolinit-DMSO előinterkalációs komplex metanol interkalálószeres kezelésével létrehozott kaolinit-metanol komplex. [3, 64-66]

A kaolinit többlépcsős interkalációjának területén megkülönböztetik a delaminációt és az exfoliációt. Bergaya és Lagaly [3] által rögzített definícióknak megfelelően delaminációnak nevezzük azt a folyamatot, melynek során a nagyobb lemezkötegekből álló kaolinit szemcséket kisebb rétegszámú kötegekre választjuk szét. A delamináció után a kaolinit szemcsék megtartják sík lemezes morfológiájukat. Az exfoliáció során a kaolinit szemcséket egyedi kaolinitrétegekre választjuk szét, melyek a rétegek közötti hidrogénhid kötések megszűnésével feltekerednek és kaolinit nanocsöveket képeznek. A szakirodalomban több

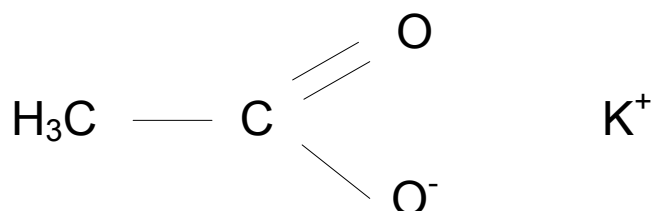
reakcióút is található ennek megvalósítására. Elsőként Gardolinski és Lagaly [67] állítottak elő kaolinit nanocsöveket, melyhez a kaolinit-DMSO felhasználásával készített kaolinit-metanol komplexeket interkalálták n-oktadecil-aminnal, majd végül toluol segítségével deinterkalálták és exfoliálták. A nanocsövek előállításához Letaief és Detellier [68] kaolinitből először kaolinit-karbamid komplexet állítottak elő, melyet trietanolaminnal, metiljodiddal, majd végül nátrium-poliakriláttal kezeltek. Matusik és társai [69] a kaolinitet először DMSO-val interkalálták, majd a komplexet 1,3-bután-diollal kezelték, végül hexilaminnal interkalálták. A kaolinit-hexilamin komplexet végezetül toluollal deinterkalálták, így létrejöttek a kaolinit nanocsövek. Kuroda és társai [49] a kaolinit-metanol komplex létrehozásakor kaolinit-N-metil-formamid (kaolinit-NMF) előinterkalátumból indultak ki. A kaolinit nanocsövek előállítására két különböző módszert dolgoztak ki. Az egyik eljárásban a kaolinit-metanol komplexet cetil-trimetil-ammónium-kloriddal (CTAC) kezelték, végül etanollal mosva deinterkalálták. A másik eljárásban a kaolinit-metanol komplexet 3-aminopropil-trimetoxi-szilánnal (APTMS) interkalálták, majd toluollal mosták a nanocsövek kialakulásához. A Pannon Egyetemen Zsirka és társai [70] által kidolgozott eljárásban a kaolinitet először kálium-acetáttal, majd etilén-glikollal interkalálták, ezt követően a komplexeket hexilaminnal kezelték, végül toluollal mosták. Egy ígéretes gyakrabban alkalmazott reakcióút az, ahol a kaolinit-DMSO komplexeket metanollal kezelik, majd CTAC-val interkalálják és deinterkalálják a kaolinit nanocsövek előállításához [23, 50, 51].

A kaolincsoport ásványainak szerves molekulákkal történő interkalációját kezdetben legtöbbször az egyes ásványok azonosítására, a szemcsék felületi tulajdonságainak módosítására, illetve az agyag szuszpenziók kolloidkémiai tulajdonságainak megváltoztatására használták az iparban. A kaolinit organokomplexek emellett alkalmas adszorbensek a szennyezőanyagok eltávolítására. Napjainkban a kaolinit többlépcsős interkalációjával előállítható nanokompozit és nanohibrid anyagrendszerek nagy figyelmet kapnak az anyagtudomány területén. [3, 55, 71]

2.3.1. A kaolinit interkalációja kálium-acetáttal (KAc)

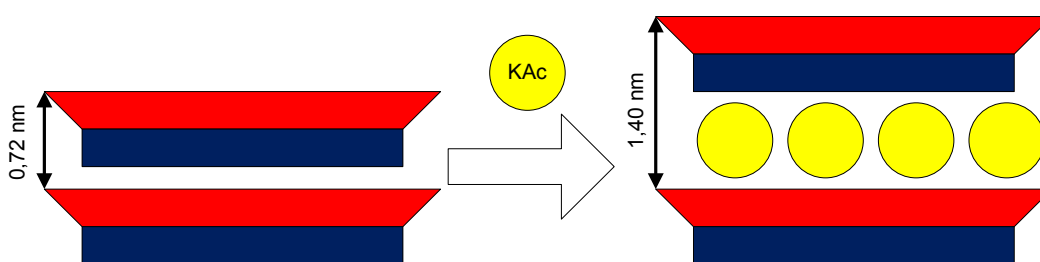
A KAc (17. ábra) a rövidláncú zsírsavak alkáli sóinak csoportjába tartozik, mely a kálium-hidroxid és az ecetsav reakciójából keletkezhet. Szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, fehér színű, kis mértékben ecetes illatú, nem gyúlékony vegyület. Vízen nagyon jól oldódik (2560 g/l, 20°C-on), emellett szilárd állapotban higroszkópos tulajdonságú. Moláris tömege 98,14 g/mol, sűrűsége 20°C-on 1,80 g/cm³. Az olvadási hőmérséklete 302°C. Termikusan

390°C-ig stabil, ennél nagyobb hőmérsékleten megkezdődik bomlása, mely hevítés során maximumát 477°C-on éri el [72]. A KAc a bomlás során K_2CO_3 -tá alakul át, mely 900°C-on megolvad [97]. A KAc az Európai Unió élelmiszeradalék jegyzékében E261 megjelöléssel szerepel, mint savanyúságot szabályozó anyag. A vegyiparban katalizátorként alkalmazzák [73].



17. ábra A KAc molekula szerkezete

A KAc egy környezetbarát, nem toxikus reagens, mellyel közvetlenül interkalálható a kaolinit [3, 53, 55]. A KAc a Weiss-féle [58] osztályozás harmadik csoportjába tartozik. A KAc interkalációjának hatására a kaolinit eredeti 0,72 nm-es bázislaptávolsága a kaolinit-KAc komplex kialakulásával 1,40 nm-re növekszik (4. táblázat, 18. ábra), ami az XRD felvételeken egy új 1,40 nm-es reflexió megjelenését eredményezi [47, 69-77]. Kismértékű hevítés (60-100°C) hatására az 1,40 nm-es bázislaptávolság 1,14-1,18 nm-re [77, 78] csökken, amit az interkalált komplexben jelenlévő monomolekuláris vízréteg hevítés hatására történő távozásának tulajdonítanak.



18. ábra A kaolinit és a KAc interkalációja

A kaolinit-KAc komplexek termoanalitikai vizsgálata során három fő bomlási lépés figyelhető meg [74, 76, 79-81]. Az első lépésben (~100°C-ig) a kaolinit adszorpciós víztartalma, illetve az interkalált KAc molekulákhoz koordinálódott monomolekuláris vízréteg távozik (300°C-ig), így létrehozva az 1,14-1,18 nm-es bázislaptávolságú dehidratált komplexet [79-81]. A második tömegvesztési lépésben (~380°C körül) az interkalált kaolinit

szerkezeti vízvesztése következik be, majd a harmadik lépésben az interkalált KAc bomlása és a nem interkalált kaolinit szerkezeti vízvesztése következik be ($\sim 490^\circ\text{C}$ körül) [75, 81]. A második két bomlási lépés jól elkülönül a jól kristályosodott királyhegyi kaolinit esetében, míg a rosszul kristályosodott szegi kaolinitnél 410°C körüli hőmérsékleten a két bomlási folyamat egy lépésben zajlik le [80].

A KAc interkalációja során az acetát ionok kölcsönhatásba lépnek a kaolinit belső felületi OH csoportjaival, ennek köszönhetően a belső felületi OH csoportok vegyértékrezgés tartományában, az FT-IR felvételeken 3600 cm^{-1} -nél megjelenik egy új sáv. Ez az új sáv a KAc acetát csoportjához hidrogénhid kötéssel kapcsolódó belső felületi OH csoport vegyértékrezgésének tulajdonítható. Ezzel párhuzamosan a kaolinit 3693 cm^{-1} rezgési sávjának intenzitása (a 3620 cm^{-1} -es sávhoz viszonyítva) csökken, ami jelzi a belső felületi OH csoportok és a KAc molekulák közötti hidrogénhid kötések kialakulását. Továbbá a $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ tartományba eső széles sáv, mely a víz OH vegyértékrezgésének tulajdonítható, jelentősen növekszik. Ezt a növekedést a KAc-hoz koordinálódott rétegeközi víz jelenlétével magyarázzák. Az interkaláció hatására az acetát csoport 1555 cm^{-1} vegyértékrezgése felhasad egy 1610 és egy 1572 cm^{-1} -es sávra, mely jelzi az acetát csoportok és a kaolinit belső felületi OH csoportjai között létrejövő kölcsönhatást. Az acetát csoport 1414 cm^{-1} vegyértékrezgése 1406 cm^{-1} -re tolódik, ami jelzi a hidrogénhid kötés kialakulását a belső felületi OH csoportokkal. Ezzel egy időben a CH_3 csoport szimmetrikus deformációs sávjának intenzitása csökken, illetve szélesebbé válik. A belső felületi és belső OH csoportok deformációs rezgéseinek tulajdonítható 940 és 916 cm^{-1} -es sávok a kisebb értékek felé tolódnak, illetve egy új sáv jelenik meg 900 cm^{-1} -nél. [44, 75, 76, 82- 85]

A KAc molekulák közvetlenül oldatos, homogenizációs és mechanokémiai (együttörlés) módszerrel interkalálhatók a kaolinit rétegek közé [3, 47, 74-77, 85, 86]. A különböző módon előállított organokomplexek a többlépcsős interkalációval létrehozott nanokompozit és nanohibrid anyagrendszerek prekursorai lehetnek [3, 70, 75, 87, 89].

A kaolinit-KAc komplexek előállítására az oldatos technikát alkalmazzák a leggyakrabban [52, 53, 57, 77, 79, 82, 84, 88, 90-93]. Az egyetemünkön végzett korábbi kutatások során [79, 80, 83, 94-96], oldatos módszer esetén 1 g kaolin kezeléséhez $78,6\text{ g}$ KAc-t és 100 cm^3 desztillált vizet alkalmaztak, mellyel $82\text{--}96\%$ interkalációfokot értek el. Cheng és társai [92] a KAc oldatos interkalációjához kisebb töménységű ($\sim 4,5\text{ M}$) és mennyiségű interkaláló oldatot használtak fel (1 g kaolinhoz $0,7\text{ g}$ KAc-t és $1,6\text{ g}$ vizet). Cheng és társai [81, 87] későbbi kutatásaik során megállapították, hogy a 30% (m/m) KAc koncentráció a legkedvezőbb az oldatos interkalációhoz. Kimutatták, hogy a hőmérséklet növelésével az interkalációfok

szobahőmérséklettől 60°C-ig kismértékben növekedett, majd 80°C-on jelentős mértékben csökkent. A kaolinit kristályosodottságának növekedésével nőtt a reakciósebesség, és az elérhető interkalációfok. Megállapították [87], hogy a savas (pH=2), illetve erősen lúgos (pH>10) körülmények között a KAc interkalációja visszaszorul. Savas pH-nál a kaolínrétegek között elektrosztatikus vonzás lép fel, amely akadályozza az interkalációt. Az acetátok interkalációjához a nem túl lúgos kémhatás (pH=10) a kedvező. A legkedvezőbbnek ítélt kezelési paraméterekkel (szobahőmérsékleten, 30%(m/m)-os KAc oldattal, 12 órás kezelést követően) 90% interkalációt értek el.

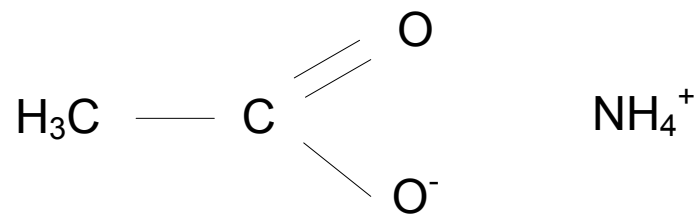
A ritkábban alkalmazott homogenizációs technikánál [75, 77, 86], kaolint, KAc-t és desztillált vizet keverték össze kézzel, achát mozsárban. Az alkalmazott homogenizációs módszerrel, nagy interkalációfokot tudtak elérni úgy, hogy csökkentették az interkaláció vegyszer szükségletét.

A mechanokémiai módszert, ahol a kaolint együttőrlik a szilárd KAc reagenssel, szintén ritkán alkalmazzák [47, 74, 76, 77]. Az eljárással rövid idő alatt, kis vegyszerfelhasználással nagy interkalációfokok érhetőek el, azonban az őrlés hatására a kaolinit szerkezetében bizonyos mértékű deformáció, amorfizáció léphet fel.

Szakedolgozatomban [74] és diplomadolgozatomban [47] három különböző kristályosodottságú (szegi, zettlitzsi, surmini) kaolinit mechanokémiai, száraz homogenizációs, vízzel kevert (nedves homogenizációs) és oldatos interkalációját vizsgáltam. Tanulmányoztam a pihentetési és őrlési paraméterek (őrlési idő, minta:őrlőtest tömegarány, fordulatszám), illetve a nedvességtartalom interkalációra gyakorolt hatását. A mechanokémiai és homogenizációs módszerekkel készült minták esetén az interkalációfok exponenciálisan növekedett a pihentetési idővel. A mechanokémiai és homogenizációs eljárásoknál az 1 g kaolin interkalációjához szükséges KAc mennyisége (~0,4 g/g) két nagyságrenddel kisebb volt, mint az oldatos módszernél (78,6 g/g). A legnagyobb interkalációfokot (kismértékű szerkezeti deformáció mellett) a mechanokémiai módszerrel (1/4 h együttőrléssel, 1:2 minta:őrlőtest tömegarányal és 300 1/perc fordulatszámmal) értem el, 16 órás, 57% relatív páratartalmú térben történő pihentetésnél. A nedves homogenizációs módszernél 24 óra alatt 75-94% interkalációfokot tudtam elérni. Itt a komplexek a módszer kíméletessége miatt szerkezetiileg rendezettek és termikusan nagyobb hőmérsékletig stabilak voltak. A szakdolgozatomban és diplomamunkámban kapott eredményeket egy lektorált, nemzetközi folyóiratban tettük közzé [76].

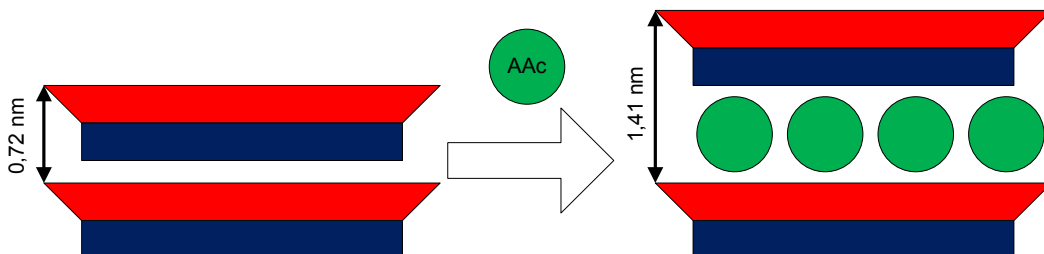
2.3.2. A kaolinit interkalációja ammónium-acetáttal (AAc)

Az AAc (19. ábra) egy szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, fehér (esetleg sárgás) színű, kis mértékben ecetes illatú vegyület, mely az ammónium sók csoportjába tartozik. Vízen nagyon könnyen oldódik (1430 g/l, 20°C-on). Moláris tömege 77,08 g/mol, míg sűrűsége 20°C-on 1,17 g/cm³. Nedvességre érzékeny és szilárd formában higroszkópos tulajdonságú. Már szobahőmérsékleten is ammónia szabadulhat fel belőle. Hevítés hatására 60°C körül bomlani kezd, melynek során ammónia és ecetsav keletkezik [97]. Az AAc olvadási hőmérséklete 115°C. Az AAc-t a festékiparban segédanyagként, a húsiparban tartósítószerként használják fel. Laboratóriumokban pufferoldatok, illetve a mikroszkópiában tartós preparátumok készítésére használják. [98]



19. ábra Az AAc molekula szerkezete

Az AAc a Weiss-féle [58] osztályozás harmadik csoportjába sorolják [3]. A KAc [3, 53, 98] mellett az AAc [3, 53, 98, 99] is egy nem toxikus közvetlenül interkalálható reagens. Sugahara és társai [100] AAc prekursor használatával, kaolinit-polimer nanokompozit anyagrendszert hoztak létre. A kísérletek során a kaolinit-AAc komplexet akrilnitrilbe diszpergálták, majd a csereinterkaláció után a felesleges monomert eltávolították, végül hőkezeléssel polimerizálták a kaolinit kettősrétegek között az akrilnitrilt.



20. ábra A kaolinit és AAc interkalációja

A kaolinit közvetlen AAC-s interkalációja nehezebben kivitelezhető, mint a KAc-s. Az oldatos módszer az interkalációs paraméterek változására igen érzékeny [3, 53, 87, 99]. A kaolinit-AAC komplexek előállítására a homogenizációs módszert alkalmazzák még [98], ami egyszerűsége és hatékonysága ellenére, igen kis figyelmet kapott az elmúlt évtizedekben. Hauser-Fuhlberg [98] állított elő kaolinit-AAC komplexeket homogenizációs technikával, ahol 60-80%(m/m) Hirschau-Schnaittenbach-i kaolinitet, 10–30%(m/m) AAC-t és 10%(m/m) vizet kézzel homogenizált, majd 48-520 órán keresztül szobahőmérsékleten pihentetett. Ezzel a módszerrel 70–85% interkalációfokot ért el. A pH interkalációs hatását nem vizsgálta.

A kaolinit-AAC organokomplex képződésével a bázislaptávolság 1,41 nm-re nő (4. táblázat, 20. ábra), és az interkalációs reakció XRD technikával kiválóan nyomon követhető [3]. Hauser-Fuhlberg [98] egy további kaolinit-AAC komplex kialakulását is megfigyelte hosszabb pihentetés után, melynek bázislaptávolsága 1,7 nm volt. Az új komplex szerkezetét és tulajdonságait a szerző nem vizsgálta. Tudomásom szerint, az 1,7 nm-es komplex létezését más szakirodalmi források nem említik. [98]

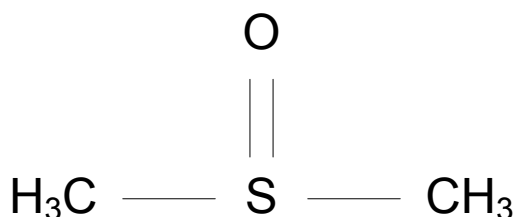
Sugahara és társai [100] vizsgálták a kaolinit-AAC komplexek termikus stabilitását, ennek során két endoterm folyamatot figyeltek meg 100°C-hoz közel. További vizsgálataik során a komplexeket 220°C-on és 400°C-on 1 órán keresztül hőkezelték. Eredményeik szerint a kaolinit-AAC komplex bomlása 220°C-on megkezdődik, 400°C-on kezelve pedig már nem mutatható ki kaolinit-AAC komplex.

Az AAC infravörös spektrumán Sugahara és társai [100] három jellemző rezgési sávot figyeltek meg 3120, 1574 és 1400 cm^{-1} hullámszámnál. Az interkaláció hatására második két sáv eltolódott az AAC spektrumán tapasztalt pozíciókhoz képest (1599 és 1415 cm^{-1} hullámszámmra). A kaolinit belső felületi OH csoportjainak 3693, 3670 és 3653 cm^{-1} vegyértékrezgési sávjai az AAC interkalációja során kialakuló hidrogénhid kötések miatt megváltoznak és két új rezgési sáv jelenik meg 3604 és 3568 cm^{-1} hullámszámnál. A belső OH csoportok 3621 cm^{-1} vegyértékrezgési sávját, és az Si-O és Al-OH rezgési sávokat az AAC interkalációja nem befolyásolja. [100]

2.3.3. A kaolinit interkalációja dimetil-szulfoxiddal (DMSO)

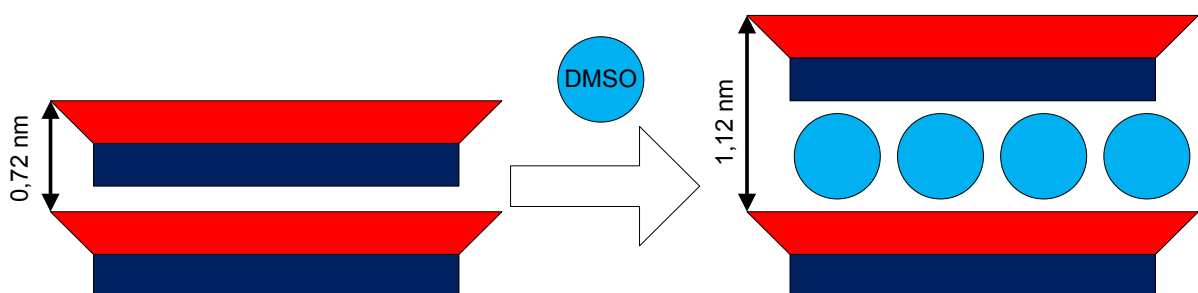
A DMSO (21. ábra) a szulfoxidok családjába tartozó, folyékony halmazállapotú, színtelen, szagtalan, higroszkópos, vegyület. Szobahőmérséklethez közeli (18°C) olvadáspontjának köszönhetően nehezen folyik. Forráspontja 189°C és bomlási hőmérséklete 190°C. Baughman és társai [101] a 80% DMSO és 20% víz keveréknél nem kaptak mérhető pH-t. A DMSO

moláris tömege 78,14 g/mol, míg sűrűsége 20°C-on 1,10 g/cm³. A DMSO-t gyógyszer hatóanyagként, illetve poláris, aprotikus oldószerként használják fel. [10]



21. ábra A DMSO molekula szerkezete

A DMSO a Weiss-féle [58] osztályozás második csoportjába tartozó a nagy dipólus momentummal rendelkező interkalálószer [3]. A DMSO egy igen gyakran alkalmazott közvetlenül interkalálható előinterkalálószer többlépéses interkalációs kezeléseknél [3, 33, 46 69, 103]. A DMSO-val rövid idő alatt nagy interkalációfokot lehet elérni. A DMSO gyakran alkalmazott prekuzora a kaolinit-metanol komplexeknek [3, 33, 51, 69, 103], melyekből további interkalációs lépésekkel nanocsöves kaolinit szerkezet alakítható ki.



22. ábra A kaolinit és DMSO interkalációja

A kaolinit 0,72 nm-es bázislaptávolsága a DMSO interkalációja hatására 1,12 nm-re expandál (4. táblázat, 22. ábra), mely változás a komplexekről készített XRD felvételeken megfigyelhető [3, 33, 51, 69, 103].

Frost és társai [94] a kaolinit-DMSO komplexek hevítése során 25-300°C hőmérséklet-tartományban három tömegvesztési lépést különböztettek meg. 77°C körül az adszorbeált víztartalom távozott. A DMSO tartalom két lépésben távozott a szerkezetből 117 és 173°C körül. Ezt annak tulajdonították, hogy a DMSO két különböző formában van jelen az interkalátumban [81]. Franco és Cruz [104] nagyhőmérsékletű XRD vizsgálatok segítségével megállapították, hogy a deinterkaláció során a kaolinit 0,72 nm-es reflexiójának intenzitása növekszik, illetve félértékességűsége csökken, majd végül a kaolinit-DMSO komplex

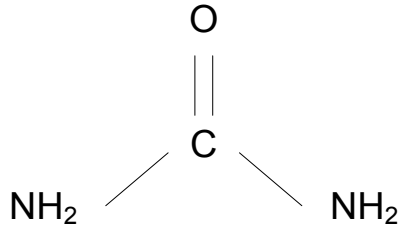
reflexiója eltűnik a felvételekről és csak a kaolinit 0,72 nm-es reflexiója marad látható. A 440 és 570°C közötti tartományban a nem interkalált és termikusan deinterkalált kaolinit fázis elveszti a szerkezeti vizét [89].

A DMSO interkalációjakor az infravörös spektrumon a kaolinit belső felületi OH csoportainak vegyértékrezgései a DMSO molekulákkal kialakult hidrogénhid kötések miatt megváltoznak. A 3662 cm^{-1} hullámszámú új rezgési sáv megjelenése a belső felületi OH csoportok és a szulfonil csoport között létrejövő hidrogénhid kötéseknek tulajdoníthatók. A 3538 és 3503 cm^{-1} -nél jelentkező sávok a DMSO molekulákat híd-szerűen összekapcsoló vízmolekulák OH vegyértékrezgési sávjai. Az Al-OH deformációs rezgések a kisebb hullámszámok felé tolnak el és összeolvadnak a DMSO interkalációjának hatására. Az Si-O vegyértékrezgések intenzitásának változása azt mutatja, hogy a kaolinit tetraédes rétegének O atomjai is kölcsönhatásba lépnek a DMSO molekulákkal. [44, 45, 105]

A kaolinit DMSO-s interkalációját általában oldatos módszerrel végzik, melynek során 1 g kaolint oszlatnak el 2–30 cm^3 DMSO és 0–3 cm^3 desztillált víz keverékében [3, 33, 51, 69, 94, 105-107]. Az így létrejött szuszpenziót 25–150°C közötti hőmérsékleten, (2 óra és 2 hét között) választott időtartamig kevertetik. Az eljárással nagy 95% körüli interkalációfokok érhetők el. A szakirodalomban a DMSO-nál a homogenizációs interkalációs módszer alkalmazását nem említik és a pH interkalációs hatását itt sem vizsgálták.

2.3.4. A kaolinit interkalációja karbamiddal

A karbamid (23. ábra) egy szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, fehér színű kristályos anyag, melynek enyhén ammóniás illata van. Nem gyúlékony és olvadáspontja kb. 133°C. 152°C-tól kezdődik bomlása, melynek során először ammónium-cianát jön létre, mely 1:1 arányban izociánsavra és ammóniára bomlik, további hevítés hatására számos bomlástermék (pl. biuret, melamin, stb.) jön létre [108]. Hasonlóan az acetátokhoz, az karbamid is jól oldódik vízben (1080 g/l, 20°C-on), szilárd állapotban pedig higroszkópos tulajdonságú. A telített karbamid vizes oldatnál a pH=9. Az karbamid moláris tömege 60,06 g/mol, míg sűrűsége 20°C-on 1,32 g/cm^3 [102]. Az karbamidot széles körben alkalmazzák pl. a mezőgazdaságban, a kozmetikai iparban, a füstgáztisztítás során, stb.

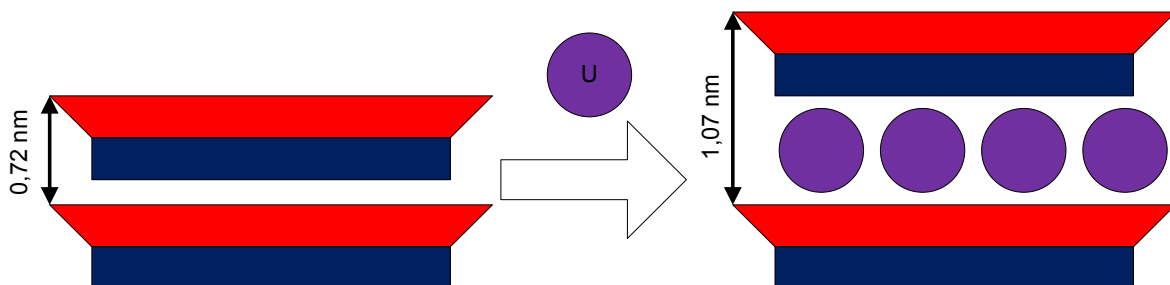


23. ábra A karbamid molekula szerkezete

A karbamid a Weiss-féle [58] osztályozás első csoportjába tartozik, ahol a hidrogénhidr kötés kialakítására képes vegyületek találhatók.

A kaolinit és karbamid interkalációjánál, ahogy a 4. táblázat és a 24. ábra mutatja, a kaolinit 0,72 nm-es bázislaptávolsága 1,07 nm-re növekszik [3, 43, 56, 58, 90, 99, 109-113]. Ez esetben is pontosan követhető az interkaláció folyamata XRD vizsgálattal.

A kaolinit-karbamid komplexek hevítésekor három tömegvesztési lépést figyeltek meg [43, 81]. Az első lépésben, 125°C-ig az adszorbeált víztartalom távozik. 350°C-ig az adszorbeált és interkalált karbamid molekulák bomlása következik be (mechanokémiai interkaláció esetén a koordinálódott vízvesztéssel együtt). Majd végül 350 és 700°C között zajlik az interkalátlan és a termikusan deinterkalált kaolinit fázis szerkezeti vízvesztése.



24. ábra A kaolinit és karbamid interkalációja

A kaolinit-karbamid komplexek FT-IR felvételén megfigyelték [43-45], hogy a kezeletlen kaolinnal összehasonlítva, a 3600-3200 cm^{-1} hullámszám tartományban levő rezgési sávok megváltoznak és új rezgési sávok jelennek meg. Az interkaláció hatására csökken a kaolinit 3695 cm^{-1} hullámszámú sávjának intenzitása a 3620 cm^{-1} -eshez viszonyítva, amit a belső felületi OH csoportok és a karbamid molekulák között létrejövő hidrogénhidr kötések okoznak. A 3500-3200 cm^{-1} hullámszám tartományban a 3391, 3408 és 3500 cm^{-1} hullámszámú vegyértékrezgési sávok megjelenése jelzi, hogy a karbamid, interkalációja során felszakította a kaolinrétegek közötti hidrogénhidr kötések. A 3391 és 3408 cm^{-1}

hullámszámnál megjelenő rezgési sávok a karbamid azon NH_2 csoportjainak szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgései, melyek a kaolinit tetraédes rétegének oxigénjeivel kölcsönhatásban vannak. A 3523 és 3419 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő rezgési sáv a kaolinit felülete és a karbamid molekulák NH_2 csoportjai között kialakuló hidrogénhid kötéseknek tulajdonítható. Az $1400\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ tartományban megfigyelték [43], hogy az interkaláció hatására a karbamid NH_2 csoportjainak tulajdonítható 1673 cm^{-1} rezgési sáv nagyobb, és az 1628 cm^{-1} rezgési sáv kisebb hullámszám irányába tolódik el. Az interkaláció hatására az Al-OH deformációs rezgés kisebb hullámszám felé tolódik el, ami a belső felületi OH csoportok és az karbamid molekula C=O csoportja között a hidrogénhid kötés kialakulását bizonyítja. [43-45]

A kaolinit és karbamid közvetlen interkalációját többnyire oldatos, vagy mechanokémiai módszerrel végzik [3, 43, 56, 58, 90, 99, 109-113].

Az oldatos módszernél 1 g kaolint $5\text{-}100 \text{ cm}^3$ vizes karbamid oldattal ($2,2\text{-}60 \text{ g}$ szilárd karbamiddal és $2,2\text{-}21 \text{ cm}^3$ desztillált vízzel) kevernek össze. A szuszpenziót $25\text{-}100^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten $3\text{-}8$ napig kevertetik [3, 43, 44, 56, 58, 90, 99, 110].

A mechanokémiai módszer esetében 1 g kaolint és $0,1\text{-}1,5 \text{ g}$ szilárd karbamidot kézzel vagy bolygómalommal, szárazon vagy $0,1\text{-}0,2 \text{ cm}^3$ víz jelenlétében együttörölnék [43, 56, 81, 109, 111, 113]. Az oldatos és a mechanokémiai módszerrel is nagy interkalációfokot lehet elérni, azonban a mechanokémiai eljárás kevesebb időt és egy nagyságrenddel kevesebb vegyszert igényel. Az intéztünkben korábban végzett kutatások [43, 56, 112] eredményei bizonyították, hogy a mechanokémiai módszerrel teljes (100%) interkaláció érhető el, azonban a kezelés hatására csökkent a kristályos kaolinit fázis mennyisége, illetve a kaolinit lemezek töredezettségre váltak. A karbamid interkalációjánál a pH hatását eddig még nem vizsgálták.

2.3.5. A kaolinit interkalációja metanollal

A metanol (25. ábra) egy színtelen, illékony, jellegzetes illatú folyadék. Biztonságtechnikai szempontból fontos, hogy gyúlékony (öngyulladásának hőmérséklete 440°C), illetve a gőzei robbanásveszélyes elegyet képeznek a levegőben. Vízzel könnyen elegyedik. Toxicitását tekintve akut és krónikus egészségkárosodást okozhat, emellett káros a vízi élővilágra. Olvadáspontja -98°C , míg forráspontja 65°C . A metanol moláris tömege $32,04 \text{ g/mol}$, sűrűsége 20°C -on $0,79 \text{ g/cm}^3$. A metanolt a legnagyobb mennyiségben a vegyipar használja fel (pl. formaldehid előállításához), emellett üzemanyagként és üzemanyagcellákban is felhasználják. [102]



25. ábra A metanol molekula szerkezete

A metanol és a kaolinit közvetlen interkalációját Tunney és Detellier [64] vizsgálta és megállapították, hogy a metanol közvetlenül nem interkalálható a kaolinit szerkezetébe. Ugyanakkor számos kutatás [3, 33, 45, 49, 51, 63, 64, 69, 103, 114, 115] bizonyítja, hogy a kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF komplexek a kaolinit-metanol komplexek előállításához jól alkalmazható előinterkalátumok. A környezetbarát kaolinit-karbamid előinterkalátumot, ritkán alkalmazták [45] az elmúlt évtizedekben a kaolinit-metanol komplexek előállítására.

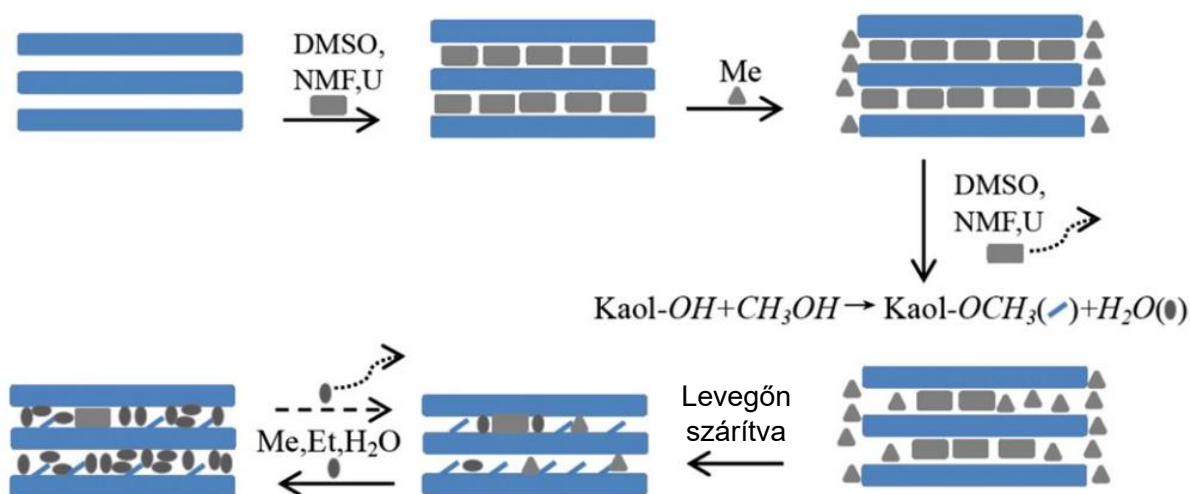
A kaolinit és metanol interkalációját először Tunney és Detellier [64] írták le. Az interkalációt 190-270°C közötti hőmérsékleteken szolvotermális módszerrel kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekursorokkal végezték. Komori és társai [63, 114, 115] kaolinit-NMF prekuzort használva megállapították, hogy a kaolinit-metanol komplexek szobahőmérsékleten, a Tunney és Detellier [64] által alkalmazott nagy hőmérséklet és nyomás nélkül, is előállíthatók. Ebben az esetben a szolvotermális módszer helyett kevertetési módszert alkalmaztak, melynek során a prekuzor metanolos szuszpenzióját egyszerűen mágnesesén kevertették. Számos további kísérlet [3, 33, 45, 49, 69] bizonyította a kaolinit-metanol komplex kisebb hőmérsékletű előállítási módszerének működőképességét kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekuzorokból. Ezeknél a kevertetési módszereknél 1 g prekuzort diszpergálnak 5–20 cm³ metanolban, majd azt szobahőmérsékleten 24 órán keresztül kevertetik. A szuszpenziót centrifugálják, majd az elválasztott szilárd részt friss metanolban újra diszpergálják. Ezt a lépést 5–15 alkalommal szükséges megismételni. Nemrég, Xu és társai [50] újszerű kisebb hőmérsékletű (100°C-os) szolvotermális módszerrel állítottak elő sikeresen kaolinit-metanol komplexet kaolinit-DMSO prekuzorból kiindulva. Ebben az esetben azonban 6 óránként frissre kellett cserélni az alkalmazott metanolt. Ezeket a kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF előinterkalátumokból előállított kaolinit-metanol komplexeket alkalmazzák a kaolinit exfoliációjához szükséges többlépéses interkalációkban [3, 33, 49-51, 68, 69].

Kaolinit-karbamid előinterkalátumból elsőként Cheng és társai [45] állítottak elő kaolinit-metanol komplexet kevertetési módszerrel. Az előinterkalátumot 10 napig kezelték metanollal és 24 óránként a metanolt frissre cserélték. Az előállított kaolinit-metanol komplexek esetében levegőn szárított állapotban 0,88 nm bázislaptávolságot figyeltek meg. A kaolinit-metanol komplex tulajdonságait nedves állapotban nem vizsgálták.

A 26. ábrán látható különböző prekursorok és a metanol interkalációjának, majd a kaolinit-metanol komplex szárításának sematikus ábrája. Li és társai [116] vizsgálták a különböző prekursorokból előállított kaolinit-metanol komplex szárítása során a változó bázislaptávolságokat.

Megállapították, hogy a mobil vízmolekulák távozásakor 0,3 nm, míg a metanol molekulák távozásakor 0,3-0,4 nm-es csökkenés következik be a bázislaptávolságban.

XRD vizsgálattal Tunney és Detellier [64] megállapították, hogy a szárított kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF komplexekből kialakuló kaolinit-metanol komplexek bázislaptávolsága 0,82-0,86 nm közötti. 0,86 nm közötti. A kialakult bázislaptávolság a metanol interkalációjánál jelenlevő vízmolekulák mennyiségétől függ.



26. ábra Kaolinit-metanol komplex képződése kaolinit-DMSO, kaolinit-NMF, vagy kaolinit-karbamid előinterkalátumokból [116]

A kaolinit-DMSO és a kaolinit-NMF előinterkalátumokból előállított kaolinit-metanol komplexeknél nedves állapotban 1,11–1,13 nm bázislaptávolságot állapítottak meg XRD módszerrel [3, 33, 49, 51, 63, 69, 103, 114, 115]. Komori és társai [115] eredményeik alapján úgy ítélték meg, hogy a nedves kaolinit-metanol komplexek rétegei közötti térben metanol és víz molekulái vannak. Szobahőmérsékletű szárítást követően, 0,93 és 0,86 nm bázislaptávolságú kaolinit-metanol komplexek kialakulását figyelték meg kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF előinterkalátumok esetén [33, 45, 63, 115]. Ezek a komplexek tartalmazzak interkalálódott vízmolekulákat is a rétegek közötti térben, amelyek 150°C-os szárítás után távoznak a szerkezetből. A szárítás hatására a bázislaptávolság 0,82 nm-re csökkent, a metoxi csoportok távozása nélkül [33, 64, 115].

Li és társai [116] megállapították, hogy a kaolinit-DMSO prekursorból készített kaolinit-metanol interkalátumok hevítése során két tömegvesztési lépés figyelhető meg. Az első

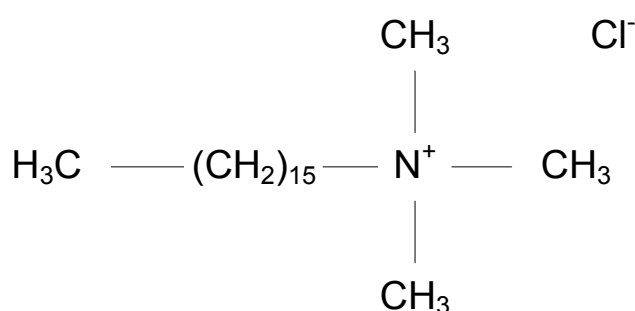
lépésben 117-200°C hőmérséklet-tartományban a fizikailag kötődő víz- és metanol molekulák távoznak. A második lépésben 500°C közelében pedig bekövetkezik a kaolinit és a kaolinit-metanol komplex szerkezeti vízvesztése a metoxi csoportok bomlásával együtt. Tunney és Detellier [64] mobil metanol és vízmolekulákat már nem tartalmazó kaolinit-metanol komplexek termikus viselkedését vizsgálták. Ennek során megállapították, hogy a metoxi-kaolinit szerkezet 350°C-ig termikusan stabil és 1 órás 210°C-os hőkezelés hatására sem változik. A termikus bomlás esetükben 515°C-on következett be, mely az általuk vizsgált kaolinit szerkezeti vízvesztésének hőmérsékleténél 23°C-kal kisebb volt. A szerkezeti vízvesztés hőmérsékletének csökkenésével kapcsolatos megfigyeléseik összhangban vannak Li és társai [116] eredményeivel.

Termikus CHNS és TG vizsgálatok segítségével a kaolinit-metanol komplex $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-x}(\text{OCH}_3)_x$ összegképletére vonatkozóan Tunney és Detellier [64] $x=0,87$, Komori és társai [115] $x=0,36$, illetve Matusik és Klapýta [117] $x=0,48$ értékeket határoztak meg.

Li és társai [116] az FT-IR felvételeken megfigyelték, hogy a kaolinit-metanol komplex kialakulásával a kaolinit-DMSO, kaolinit-NMF, vagy kaolinit-karbamid prekursorok jellemző rezgési sávjainak intenzitása csökkent, illetve a spektrumon a kaolinit OH vegyértékrezgéseinek tartományában is jelentős változás következett be. A belső felületi OH csoportok 3694 cm^{-1} , 3669 cm^{-1} és 3652 cm^{-1} hullámszámú vegyértékrezgéseinek intenzitása csökkent a metanol interkalációjának hatására. A 3620 cm^{-1} hullámszámú sáv, mely a belső OH csoportok vegyértékrezgésének tulajdonítható, nem változott jelentős mértékben. A kaolinit 938 cm^{-1} hullámszámú belső felületi Al-OH csoportjainak deformációs rezgése szintén érzékeny volt a metanol interkalációjára, míg a belső Al-OH csoportok deformációs rezgését (912 cm^{-1}) nem befolyásolta az interkaláció. Tunney és Detellier [64] a 3600 és 3350 cm^{-1} hullámszám között megjelenő széles sávot az adszorbeálódott vízmolekuláknak tulajdonították. Yuan és társai [51] a kaolinit-metanol komplexek infravörös spektroszkópia vizsgálatokor a 3022 és 2936 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő aszimmetrikus, és a 2848 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő szimmetrikus C-H vegyértékrezgéseket a kaolinit felületi metoxi csoportjainak tulajdonították. A 3550 cm^{-1} -es rezgési sáv megjelenését a kaolinit belső felületi OH csoportjai és a rétegek közötti vízmolekulák között létrejött hidrogénhid kötéssel magyarázták. Ugyanakkor, a metanol interkalációjának hatására a 3696 cm^{-1} rezgési sáv hullámszáma nem változott, relatív intenzitása azonban jelentősen csökkent, mely a belső felületi OH csoportok számának csökkenését bizonyította.

2.3.6. A kaolinit interkalációja cetil-trimetil-ammónium-kloriddal (CTAC)

A CTAC (más néven cetrimónium-klorid, vagy hexadecil-trimetil-ammónium-klorid, 27. ábra) a kvaterner ammóniumsók csoportjába tartozó szobahőmérsékleten szilárd és fehér színű vegyület. Éghető, azonban nehezen gyújtható anyag. Felületaktív és mikrobaölő tulajdonságai miatt különböző területeken (pl. hajápolási termékekben) alkalmazzák. Vízen és alkoholokban jól oldható. Általában vizes oldatban forgalmazzák. Por formában ritkán, illetve alkoholos (pl. metanolos) oldat formájában nem forgalmazzák. Olvadáspontja 234°C [102]. A CTAC moláris tömege 320 g/mol, sűrűsége 0,968 g/cm³.



27. ábra A CTAC molekula szerkezete

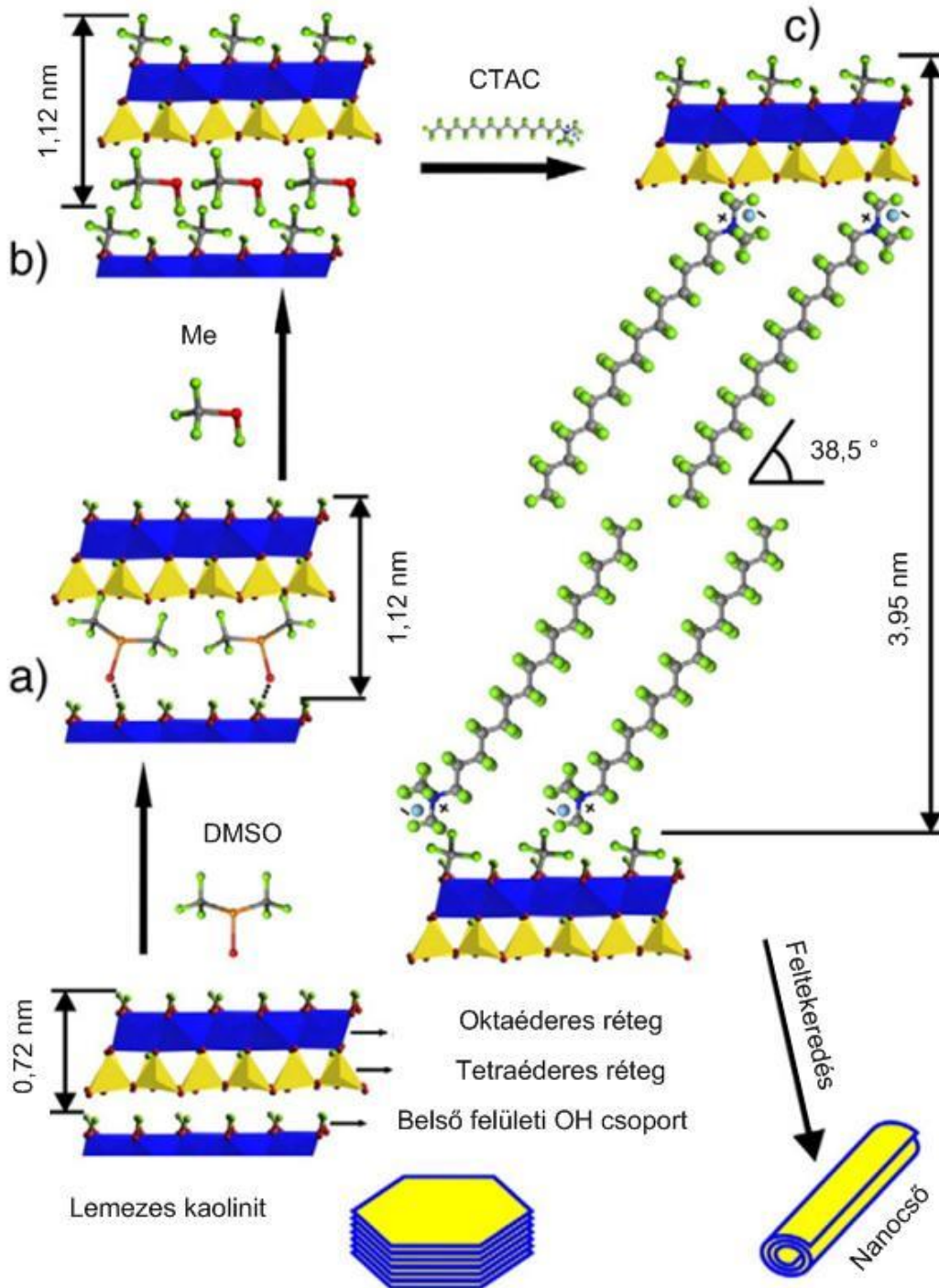
Kaolinit-CTAC organokomplex előállításához általában kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekursorokat használnak fel [3, 23, 49-50]. A prekursorokból legtöbbször kevertetési módszerrel állítják elő a kaolinit-metanol komplexeket, végül a nedves komplexekből kevertetési módszerrel állítják elő a kaolinit-CTAC komplexeket [3, 23, 49, 51]. Kizárólag Xu és társai [50] alkalmazták a szolvotermális módszert a kaolinit-metanol és a kaolinit-CTAC komplexek előállításánál (kaolinit-DMSO prekursor felhasználásával).

Ezt követően a kaolinit-CTAC komplexekből egyszerű etanolos mosással, azaz a CTAC molekulák deinterkalációjával állítják elő a kaolinit nanocsöveket [3, 23, 49-51].

Kuroda és társai [49] kaolinit-NMF prekursorból készített nedves kaolinit-metanol komplexből kiindulva, azt metanolos CTAC oldatban kevertetve (20 cm³ 1 M koncentrációjú oldattal), kaolinit-CTAC komplexet állítottak elő. A kaolinit nanocsövek kialakulásához a kaolinit-CTAC komplexet háromszor etanollal mosták, majd 600°C-on hőkezelték a szerves anyagok eltávolítása céljából.

Yuan és társai [51] kaolinit-CTAC komplexet állítottak elő kaolinit-metanol komplexből (28. ábra), melynek előállításakor a kaolinit-DMSO prekuzort 7 napig metanolban kevertették. A kaolinit-CTAC komplex előállítása során 1 g nedves kaolinit-metanol komplexet 40 cm³ 1 M

koncentrációjú, metanolos CTAC oldatban, 30-100°C-os hőmérsékleten egy napig kevertették. A centrifugálással elválasztott kaolinit-CTAC komplexet 6 alkalommal, etanollal mosták, a CTAC interkalálószer eltávolítása céljából. A legtöbb kaolinit nanocsövet 80°C-on kapták.



28. ábra Kaolinit-CTAC komplexek felhasználásával kaolinit nanocsövek előállítása [51]

Xu és társai [45] a kaolinit-metanol komplex előállításához 75 cm³ metanolban 1 g kaolinit-DMSO prekuzort oszlattak el és 30 percig kevertették, ezt követően a szuszpenziót egy 100 cm³-es teflon betétes szintézis reaktorba helyezték és 100°C-on 24 óráig kezelték. A kezelést 6 óránként megszakították és a metanolt frissre cserélték. Az elkészült kaolinit-metanol komplexet szárítás nélkül 75 cm³ 1 M koncentrációjú, metanos CTAC oldatba helyezték, majd 30 perc keverés után ismét teflon betétes szintézis reaktorba helyezték a szuszpenziót. A kezelés 24 órán keresztül 100°C-on zajlott, melyet 6 óránként megszakítottak, és a CTAC oldatot frissre cserélték. Végül a kaolinit-CTAC komplexet centrifugálással elválasztották, két alkalommal, etanollal mosták, majd szárították.

A kaolinit-CTAC komplex kialakulását elsősorban az XRD felvételeken 3,90-3,95 nm-nél megjelenő (001) Miller-indexű reflexió alapján állapítják meg [49, 51]. A felvételeken azonosították még a komplex (002), (003) és (004) Miller-indexű reflexiói is [49].

Yuan és társai [51] a kaolinit-CTAC komplex infravörös spektrumán azonosították a CTAC molekula jellemző rezgési sávjait 3439, 3395, 3241 és 3013 cm⁻¹ hullámszámnál, melyek intenzitása az etanos mosások hatására drasztikusan csökkent. Kuroda és társai [49] a kaolinit-CTAC komplexekről etanos mosás után készített FT-IR spektrumán megfigyelték, hogy az OH vegyértékrezgések tartományában relatíve széles sávok jelennek meg hasonlóan a kaolinit-metanol komplex spektrumához. Xu és társai [50] szintén megállapították, hogy a szolvotermális módszerrel előállított, majd etanollal mosott kaolinit-CTAC komplex FT-IR spektruma nagyon hasonló a kaolinit-metanol komplex spektrumához. Azonban itt a spektrumokon láthatók még a szerkezetben maradt CTAC molekulák CH₂ aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgési sávjai (2925 és 2845 cm⁻¹ hullámszámnál).

A szakirodalomban eddig még a kaolinit-CTAC komplexek termikus stabilitását nem vizsgálták. Yuan és társai [51] a már etanollal mosott kaolinit-CTAC komplexek termikus viselkedését tanulmányozták. A hevítés során, 50-100°C-os tartományban az adszorbeált víz és metanol molekulák távozását tapasztalták. A második tömegvesztési lépésben, 200 és 300°C között a CTAC molekulák termikus bomlását figyelték meg. További hevítés hatására (300-600°C) a nanocsövek szerkezeti vízvesztése és a metoxi csoportok bomlása következett be.

Összefoglalva, a szakirodalomban [3, 47, 53, 55, 69-85, 87, 89-93, 98-100, 103-107, 109-113] a kaolinit-KAc, kaolinit-AAc, kaolinit-DMSO és kaolinit-karbamid prekuzorok előállítására elsősorban az oldatos, a kaolinit-KAc és kaolinit-karbamid prekuzorok előállítására ritkábban a mechanokémiai, valamint a kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekuzorok előállítására néha a

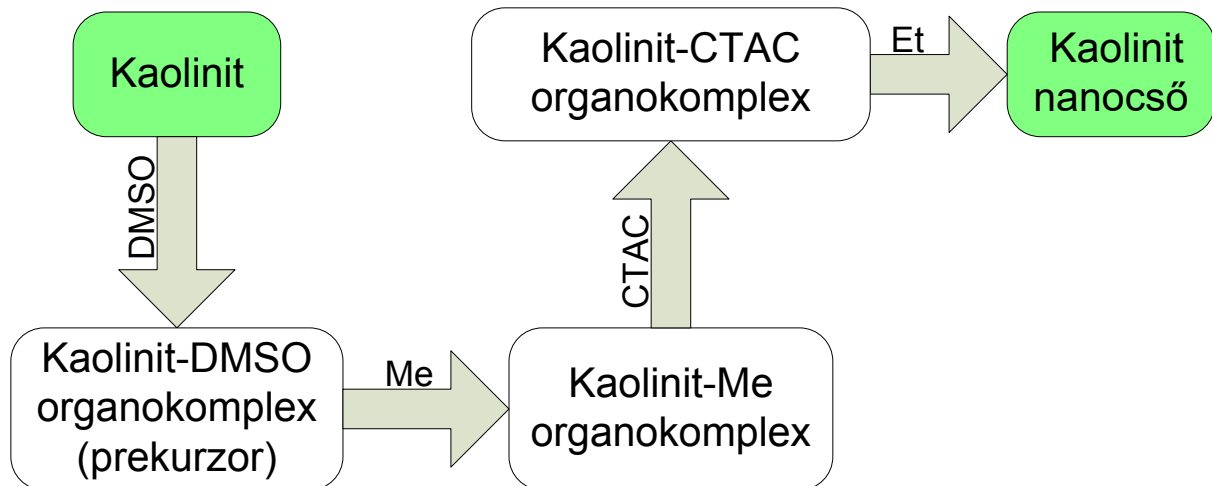
homogenizációs eljárást alkalmazták. Az oldatos módszer nagy mennyiségű vegyszert és aránylag hosszú időt igényel, ami az ipari méretű előállításához kedvezőtlen.

A metanolos interkalációnál legtöbb esetben kaolinit-DMSO, illetve kaolinit-NMF (és csak igen ritkán kaolinit-karbamid) prekuzort használtak. A kezelést leggyakrabban a nagy vegyszer-, illetve időigényű kevertetési módszerrel végezték, míg a nagyobb hatékonyságú szolvotermális eljárást igen ritkán (kizárólag kaolinit-DMSO prekuzorral) alkalmazták.

A CTAC interkalációjához csak a kaolinit-DMSO, illetve kaolinit-NMF prekuzorokból előállított metanolos komplexeket alkalmazták. Ez esetben is a kevésbé hatékony kevertetési módszert részesítették előnyben a szolvotermálissal szemben. A kezelési lépések összevonhatóságát nem vizsgálták. [3, 23, 45, 49-51]

3. Célkitűzés

Kutatásom célja a kaolinit nanocsövek előállítására az irodalmakban sikeresen alkalmazott [23, 49-51] többlépéses interkalációs eljárás (29. ábra) fejlesztése volt, ahol az alkalmazott vegyszerek mennyiségét, a kezelési lépések számát és idejét kívántam csökkenteni.



29. ábra A többlépéses interkaláció folyamatábrája (Me – metanol, Et – etanol) [50, 51]

Ennek során először a 29. ábrán feltüntetett DMSO mellett a karbamid, a kálium-acetát (KAc) és az ammónium-acetát (AAc) közvetlen interkalációját is tanulmányoztam. A prekursor előállításához a szak-, illetve diplomadolgozatomban [47, 74], KAc-ra kidolgozott homogenizációs eljárás alkalmazhatóságát és az interkaláció paramétereinek (kaolinit tartalom, interkalálószer-víz tömegarány, pihentetési idő és hőmérséklet, nyitott/zárt mintatartó) hatását vizsgáltam a másik három interkalálószerrel. A céloom minél kevesebb vegyszer, idő és eszköz felhasználásával, minél nagyobb interkalációfok elérése volt anélkül, hogy a kaolinit szerkezetében jelentősebb deformáció, illetve amorfizáció következne be.

Ezt követően prekursorok metanolos interkalációját tanulmányoztam. Céloom az eddig alkalmazott interkalációs módszerek hatékonyságának növelése volt. A leggyakrabban használt, sok vegyszert és időt igénylő kevertetési módszer [23, 49, 51] mellett, tanulmányoztam a ritkábban használt, szolvotermális módszer [50] alkalmazhatóságát, és a kezelési paraméterek interkalációra gyakorolt hatását. Az irodalmakban a kaolinit-metanol organokomplex előállítására legtöbbször használt kaolinit-DMSO prekursor [23, 50, 51] mellett vizsgálni kívántam a kevésbé vagy nem használt környezetbarát kaolinit-karbamid [116], kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekursorok alkalmazhatóságát. (Megjegyzem, hogy Xu és társai [50] a szolvotermális módszert csak kaolinit-DMSO prekuzorral vizsgálták.)

Végül a cetil-trimetil-ammonium-klorid (CTAC) interkalációjánál fontosnak tartottam vizsgálni, a kevertetési és szolvotermális módszer, a különböző prekursorok, valamint a kezelési lépések paramétereinek és összevonásának hatását a kaolinit-CTAC organokomplexek és a kaolinit nanocsövek képződésére.

4. Kísérleti rész

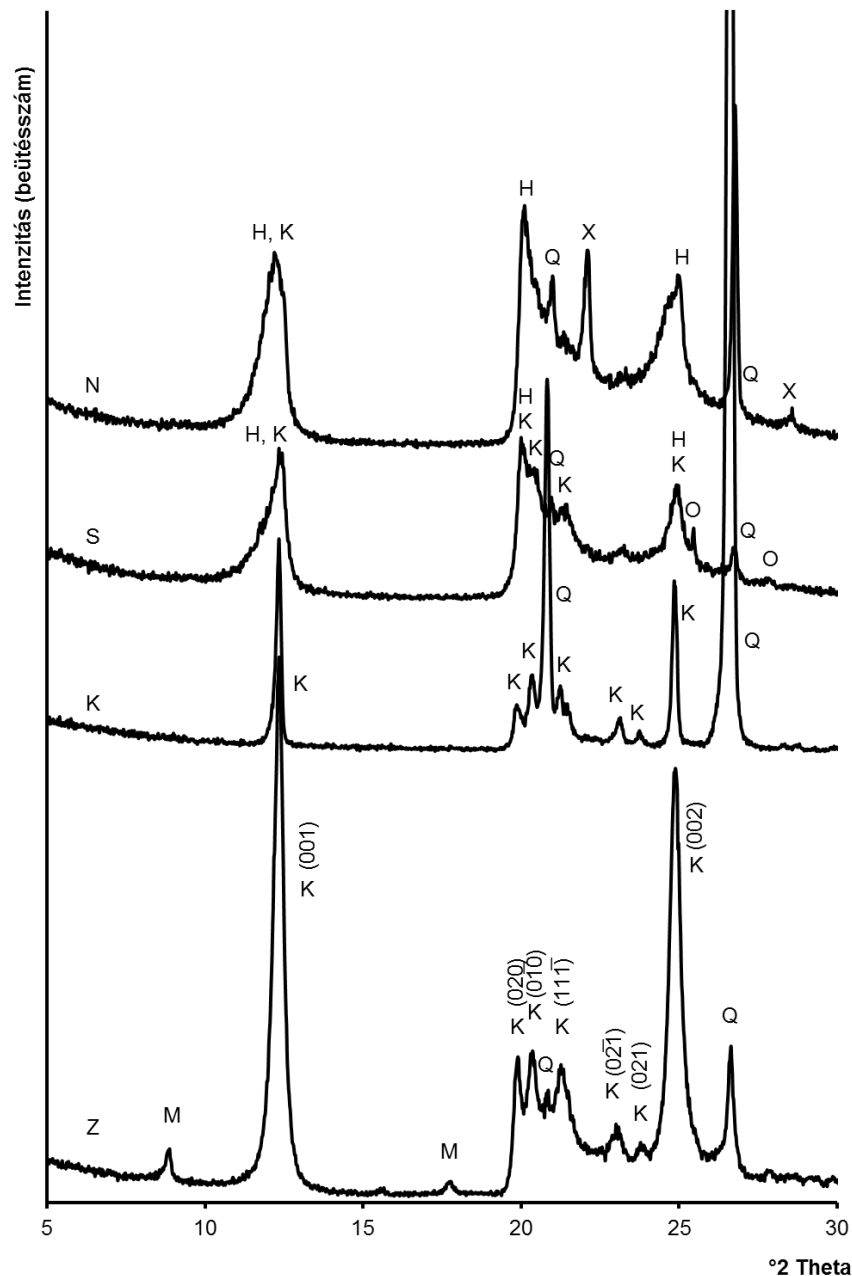
4.1. Alkalmazott agyagásványok és interkalálószer

Négy különböző agyagot alkalmaztam a kísérletek során: a cseh zettlitzai kaolint (Z), a magyar királyhegyi (K) és szegi (S) kaolint, valamint az új-zélandi halloysitot (N). A felhasznált kaolinokat és halloysitokat 125 µm lyukméretű szitán átszitáltam. A vizsgált agyagok kémiai összetétele az 5. táblázatban látható [41, 118]. Az agyagokban található kaolinit és halloysit (7 Å) tartalom meghatározásához formamidos kezelést, Churchman és társai [119] módszerét alkalmaztam. Az agyagokból szuszpenziót készítettem, amit üveglapra csepegtettem és szárítószekrényben körülbelül 50°C-on 45 percig szárítottam, majd XRD felvételt készítettem a 4–15°2θ tartományban. Ezután a szárított mintákra formamidot csepegtettem (2-3 cseppet) és fél óra múlva újabb XRD felvételt készítettem róluk. Ez alatt az idő alatt a halloysit interkalálódott a formamiddal, amit az 1,04 nm-nél jelentkező reflexió jelzett. A kaolinit csak órák múlva (kb. 4 óra elteltével) interkalálódott a formamiddal. A 30 perces pihentetés után készített XRD felvételen az interkalált és a nem interkalálódott fázisok (001) reflexiójának területének százalékos megoszlásából számítottam ki az agyag halloysit és kaolinit tartalmát.

5. táblázat A vizsgált agyagok oxidos összetétele (%(m/m)) [41, 118]

Komponens	Agyag			
	Királyhegyi	Szegi	Zettlitz	Új-Zélandi
SiO ₂	81,59	46,89	46,97	49,65
Al ₂ O ₃	12,1	33,51	36,32	33,57
K ₂ O	0,05	0,35	1,21	0,84
Na ₂ O	0,16	0,16	-	0,37
CaO	0,35	0,53	0,54	0,48
MgO	0,51	0,71	0,26	0,41
Fe ₂ O ₃	0,07	3,1	0,37	0,78
TiO ₂	0,001	0,06	0,05	0,15
Izzítási veszteség	5,09	14,33	12,85	13,76

A Z kaolin fő ásványi komponense 92%(m/m) közepesen kristályosodott kaolinit, melynek Hinckley-indexe 0,8 [26]. A kaolin kis mennyiségben tartalmaz még kvarcot (4%(m/m)) és muszkovitot (4%(m/m)). Fajlagos felülete 18,5 m²/g [41]. A K kaolin 30%(m/m) jól kristályosodott kaolinitet tartalmaz, melynek Hinckley-indexe 1,4. Ez a kaolin a kaoliniten kívül nagy mennyiségű 70%(m/m) kvarcot tartalmaz. Fajlagos felülete 1,3 m²/g [41].

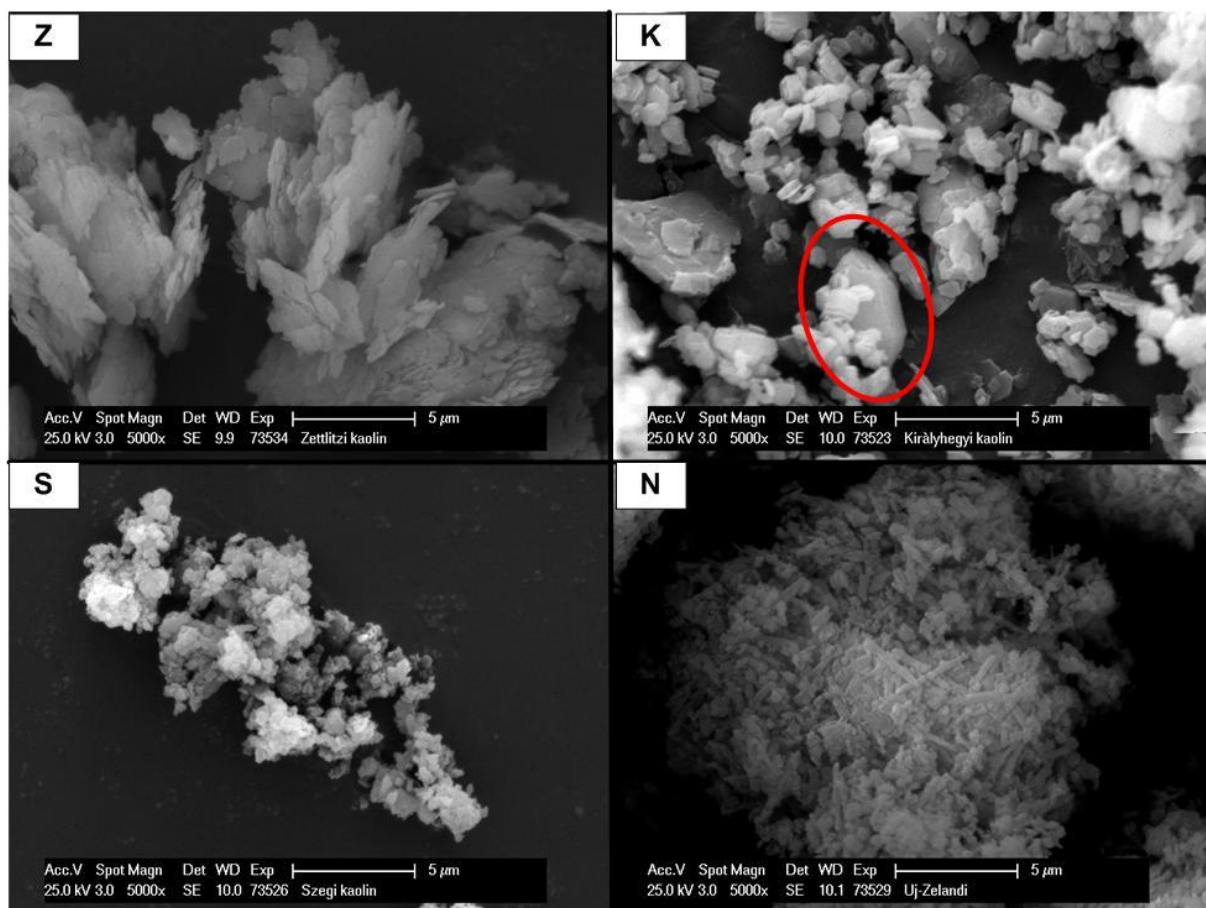


30. ábra A zettlitz (Z), a királyhegyi (K), a szegi (S) kaolin, valamint az új-zélandi halloysit (N) XRD felvételei (K – kaolinit PDF 00-014-0164; H – halloysit-(7Å) PDF 00-029-1487; M – muszkovit PDF 00-058-2035; Q – kvarc PDF 00-046-1045; X – cristobalit PDF 00-039-1425; O – szanidín PDF 00-019-1227; a feltüntetett Miller-indexek a kaolinit fázisra vonatkoznak)

A S kaolin és az N halloysit kaolinitet és halloysitot-(7 Å) is tartalmaz. A S kaolin 46%(m/m) kaolinitet és 49%(m/m) halloysitot tartalmaz. A Hinckley-indexe 0,3, fajlagos felülete pedig 33,5 m²/g. A S kaolin tartalmaz még 2%(m/m) kvarcot, 3%(m/m) szanidint. Az N halloysit 76%(m/m) halloysitot és 9%(m/m) kaolinitet, valamint kis mennyiségben kvarcot (7%(m/m)), cristobalitet (4%(m/m)) és amorf fázist (4%(m/m)) tartalmaz.

A 27. ábrán láthatók a vizsgált, különböző kristályosodottságú kaolinitet tartalmazó agyagokról készült XRD felvételek. A szakirodalmi adatokkal [25, 26] összehangban megfigyelhető, hogy a kaolinit fázis kristályosodottságának növekedésével egyre élesebbek a kaolinit reflexiói. A Hinckley-index meghatározása során vizsgált 20–24°2θ szögtartományban a csúcsok intenzitásának arányai változnak. Az agyagok kvarc tartalma miatt, mindegyik felvételen megjelennek a kvarc reflexiói (30. ábra, Q). A K kaolinnak a legnagyobb a kvarc tartalma, amit az XRD felvételen a kvarc (100) Miller-indexű 26,65°2θ szögnél levő reflexiójának (30. ábra, Q) nagy intenzitása is mutat. A Z kaolin felvételén (Z) jól megfigyelhető a muszkovit fázishoz tartozó 8,86°2θ szögnél (1,00 nm) lévő reflexió (30. ábra, M). Itt szeretném megjegyezni, hogy a kísérletekhez használt zettlitzi kaolint megvizsgáltuk [15] és az 1,00 nm-es reflexió 700°C-os 1, illetve 3 órás hőkezelést követően is látható volt az XRD felvételeken. Ez bizonyítja, hogy ez a kaolin muszkovitet tartalmaz [120]. Az irodalom [128] alapján a muszkovit inertnek tekinthető a használt interkalációs eljárásnál, mert csak előzetes 300 és 700°C-os hőkezelést követően ioncserével tudták interkalálni.

A 31. ábrán láthatók a vizsgált agyagokról készült SEM felvételek. A Z kaolin felvételén a jellemző csipkézett szélű kaolinit lemezek figyelhetők meg, míg a jól kristályosodott K kaolinnál sima szélű álhatszöges morfológia a jellemző. A K kaolinnál a képen a piros karikával jelzett részen egy sajátalakú kvarckristály is azonosítható. A K kaolinit lemezei kisebb méretűek (1-3 μm), mint a Z kaolinité (~5 μm). A rosszul kristályosodott kaolinitet tartalmazó S kaolin SEM felvételén (S) aprószemcsés (<1 μm) kaolinit lemezek láthatók. A fő ásványi alkotóként halloysitot tartalmazó, N halloysit SEM felvételén (N) egyértelműen azonosíthatók a halloysit nanocsövek. A nanocsövek átlagos külső átmérője 0,3 μm, hosszuk 1-2 μm.



31. ábra A zettlitzzi (Z), a királyhegyi (K), a szegi (S) kaolin, valamint az új-zélandi halloysit (N) SEM felvételei

A kísérletekhez interkalálószerként analitikai tisztaságú dimetil-szulfoxidot (Sigma Aldrich), metanolt (Scharlab), valamint analitikai tisztaságú szilárd kálium-acetátot (REANAL), ammónium-acetátot (Spektrum 3D), karbamidot (Sigma Aldrich), és cetil-trimetil-ammónium-kloridot (Alfa Aesar) használtam.

4.2. Anyagvizsgálati módszerek

A röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokat Philips PW3710 típusú röntgendifraktométerrel és $\text{CuK}\alpha$ sugárzással (50 kV, 40 mA) végeztem. A $3,5^\circ 2\theta$ kezdő szöggel és $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ sebességgel ($0,02^\circ 2\theta$ lépésközzel, 1 s lépésenkénti várakozási idővel) végzett méréseknél 1° -os divergencia- és szóráscsökkentő rést alkalmaztam. A kisszögű felvételek ($1,2$ - $15^\circ 2\theta$) esetén $0,004^\circ 2\theta / \text{s}$ sebességet ($0,02^\circ 2\theta$ lépésközt, 5 s lépésenkénti várakozási időt) és $\frac{1}{2}^\circ$ -os réseket használtam. Az adatgyűjtés az X'Pert Data Collector szoftverrel történt. A csúcspozíciók, a félértékszélesség (FWHM), illetve az interkalációfok számításához szükséges integrált intenzitások (területek) meghatározásához a röntgenfelvételeket az X'Pert

High Score Plus, illetve az X'Pert Data Viewer szoftver segítségével értékeltem. A csúcspozíciók pontos meghatározásához belső kisszögű kalibrációt alkalmaztam, melyhez a kaolinit 7,2 nm ($12,34^\circ 2\theta$ CuK α sugárzás esetén) (001) és a muszkovit 1,00 nm ($8,86^\circ 2\theta$ CuK α sugárzás esetén) (002) reflexióit, valamint a kaolinit PDF 00-014-164 és a muszkovit PDF 00-058-2035 röntgenkártyáját használtam. (Az ábrákon a $^\circ 2\theta$ $^\circ 2\theta$ -ként szerepel.)

Az interkalációfokot az XRD felvételekből a nem interkalálódott kaolinit 0,72 nm-es (001) Miller-indexű, és az interkalálódott kaolinit (001) Miller-indexű reflexiójának területösszegének százalékos megoszlásával határoztam meg. A reflexiók területét profilillesztéssel az X'Pert High Score Plus szoftverrel számítottam ki. A kaolinit-KAc és kaolinit-AAc komplexek vizsgálatakor az interkalált fázis (002) reflexiója (kb. 0,70 nm-nél) a nem interkalálódott fázis (001) reflexiójához közel esik, így annak területét és FWHM értékét növelheti. Tudomásom szerint ezen interkalált fázisok (002) reflexiójának befolyását nem vizsgálták a szakirodalomban.

Az XRD vizsgálatnál a mintakészítésnél ügyeltem az azonos körülményekre, és azonos mérési paramétereket használtam. A mérésekhez a száraz por és nedves paszta állagú mintákat (kb. 0,5 g-ot) a diffraktométer alumínium mintatartójába, az orientáció elkerüléséhez, hátulról töltöttem be. Ennek ellenére, a homogenizációs módszerrel készült pasztaszerű minták (pl. a kaolinit-karbamid prekursor) a mért oldalon (az üveglap eltávolításakor) óhatatlanul elkenődtek, ami bizonyos mértékű orientációt okozhatott. A hűtött pasztaszerű mintáknál (pl. a kaolinit-AAc prekursornál) a mért felület érdekesebb is volt, ami az orientáció mellett rontotta a felvétel jel-zaj viszonyát. Párhuzamos méréseket végeztem, ahol megbizonyosodtam arról, hogy az orientáció nem befolyásolja az interkalációfokot, mivel az interkalált és a nem interkalálódott fázis (001) reflexiói egymáshoz viszonyított területarányukat megőrizve változtak. A metanol nedvesen mért mintákat üveglapra cseppentettem fel, majd poliészter fóliával (melynek a mérési tartományban nincsenek reflexiói) fedtem le. Itt orientált mintákat kaptam. Minden esetben készítettem párhuzamos XRD méréseket.

Az infravörös spektrometriai (FT-IR) módszerrel a vizsgált organokomplexek szerkezetét elemeztem. A vizsgálat az infravörös színek tartományban (hullámhossza közelítőleg 0,75 μm -tól 1 mm-ig terjed) végbemenő abszorpción alapul, melyek a molekulák, illetve a molekulákon belüli funkciós csoportok rezgési (vibrációs), és forgási (rotációs) energiaátmeneteire jellemzők, ezért az infravörös színek a molekula szerkezetéről adnak felvilágosítást, mind minőségi, mind mennyiségi szempontból. Bizonyos atomcsoportokhoz, illetve kötésmódokhoz jellemző frekvenciák tartoznak. Ezeket nevezik a csoport-, illetve

kötési frekvenciának. A kristályos anyagok infravörös spektrumát a kristályrácsban belüli orientáció, a polimorfizmus, az abszorbeáló részecskék szemcsemérete és alakja, valamint a beágyazó anyag és a diszpergált minta törésmutatójának különbsége befolyásolja. Az FT-IR felvételek Bruker Vertex 70 FT-IR spektrométerrel Diamond ATR feltétellel és Bruker Equinox 55 spektrométerrel, 2 cm^{-1} felbontással és $0,3\text{ cm/s}$ tükrösebességgel készültek. A jel-zaj viszony javítása érdekében 512 felvételt összegeztem. Az adatok elemzését Grams AI szoftverrel végeztem.

A termoanalitikai vizsgálatokkal a kaolinit organokomplexekben hevítés hatására lejátszódó kémiai és fizikai folyamatokat vizsgáltam. A hőtartalom megváltozása sok esetben tömegváltozással is jár, melynek vizsgálatára a termogravimetriás (TG) módszerek alkalmasak. Az interkalációs kísérletek során a kaolinit, illetve halloysit-(7Å) tartalom adszorbeált és szerkezeti vízvesztése és az egyes interkalálószerkezetek bomlása tömegváltozással jár, így az jól nyomon követhető a TG vizsgálati módszerrel. A TG görbék értékelését nehezítheti, ha az egymást követő tömegváltozási lépcsők átlapolnak. A szelektivitás növelése a derivált TG (DTG) görbe felvételével oldható meg. A DTG görbe a tömegváltozás sebességéről nyújt felvilágosítást, így alkalmas az átlapoló részfolyamatok, illetve azok pontos helyének meghatározására [121]. A termikus analízisnél MOM Derivatograph Q-1500D és Netzsch TG 209 típusú berendezést használtam. A készülékek mérési hibája $\pm 0,01\%$ (m/m). A bemérés a különböző kísérletek során 8, 10, 60, illetve 100 mg volt. A mintákat statikus levegő, illetve statikus 80% Ar és 20% O₂ atmoszférában, korund tégelyben, és korund inert anyaggal hevítettem 10 , illetve $15^\circ\text{C}/\text{min}$ fűtési sebességgel. A maximális hőmérséklet 1000 , illetve 1200°C volt. A mérések kiértékeléséhez a MOM WINDER szoftvert alkalmaztam.

A szén, hidrogén, nitrogén és kén tartalom mennyiségi meghatározásához Carlo Erba EA1108 típusú CHNS analizátort használtam, 1000°C -os mérési hőmérséklettel. A műszer a kvantitatív „dinamikus ívégetés” módszerével működik. A mérés során a minta egy ón mintatartóba került, melyet ezután a készülék automatikusan beleejtett egy nagyhőmérsékletre ($\sim 1000^\circ\text{C}$) hevített kvarccsőbe. A csőben folyamatos hélium gázáram volt, melyet a mérés idejére a készülék oxigénnel dúsított. A nagy hőmérséklet és a tiszta oxigén hatására a megolvadó ón intenzív oxidációs reakciót indít be (ívfényégés), melynek hatására az egyébként termikusan stabil anyagok is oxidálódtak. Az oxidáció teljességét egy, a kvarccső után helyezett, katalizátor biztosítja. Ezután, a fejlődött gázokat a készülék réz tölteten vezette keresztül, hogy a feleslegben maradt oxigént eltávolítsa a gázkeverékből és a nitrogén oxidokat redukálja nitrogénné. A gázkeverék végül egy kromatográfiás oszlopra került, amely

után egy hővezetőképesség-mérő detektor segítségével történt az adatgyűjtés [122]. A CHNS elemanalizátorral a kaolinit szerkezetbe interkalálódott, illetve mosások után hátra maradt interkalálószerkezet mennyiségét kívántam meghatározni. A készülék mérési hibája $\pm 0,01\%$ (m/m).

A SEM felvételek ESEM Philips XL31 pásztázó elektronmikroszkóppal és szekunder elektron detektorral készültek. A gyorsítófeszültség minden esetben 25 kV volt. A lokális feltöltődések elkerülése érdekében a minták felületét BALZERS SCD 020 típusú katódporlasztó berendezéssel, elektromosan vezető, platina-palládium bevonattal láttam el.

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatokhoz a minta szemcséit etanolban diszpergáltuk, majd a szuszpenzióból csipkés Formvar+C hártárral bevont réz mikrostélyra cseppentettünk. A lyukacsos hordozóhártán a szemcsék változatos méretű halmazokat alkottak. A mintákat egy 200 kV gyorsítófeszültséggel üzemelő Philips CM20 elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Világos látóterű, amplitúdókontrasztos képeket és szelektált területű elektrondiffrakciós felvételeket készítettünk a kristályhalmazokról.

4.3. Interkalációs módszerek

A kaolinit nanocsövek előállítására a 29. ábrán látható többlépéses interkalációs eljárást vettem alapul. Az egyes interkalációs kísérleteket megismételtem. Először a kaolinit-DMSO prekuzort, illetve a kaolinit-KAc, kaolinit-AAc és kaolinit-karbamid prekuzorokat készítettem el a diplomadolgozatomban [47] már sikeresen alkalmazott vízzel keveréses homogenizációs (a továbbiakban homogenizációs) módszerrel, melynek során a vizsgált kaolint az adott interkalálószerrel és vízzel achát mozsárban összekevertem. Az eljárás fejlesztéséhez elsősorban a Z kaolint használtam. A homogenizációs interkalációs módszer hibáját a 70% (m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz tömegarányú, 60°C-on 24 óráig kezelt mintánál vizsgáltam meg. Négy párhuzamosan elkészített minta esetén az interkalációfokok átlagától (94,9%) számított legnagyobb eltérés 0,2% volt.

Az interkaláció során először az interkalálószerrel vízzel összekevertem, majd összekevertem a kaolinnal. Ezzel a homogenizációs módszerrel az oldatoshoz képest nagyságrendekkel kisebb vegyszert kellett felhasználnom. Vizsgáltam a kaolinit tartalom, az interkalálószer-víz tömegarány, a pihentetési idő és hőmérséklet, a nyitott vagy zárt tárolás hatását az interkalációra. A kaolinit-AAc organokomplexnél vizsgáltam a különböző agyagokban található kaolinit kristályosodottságának és az agyagok halloysit-(7Å) tartalmának hatását az interkalációra.

A kaolinit-metanolorganokomplexek előállításához a széles körben használt hagyományos kevertetési [23, 33, 45, 49, 51, 63, 69, 114, 115], és a ritkán alkalmazott korszerű szolvotermális [50, 64] eljárást alkalmaztam. Az irodalmakban gyakran használt kaolinit-DMSO prekursor [23, 33, 45, 50, 51, 64, 69] mellett, a csak Cheng és társai [45] által alkalmazott kaolinit-karbamid, illetve a még nem alkalmazott kaolinit-AAc és kaolinit-KAc prekursorokat is vizsgáltam. A hagyományos kevertetési interkaláció során a 3 g prekuzort 40 cm³ metanolban (1 g prekuzort 13,3 cm³-ben) diszpergáltam [63, 114, 115], majd a szuszpenziót 24 órán keresztül, szobahőmérsékleten kevertettem. Ezt követően a szilárd részt centrifugálással választottam el. Ezt a kezelési ciklust a 12-18 alkalommal ismételt meg friss metanol felhasználásával, míg a prekuzor teljes mértékben átalakult kaolinit-metanol komplexszé. Tehát a hagyományos kevertetési eljárás jelentős mennyiségű metanol felhasználásával 2-3 hétig tartott. A szolvotermális kezelés során 1 g prekuzort 75 cm³ metanolban diszpergáltam [50], majd a szuszpenziót egy 100 cm³-es teflonbetétes autoklávba (reaktorba) helyeztem (32. ábra). A kezelést követően a szilárd részt centrifugálással választottam el. Vizsgáltam a prekuzor, a kezelési hőmérséklet (80, 90, 100, 170 és 190°C) és idő (6, 12, 15, 23, 24 és 48 óra), a kezelés ismétlésének, valamint az utólagos metanolos mosásnak a hatását a kaolinit-metanolorganokomplexek képződésére. Fontos megjegyezni, hogy a kaolinit-karbamid, kaolinit-AAc és kaolinit-KAc komplexek szolvotermális metanolos kezeléséről a szakirodalom még nem számolt be.



32. ábra A szolvotermális kísérletek során használt teflon betétes autokláv

A kaolinit-CTAC organokomplexek előállításához szintén a széles körben használt hagyományos kevertetési [23, 49, 51], és a ritkán alkalmazott, korszerű szolvotermális [50] eljárást is alkalmaztam. Az irodalomban [23, 50, 51] a 29. ábrának megfelelően elsősorban kaolinit-DMSO prekursorból készített kaolinit-CTAC komplexek előállítása mellett, az eddig (sem kevertetési, sem szolvotermális módszerrel) még nem használt kaolinit-karbamid prekursorból kiindulva is előállítottam kaolinit-CTAC komplexet. A kevertetési kezeléseknél a 1 g metanollal kezelt mintát 40 cm^3 1 M koncentrációjú metanos CTAC oldatban diszpergáltam. A szuszpenziót 24, illetve 48 órán keresztül 80°C -on kevertettem [51]. A szolvotermális kezelés során 1 g metanollal kezelt mintát 75 cm^3 1 M koncentrációjú metanos CTAC oldattal kezeltem. A szuszpenziót 24 óráig 100°C -on teflon betétes reaktorban hőkezelttem.

Vizsgáltam továbbá a 29. ábrán feltüntetett kezelési lépések összevonhatóságát. Az összevont karbamid-metanol és DMSO-metanol szolvotermális kezeléseknél nem tapasztaltam kaolinit-metanol komplex kialakulását, csupán kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO komplexek kialakulását 10% és 60% interkalációfokkal. Az összevont metanos és CTAC-s szolvotermális kezelése során 1 g kaolinit-DMSO, illetve kaolinit-karbamid prekuzort tartalmazó mintát közvetlenül 75 cm^3 , 1 M koncentrációjú metanos CTAC oldatban diszpergáltam, majd 75 , 100 és 125°C hőmérsékleteken 8, 16, 24 és 48 órán keresztül autoklávban kezeltem.

Végül az etanos mosás során 1 g kaolinit-CTAC komplexet tartalmazó mintát 40 cm^3 etanolban diszpergáltam, majd ultrahangos fürdőbe helyeztem 5 percre, végül centrifugálással elválasztottam a szilárd részeket. Ezt a mosási ciklust 6 alkalommal ismételt meg.

4.4. A kaolinit-KAc organokomplex előállítása és vizsgálata

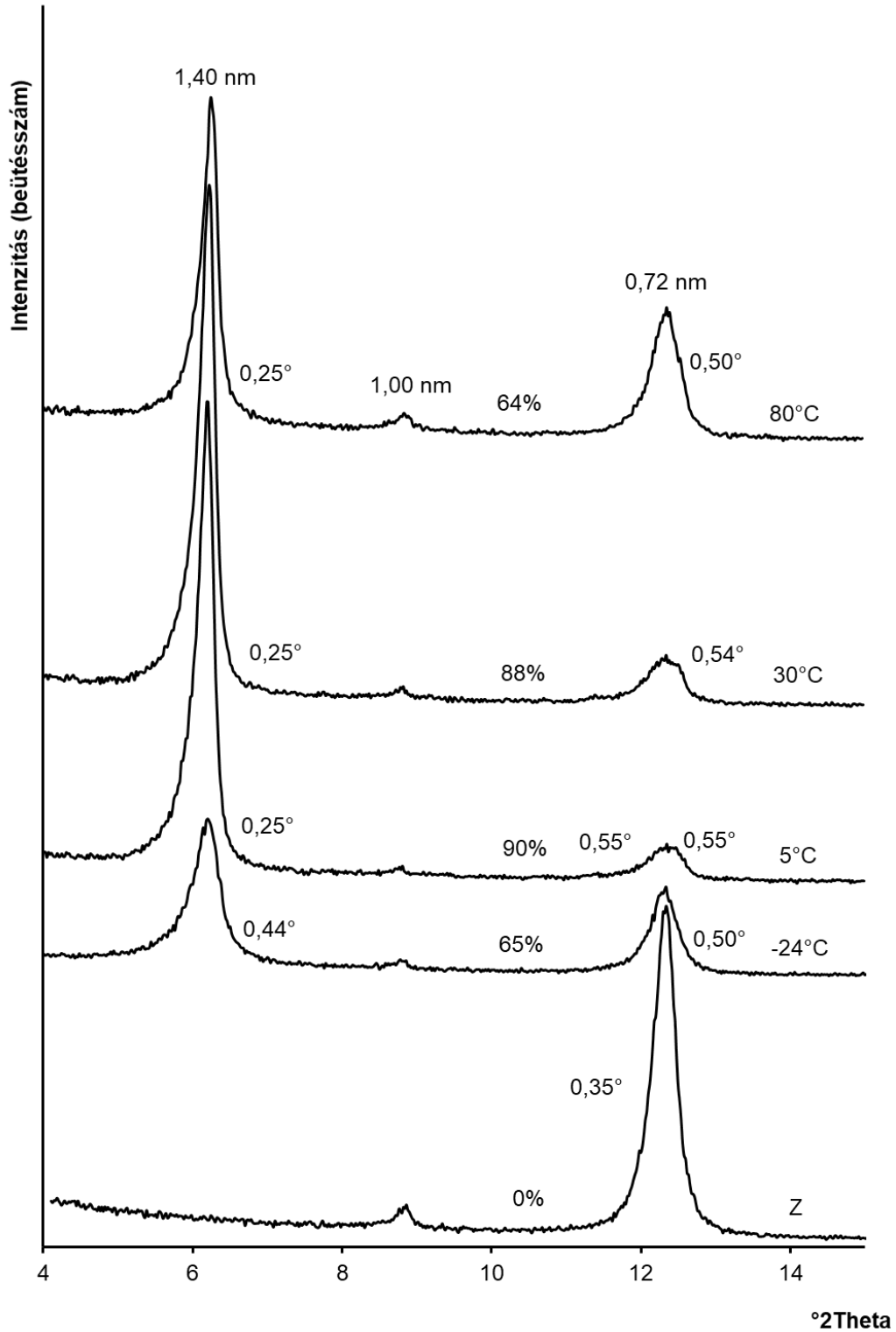
A diplomadolgozatomban [47] részletesen leírt homogenizációs módszert alkalmaztam a kaolinit-KAc organokomplexek előállítására, mert az oldatos módszerhez képest sokkal kisebb a vegyszerigénye, a mechanokémiai módszerrel szemben nem okoz szerkezeti deformációt és amorfizációt, továbbá a száraz homogenizációtól eltérően nem igényel adott nedvességtartalmú páratérben való pihentetést. Fontos megjegyezni, hogy az oldatos, mechanokémiai és száraz homogenizációs módszerekkel elérhető interkalációfokok a Z kaolinitnél 3%-kal térnek el a homogenizációs módszerrel elért interkalációfoktól [47]. Az eddig elvégzett vizsgálatokat a pihentetési hőmérséklet interkalációra gyakorolt hatásának vizsgálatával kívántam még kiegészíteni.

A vizsgálatokhoz a Z kaolint használtam. A mintákat a 6. táblázatban megadott, a szakirodalomban az interkaláció tekintetében legkedvezőbbnek ítélt összetétellel [47, 75, 86] állítottam elő a 3.4. fejezetben leírt homogenizációs módszerrel. Ezeket a mintákat zárt mintatartóban a 6. táblázatban megadott hőmérsékleteken pihentettem. A pihentetési időnek, a szakdolgozatomban [74] végzett időbeli vizsgálatoknak megfelelően, 24 órát választottam, ahol minden esetben már elérhető a maximális interkalációfok.

6. táblázat A pihentetési hőmérséklet KAc interkalációra gyakorolt hatásának vizsgálata során alkalmazott kísérleti paraméterek

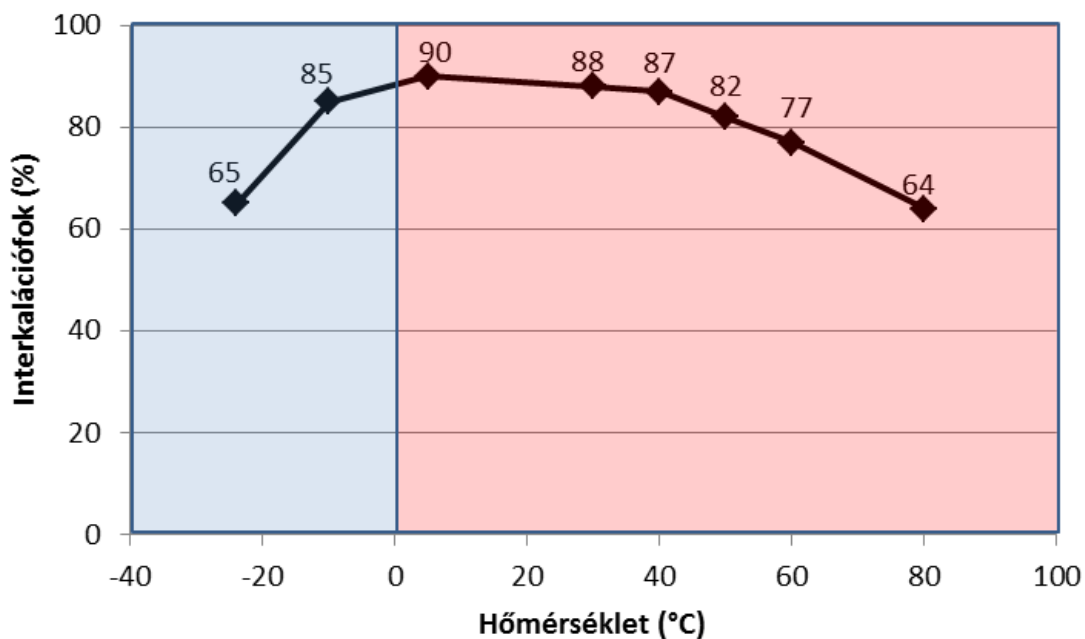
Kaolin (g)	KAc (g)	Víz (g)	Pihentetési idő (h)	Pihentetési hőmérséklet (°C)
1,89	0,78	0,33	24	-24
				-10
				5
				30
				40
				50
				60
				80

A 33. ábrán láthatók a különböző hőmérsékleten pihentetett, KAc-tal interkalált minták XRD felvételei. Megállapítható a kezeletlen kaolinit (Z) felvételéhez hasonlóan, hogy mindegyik kezelt minta felvételén megjelenik egy új reflexió 1,40 nm-nél, mely jelzi a kaolinit-KAc organokomplex képződését [47, 75, 86]. A felvételeken 1,00 nm-nél megjelenik a Z kaolin muszkovit fázisának (002) reflexiója. Minden esetben látható marad a 0,72 nm-es reflexió, mely azt mutatja, hogy a mintákban maradt nem interkalált kaolinit fázis. Minden pihentetési hőmérsékleten, a minták XRD felvételén a 0,72 nm-es reflexió FWHM értéke nagyobb a kezeletlen kaoliniténál ($0,35^\circ 2\theta$). A kiszélesedés egyrészt összefügghet azzal, hogy a kaolinit fázis szerkezetileg rendezettebb része vesz részt az interkalációban, mivel az interkalációs reakciót a kristallitokban található hibahelyek megállítják [3]. Másrészt, a kaolinit-KAc komplex (002) reflexiója, ami közel esik a 0,72 nm-es reflexióhoz, szintén kiszélesedést okozhat. A kaolinit-KAc komplexek 1,40 nm-es reflexiójának FWHM értéke kisebb, mint a kezelt kaolinit 0,72 nm-es reflexiójának FWHM értéke, ami jelzi, hogy az expandált fázisban a kaolinrétegek a c-tengely mentén rendezettebben helyezkednek el, vagy nagyobb kristallitok (lemezkegységek) alakulnak ki [123].



33. ábra A kezletlen (Z) és a különböző hőmérsékleten pihentetett KAc interkalálószerrel kezelt Z kaolin XRD felvételei (az interkalációfokok, FWHM értékek, a rácstávolságok és a pihentetési hőmérsékletek az ábrán szerepelnek)

A röntgendiffrakciós felvételek kiértékelése során számított interkalációfokok a 34. ábrán láthatók. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy 5°C-on a hűtés nem okoz számottevő növekedést az interkalációfokban, és a 0°C-nál kisebb hőmérsékletű pihentetés hatására már jelentősen csökken az interkalációfok. A hőmérséklet növelésének hatására, 40°C-nál nagyobb hőmérsékleteken ugyancsak csökken az interkalációfok. Így megállapítható, hogy 5°C és 30°C hőmérsékleteken értem el a legnagyobb interkalációfokokat (90% és 88%) a homogenizációs módszer esetében. Érdekes megemlíteni, hogy Cheng és társai [87] az oldatos módszerrel 24 óra után 60°C-on érték el a legnagyobb interkalációfokot.



34. ábra A különböző hőmérsékleten pihentetett KAc interkalálószerrel kezelt Z kaolinnál kapott interkalációfokok

Összefoglalóan, homogenizációs módszernél, a kaolinit-KAc organokomplexek előállításához a 6. táblázatban megadott kedvező összetétel és pihentetési idő alkalmazása mellett nincs szükség a pihentetési hőmérséklet növelésére (vagy csökkentésére), mert szobahőmérsékleten már elérhető 90% körüli interkalációfok. Az eredmény azzal magyarázható, hogy az interkaláció indukciós szakaszát követően is (a víztartalmú kaolinit-KAc organokomplexek kialakulásához) szükséges a megfelelő mennyiségű víz molekulák jelenléte.

4.5. A kaolinit-AAc organokomplex előállítása és vizsgálata

Az ammónium-acetát, a szakirodalmak alapján [3, 53, 98, 99], egy ritkán alkalmazott környezetbarát interkalálószer. Céлом volt tehát az AAc interkalációjánál a homogenizációs módszer alkalmazhatóságának vizsgálata. Tanulmányozni kívántam az interkaláció alatt kialakuló organokomplexeket, továbbá az interkalációs paraméterek (kaolinit és halloysit tartalom, interkalálószer-víz tömegarány, pihentetési idő és hőmérséklet, nyitott/zárt mintatartó, kristályosodottság) hatását az interkalációra.

Először a homogenizációs módszerrel, Hauser-Fuhlberg [98] dolgozata alapján, Z kaolin felhasználásával 5 g tömegű mintákat készítettem három különböző tömegarányban (7. táblázat). A keverékeket szobahőmérsékleten és zárt mintatartóban pihentettem.

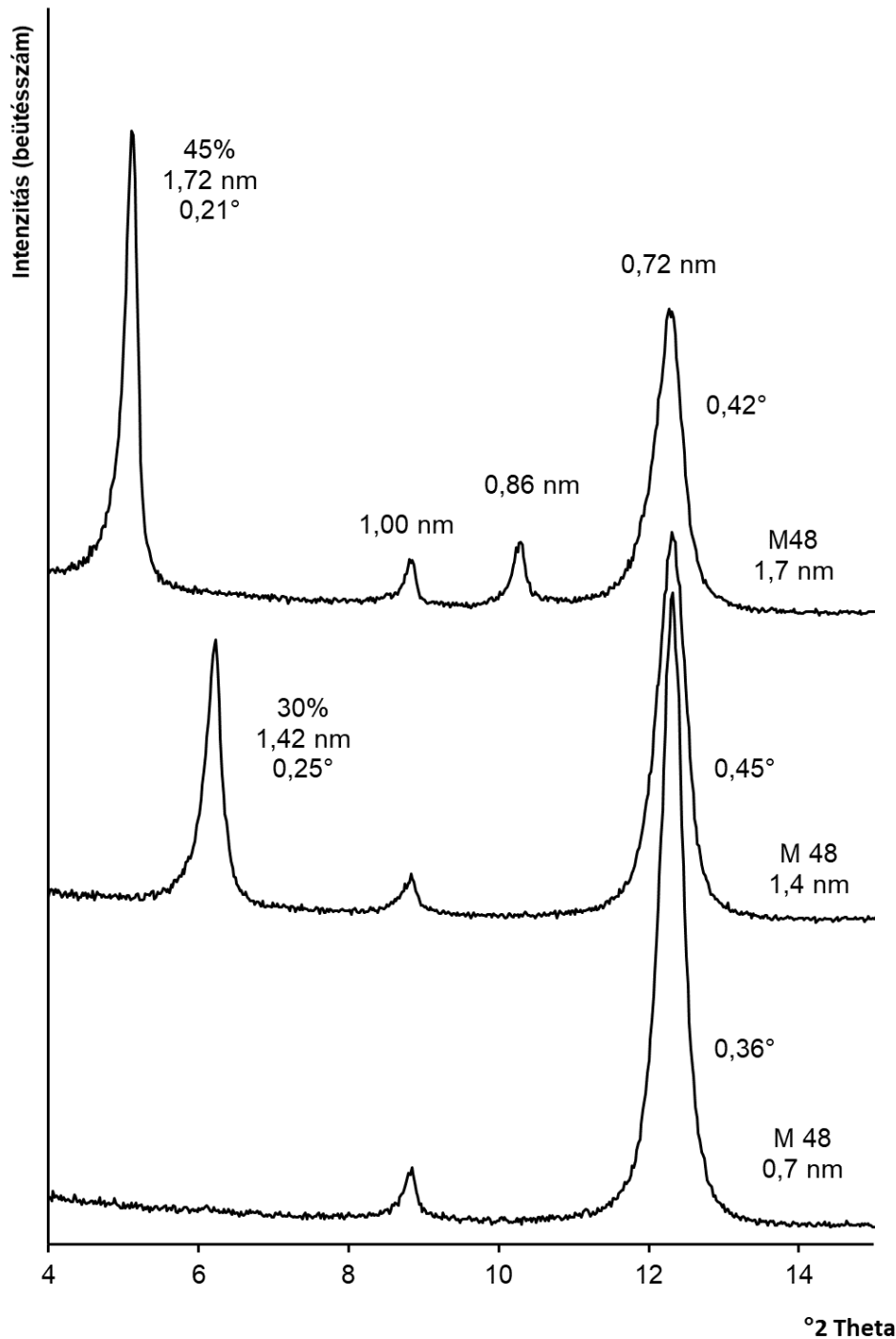
7. táblázat A keverékek összetétele az AAc interkalációra gyakorolt hatásának vizsgálata során

Keverék jele	Kaolinit (%(m/m))	AAc (%(m/m))	Víz (%(m/m))
M48	48	35	17
M65	65	22,5	12,5
M75	75	15	10

Keverék jele	Kaolinit (g)	AAc (g)	Víz (g)
M48	1,44	1,05	0,51
M65	1,95	0,68	0,37
M75	2,25	0,45	0,3

Az összekeverés után azonnal megvizsgált M48 keverék XRD felvételén (35. ábra, M48 0,72 nm) kizárólag a kaolinit (001) 0,72 nm-es és a muszkovit (002) 1,00 nm-es reflexiója jelenik meg, ami bizonyítja, hogy nem történt még interkaláció. A 3 hétig pihentetett minta XRD felvételén (35. ábra, M48 1,4 nm), a szakirodalommal összhangban [3, 53, 55, 98, 99], az AAc molekulák kaolinit kettősrétegek közé beépülve a kaolinit bázislaptávolságát 0,72 nm-ről 1,42 nm-re növelik. Tehát a 3 hét pihentetés után kialakult az 1,42 nm-es kaolinit-AAc organokomplex. További pihentetés hatására 7 hét után a komplex bázislaptávolsága 1,42 nm-ről 1,72 nm-re növekedett, ami az 1,42 nm-es kaolinit-AAc organokomplex 1,72 nm-es komplexszé alakulását jelzi. (Ebben az esetben az 1,72 nm-es komplex (002) reflexiója is megjelenik 0,86 nm-nél.) Érdeemes megemlíteni, hogy a kaolinit-KAc organokomplexek esetén hosszabb pihentetés során sem alakult ki az 1,40 nm-nél nagyobb bázislaptávolságú komplex.

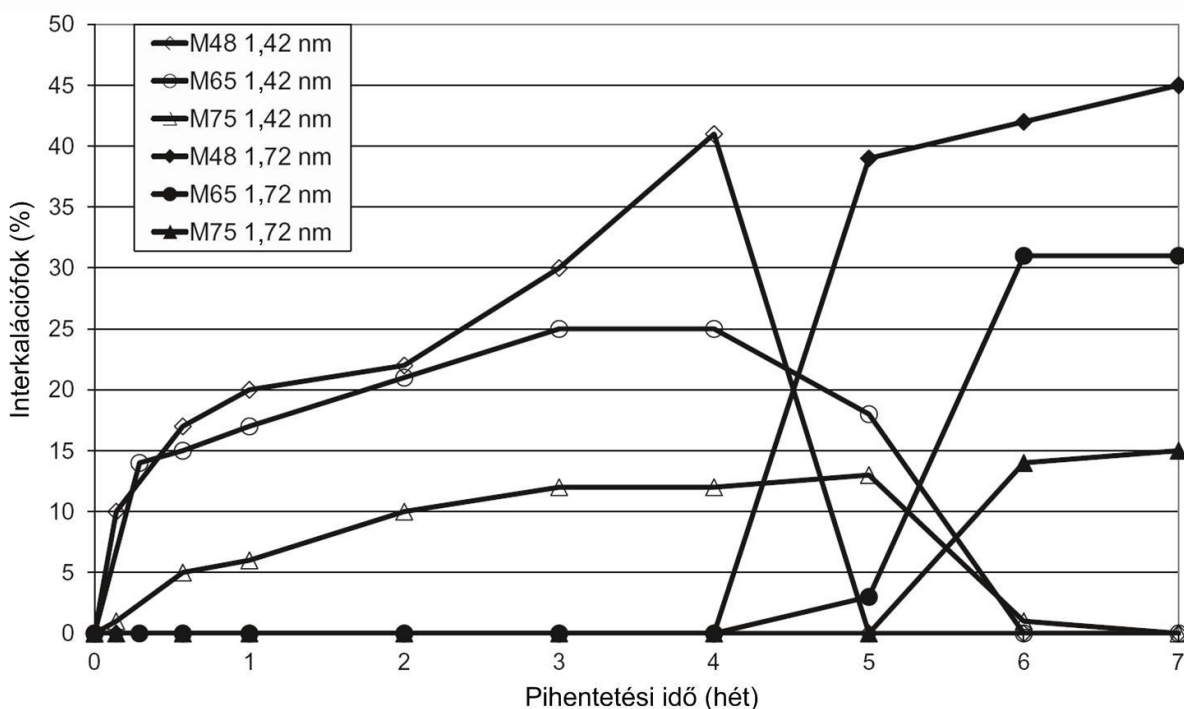
Az 1,42 nm-es és 1,72 nm-es csúcsok FWHM értéke kisebb, mint interkaláció előtt és után a 0,72 nm-es csúcsé (35. ábra). A KAc interkalációnál tapasztaltakhoz hasonlóan, a kisebb FWHM értékek ebben az esetben is azzal magyarázhatók, hogy az expandált fázisban a kaolinrétegek rendezettebben helyezkednek el, vagy nagyobb krisztallitok (lemezkeötegek) jönnek létre [123].



35. ábra A nem pihentetett (M48 0,7 nm), a 3 hétig pihentetett (M48 1,4 nm), és a 7 hétig pihentetett (M48 1,7 nm) M48 minta XRD felvétele (Az interkalációfokokat, a 0,72 nm-es, 1,42 nm-es és 1,72 nm-es csúcsok FWHM értékét és a csúcs pozíciókat az ábrán feltüntettem.)

Az 1,4 és 1,7 nm-es komplexek kialakulási folyamatának részletes leírása hiányzott a szakirodalomból [98], ezért a különböző keverékekkel kinetikai vizsgálatot végeztem. Az interkalációfokokat az 1,4 és 1,7 nm-es komplexekre nézve a pihentetés 7. hetéig meghatároztam (36. ábra). A komplexek összegzett interkalációfoka növekedett a pihentetési idővel, de egy héttel az 1,7 nm-es komplex megjelenése után az 1,4 nm-es komplex eltűnt.

A legnagyobb interkalációfokot mindkét komplexre nézve az M48 keverékkel értem el. A számított interkalációfok 41% és 45% volt az 1,4 nm-es és 1,7 nm-es komplexre nézve (36. ábra). Fontos megjegyezni, hogy az 1,7 nm-es komplexre elért maximális interkalációfok minden keveréknél nagyobbak adódtak az 1,4 nm-esénél. Az 1,4 nm-es komplex (002) reflexiója összeolvad a kaolinit 0,72 nm-es reflexiójával. Ez kb. 2%-kal csökkentheti az 1,4 nm-es komplexre számított interkalációfokot, figyelembe véve az 1,7 nm-es komplex (002) reflexiójának területarányát. Az M75 és M65 keverékeknel a maximális interkalációfok jóval kisebb 15% és 31% volt.



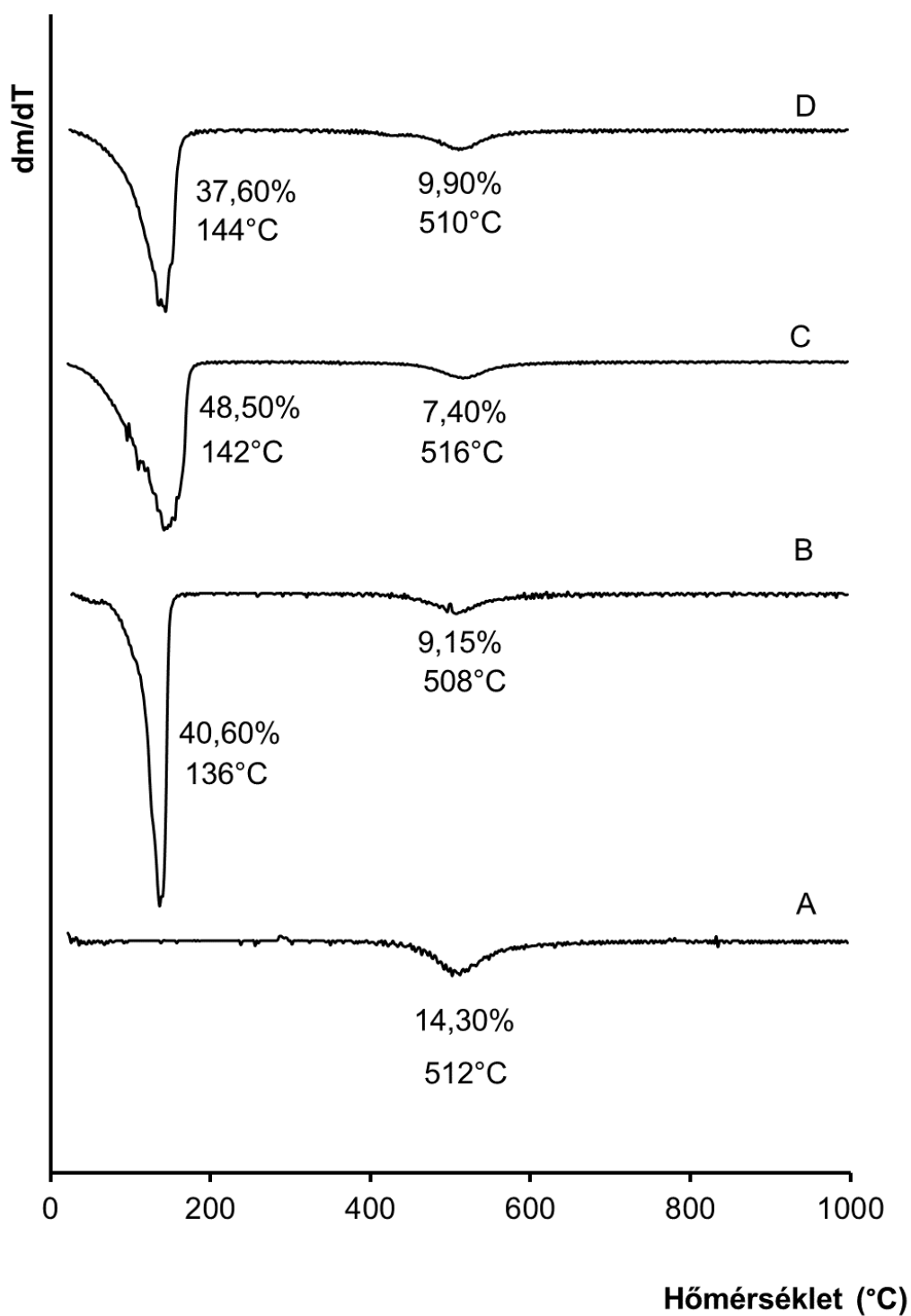
36. ábra A zárt mintatartóban, szobahőmérsékleten pihentetett mintákról készült XRD felvételek 1,42 nm-es és 1,72 nm-es csúcsaira számított interkalációfokok változása a pihentetési idő függvényében

Az 1,7 nm-es komplex létezéséről Hauser-Fuhlberg [98] ugyan beszámolt már, azonban a komplex szerkezetét nem vizsgálta. A korábbi interkalációs kísérletek eredményeinek fényében valószínűsíthető volt, hogy a hosszabb pihentetés során további víz és/vagy AAc molekulák lépnek be az 1,4 nm-es komplex rétegek közti terébe, így létrehozva az 1,7 nm-es

komplexet. Ennek tisztázásához, az 1,4 és 1,7 nm-es komplexet tartalmazó 3 és 7 hétig pihentetett M48 és M65 mintákat kiszárított szilikagéllel kevertem össze. 3 nap elteltével a 3 hétig pihentetett keverék XRD felvétele változatlan maradt, ezzel szemben a 7 hétig pihentetett keverék XRD felvételén az 1,72 nm-es reflexió eltűnt és ismét megjelent az 1,42 nm-es reflexió. Ez azt bizonyította, hogy az 1,7 nm-es komplex többlet víztartalommal rendelkezik, amely könnyen eltávolítható. Így valószínűsíthető, hogy az 1,4 nm-es komplex 1,7 nm-essé alakulását további vízmolekulák beépülése okozza. Bizonyára a páratartalom is befolyásolja a komplexek kialakulási folyamatát, amit a későbbiekben érdemes részletesebben megvizsgálni. Ez azonban nem volt a dolgozatom tárgya. (Szeretném megjegyezni, hogy a mintakészítés ellenőrzött körülmények között történt, ahol a 3 g tömegű mintákat zárt, ugyanolyan, kis térfogatú mintatartókban pihentettem szobahőmérsékleten. A mintatartóból csupán az XRD mérések idejére (kb. 10 percre) vettem ki őket.)

Vizsgáltam továbbá az előállított 1,4 nm-es és 1,7 nm-es kaolinit-AAc komplexek termikus stabilitását (37. ábra). A 37. ábrán látható a Z kaolin mellett a szobahőmérsékleten 3 és 7 hétig pihentetett M48 minta DTG görbéje. A korábbi eredményekhez [43] hasonlóan a Z kaolin DTG görbéjén (A) 512°C-nál a kaolinit szerkezeti vízvesztésének tulajdonítható tömegvesztési csúcs figyelhető meg. A 40%(m/m) AAc tartalmú fizikai keverék (B) DTG görbéjén 25-170°C tartományban látható az adszorbeált víztartalom és az AAc tartalom teljes bomlása, melyet a 400-650°C-os tartományban követ a kaolinit szerkezeti vízvesztése. Az interkalált minták DTG görbéin (C, D) is két DTG csúcs figyelhető meg.

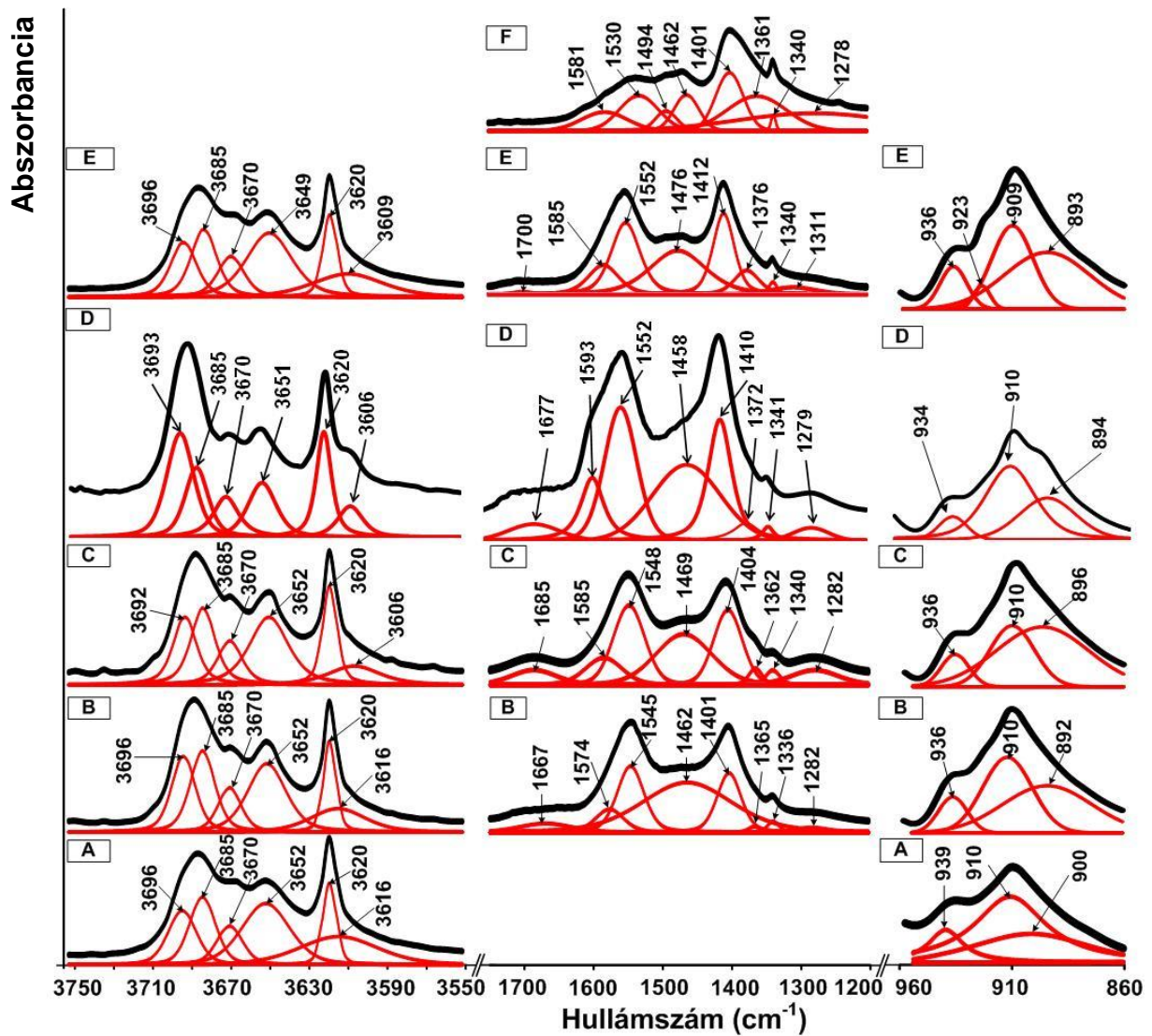
Az első DTG csúcs (25-200°C) az adszorbeált és a kaolinit-AAc komplexhez koordinálódott víz kilépésének, valamint az interkalálalt és nem interkalálalt AAc bomlásának tulajdonítható [43, 97]. Az interkaláció következtében e DTG csúcs hőmérséklete $\sim 10^\circ\text{C}$ -kal a nagyobb hőmérsékletek felé tolódik el, mely nagy valószínűséggel a víz és AAc molekulák erősebb kötődésének köszönhető. A kaolinit szerkezeti vízvesztéséhez tartozó DTG csúcs itt 516 és 510°C-nál jelentkezik. Az 1,4 és 1,7 nm-es komplexeket tartalmazó minták (C, D) első DTG csúcsához tartozó tömegvesztések között különbség figyelhető meg, ami az 1,4 nm-es komplexet tartalmazó minta nagyobb adszorbeált víz tartalmával magyarázható.



37. ábra A Z kaolin (A), a Z kaolin és az AAC 60:40 tömegarányú keveréke (B), a 3 hétig pihentetett M48 minta (1,4 nm-es komplex) (C) és a 7 hétig pihentetett M48 minta (1,7 nm-es komplex) (D) DTG görbéje

Vizsgáltam még az 1,4 nm-es és 1,7 nm-es kaolinit-AAc komplexeket tartalmazó minták FT-IR spektrumát. A 38. ábrán látható a szobahőmérsékleten 3 és 7 hétig pihentetett M48 minta FT-IR felvétele. Ezeknek a mintáknak az FT-IR elemzését megnehezítette, hogy itt a kisebb 30% és 45% interkalációfok miatt az interkalált kaolinit mellett jelen volt a nem interkalált kaolinit, a felületen adszorbeált AAc és a különálló AAc fázis. Emellett az értékelést tovább nehezítette, hogy a minták jelentős mennyiségű vizet tartalmaztak. Az OH vegyértékrezgések tartományában ($3750-3600\text{ cm}^{-1}$) a kezeletlen kaolin és a kaolin és AAc fizikai keverék spektrumán (A, E) nem voltak felfedezhető különbségek a rezgési sávok számában és intenzitásuk arányában. Az 1,4 nm-es (B) és 1,7 nm-es (C) komplex spektrumán szintén nem figyelhetünk meg jelentős különbségeket. Ezért fontos volt a spektrumok sávfelbontása (38. ábra) [126]. A kezeletlen kaolinit spektrumához hasonlítva, az 1,7 nm-es komplexet tartalmazó minta spektrumán a belső felületi OH csoportok rezgési sáv dublettjének (3696 és 3685 cm^{-1}) [126] egyik komponense eltolódott a kisebb frekvenciák irányába. A másik két, kis intenzitású, belső felületi OH vegyértékrezgési sáv (3652 cm^{-1} , és 3670 cm^{-1}) esetén a sávok hullámszámában és intenzitásának arányában sem figyeltem meg különbséget [126]. A belső OH csoport vegyértékrezgési sávja (3620 cm^{-1}), annak inert természetéből fakadóan, nem változott. A spektrumokon a $3616-3609\text{ cm}^{-1}$ között levő rezgési sáv a rétegek közötti molekuláris víz jelenlétének tulajdonítható. A kaolinit OH deformációs rezgési tartományában a 939 cm^{-1} és 910 cm^{-1} rezgési sávok nem kötött belső felületi és belső OH csoportok, míg a 900 (892 , 896 és 893) cm^{-1} rezgési sávok a kötött belső felületi OH csoportok deformációs rezgéseinek tulajdoníthatók [126]. A 910 cm^{-1} hullámszámú rezgési sávhoz hasonlítva a $900-892\text{ cm}^{-1}$ rezgési sávok területe növekedett az interkalációs reakció hatására. Az $1700-1200\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban az AAc jellemző rezgési sávjai láthatók: δNH_4^+ ($1480-1380\text{ cm}^{-1}$), CO_2^{2-} aszimmetrikus rezgés ($1650-1540\text{ cm}^{-1}$), CO_2^{2-} szimmetrikus rezgés ($1450-1360\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_3$ aszimmetrikus deformációs rezgés ($1470-1440\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_3$ szimmetrikus deformációs rezgés ($1380-1370\text{ cm}^{-1}$) [124, 125]. Mivel az AAc különböző formákban volt jelen, ezért a 60:40 tömegarányú keverék spektrumát (B) használtam az 1,4 nm-es és 1,7 nm-es komplexek szerkezetének jellemzéséhez. Bár a sávok jelentős átlapolása és a víz jelenléte megnehezítette az értékelést, megfigyelhető volt, hogy a kaolin és AAc fizikai keverék 1700 , 1585 , 1552 , 1476 , 1412 és 1376 cm^{-1} rezgési sávjai az interkaláció hatására a kisebb frekvenciák felé tolódnak el. Az eltolódás az 1,4 nm-es minta esetén nagyobb, mint az 1,7 nm-esnél, továbbá az 1685 cm^{-1} sáv relatív területe nagyobb, mint az 1667 cm^{-1} sáv, mely sávok az interkalálószer vízmolekulákon keresztüli kapcsolódásának következtében figyelhetőek meg. Ezen tények alapján arra lehet

következtetni, hogy az interkalációs reakció előrehaladtával a rétegek közötti térben található víz mennyisége növekszik, illetve megállapítható, hogy az interkalálószer vízmolekulákon keresztül kapcsolódik a kaolinrétegekhez.



38. ábra A Z kaolin (A), a 3 hétig pihentetett M48 minta (1,4 nm-es komplex) (B), a 7 hétig pihentetett M48 minta (1,7 nm-es komplex) (C), az 1 hétig -30°C-on pihentetett M48 minta (D), a Z kaolin és az AAC 60:40 tömegarányú keverékének (E) és az AAC (F) FT-IR spektruma

Közös publikáció keretében a kaolinit-AAC 1,4 nm-es és 1,7 nm-es komplexek szerkezeti vizsgálatát a Fizikai Kémia Intézeti tanszék kutatói molekuláris szimulációval egészítették ki, amihez a GROMACS programcsomagot használták. A számításokhoz Bish [127] szerkezeti adatait használták fel. A szimulációk eredményei alapján megállapították, hogy a kaolinrétegek között elhelyezhető AAC molekulák az 1,4 és 1,7 nm-es komplex esetén is a víz molekuláin keresztül kapcsolódnak a kaolinrétegekhez.

8. táblázat A kaolinit-AAc organokomplex előállításához alkalmazott kísérleti körülmények (A beméréseknél az agyag kaolinit/halloysit tartalmát figyelembe vettem.)

Kaolinit/halloysit tartalom (%(m/m))	Kaolinit/halloysit tartalom (g)	AAc tartalom (g)	Víz-tartalom (g)	AAc-víz tömegarány	Pihentetési hőmérséklet (°C)	Mintatartó
A kaolinit tartalom vizsgálata.						
43	1,29	1,16	0,55	2,1	SzH	Zt
48	1,44	1,06	0,50			
53	1,59	0,96	0,45			
60	1,8	0,81	0,39			
Az AAc-víz tömegarány vizsgálata.						
48	1,44	0,78	0,78	1	SzH	Zt
		0,94	0,62	1,5		
		1,06	0,50	2,1		
		1,11	0,45	2,5		
		1,25	0,31	4		
A Zt/Ny mintatartó hatásának vizsgálata.						
48	1,44	1,06	0,5	2,1	SzH	Zt Ny
A pihentetési hőmérséklet hatásának vizsgálata.						
48	1,44	1,06	0,5	2,1	-30	Zt
					-24	
					0	
					4	
					SzH	
					30	
Az interkaláció kinetikai vizsgálata.						
48	1,44	1,06	0,5	2,1	SzH	Zt
					-24	
A kristályosodottság és a halloysit tartalom hatásának vizsgálata.						
48	1,44	1,06	0,5	2,1	-30	Zt
					-24	
					0	
					4	
					20	
					30	
SzH - szobahőmérséklet; Zt - zárt; Ny - nyitott.						

Meghatározták továbbá, hogy az 1,4 nm-es stabil komplex összetétele a következő: 71,2%(m/m) kaolinit, 8,9%(m/m) AAc és 19,9%(m/m) víz. Az 1,4 nm-es komplexben az acetát ionok és a vízmolekulák kétrétegű szerkezetet alakítanak ki, míg az 1,7 nm-es komplex

esetén a vízmolekulák kvázi háromrétegű szerkezetet alkotnak, ami nagyobb koordinált víztartalmat igényel. A szimulációs adatok jól alátámasztották a kísérleti eredményeimet.

Ezt követően az interkalációs paraméterek kaolinit-AAc organokomplex képződésére gyakorolt hatását vizsgáltam részletesen XRD módszerrel.

A kaolinit tartalom hatásának vizsgálatához a legnagyobb interkalációfokot adó M48 (48%(m/m) kaolinit tartalmú) keverék összetételét és hozzá közel eső kaolinit tartalmakat választottam úgy, hogy most az AAc-víz tömegarány mindig állandó 2,1 legyen (8. táblázat).

Ezekhez a kísérletekhez a Z kaolinból készítettem a keverékeket, majd az elkészült keverékeket 8 hétig pihentettem a 8. táblázatban megadott körülmények között.

Az AAc-víz tömegarány hatásának vizsgálatához állandó 48%(m/m) kaolinit tartalmú és különböző AAc-víz tömegarányú keverékeket készítettem, majd azokat 8 hétig pihentettem (8. táblázat). Az AAc-víz tömegarány interkalációs hatását Hauser-Fuhlberg [98] nem vizsgálta.

Vizsgáltam továbbá a zárt illetve nyitott mintatartó hatását (8. táblázat) a Z kaolinból készített keverékkel 1 és 8 hétig tartó pihentetés után.

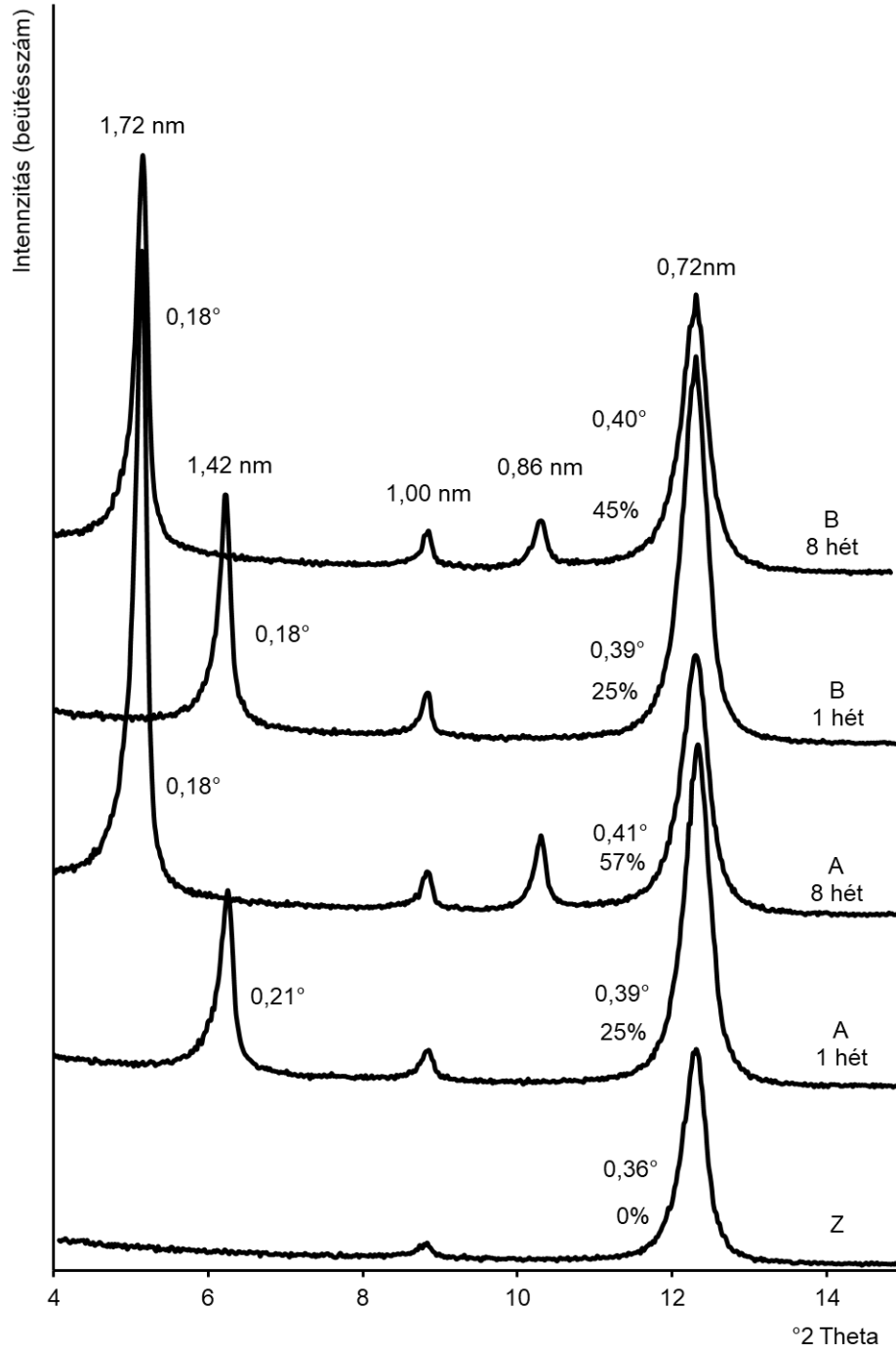
A pihentetési hőmérséklet interkalációra gyakorolt hatását szintén a Z kaolinból készített a keverékekkel (8. táblázat) 1 hétig tartó pihentetés után vizsgáltam. Ezt követően az interkaláció kinetikáját két különböző hőmérsékleten 8 hétig tartó pihentetés során tanulmányoztam.

A kristályosodottság és a halloysit tartalom hatását az interkalációra a Z, K, S és N agyagokon, különböző pihentetési hőmérsékleten, 1 hét pihentetés után elemeztem (8. táblázat).

A 2,1 tömegarányú AAc-víz keveréknél pH=8 értéket mértem Radelkis OP-271 készülékkel. A kaolinos keverékeknek nem vizsgáltam a pH-ját, ez a paraméter nem képezte a vizsgálataim tárgyát.

A kaolinit tartalom interkalációra gyakorlat hatását érzékeltetik a kezeletlen Z kaolin (Z), a 48%(m/m) (A) és 60%(m/m) (B) kaolinit tartalmú, 2,1 AAc-víz tömegarányú minták röntgendiffrakciós felvételei, amelyek a 39. ábrán láthatók. A keverékekben 1 hetes pihentetés hatására csak az 1,42 nm bázislaptávolságú interkalációs komplex alakult ki. (A felvételen 1,00 nm-nél a Z kaolin muszkovit fázisának (002) reflexiója látható.) Mindkét minta esetében hasonló mérsékelt (25%) interkaláció ment végbe. A mintákat 8 hétig, zárt mintatartóban pihentetve, az 1,42 nm-es csúcs eltűnt az XRD felvételekről és egy új 1,72 nm-es csúcs jelent meg, jelezvén az 1,72 nm-es komplex létrejöttét. (Az 1,72 nm-es komplex (002) XRD

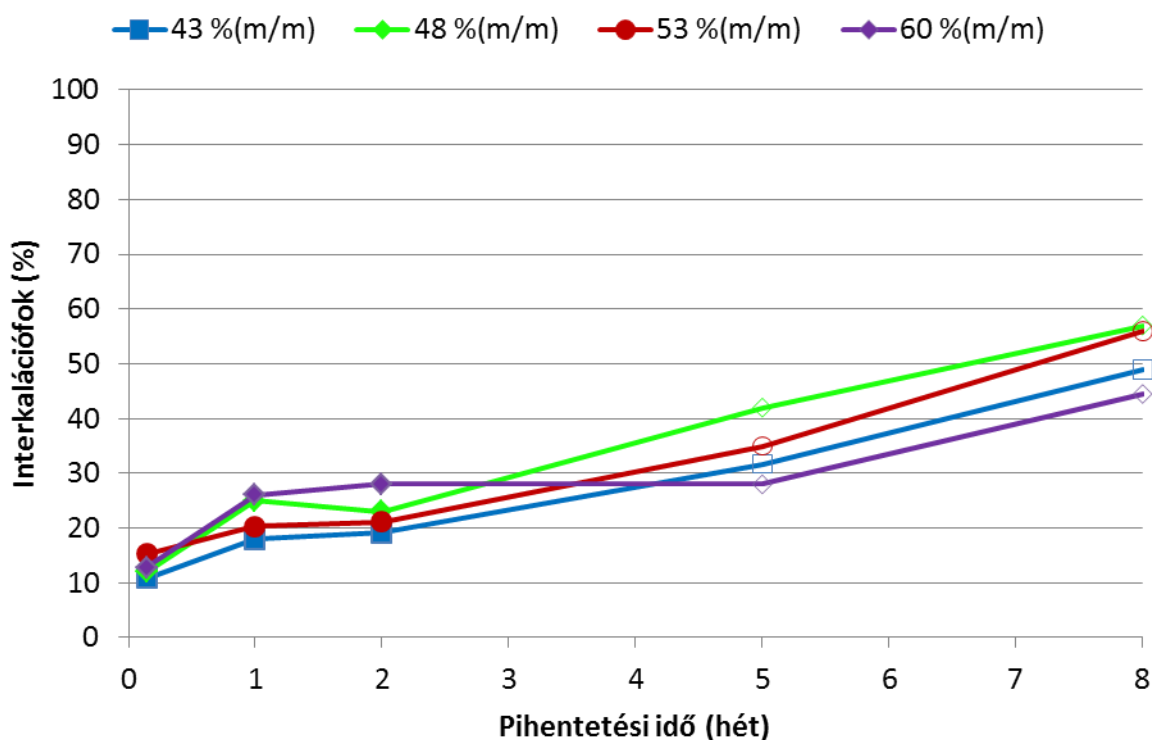
reflexiója 0,86 nm-nél megjelent.) Fontos megjegyezni, hogy a hosszabb ideig tartó pihentetés hatására az interkalációfok megduplázódott.



39. ábra A kezeletlen Z kaolin (Z), és a 48%(m/m) (A) és 60%(m/m) (B) kaolinit tartalmú keverékek XRD felvételei 1 és 8 hét zárt mintatartóban történő szobahőmérsékletű pihentetés után (Az interkalációfokok és a csúcspozíciók az ábrán szerepelnek.)

A 39. ábrán látható csúcsok intenzitásai alapján érdemes kiemelni, hogy a kisebb (48%(m/m)) kaolinit tartalom nagyobb interkalációfokot eredményezett. A hosszú távú

kísérletek alatt a 43, 48, 53 és 60%(m/m) kaolinit tartalmú, 2,1 AAc-víz tömegarányú keverékeknel 8 hétig az 1,42 nm-es, az 1,72 nm-es és a 0,72 nm-es XRD csúcsok segítségével meghatároztam az összegzett interkalációfokokat (40. ábra). Látható, hogy mindegyik keverék összegzett interkalációfoka folytonos növekedést mutat a 8 hét pihentetés során.



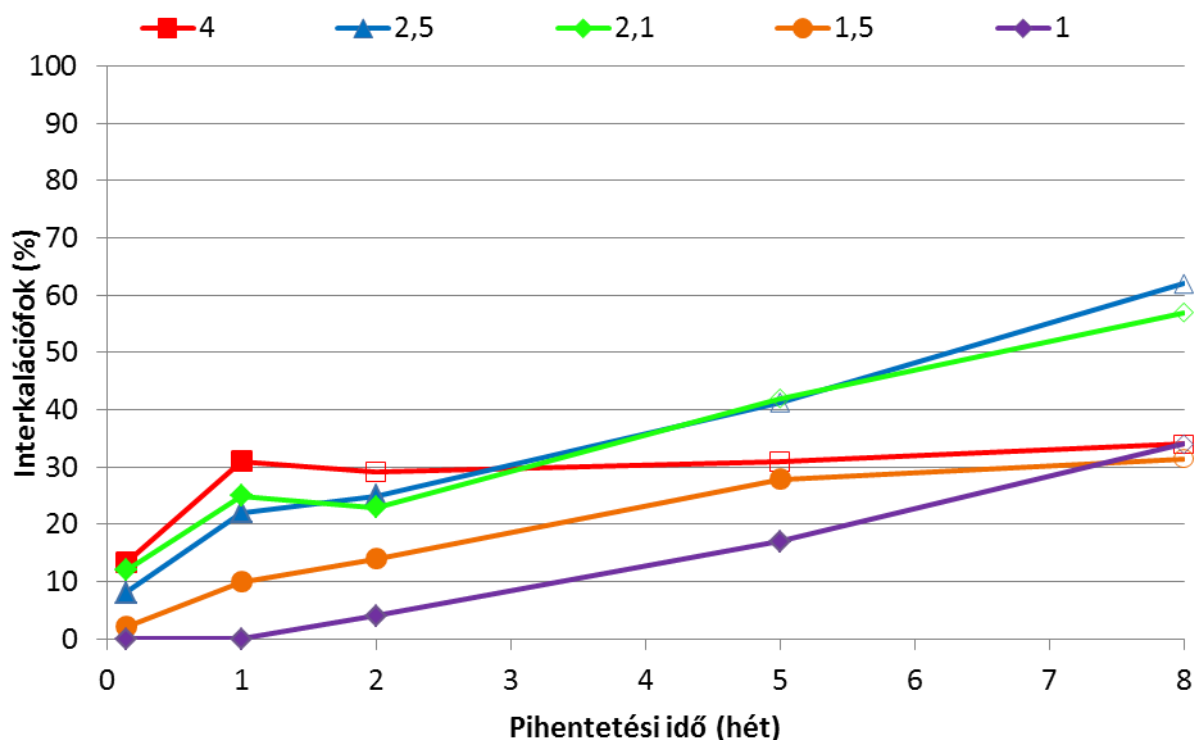
40. ábra A 43, 48, 53 és 60%(m/m) kaolinit tartalmú keverékek összegzett interkalációfokainak változása a pihentetési idő függvényében (A teli szimbólumoknál csak az 1,4 nm-es komplex van jelen. Az üres szimbólumoknál pedig az 1,7 nm-es komplex már jelen van.)

Minden esetben, a pihentetés 5. heténél megjelenik az 1,7 nm-es komplex, majd 8 hét pihentetés után eltűnik az 1,4 nm-es komplex. Az előző kísérletsorozat eredményeihez hasonlóan, itt is az 1,7 nm-es komplexhez tartozó interkalációfokok nagyobbak.

A legnagyobb 57% interkalációfokot a 48%(m/m) kaolinit tartalmú keverékkel értem el 8 hét pihentetést követően. A kaolinit tartalom változtatása (43 és 60%(m/m) között) nem okozott jelentős változást a kialakult interkalációfokokban. (Az egyes pihentetési időknél 5–14% eltérés volt az interkalációfokok között.) Előző kísérleteimben a 48, 65 és 75%(m/m) kaolinit tartalmú keverékeknel (36. ábra) nagyobb 14–20% különbséget tapasztaltam az interkalációfokok között, ahol 2,1, 1,8 és 1,5 volt az AAc-víz tömegarány. Megállapítható, hogy a kaolinit tartalom megváltoztatásának, rögzített AAc-víz tömegarány esetén, csak

mérsékelt befolyása van a kialakuló interkalációfokokra. Összességében a 48%(m/m)-os kaolinit tartalom bizonyult a legalkalmasabbnak a kaolinit-AAc komplexek előállításához.

Mivel felmerült, hogy a kaolinit AAc-s interkalációját az AAc-víz tömegarány befolyásolhatja, kísérletsorozatot végeztem 1, 1,5, 2,1, 2,5 és 4 AAc-víz tömegarány és állandó 48%(m/m) kaolinit tartalom mellett. Az 1,5 AAc-víz tömegarány megfelel az AAc vízben való oldhatóságának szobahőmérsékleten.



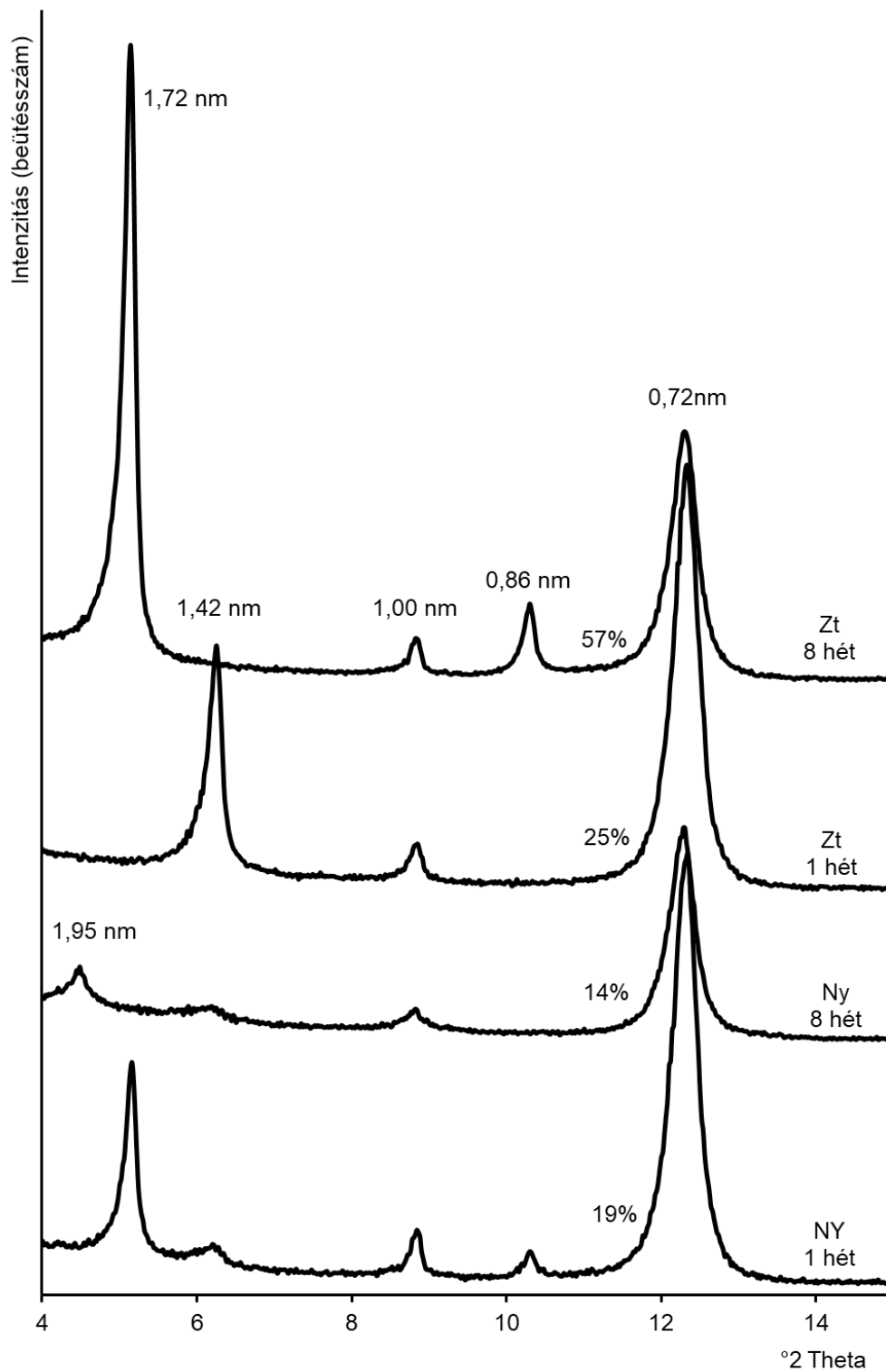
41. ábra A különböző AAc-víz tömegarányú keverékek összegzett interkalációfokainak változása a pihentetési idő függvényében (A teli szimbólumoknál csak az 1,4 nm-es komplex van jelen. Az üres szimbólumoknál pedig az 1,7 nm-es komplex már jelen van.)

Az előző kísérletek során a 2,1 AAc-víz arány (36. ábra, M48 minta) bizonyult a legkedvezőbbnek az AAc interkalációjához. Hauser-Fuhlberg [98] a 2,5 AAc-víz arányt találta a legalkalmasabbnak 58%(m/m) kaolinit tartalom esetén az interkalációhoz. A 41. ábrán látható, hogy a 2,1 és a 2,5 AAc-víz tömegarányú keverékekkel szinte azonos összegzett interkalációfokokat kaptam a pihentetés során, végül 8 hét pihentetés után a maximális interkalációfok 57% és 62% volt. Kisebb interkalációfokokat értem el a 1, 1,5 és a 4 AAc-víz tömegarányú keverékekkel. Fontos megjegyezni, hogy ezen két mintacsoport között az interkalációfokok különbsége elég nagy (12–31%), ami azt jelzi, hogy az AAc-víz tömegarányának jelentős hatása van az interkalációra. A 41. ábrán megfigyelhető még, hogy a nagyobb AAc-víz tömegarányok esetében az 1,7 nm-es komplex korábban jelenik meg. A

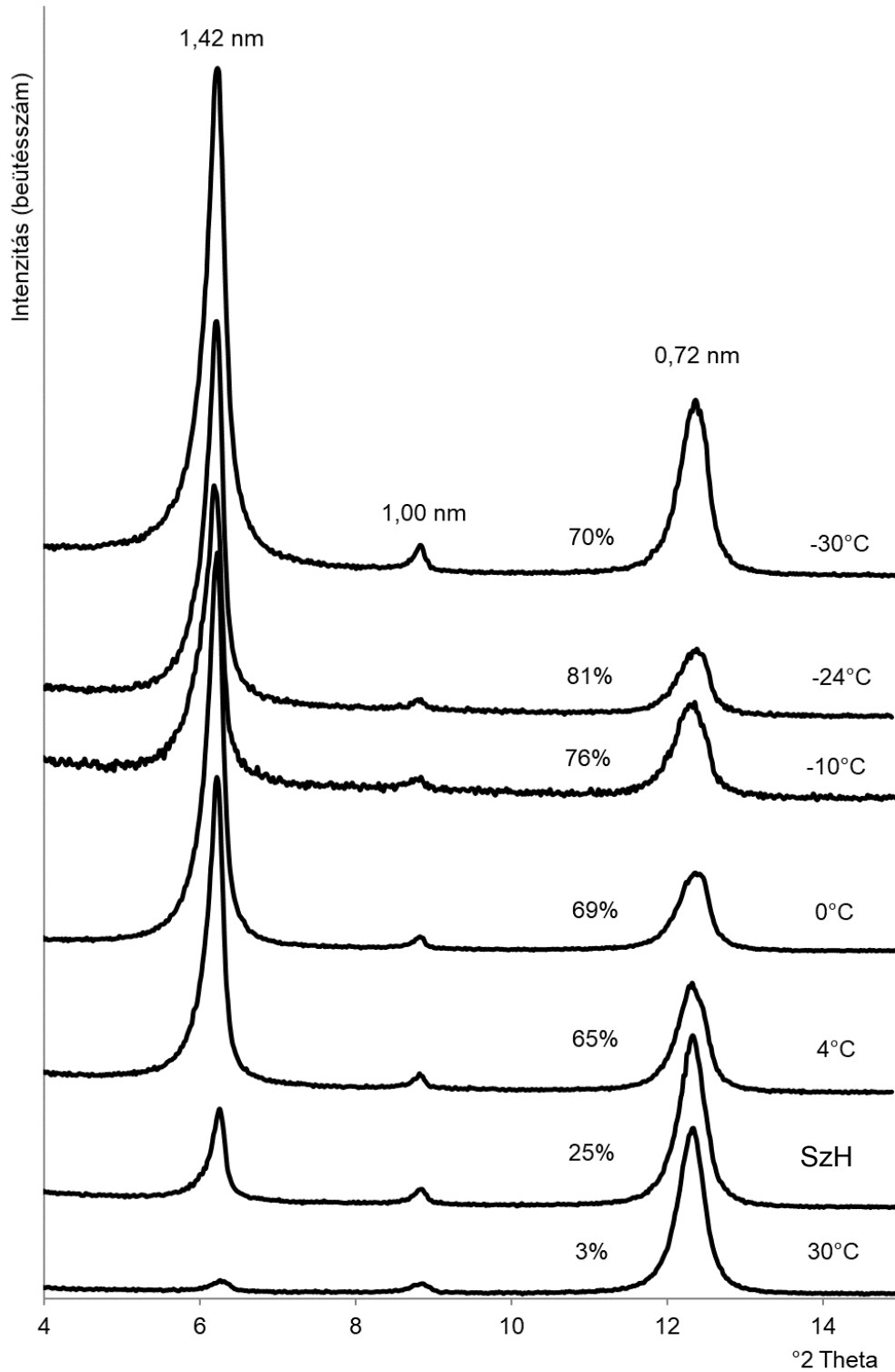
vegyszerfelhasználás minimalizálását szem előtt tartva, a 2,1 AAc-víz tömegarányt választottam a legalkalmasabbnak az interkalációhoz.

A zárt és nyitott mintatartóban pihentetett azonos összetételű minták röntgendiffrakciós görbéi a 42. ábrán láthatók. Nyitott mintatartóban pihentetve, az 1,72 nm-es reflexió már 1 hét pihentetést követően megjelent a minta XRD felvételén. A zárt mintatartóban pihentetett mintánál 1 hét pihentetés után kizárólag az 1,42 nm-es csúcs jelent meg az XRD felvételen. Az 1,42 nm-es és az 1,72 nm-es reflexiókból számított összegzett interkalációfok a nyitott mintatartónál 19% volt, ami kisebb, mint a zárt mintatartóban pihentetett mintáé (25%). Hosszabb pihentetés hatására (8 hét után) a nyitott mintatartóban pihentetett minta felvételéről eltűnt az 1,72 nm-es csúcs, miközben megjelent egy új (Hauser-Fuhlberg [98] által ki nem mutatott) 1,95 nm-es csúcs. Itt az 1,42 nm-es komplexre számított interkalációfok szinte változatlan maradt, azonban az összegzett interkalációfok 14%-ra csökkent. Ezt nagy valószínűséggel a nem interkalálódott AAc molekulák nyitott mintatartónál bekövetkező bomlása okozza [98]. Ezzel egy időben, zárt mintatartó alkalmazásakor az interkalációfok megduplázódott. Tehát, a zárt mintatartó alkalmazása szükséges ennél az interkalációs eljárásnál.

A különböző hőmérsékleten 1 hétig pihentetett 48%(m/m) kaolinit tartalmú, 2,1 AAc-víz tömegarányú keverék XRD felvételei a 43. ábrán láthatók. A felvételek alapján, a különböző hőmérsékleten pihentetett mintáknál 1 hét után, hasonlóan a szobahőmérsékleten pihentettekhez, kizárólag az 1,4 nm-es komplex jelent meg. A kaolinit interkalációját többnyire a szobahőmérsékletnél nagyobb kezelési hőmérséklet elősegíti [3], ezért először 30°C hőmérsékletű pihentetéssel kíséreltem meg az interkalációfok növelését. A pihentetési hőmérsékletét szobahőmérsékletéről 30°C-ra emelve azonban, az interkalációfok 25%-ról 3%-ra csökkent (43. ábra). A továbbiakban ezért a szobahőmérsékletnél kisebb hőmérsékletek hatását vizsgáltam. A keveréket hűtve jelentős interkalációfok növekedést tapasztaltam; pl. a -24°C-os pihentetés hatására az interkalációfok megtriplázódott.



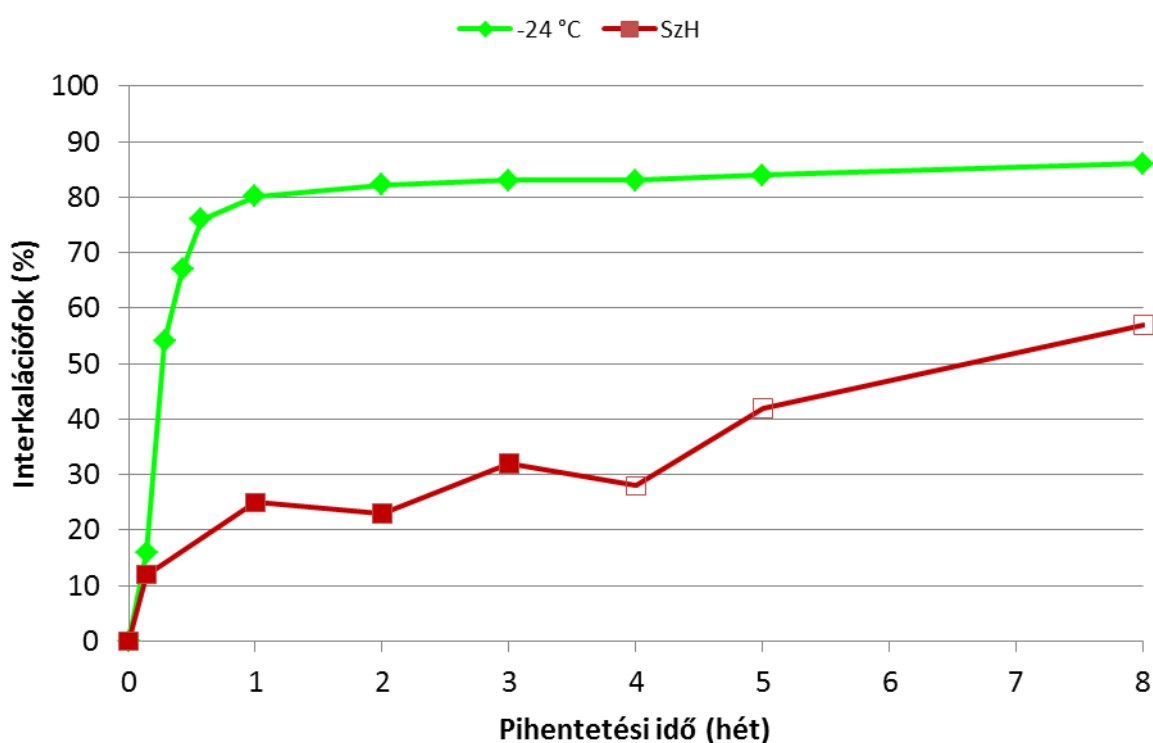
42. ábra A zárt (Zt) és nyitott (Ny) mintatartóban, szobahőmérsékleten 1 és 8 hétig pihentetett, 48%(m/m) kaolinit tartalmú és 2,1 AAc-víz tömegarányú keverékek XRD felvételei (Az interkalációfokokat és a csúcspozíciókat az ábrán feltüntettem.)



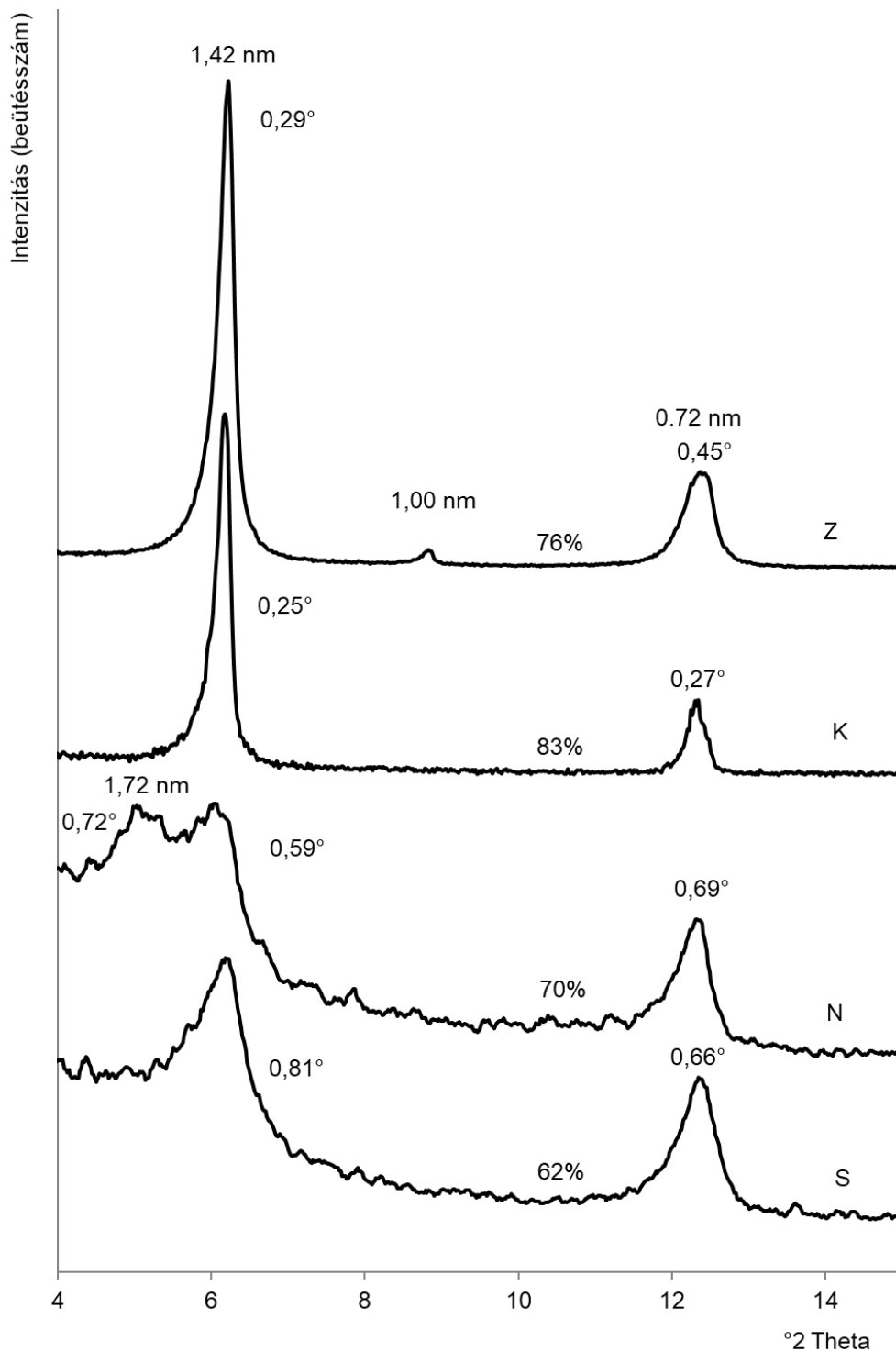
43. ábra A különböző hőmérsékleten, zárt mintatartóban, 1 hétig pihentetett 48%(m/m) kaolinit tartalmú, 2,1 AAC-víz tömegarányú keverék XRD felvételei (Az interkalációfokokat és a csúcspozíciókat az ábrán feltüntettem; SzH – szobahőmérséklet.)

A hűtés alkalmazásával a korábbi hosszú 8 hetes pihentetéssel elért interkalációfoknál (57%) nagyobbat (65-81%) értem el már 1 hét pihentetést követően. Figyelembe véve az eddigiekben vizsgált interkalációs paraméterekkel (kaolinit tartalommal, AAC-víz tömegarányával és zárt vagy nyitott mintatartóval) kapott eredményeket, megállapítom, hogy a kaolinit AAC-s interkalációját legnagyobb mértékben a pihentetési hőmérséklet befolyásolja zárt mintatartó alkalmazásakor.

A hűtés interkalációt gyorsító hatásának vizsgálata céljából hosszú távú, összehasonlító kísérletet végeztem -24°C -on és szobahőmérsékleten (44. ábra). A pihentetés AAC interkalációra gyakorolt hatását az 1,4 nm-es és 1,7 nm-es kaolinit-AAC komplexek összegzett interkalációfoka alapján 8 hétig határoztam meg (44. ábra). Szobahőmérsékletű pihentetés esetén az interkalációs reakció lassan indult, majd hosszabb (8 hetes) pihentetés után is mérsékelt maradt (57%). A keverék -24°C -os pihentetésénél már 1 hét után elérte a 80% interkalációfokot, mely a további pihentetés hatására kis mértékben még növekedett (86%). Az interkalációfok legnagyobb mértékben 38%-kal az első és a második nap között növekedett. Az 1,7 nm-es komplex -24°C -os pihentetés esetén nem jött létre, míg szobahőmérsékletű pihentetés során már 4 hét után kialakult.



44. ábra A -24°C -on és szobahőmérsékleten (SzH), zárt mintatartóban pihentetett, 48%(m/m) kaolinit tartalmú és 2,1 AAC-víz tömegarányú keverékek összegzett interkalációfokai a pihentetési idő függvényében (A teli szimbólumoknál csak az 1,4 nm-es komplex van jelen. Az üres szimbólumoknál pedig az 1,7 nm-es komplex már jelen van.)



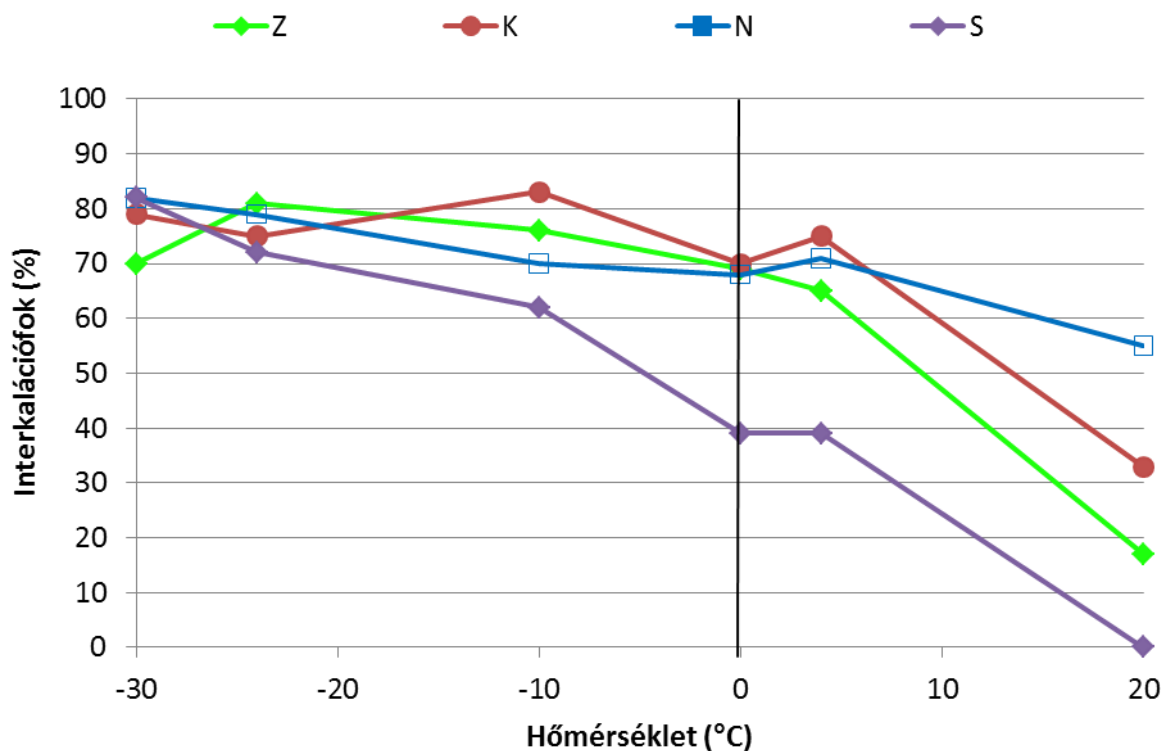
45. ábra A Z, K, N és S agyagok, 48%(m/m) agyagásvány tartalmú, 2,1 AAc-víz tömegarányú keverékeiről 1 hetes, -10°C-os pihentetés után készült XRD felvételek (Az interkalációfokokat és a csúcspozíciókat az ábrán feltüntettem.)

A Z keverékhez hasonlóan, csak az 1,42 nm-es csúcs látható a K és az S keverék felvételén. Tehát hűtés hatására rövidebb pihentetési idő után, nagyobb interkalációt értem el, mint

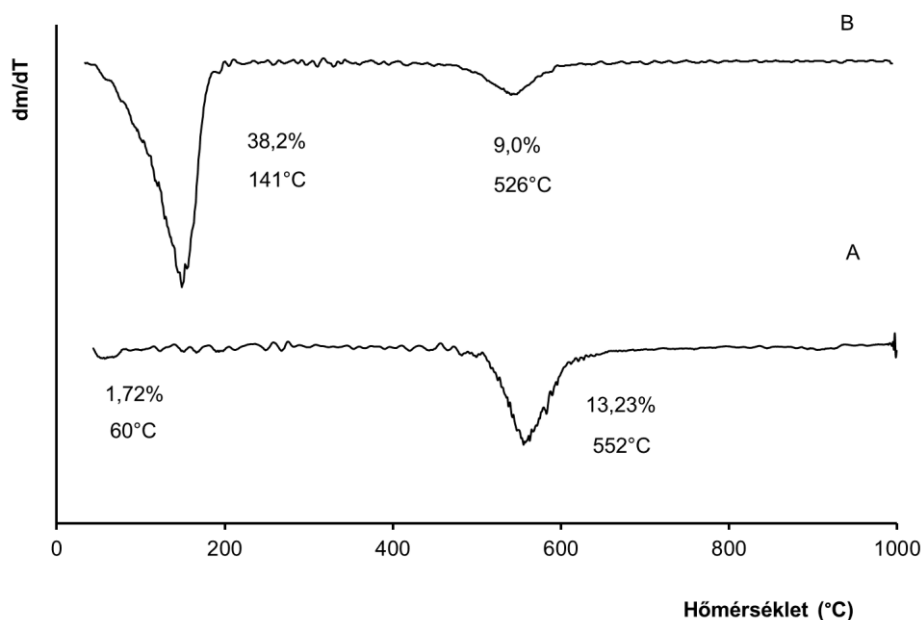
szobahőmérsékleten, így a pihentetési hőmérséklet tekinthető az AAc interkaláció kulcsparaméternek. A hűtés hatása valószínűleg igen összetett. Egyrészt csökkenti az AAc vízben való oldhatóságát, másrészt akadályozza az AAc bomlását [98], melyek növelik az interkalációt. Azonban a hűtés interkalációt lassító hatása abban mutatkozik meg, hogy kisebb hőmérsékleten az AAc aggregátumok stabilabbá válhatnak és csökkenhet a szabad AAc molekulák száma, ami lassíthatja a rétegek közötti tér felé a diffúziót.

A kristályosodottság és a halloysit tartalom interkalációra gyakorolt hatását a 45. ábrán a különböző agyagok keverékeiről 1 hetes és -10°C -os tárolás után készült XRD felvételek szemléltetik. Érdekes módon, az N keveréknél már 1 hét után az $1,72\text{ nm}$ -es csúcs is jelen van. A szakirodalommal összhangban [53], a Z és K kaolinit tartalmú keverékek $0,72\text{ nm}$ -es csúcsának FWHM értéke nagyobb az interkaláció után, mint előtte (Z: $0,36^{\circ}$; K: $0,20^{\circ}$). Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy a kaolinit fázis szerkezetileg rendezettebb része vesz részt az interkalációban [3], másrészt az $1,4\text{ nm}$ -es kaolinit-AAc komplex (002) reflexiója szélesítheti a $0,72\text{ nm}$ -es reflexiót. A halloysit tartalmú S és N agyagok esetében a $0,72\text{ nm}$ -es csúcs FWHM értéke nem változik jelentősen az AAc-s interkalációt követően. Ezekkel a keverékekkel kisebb interkalációfokokat értem el, mint a kizárólag kaolinitet tartalmazó Z és K keverékkel. A legnagyobb 83% interkalációfokot a K keveréknél kaptam, amely a legnagyobb kristályosodottságú kaolinitet tartalmazza. Így megállapítható, hogy a jól kristályosodott kaolinitet tartalmazó agyag a legalkalmasabb az AAc interkalációjára.

A különböző agyagokból készült keverékekkel kiegészítő interkalációs kísérletet is végeztem 20°C , 4°C , 0°C , -24°C és -30°C -on. A 46. ábrán minden keveréknél pozitív trend figyelhető meg az interkalációfok és a hűtés mértéke között. A 20°C -ról -30°C -ra hűtés az S keveréknél okozta a legnagyobb interkalációfok növekedést (0% -ról 82% -ra), az N keveréknél pedig a legkisebbet (55% -ról 82% -ra). (Megjegyzem, hogy kizárólag az N keveréknél figyelhető meg az $1,7\text{ nm}$ -es komplex kialakulása minden vizsgált hőmérsékleten 1 hét után.) A különböző agyagokra adott pihentetési hőmérsékleten elért interkalációfokok közötti különbség a hőmérséklet csökkentésével folyamatosan csökken, amely azt sugallja, hogy a hűtés növelésével az alkalmazott agyag halloysit tartalma és kristályosodottsága egyre kisebb mértékben befolyásolja az interkalációfokot. Figyelembe véve a költséghatékonyságot, a kaolinit-AAc és halloysit-AAc komplexek előállítására a -24°C hőmérséklet a legalkalmasabb. A -30°C -on pihentetett Z keveréket, mellyel már 1 hét után nagy interkalációfokot (70%) értem el, TG és FT-IR módszerekkel is megvizsgáltam. A vizsgálatokat az 1 hétig -30°C -on, majd másfél évig szobahőmérsékleten zárt mintatartóban tárolt mintánál végeztem.



46. ábra A különböző agyagok, 48%(m/m) agyagásvány tartalmú, 2,1 AAc-víz tömegarányú keverékeinél 1 hét pihentetést követően elért összegzett interkalációfok a pihentetési hőmérséklet függvényében (A teli szimbólumoknál csak az 1,4 nm-es komplex van jelen. Az üres szimbólumoknál pedig az 1,7 nm-es komplex már jelen van.)



47. ábra A zettiltzi kaolin (A) és a -30°C-on készült 48%(m/m) kaolinit tartalmú, 2,1 AAc-víz tömegarányú keverék (B) DTG görbéje (A DTG csúcsok hőmérséklete, és a tömegvesztések az ábrán fel vannak tüntetve.)

Meghatároztam, hogy a hosszútávú tárolás hatására a minta interkalációfoka kis mértékben növekedett (73%-ra), illetve a mintában kizárólag az 1,4 nm-es komplex van jelen. Ez azt jelenti, hogy a hűtött minta interkalációfoka a hűtést követő szobahőmérsékletű zárt tárolás hatására hosszú idő alatt sem csökken.

Vizgáltam ezen -30°C -on készült minta termikus viselkedését (47. ábra). A 47. ábrán látható a kezeletlen zettlitzsi kaolin (A) és a -30°C -on készült 48%(m/m) kaolinit tartalmú, 2,1 AAc-víz tömegarányú keverék (B) DTG görbéje. A -30°C -on készült minta DTG felvételén az első csúcs ($25\text{-}200^{\circ}\text{C}$), a 37. ábrának megfelelően, szintén az adszorbeált és koordinálódott víz kilépésének, valamint az AAc bomlásának tulajdonítható [43, 97]. A -30°C -on készült mintánál e DTG csúcshoz tartozó tömegvesztés a 7 hétig pihentetett M48 mintáéhoz (37. ábra, D) közel áll (kb. 38%(m/m)), tehát a hosszú másfél éves pihentetési idő alatt is hasonló maradt az adszorpciós víztartalom és az AAc tartalom (bár ez kisebb, mint a pihentetés előtti kb. 50%(m/m)). A második, a kaolinit szerkezeti vízvesztéséhez tartozó, DTG csúcs hőmérséklete itt, a közel kétszer akkora interkalációnak köszönhetően, nagyobb mértékben (26°C -kal) csökkent a kezeletlen kaolinitéhez képest.

A 38. ábrán látható a nagy interkalációfokú -30°C -on 1 hétig, majd szobahőmérsékleten másfél évet pihentetett minta FT-IR spektruma (D). A -30°C -on pihentetett keverék (D) spektruma hasonlít az 1,4 nm-es (B) és 1,7 nm-es (C) komplexeket tartalmazó mintákéhoz. Itt is a kezeletlen kaolinit 3696 cm^{-1} belső felületi OH csoportokhoz tartozó rezgési sávja kisebb frekvenciák irányába tolódott el. A 3652 cm^{-1} és 3670 cm^{-1} belső felületi OH csoport valamint a 3620 cm^{-1} belső OH csoport vegyértékrezgési sávjainak hullámszáma és intenzitásának aránya itt sem változott [126]. Az interkalátlan keverék spektrumához (38. ábra, E) képest, az 1585 cm^{-1} hullámszámú sáv nagyobb eltolódást és intenzitás-arány növekedést mutatott a -30°C -os hőmérsékleten pihentetett mintánál (D), mint az 1,4 nm-es (B) és 1,7 nm-es (C) komplexeket tartalmazó mintáknál. Továbbá az 1700 cm^{-1} sávhoz viszonyítva, az 1685 cm^{-1} és 1677 cm^{-1} hullámszámú sávok relatív területe nagyobb, mint az 1667 cm^{-1} hullámszámú sávé. Megállapítható tehát a -30°C -on pihentetett mintánál is, hogy az interkalálószer vízmolekulákon keresztül kapcsolódik a kaolinrétegekhez.

A kaolinit-AAc komplexeket Hauser-Fuhlberg [98] eljárása alapján, homogenizációs módszerrel állítottam elő. Szobahőmérsékleten, az M48 keverék felhasználásával 41, illetve 45% interkalációfokot értem el (1,4 nm-es és 1,7 nm-es komplexekre nézve), melyhez két nagyságrenddel kevesebb vegyszer volt szükséges, mint az oldatos eljárás esetén.

Az irodalomban [3, 53, 99] megadott 1,4 nm-es komplex mellett, egy stabil, nagyobb víztartalmú 1,7 nm-es komplex létezését sikerült bizonyítanom, amely a vízmolekulák

eltávolításával egyszerűen visszaalakítható 1,4 nm-esé. Valószínűleg az 1,7 nm a legnagyobb bázislaptávolság, melyet egylépéses interkalációval a kaolinit komplexeknél létre lehet hozni [3, 53]. Az AAc molekulák mindkét komplex esetén víz molekuláin keresztül kapcsolódnak a kaolinit belső rétegeihez. Mindkét esetben, szobahőmérsékleten, az interkalációfokok a pihentetési idővel növekedtek, azonban a mintákban az 1,4 nm-es komplex a pihentetés 6. hetéig volt jelen, míg az 1,7 nm-es komplex csupán a pihentetés 4. hetétől jelent meg.

Az interkalációs paraméterek vizsgálata során megállapítottam, hogy az AAc-s interkalációt a pihentetési hőmérséklet befolyásolta a legnagyobb mértékben. A 0°C-nál kisebb hőmérsékletű pihentetés (hűtés), amit tudomásom szerint elsőként alkalmaztam, bizonyult a leghatékonyabbnak az AAc interkalációjának gyorsításához és növeléséhez az interkalálószer bomlékonyságának csökkentésével. A szakirodalommal [3, 55, 87] összhangban, a kristályosodottság és a halloysit tartalom is jelentősen befolyásolta az interkalációt. Ezt a hatást a hűtés erőteljesen csökkentette. Megállapítottam még, hogy az AAc-víz tömegarány változtatásának nagyobb a befolyása az interkalációra, mint a kaolinit tartalomnak. Továbbá a nagy interkalációfok eléréséhez, alapvetően fontos a lezárt mintatartó alkalmazása, ahol visszaszorítható az AAc bomlása. A legnagyobb interkalációfokot (83%) az 1 hétig, -10°C-on, zárt mintatartóban pihentetett, 48%(m/m) jól kristályosodott, királyhegyi kaolinitet tartalmazó, 2,1 AAc-víz tömegarányú keverékkel értem el. A legjobban alkalmazható interkalációs eljárást 48%(m/m) kaolinit/halloysit tartalomnál, 2,1 AAc-víz tömegarányánál, és -24°C-on (, ahol az alkalmazott kaolint/halloysit típusának hatása elhanyagolható volt) kaptam 1 hetes zárt mintatartóban való pihentetés után. Megállapítható továbbá, hogy a kísérletek során a nagy interkalációfokú kaolinit-AAc komplex kialakításához a szimulációval meghatározott elméleti AAc tartalomnak több mint háromszorosa (az interkalálószer feleslege) szükséges.

4.6. A kaolinit-DMSO organokomplex előállítása és vizsgálata

A DMSO széles körben alkalmazott interkalálószer, melyet gyakran alkalmaznak többlépéses interkalációban [3, 33, 51, 69, 103]. A szakirodalomban a DMSO-t többnyire oldatos módszerrel interkalálják, aminek nagy a fajlagos vegyszerigénye. Az interkalációhoz szükséges DMSO mennyiségének csökkentése növeli a költséghatékonyságot és csökkenti a környezet terhelését, ami fontos az ipari felhasználás esetén. Ezért a kaolinit-DMSO komplexek előállításánál, a korábban még nem alkalmazott, kevés vegyszert és időt igénylő homogenizációs módszert vizsgáltam.

A kaolinit-DMSO komplexeket Z kaolinitből állítottam elő. A kísérletek során a kiindulási DMSO-víz tömegarányt a szakirodalomban közzétett oldatos interkalációnál [3, 33, 51, 69, 103] általában használt 9:1 tömegarány jelentette. A kezdeti kaolinit tartalom meghatározásakor számításba vettem a Zhang és társai [105] által meghatározott kaolinit-DMSO komplex $Al_2Si_2O_5(OH)_4(DMSO)_{0,7}$ összegképletét, mely alapján a komplex kaolinit tartalma ~80%(m/m). Először ~10% felesleget alkalmaztam az interkalálószerből és így 70%(m/m) kaolinit tartalommal, 9:1 DMSO-víz tömegarányal készítettem keveréket, melyet szobahőmérsékleten, zárt mintatartóban, 7 napig pihentettem. Ezután, ugyanilyen összetételű mintát zárt és nyitott mintatartóban 20°C-on 24 óráig pihentettem. (A zárt és nyitott mintatartót azért használtam, mert az AAC-s interkalációnál tapasztaltam, hogy ez befolyásolta az interkalációt.)

9. táblázat A kaolinit-DMSO organokomplex előállításához a 24 órás kezeléseknél alkalmazott kísérleti körülmények

Kaolinit tartalom (%(m/m))	Kaolinit (g)	DMSO (g)	Víz (g)	DMSO-víz tömegarány	Pihentetési hőmérséklet (°C)	Mintatartó
Zt/Ny mintatartó hatásának vizsgálata						
70	2,1	0,81	0,09	9:1	20	Zt
					20	Ny
					60	Zt
					60	Ny
Kaolinit tartalom hatásának vizsgálata.						
60	1,8	1,08	0,12	9:1	20	Ny
70	2,1	0,81	0,09			
80	2,4	0,54	0,06			
DMSO-víz tömegarány hatásának vizsgálata.						
70	2,1	0,72	0,18	8:2	20	Ny
	2,1	0,81	0,09	9:1		
	2,1	0,90	0,00	10:0		
Pihentetési hőmérséklet hatásának vizsgálata.						
70	2,1	0,81	0,09	9:1	20	Ny
					40	
					50	
					60	
					70	
					100	
Zt - zárt; Ny – nyitott.						

Ezt követően vizsgáltam a kaolinit tartalom, a DMSO-víz tömegarány és a pihentetési hőmérséklet hatását a DMSO interkalációjára. A minták előállítása során a 9. táblázatban megadott keverékeket achát mozsárban homogenizáltam. Az elkészült mintákat nyitott mintatartóban pihentettem különböző hőmérsékleten 24 óráig. A minták előállítási paraméterei a 9. táblázatban láthatók. A kaolinit tartalom vizsgálatokor a Zhang és társai [105] által meghatározott összegképlet alapján, a legnagyobb értéknek a 80%(m/m)-os kaolinit tartalmat választottam. Ezen kívül vizsgáltam még a 10%(m/m)-kal és 20%(m/m)-kal kisebb kaolinit tartalmak hatását. A DMSO-víz tömegarány hatásának vizsgálatokor a 9:1 tömegarány [3, 33, 51, 69, 94, 102-107] mellett még a 8:2 és 10:0 arányokat vizsgáltam.

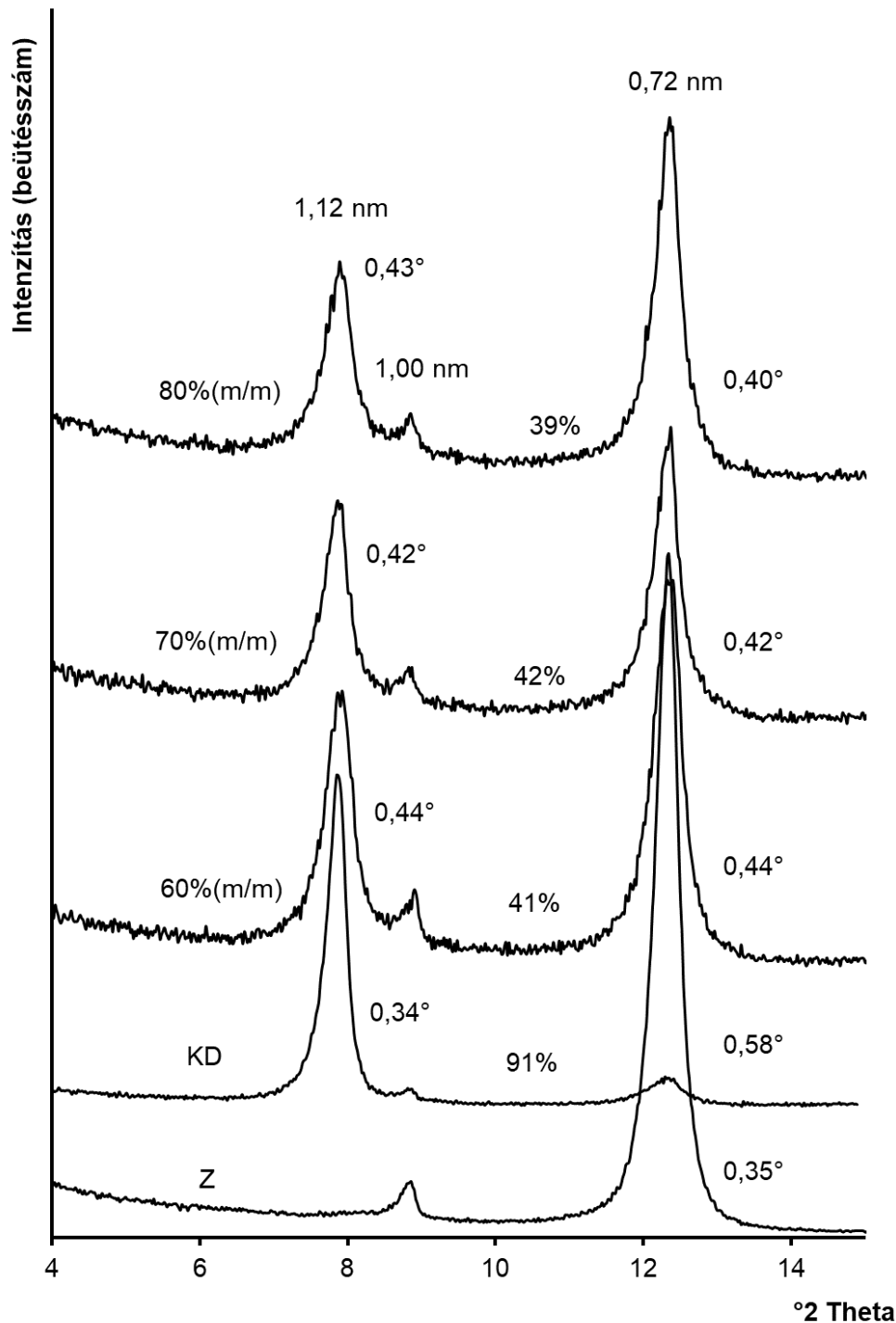
A pihentetési hőmérséklet hatásának vizsgálatokor 20°C-ról indulva a hőmérséklet növelésével végeztem kísérleteket, mivel Bergaya és Lagaly [3] a DMSO esetén 20°C-ot és 150°C-ot adtak meg az interkalátum előállításához (4. táblázat). Itt 60°C-on vizsgáltam még a zárt mintatartó alkalmazásának hatását is.

A 48. ábrán látható a kezeletlen kaolin (Z) és a 7 napig szobahőmérsékleten zárt mintatartóban pihentetett minta XRD felvétele (KD). A 7 napig pihentetett minta XRD felvételén (KD) látható, hogy 0,72 nm-es csúcs kisebb lett a kezeletlen kaolin felvételével összehasonlítva, emellett megjelent egy új 1,12 nm-es csúcs, ami a szakirodalommal összhangban jelzi a DMSO interkalációját [3, 33, 51, 69, 103]. Ennél a mintánál 91% interkalációfokot értem el, mely igazolta, hogy a homogenizációs módszerrel az oldatos módszerhez hasonló nagy interkalációfok érhető el.

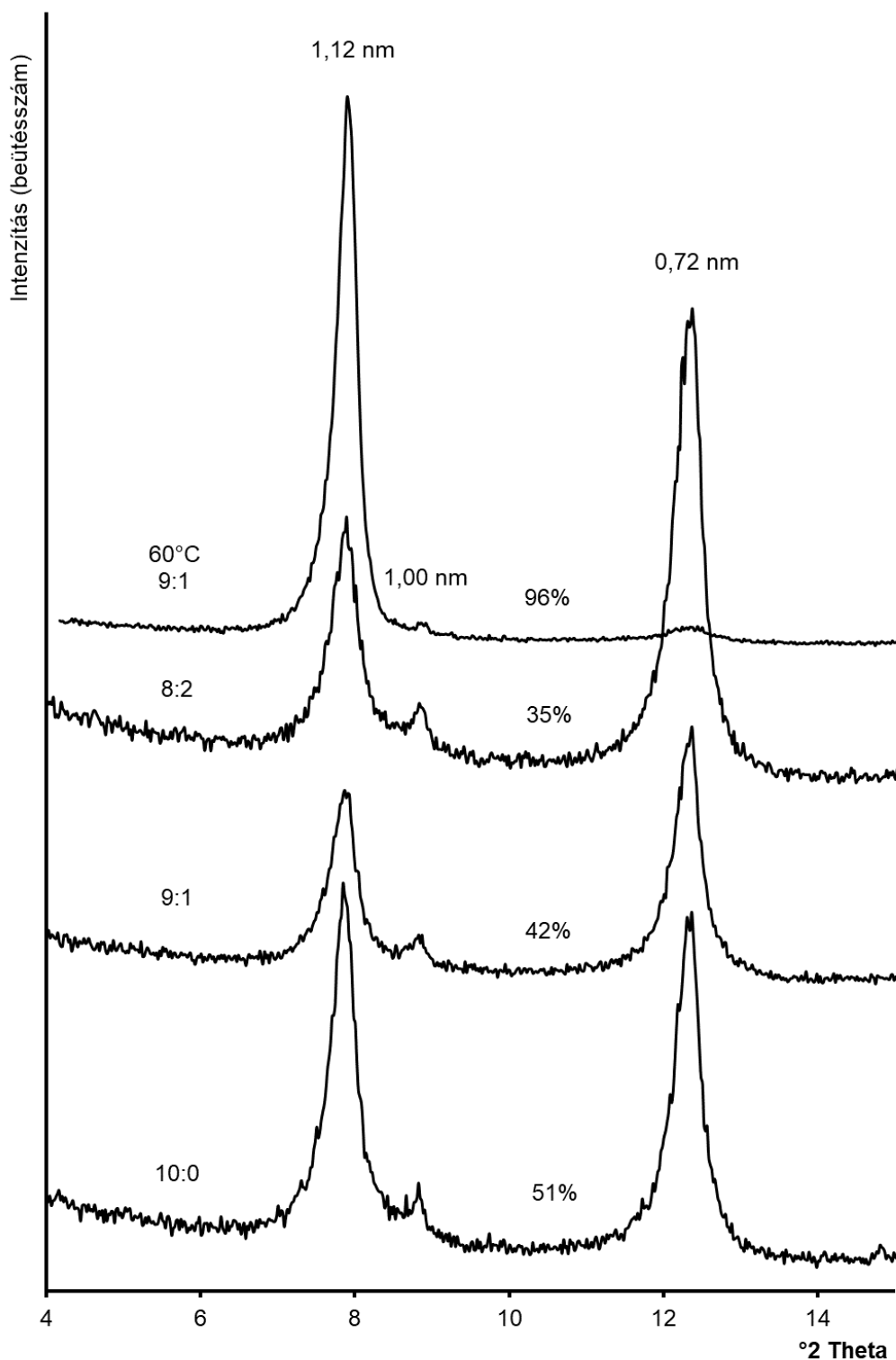
A nyitott/zárt mintatartó interkalációra gyakorolt hatását is a 70%(m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz tömegarányú keveréknél vizsgáltam 24 órás 20°C-os pihentetését követően XRD módszerrel. A zárt mintatartó használatakor az interkalációfok 29% volt, míg a nyitott mintatartó esetén 42%. Tehát a nyitott mintatartó alkalmazása a kedvezőbb a kaolinit-DMSO organokomplex homogenizációs módszerrel történő előállításához. Ezt követően a további vizsgálatoknál nyitott mintatartót használtam.

A kaolinit tartalom vizsgálatához a 48. ábrán látható különböző összetételű minták XRD felvételeit elemeztem. Ezeknek a mintáknak az XRD felvételén is látható, hogy 0,72 nm-es csúcs csökkenésével megjelenik az 1,12 nm-es kaolinit-DMSO komplexre jellemző csúcs [3, 33, 51, 69, 103]. Ezekben a felvételeken megfigyelhető intenzív 0,72 nm-es csúcs mutatja, hogy a vizsgált mintákban jelentős mennyiségű nem interkalált kaolinit fázis maradt. A legnagyobb 80%(m/m) kaolinit tartalom esetén 39% interkalációfok alakult ki. A kaolinit tartalom 10%-os csökkentésével (az interkalálószer mennyiségének növelésével) az interkalációfok 3%-ot növekedett. A kaolinit tartalom további 10%-os csökkentése már nem

okozott növekedést az interkalációfokban. Megállapítható tehát, hogy a legnagyobb interkalációfokot, a legkisebb mennyiségű interkalálószer felhasználásával, a 70%(m/m) kaolinit tartalom mellett értem el.



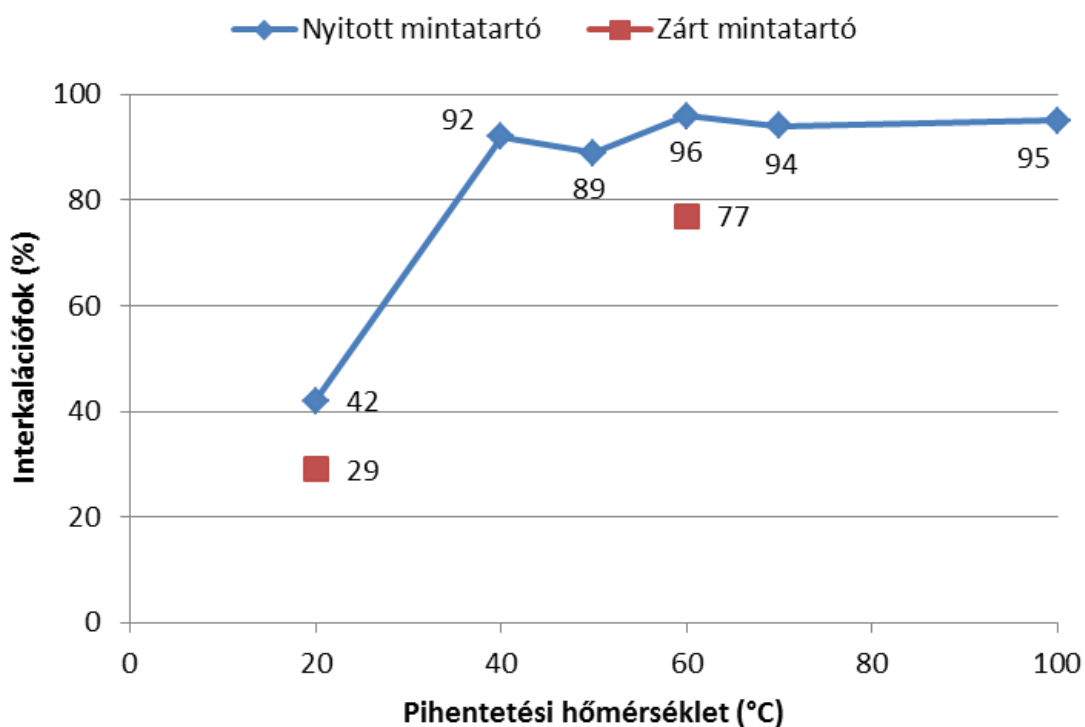
48. ábra A kezeletlen kaolinit (Z); a 7 napig zárt mintatartóban pihentetett 70 (m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz tömegarányú keverék (KD); a 24 óráig 20°C-on nyitott mintatartóban pihentetett 60, 70 és 80%(m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz tömegarányú keverék XRD felvétele. (A csúcspozíciókat, az FWHM értékeket és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)



49. ábra A 10:0, 9:1 és 8:2 DMSO-víz tömegarányval 70%(m/m) kaolinit tartalom mellett készült keverékek XRD felvételei 24 órás, 20°C-os, illetve (a 9:1 tömegaránynál) 60°C-os pihentetést követően, nyitott mintatartó esetén. (A csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)

Az oldatos DMSO interkalációs eljárás során [3, 33, 51, 69, 94, 102-107] legtöbbször a 9:1 DMSO-víz tömegarányt alkalmazzák. Ezért az új homogenizációs technikánál a 9:1 arányt,

valamint a vízmentes 10:0 és a 8:2 DMSO-víz tömegarányú 70%(m/m) kaolinit tartalmú keverékeket vizsgáltam XRD módszerrel (49. ábra). A különböző DMSO-víz tömegarányú mintákról készült XRD felvételek alapján a legnagyobb interkalációfokot (51%) a vízmentes DMSO (10:0) használatával értem el. A víz mennyiségével arányosan csökkenő tendenciát mutattak az interkalációfokok. A 9:1 DMSO-víz arány alkalmazásakor az interkalációfok 9%-kal, míg a 8:2 DMSO-víz arány alkalmazásakor 16%-kal csökkent. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a DMSO-víz tömegarány erősebben befolyásolja a kialakuló interkalációfokokat, mint az alkalmazott kaolinit tartalom.



50. ábra A 70%(m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz arányú mintánál különböző hőmérsékleten 24 óra nyitott és zárt mintatartóban történő pihentetést követően elért interkalációfok

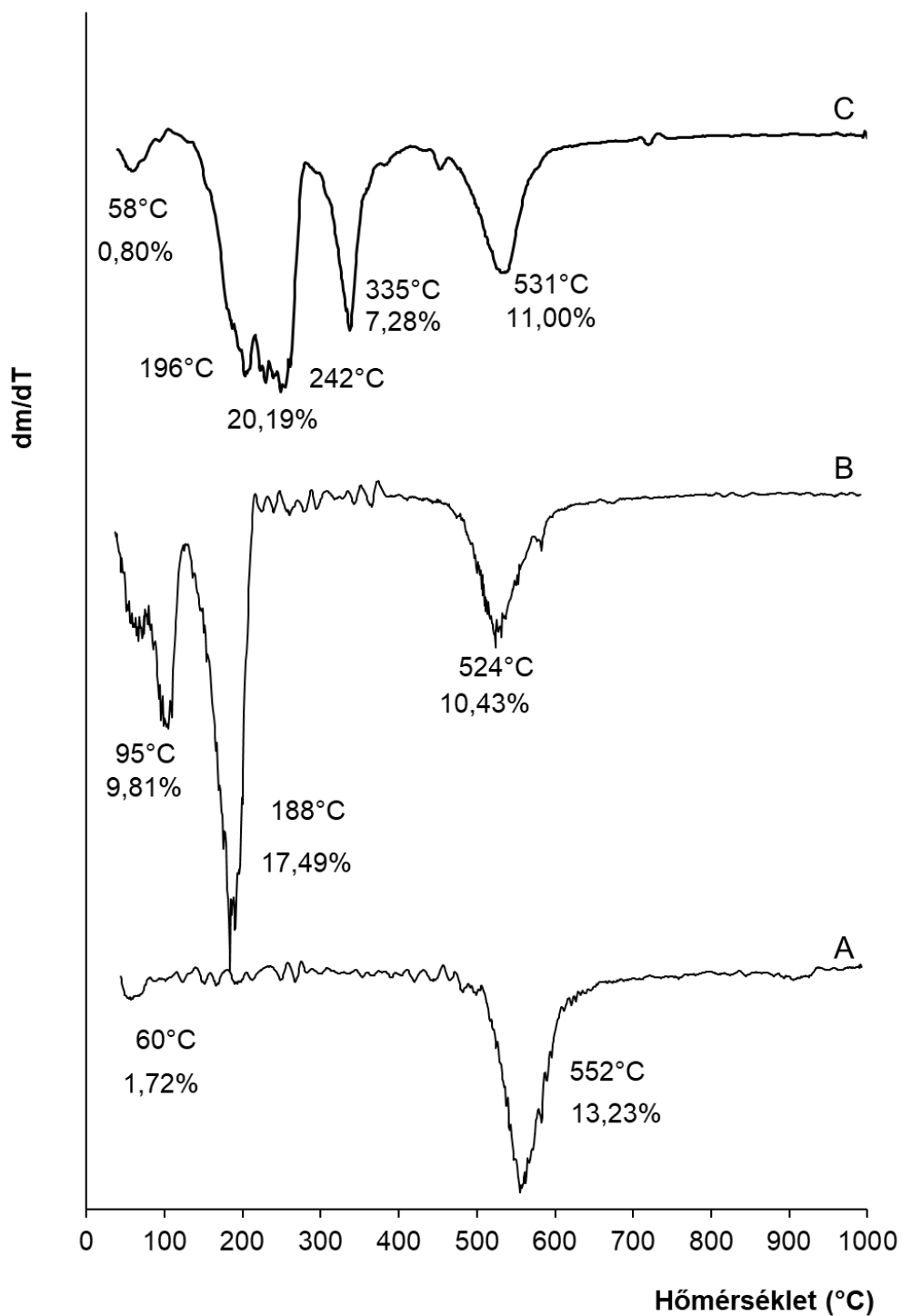
A KAc és AAc interkalációjánál már megmutatkozott, hogy a pihentetési hőmérsékletnek jelentős hatása van az interkalációra, ezért a DMSO interkalációjánál is vizsgáltam e paraméter hatását (50. ábra). A kísérlethez a 70%(m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz tömegarányú keveréket használtam. A keveréket különböző hőmérsékleten (20, 40, 50, 60, 70 és 100°C-on) 24 óráig pihentettem, nyitott mintatartóban. Az AAc-nál a -24°C és -30°C, míg a KAc-nál az 5 és 30°C hőmérsékletek bizonyultak a legkedvezőbbnek az interkalációhoz. Ezzel szemben a DMSO interkalációjakor a hőmérsékletet 20°C-ról 40°C-ra növelve több mint kétszeres interkalációfok (92%) alakult ki. A 60°C-os pihentetési hőmérséklet hatására az interkalációfok további 4%-kal növekedett (96%, 49. ábra), azonban 100°C-on az

interkalációfok tovább már nem növekedett. Tehát, a maximális interkalációfok eléréséhez szükséges legkisebb hőmérséklet a 60°C. A DMSO-víz tömegarány hatásának vizsgálatokor kapott eredményeket figyelembe véve felmerül a kérdés, hogy a vízmentes DMSO-val (10:0 aránnyal) készített keverékkel nagyobb interkalációfok érhető-e el 60°C-on. A vízmentesen készített minta interkalációfoka 96% lett, ami megegyezik a 9:1 DMSO-víz tömegarányú minta interkalációfokával. Tehát 60°C-on az utóbbi csökkentett DMSO tartalom is elegendő a 96% interkalációfok eléréséhez (49. ábra).

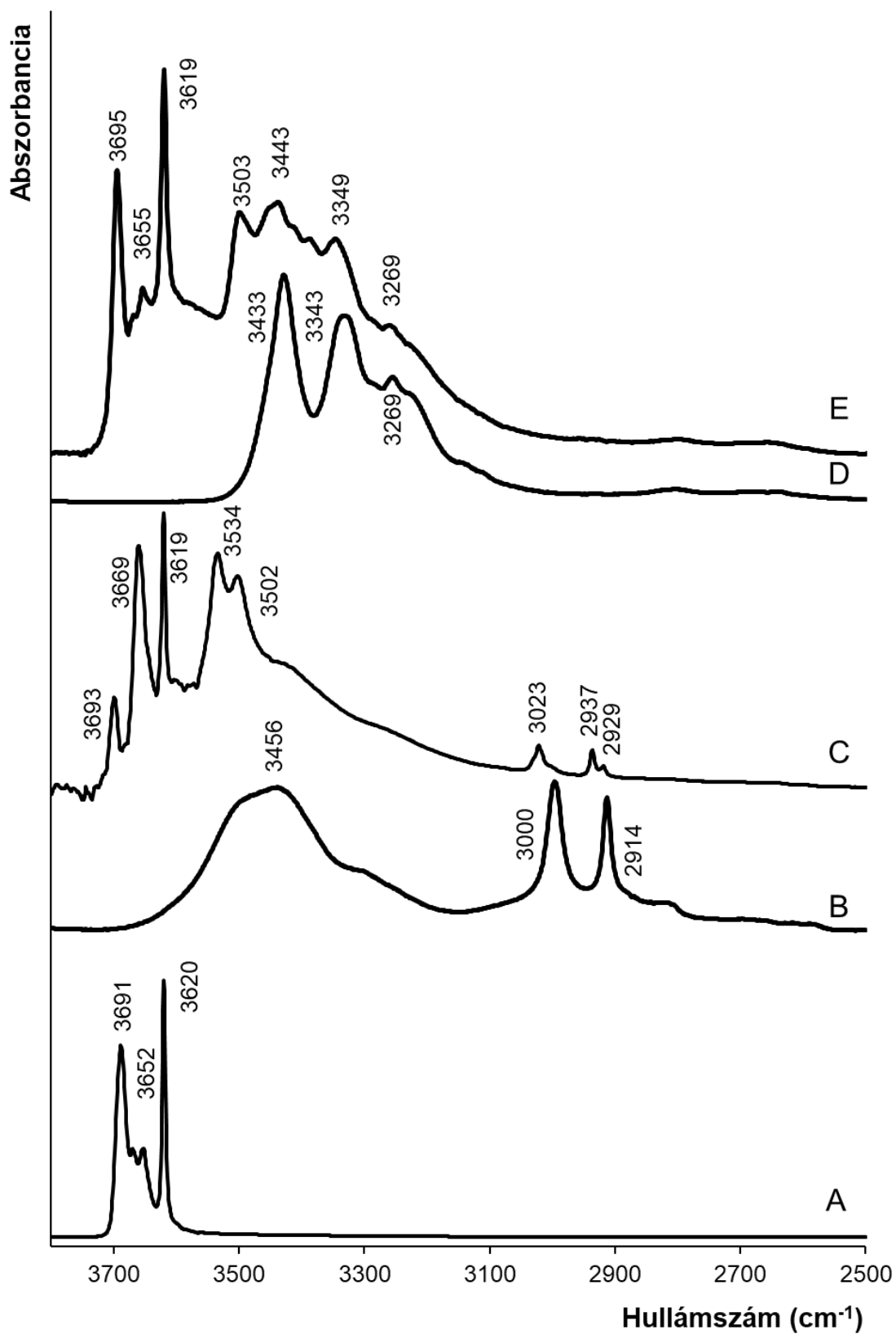
A nyitott/zárt mintatartó interkalációra gyakorolt hatását 60°C hőmérsékleten is vizsgáltam XRD módszerrel meghatározva az interkalációfokokat (50. ábra). A zárt mintatartó használatakor az interkalációfok 77% volt, ami 19%-kal kisebb a nyitott mintatartóval kapotténál. Tehát, a nyitott mintatartó alkalmazása 60°C hőmérsékleten is jobb a kaolinit-DMSO organokomplex előállításához.

A 70%(m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz arányú 60°C hőmérsékleten 24 óráig nyitott mintatartóban pihentetett minta termikus viselkedését és FT-IR spektrumát is vizsgáltam (51. és 52. ábra). A 96%-ban kaolinit-DMSO komplexet tartalmazó minta DTG görbéjén (51. ábra, B), a szakirodalomban [81, 94] oldatos módszernél kapott eredményekkel összhangban, 20°C és 121°C között megfigyelhető az adszorbeált víz és DMSO távozása. Majd a 121°C-tól 212°C-ig tartó tömegvesztési lépésben a minta interkalált DMSO tartalma termikusan deinterkalálódik, ezután kén-dioxidra, szén-dioxidra és vízre bomlik. (Tehát nem marad interkalálószer a kaolinitben.) Végül 400 és 600°C között a nem interkalált és a már termikusan deinterkalált kaolinit elveszti szerkezeti vizét. [81, 94]

A 60°C hőmérsékleten készült minta FT-IR spektrumán (52. ábra, C) megjelenik a 3669 cm⁻¹-nél egy új rezgési sáv, mely a szulfonil csoport oxigénje és a belső felületi OH csoportok közt létrejövő hidrogénhid kötésekhez rendelhető [44, 45]. A 3534 és 3502 cm⁻¹-nél jelentkező új sávok a kaolinit-DMSO komplexet híd-szerűen összekapcsoló vízmolekulák OH vegyértékrezgési sávjai [44, 45]. A DMSO (52. ábra, B) 3000 és 2914 cm⁻¹ hullámszámú rezgési sávjai, melyek a C-H aszimmetrikus vegyértékrezgéseknek tulajdoníthatók, nagyobb hullámszámok felé (3023 és 2937 cm⁻¹-re) tolódtak az interkaláció hatására [51]. Megállapíthatom, hogy a szakirodalomban [44, 45] a hagyományos oldatos módszerrel és az általam homogenizációs módszerrel előállított kaolinit-DMSO komplexek termikus viselkedése és szerkezete a kaolinit és a DMSO molekulák közötti kölcsönhatások alapján is megegyezik.



51. ábra A Z kaolin (A); a 70%(m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz arányú keverék 60°C-on, 24 óráig, nyitott mintatartóban való pihentetés utáni (B); illetve az 54,5%(m/m) kaolinit tartalmú, 1,08 karbamid-víz arányú keverék 90°C-on, 24 óráig, nyitott mintatartóban való pihentetés utáni (C) DTG görbéje



52. ábra A Z kaolin (A); a DMSO (B); a 70%(m/m) kaolinit tartalmú, 9:1 DMSO-víz arányú keverék 60°C-on, 24 óráig, nyitott mintatartóban való pihentetés utáni (C); a karbamid (D); illetve az 54,5%(m/m) kaolinit tartalmú, 1,08 karbamid-víz arányú keverék 90°C-on, 24 óráig, nyitott mintatartóban való pihentetés utáni (E) FT-IR spektruma

Összességében, az új, homogenizációs interkalációs módszernél a kaolinit-DMSO organokomplexek előállításához a 70%(m/m) kaolinit tartalom, a 9:1 DMSO-víz tömegarány, a 60°C hőmérséklet és a nyitott mintatartó alkalmazásával értem el a legnagyobb interkalációfokot (96%), a legkisebb vegyszer, idő és energia felhasználásával. A DMSO hatékony interkalációjához, az AAC-hoz hasonlóan, az interkalálószer megfelelő mértékű feleslege szükséges. Továbbá az eredmények alapján elmondható, hogy az interkaláció indukciós szakaszában kedvező, majd a későbbiekben már hátrányos lehet a víz jelenléte az interkaláció szempontjából. Így a homogenizációs módszerrel a korábban alkalmazott oldatos technikához képest, ahol 1 g kaolinhoz 2–30 cm³ DMSO és 0–3 cm³ desztillált víz szükséges, tized annyi vegyszer (1 g kaolinhoz ~0,42 cm³ DMSO és ~0,04 cm³ desztillált víz) felhasználásával legalább olyan interkalációfokkal állítható elő szerkezetileg hasonló kaolinit-DMSO organokomplex.

4.7. A kaolinit-karbamid organokomplex előállítása és vizsgálata

A többlépéses interkalációban a prekursor előállításához a karbamidot, mint környezetbarát interkalálószerként, mellyel a kaolinit egy lépésben interkalálható, is alkalmaztam. A gyakran alkalmazott oldatos és mechanokémiai módszerek [3, 43, 56, 58, 90, 99, 109-113] helyett a korábban még nem használt homogenizációs interkalációs módszert alkalmaztam.

A kaolinit-karbamid komplexek előállításához is a zettlitzsi kaolint használtam. A kísérletek során a kiindulási összetételt az 54,5%(m/m) kaolinit tartalom jelentette, mert 1,08 karbamid-víz tömegarány mellett ez 3:7 karbamid-kaolinit tömegarányt eredményez, melyet a szakirodalomban közzétett mechanokémiai interkalációnál [109] sikeresen alkalmaztak. A karbamid-víz tömegarány meghatározásakor az 1,08 karbamid-víz tömegarány jelentette a kiindulási arányt, amely a karbamid 20°C-os oldhatóságának felel meg. Először, 54,5%(m/m) kaolinit tartalommal, 1,08 karbamid-víz tömegarányal készítettem keveréket, melyet szobahőmérsékleten, zárt mintatartóban és 19 napig pihentettem. Ezt követően, a zárt és nyitott mintatartó interkalációra gyakorolt hatásának vizsgálatához, ugyanilyen összetételű keverékeket 1 hétig 20°C-on pihentettem (10. táblázat). Ezután vizsgáltam a kaolinit tartalom, a karbamid-víz tömegarány, valamint a pihentetési hőmérséklet és idő hatását az interkalációra a 10. táblázatban megadott körülményeknél. A kaolinit tartalom vizsgálatához azonos karbamid-víz tömegarány mellett az 54,5%(m/m)-nál kisebb és nagyobb kaolinit tartalommal is készítettem keverékeket. A karbamid-víz tömegarány vizsgálata során pedig

rögzítettem a kaolinit tartalmat és az 1,08 tömegarányon kívül a 0,88, 1,18 és 1,28 karbamid-víz tömegarányokkal is készítettem mintákat. A hőmérséklet hatását a 10. táblázatban megadott kaolinit tartalommal és karbamid-víz tömegarányal készült mintánál különböző hőmérsékletű 1 hetes pihentetéssel vizsgáltam, nyitott mintatartó alkalmazásával. Ezt követően azonos összetételnél vizsgáltam, hogy a különböző hőmérsékleteken csökkenthető-e a szükséges pihentetési idő. Kiegészítésként, itt is 60°C-on vizsgáltam a zárt mintatartó alkalmazásának hatását.

10. táblázat A kaolinit-karbamid organokomplex előállításához alkalmazott kísérleti körülmények

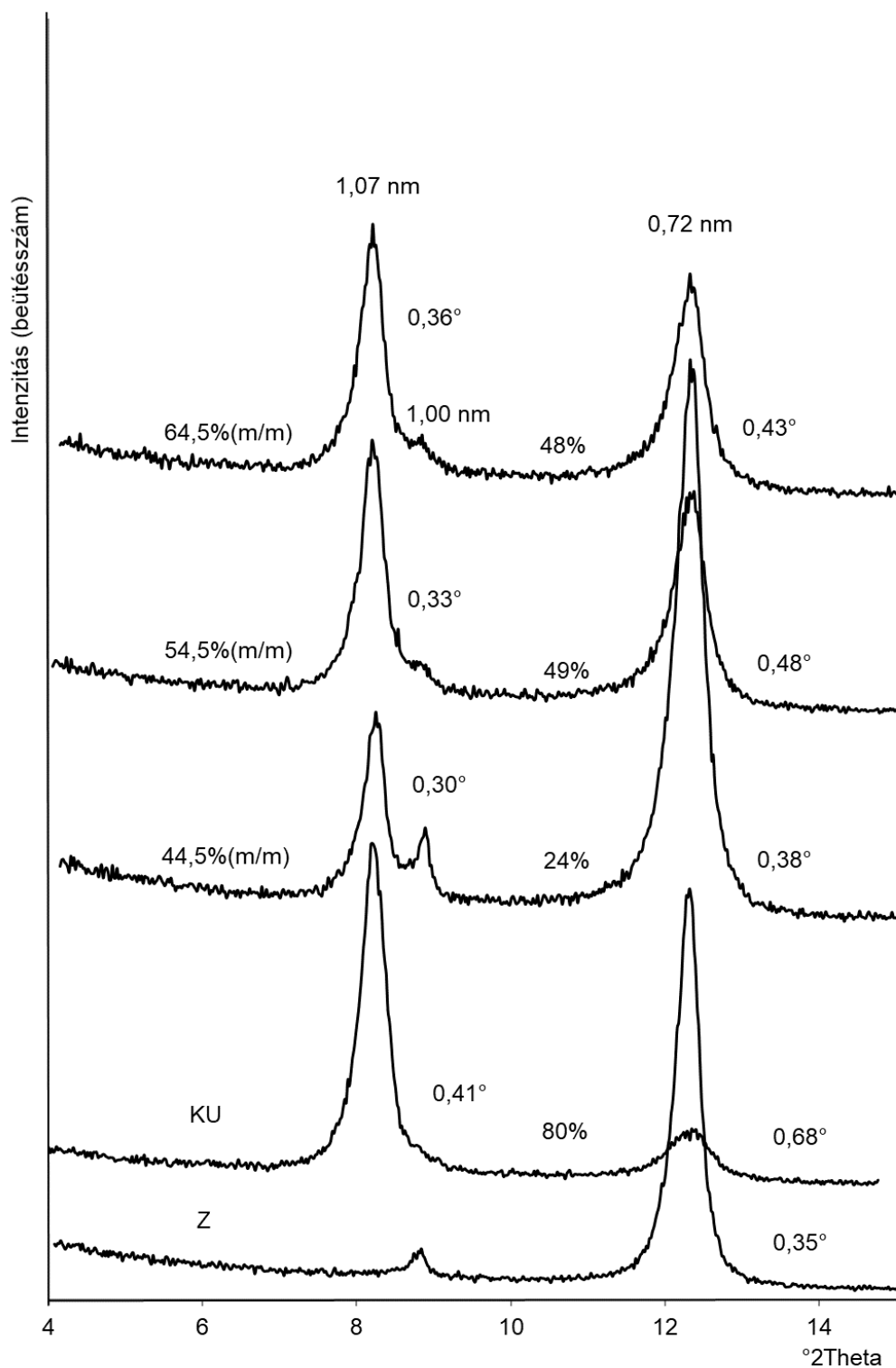
Kaolinit tartalom (%(m/m))	Kaolinit (g)	U (g)	Víz (g)	karbamid-víz tömegarány	Pihentetési hőmérséklet (°C)	Mintatartó	Pihentetési idő
A Zt/Ny mintatartó hatásának vizsgálata.							
54,5	1,64	0,71	0,65	1,08	20	Zt	1 hét
						Ny	
					60	Zt	
						Ny	
A kaolinit tartalom hatásának vizsgálata.							
44,5	1,34	0,86	0,80	1,08	20	Ny	1 hét
54,5	1,64	0,71	0,65				
64,5	1,94	0,55	0,51				
A karbamid-víz tömegarány hatásának vizsgálata.							
54,5	1,64	0,64	0,72	0,88	20	Ny	1 hét
		0,71	0,65	1,08			
		0,74	0,62	1,18			
		0,76	0,60	1,28			
A pihentetési hőmérséklet hatásának vizsgálata.							
54,5	1,64	0,71	0,65	1,08	20	Ny	1 hét
					40		
					60		
					70		
54,5	1,64	0,71	0,65	1,08	60	Ny	24 óra
					80		
					90		
					100		
Zt - zárt; Ny - nyitott.							

A kezeletlen kaolin (Z) és a zárt mintatartóban 19 napig pihentetett minta (KU) XRD felvételén (53. ábra) megfigyelhető a 0,72 nm-es csúcs intenzitásának csökkenésével, a szakirodalommal [3, 43, 56, 58, 90, 99, 109-113] összhangban, a kaolinit-karbamid

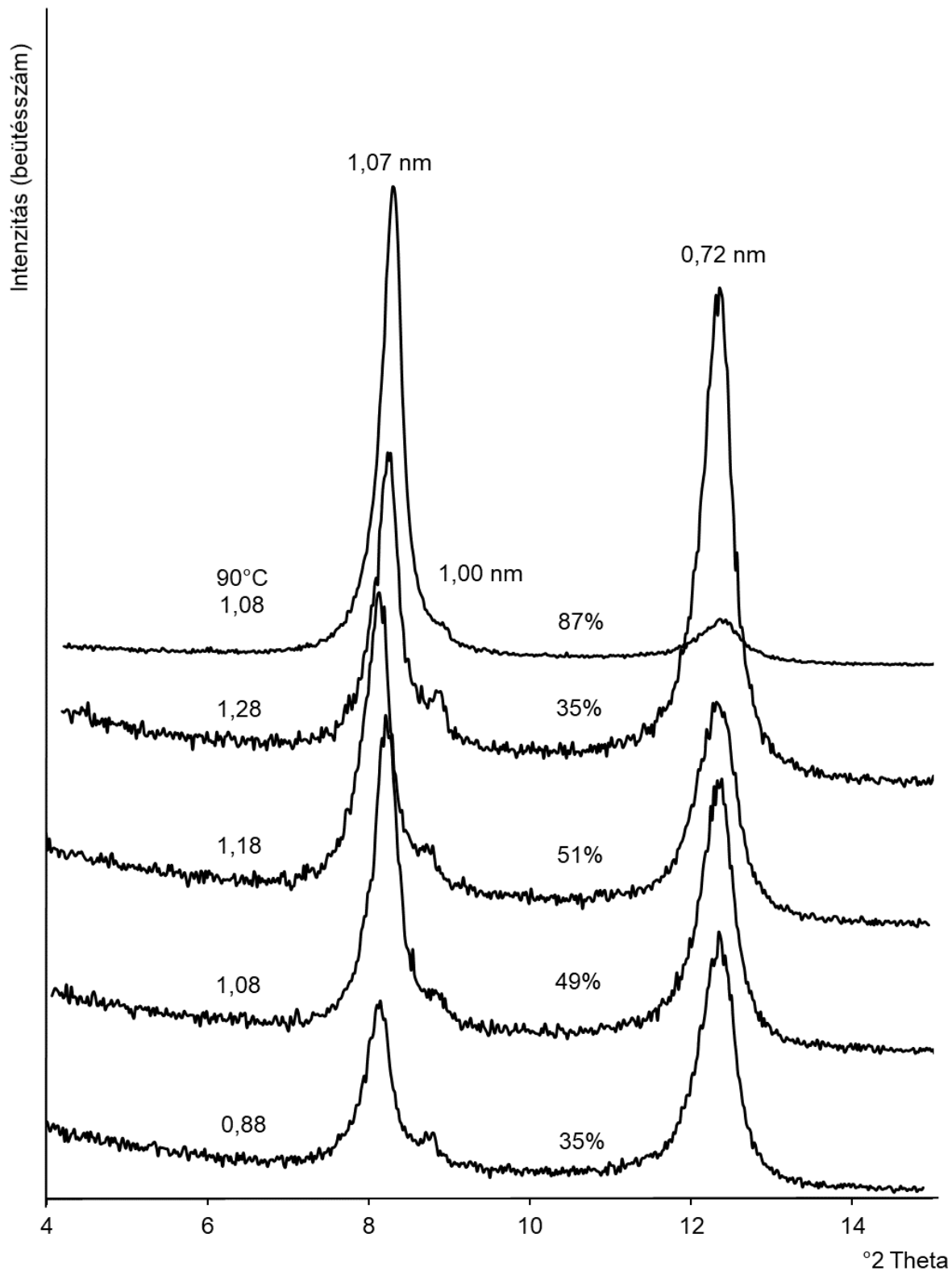
organokomplex 1,07 nm-es csúcsának a megjelenése. A vizsgált minta 19 nap pihentetés után 80% interkalációfokot ért el, mely igazolta a homogenizációs módszer működőképességét és hatékonyságát.

A zárt/nyitott mintatartó hatásának tanulmányozásakor is az 54,5%(m/m) kaolinit tartalmú, 1,08 karbamid-víz tömegarányú keveréket alkalmaztam, melyet 1 hét 20°C-os pihentetést követően XRD módszerrel vizsgáltam. A zárt mintatartó használatakor kisebb interkalációfok alakult ki (44%), mint a nyitott mintatartó használatakor (49%). Megállapítható, hogy a karbamid interkalációjakor is (a DMSO-hoz hasonlóan) a nyitott mintatartó használata az előnyösebb. Így a további vizsgálatokat nyitott mintatartóval végeztem.

A kaolinit tartalom vizsgálata során, az 53. ábrán látható XRD felvételek alapján, a különböző kaolinit tartalmú kezelt minták interkalációfokait határoztam meg a 0,72 nm-es nem interkalált kaolinit fázisra és az 1,07 nm-es kaolinit-karbamid komplexre jellemző csúcs segítségével [3, 43, 56, 58, 90, 99, 109-113]. A vizsgált minták mindegyikében jelentős mennyiségű nem interkalált kaolinit fázis maradt. Az itt vizsgált minták pasztaszzerűek voltak. Így az 53. ábrán a muszkovit csúcs intenzitásának változását bizonyos mértékű orientáció okozhatja. A párhuzamos XRD mérések alapján megállapítottam, hogy az interkalációfokot az orientáció nem befolyásolta. A vizsgálat során a legnagyobb interkalációfok az 54,5%(m/m)-os kaolinit tartalmú mintánál alakult ki, a 64,5%(m/m)-osnál 1%-kal kisebb és a legkisebb (fele akkora) a 44,5%(m/m)-osnál. Tehát, a Tsunematsu és Tateyama [109] által alkalmazott kaolinit tartalommal (kaolinit-karbamid tömegarány) értem el a legnagyobb interkalációt az 1,08 karbamid-víz tömegarány mellett. Az 53. ábrán látható, hogy az 1,07 nm-es csúcsok FWHM értéke kisebb, mint interkaláció előtt és után a 0,72 nm-es csúcsé (a 48. ábrán a kezeletlen kaolinit 0,72 nm-es reflexiójának FWHM értéke 0,35°). A kisebb FWHM érték (a KAc és AAc interkalációjához hasonlóan) azt mutatja, hogy az expandált fázis itt is a c-tengely mentén rendezettebb, vagy az interkalációval nagyobb kristallitok (lemezkecsomagok) jönnek létre [123].



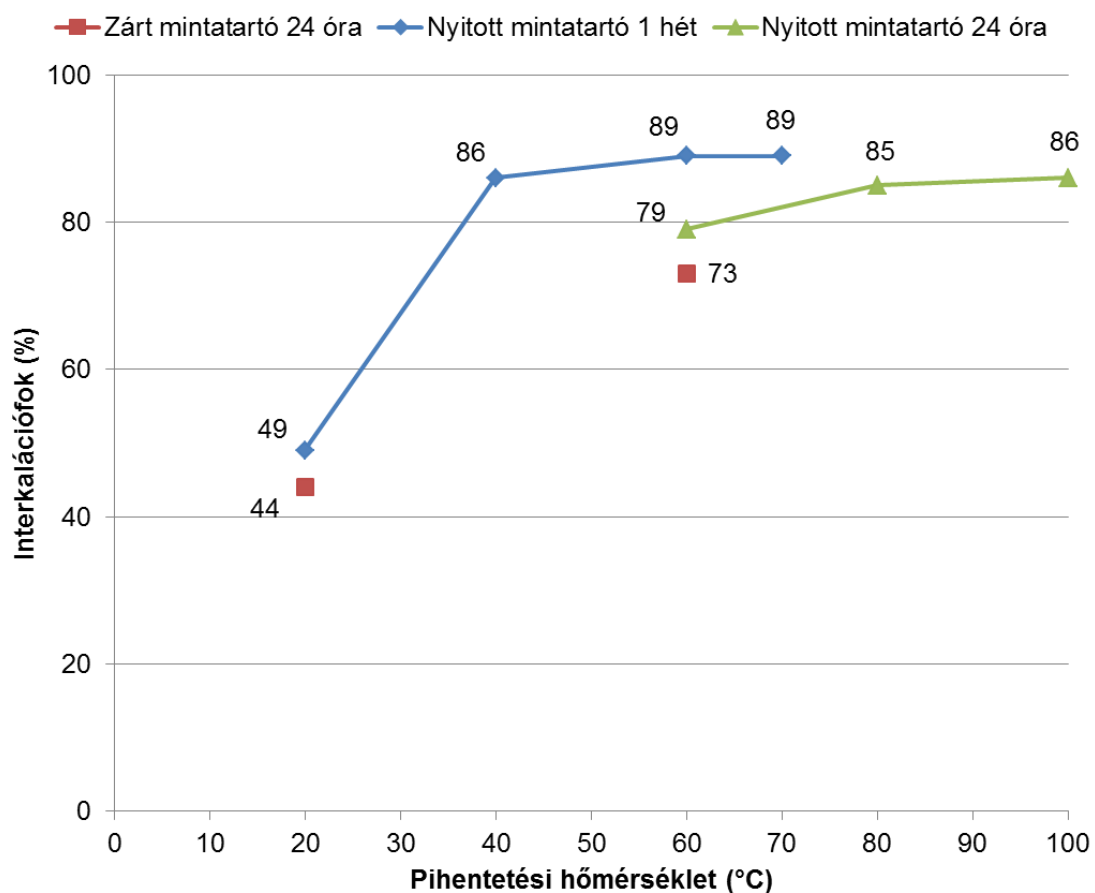
53. ábra A kezeletlen kaolin (Z); az 54,5%(m/m) kaolinit tartalmú, 1,08 karbamid-víz arányú 19 napig szobahőmérsékleten zárt mintatartóban pihentetett minta (KU); a megadott kaolinit tartalmú, 1,08 karbamid-víz arányú, 1 hétig, 20°C-on, nyitott mintatartóban pihentetett minták XRD felvételei. (Az FWHM értékeket, a csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)



54. ábra A különböző karbamid-víz tömegarányval, 54,5%(m/m) kaolinit tartalommal készített minták XRD felvétele 1 hetes 20°C-os és (az 1,08 tömegaránynál) 24 órás 90°C-on nyitott mintatartóban történő pihentetés után. (A csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)

Ezután a karbamid-víz tömegarány interkalációra gyakorolt hatását vizsgáltam azonos kaolinit tartalom mellett (54. ábra). Az XRD felvételek alapján megállapítható, hogy az oldhatóságnak megfelelő 1,08 karbamid-víz tömegarány kismértékű növelése 1,18-ra az interkalációfokot 2%-kal növeli. Ugyanakkor a 0,88 és 1,28 tömegaránynál az interkalációfok jelentősen 15-17%-kal csökken.

A korábbi fejezetekben vizsgált homogenizációs interkalációt minden esetben, nagymértékben befolyásolta az alkalmazott pihentetési hőmérséklet. Ezek alapján különböző hőmérsékleten vizsgáltam a kaolinit-karbamid organokomplexek képződését az XRD felvételekből számított interkalációfokokkal (55. ábra). A nyitott mintatartóban 1 hétig tárolt mintáknál szembeűnő az elért interkalációfok jelentős növekedése a pihentetési hőmérséklet 20°C-ról 40°C-ra növelésénél. A 60°C-on végzett pihentetés az interkalációfokot, a 40°C-os pihentetéshez képest, csupán 3%-kal növelte meg. További 10°C hőmérsékletnövekedés hatására az interkalációfok már nem változott.



55. ábra Az 1,08 karbamid-víz tömegarányú, 54,5%(m/m) kaolinit tartalmú keverékek interkalációfokai 1 hét és 24 óra nyitott és két esetben zárt mintatartóban különböző hőmérsékletű pihentetés után

A nyitott/zárt mintatartó hatását az interkalációra 60°C hőmérsékleten is tanulmányoztam (55. ábra). A zárt mintatartó használatakor 16%-kal kisebb (73%) interkalációfok alakult ki, mint a nyitott mintatartó esetén (89%). Tehát, a karbamidnál (a DMSO-hoz hasonlóan) 60°C-on szintén a nyitott mintatartóval lehet hatékonyabban organokomplexet előállítani.

Mivel a pihentetési idő a módszer hatékonysága szempontjából szintén fontos paraméter, ezért vizsgáltam, hogy nagyobb hőmérsékleten 24 órára csökkentve az időt hogyan változik az interkalációfok. Az 55. ábrán látható, hogy 60°C-on 24 óránál csak 10%-kal kisebb az interkalációfok, mint 1 hétnél. A pihentetési hőmérsékletet 80, 90 és 100°C-ra növelve már 24 óránál 85%, 87% és 86% interkalációfok alakult ki, melyek nagyon közel esnek az 1 hetes pihentetés után elért, legnagyobb (89%) interkalációfokhoz. Ezek alapján a 90°C-os 24 órás pihentetést tartom a legalkalmasabbnak a kaolinit-karbamid organokomplexek előállításához. A 90°C-os 24 órás pihentetés hatását megvizsgáltam az 1,18 karbamid-víz tömegarányú mintánál is. A szobahőmérsékleten tapasztaltakkal szemben, az 1,18 tömegarányú 90°C-on már kisebb (84%) interkalációfok alakult ki, mint az 1,08 arány esetén (87%).

A homogenizációs módszerrel 90°C-on, 24 óráig készült minta XRD felvételén (54. ábra) a kaolinit-karbamid komplexre jellemző 1,07 nm-es reflexió FWHM értéke $0,35^{\circ}2\theta$, míg az oldatos és mechanokémiai módszer esetén, ugyanennél a kaolinnál azonos készülékkel és mérési paraméterekkel mérve, ez $0,30^{\circ}$ és $0,90^{\circ}$ [43] volt. Ez azt bizonyítja, hogy a homogenizációs módszer az oldatos módszerhez hasonlóan, nem okoz olyan szerkezeti deformációt, mint a mechanokémiai módszer. A zettlitz kaolinitnél (24 óra alatt) a homogenizációs módszerrel elért 87% interkalációfok a korábban oldatos és a mechanokémiai módszerrel (80 és 1 óra alatt) elért 65% és 100% interkalációfok [43] között van.

A 90°C-on, 24 óráig pihentetett mintát TG és FT-IR módszerrel is vizsgáltam (51. ábra, C és 52. ábra, E). A kaolinit-karbamid komplex DTG görbéjén három fő tömegvesztési lépés figyelhető meg [43]. Az első lépésben (100°C-ig) az adszorbeált víztartalom távozik. 100°C-tól 400°C-ig több lépésben az adszorbeált és az interkalált karbamid molekulák bomlása következik be, majd 400°C-tól ~700°C-ig az interkalálatlan és a termikusan deinterkalált kaolinit szerkezeti vízvesztése következik be, ahol a kezeletlen kaolinithez képest 21°C-kal kisebb a DTG csúcs hőmérséklete. A hőmérséklet csökkenés oka az interkaláció hatására a kaolinit szerkezetében bekövetkező változás [43, 90]. Az új homogenizációs módszerrel készített kaolinit-karbamid komplex termikus viselkedése nagyon hasonló az irodalomban szintén zettlitz kaolinnal oldatos eljárással készült komplexek viselkedéséhez [43]. Az irodalomban [43] a mechanokémiai módszerrel előállított komplexnél a kaolinit szerkezeti vízvesztésének hőmérséklete nagyobb mértékben csökken, mint az oldatos módszerrel

előállítottá [43]. Ez a belső felületi OH csoportok kötési energiájának mechanikai aktiválás hatására bekövetkező gyengülését jelezte. Mivel az új homogenizációs módszerrel készített kaolinit-karbamid komplex termikus viselkedésének vizsgálatát más készülékkel végeztem, abszolút értékben nem hasonlíthatók össze a mérési eredmények, azonban tendenciáját tekintve az eredmények az oldatos módszerrel készütekéhez hasonlóak [43].

A homogenizációs módszerrel készült kaolinit-karbamid komplex (52. ábra, E) és a kezeletlen kaolinit (52. ábra, A) FT-IR spektrumának OH vegyértékrezgési tartományát összehasonlítva megállapítható, hogy az interkaláció hatására megjelent a 3503, 3443 és a 3349 cm^{-1} hullámszámú új rezgési sáv. A 3503, 3443 és 3349 cm^{-1} sávok a kaolinit tetraéderez rétege és a karbamid molekulák között létrejövő hidrogénhid kötéseknek tulajdoníthatók [42-44]. A karbamid FT-IR spektrumán (52. ábra, D) a 3433, 3343 és 3269 cm^{-1} hullámszámú rezgési sávok láthatóak, melyek az NH vegyértékrezgéseknek tulajdoníthatóak [82]. Az irodalomban [43] levő oldatos és mechanokémiai módszerrel készült kaolinit-karbamid organokomplexek FT-IR spektrumát összehasonlítva a homogenizációs módszerrel készült komplex spektrumával megállapítható, hogy a karbamid interkaláció következtében hasonló jellegzetes rezgési sávok jelennek meg.

Összességében, a homogenizációs módszer segítségével, az oldatos módszernél nagyobb és a mechanokémiai módszernél kisebb interkalációfokkal [43], sikeresen állítottam elő kaolinit-karbamid organokomplexet, ahol az oldatos módszernél egy nagyságrenddel kevesebb karbamid alkalmazása volt szükséges. A homogenizációs módszer az oldatos módszerhez hasonló kíméletes eljárás, ami nem okoz a kaolinit-karbamid organokomplex szerkezetében olyan erőteljes deformációt, mint a mechanokémiai módszer. Megállapítottam, hogy a kaolinit tartalomnak és karbamid-víz tömegarányának kisebb, míg a pihentetési hőmérsékletnek és a zárt/nyitott mintatartónak jelentősebb hatása a homogenizációs interkalációra. A kaolinit-karbamid organokomplexek előállításához az 54,5%(m/m) kaolinit tartalom, az 1,08 karbamid-víz tömegarány, a 90°C hőmérséklet és a nyitott mintatartó használata bizonyult a leghatékonyabbnak arra, hogy 24 óra alatt már kellően nagy 87% interkalációfokot érjek el.

Ezen kaolinit tartalom és karbamid-víz tömegarány esetében megállapítható még, hogy a karbamidnál is az AAC-hoz és a DMSO-hoz hasonlóan, az irodalomban megadott elméleti és kísérleti [129] karbamid tartalomnál nagyobb mennyiségű interkalálószer biztosíthatja a nagy interkalációfokot. Ebben az esetben a karbamid molekulák diffúziójához és kaolínrétegek megnyitásához a víz jelenléte elengedhetetlen, azonban a karbamid molekulák ezt követő belépését a túl nagy víztartalom már gátolhatja.

A prekursorok előállításánál megállapítottam, hogy a KAc-ra kidolgozott homogenizációs interkaláció sikeresen alkalmazható AAc, DMSO és karbamid interkalálószeres esetén is. Az optimális kezelési paraméterek (kaolinit tartalom, interkalálószer-víz tömegarány, pihentetési idő és hőmérséklet, nyitott/zárt mintatartó) alkalmazásával rövid idő alatt, kis mennyiségű vegyszer és egyszerű eszközök felhasználásával, a kaolinit szerkezeti deformációja nélkül, nagy interkalációfok érhető el. Ennek köszönhetően a homogenizációs módszerrel az oldatos és mechanokémiai módszer hátrányai kiküszöbölhetőek [3, 43, 51]. A homogenizációs módszerrel a zettlitz kaolinitnél a legnagyobb interkalációfokot (96%) a DMSO interkalációjával értem el. A KAc és karbamid interkalálószeresnél hasonló (90% és 87%), míg az AAc-nál a legkisebb 81% interkalációfokot kaptam.

4.8. A kaolinit-metanol organokomplex előállítása és vizsgálata

A kaolinit-metanol organokomplexeket leggyakrabban kaolinit-NMF és kaolinit-DMSO prekursorokból állítják elő kevertetési módszerrel [3, 33, 49, 51, 63, 69, 103, 114, 115, 117]. A kezelés általában szobahőmérsékleten, 24 órás metanolban végzett kevertetéssel zajlik (amit 5-15 alkalommal, friss metanollal ismételnék meg). Ez a módszer sok vegyszert és időt igényel. A szolvotermális módszert Tunney és Detellier [64] 190-270°C hőmérsékleten, valamint Xu és társai [50] 100°C-on használták kaolinit-metanol komplex előállítására jóval kevesebb vegyszerrel, rövidebb idő alatt.

A kaolinit-karbamid prekursorból csupán Cheng és társai [45] állítottak elő kaolinit-metanol komplexet kevertetési módszerrel. Tudomásom szerint, a kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekursorokat nem alkalmazták még kaolinit-metanol komplexek előállítására.

Kísérleteim során vizsgáltam a kaolinit-KAc, a kaolinit-AAc, a kaolinit-DMSO és a kaolinit-karbamid prekursorok kevertetési és szolvotermális metanos interkalációját. Vizsgáltam mind a négy prekursor interkalálhatóságát metanollal, valamint a kezelési hőmérséklet, idő, és a metanol cserék számának hatását az interkalációra.

Céлом volt minél kisebb mennyiségű metanol felhasználásával, minél rövidebb idő alatt és minél egyszerűbben nagy interkalációfokkal kaolinit-metanol komplex előállítása.

4.8.1. A kaolinit-metanol organokomplex előállítása kevertetési módszerrel és vizsgálata

Az előállított kaolinit-KAc, kaolinit-AAc, kaolinit-DMSO és kaolinit-karbamid organokomplexeket használtam fel a metanol interkalációjához. A kevertetési módszernél

3 g prekuzort oszlattam el 40 cm³ metanolban, majd a szuszpenziót 24 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertetem [63, 114, 115]. A kevertetési idő letelte után centrifugálással elválasztottam a szilárd részt, majd azt friss metanolban újra eloszlattam. Ezt a lépést a kaolinit-KAc, kaolinit-AAc és kaolinit-DMSO prekuzornál 12, és a kaolinit-karbamid prekuzornál 18 alkalommal ismételt meg. A mintákat az utolsó centrifugálás után a további felhasználásig metanol alatt tároltam. A minták egy részét szobahőmérsékleten 24 óráig levegőn, illetve 150°C-on 4 óráig szárítottam. Vizsgáltam a szárítási hőmérséklet hatását a kaolinit-metanol komplex bázislaptávolságára. Tanulmányoztam továbbá, hogy a nedves mintáknál megállapított bázislaptávolság visszaállítható-e, ha a 150°C-on szárított mintákat 3 napra metanolba helyezem.

Az XRD vizsgálatoknál, mivel nedvesen a kaolinit-metanol komplex 1,12 nm-es csúcsával átlapolva jelen lehet a kaolinit-karbamid komplex 1,07 nm-es és a kaolinit-DMSO komplex 1,12 nm-es csúcsa, az elkészült mintákat minden esetben légszáraz állapotban is megvizsgáltam az interkalációfok pontos meghatározásához.

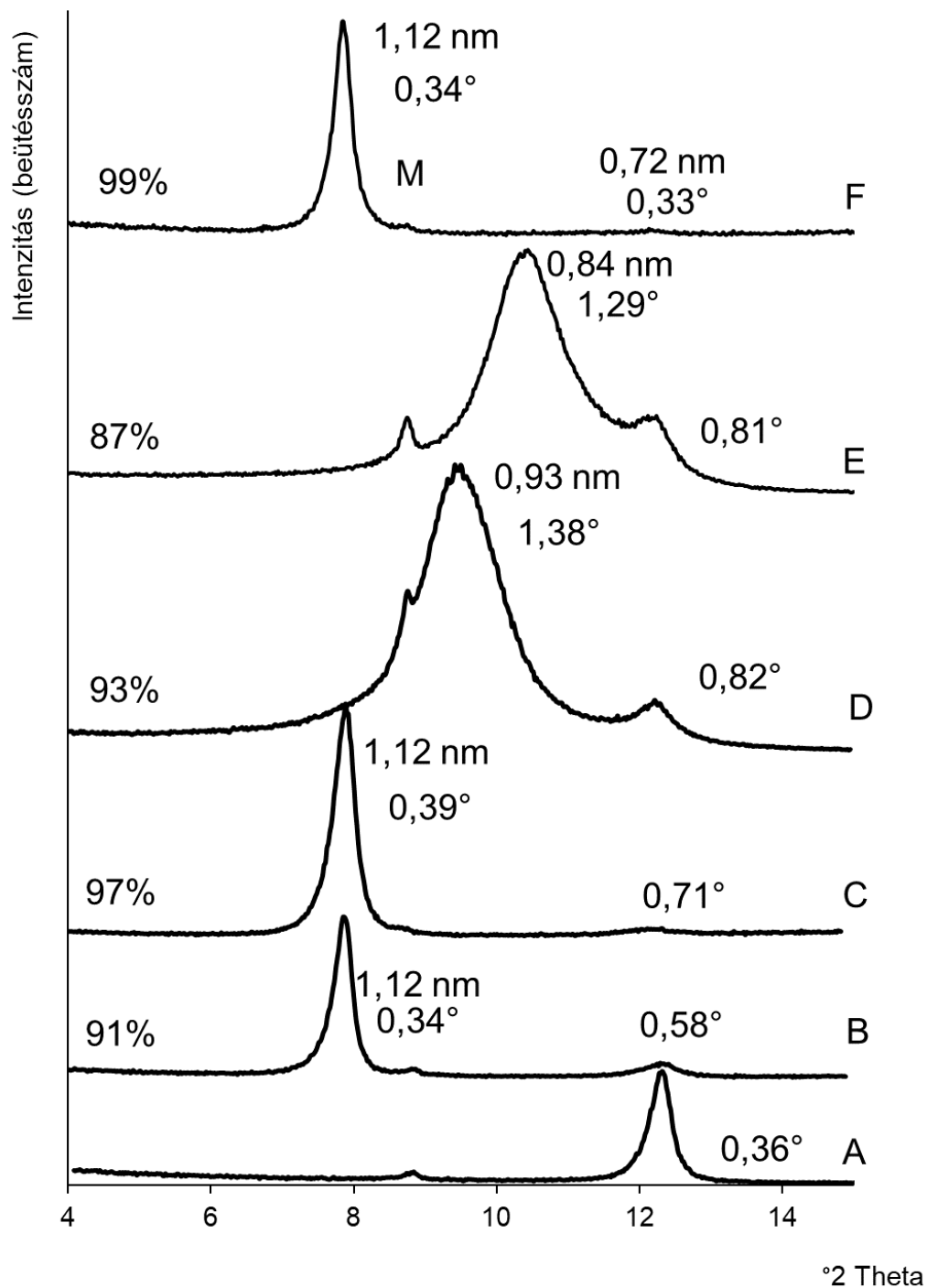
A kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekuzorok esetén 6 és 12 alkalommal ismételt metanolos csere után XRD módszerrel ellenőriztem a kaolinit-metanol komplexek létrejöttét. A metanollal kezelt prekuzorok felvételein már az első metanolos csere után csupán a kaolinit 0,72 nm-es reflexiója volt látható, míg a kaolinit-KAc és a kaolinit-AAc reflexiói eltűntek. A kaolinit-metanol komplex reflexiója az ismételt kezelés után sem jelent meg a felvételeken. Megállapítható, hogy az ismételt metanolos kezelés hatására a kaolinit-KAc és a kaolinit-AAc komplexek deinterkalálódtak, a metanol pedig nem interkalálódott a kaolinitrétegek közé. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a KAc és AAc interkalálószerrel felhasználásával a kevertetési módszerrel nem állítható elő kaolinit-metanol komplex. (Bizonyára az irodalomban ezért nem írnak a kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekuzorok alkalmazhatóságáról a kaolinit-metanol komplex előállításánál.)

A kezeletlen és a DMSO-val, vagy karbamiddal, majd metanollal kezelt zettlitz kaolin röntgendiffrakciós felvételei az 56. és 57. ábrán láthatók. A metanollal kezelt nedves minták felvételein (56. és 57. ábra, C) a nedves kaolinit-metanol komplex (001) reflexiója egyértelműen azonosítható 1,12 nm-nél, mely hasonló a korábban közzétett eredményekhez [3, 33, 49, 51, 63, 69, 103, 114, 115, 117]. A szakirodalom szerint [33, 69, 103, 115, 117], az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex, melyet gyakran használnak kaolinit nanocsövek előállításához, metanol- és vízmolekulákat tartalmaz a rétegek közötti térben. Az 1,12 nm-es csúcsok FWHM értéke hasonló a kezeletlen kaolinit 0,72 nm-es csúcsáéhoz, ami azt jelzi, hogy a mikro feszültségek és/vagy krisztallit méret nem változott a metanol interkalációja

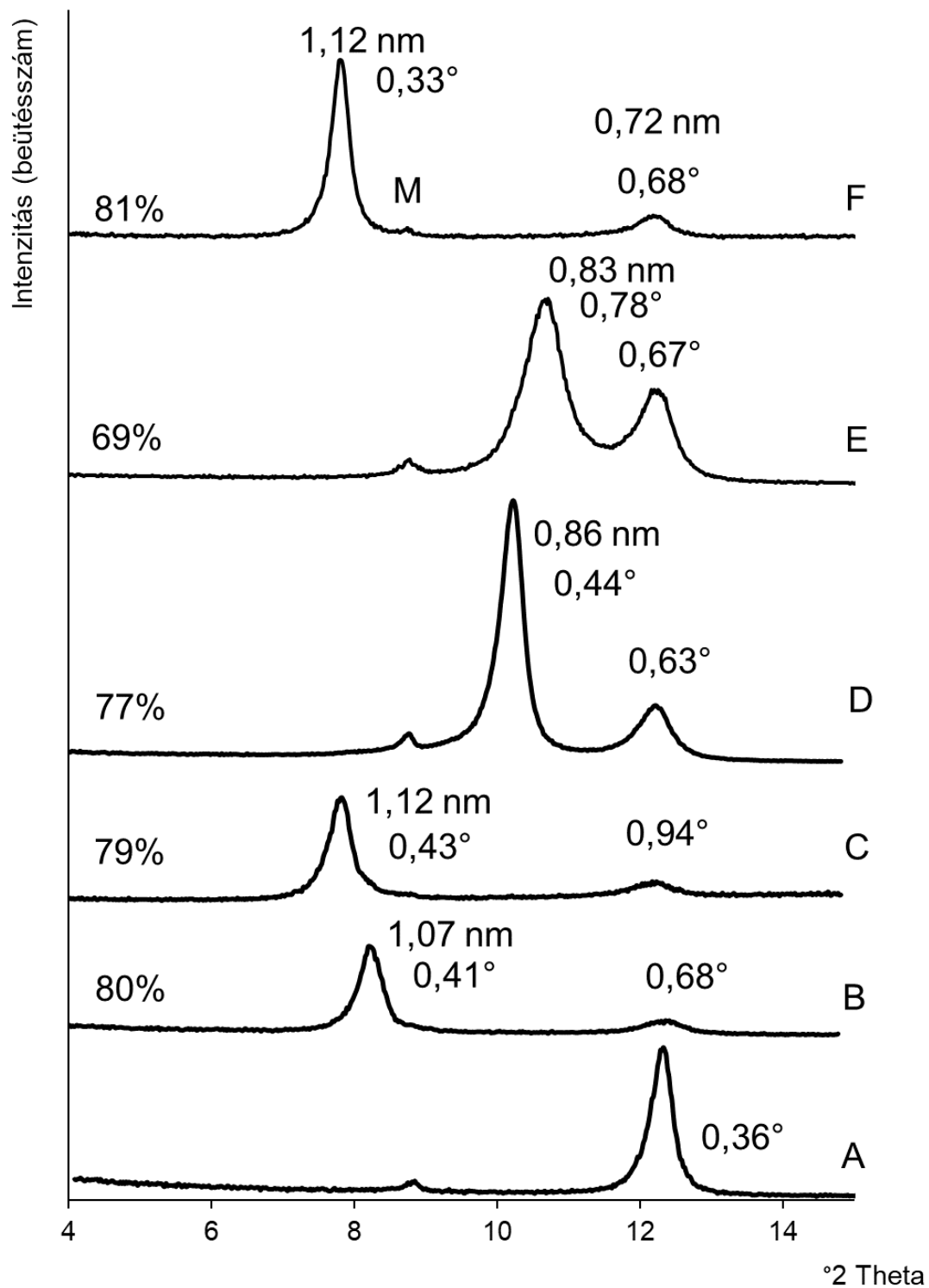
során. A kaolinit-DMSO és a kaolinit-karbamid komplexekből előállított kaolinit-metanol komplexekre számított interkalációfok 97% és 79% volt. Ezek az interkalációfok értékek megerősítik, hogy a metanol interkalációja a korábban DMSO-val és karbamiddal interkalált kaolinnal történik meg [50, 51, 64]. A kísérlet során nyomon követtem a kaolinit-metanol komplex interkalációfokának változását a kezelések számának függvényében. Megállapítottam, hogy 12 kezelési ciklussal a kaolinit-DMSO komplex teljes mértékben átalakult kaolinit-metanol komplexszé, míg a kaolinit-karbamid komplex csupán részlegesen (48% kaolinit-metanol komplex alakult ki 33% kaolinit-karbamid komplex mellett). Ezt követő 4 kezelési ciklus után már csak 11% kaolinit-karbamid komplex volt jelen. További 2 (összesen 18) kezelést követően 77% kaolinit-metanol komplex mellett kaolinit-karbamid komplex már nem volt kimutatható a mintában.

Szobahőmérsékletű szárítás után, a kaolinit-metanol komplex (001) reflexiója (a kaolinit-DMSO előinterkalátumnál) 0,93 nm-re és (a kaolinit-karbamid előinterkalátumnál) 0,86 nm-re tolódott el az XRD felvételeken (56. és 57. ábra, D). Cheng és társai [45] hasonló értékeket (0,96 és 0,88 nm) publikáltak a levegőn szárított, kaolinit-DMSO és kaolinit-karbamid előinterkalátumokból előállított, kaolinit-metanol komplexek vizsgálatakor, de nem jellemezték a nagyobb hőmérsékleten szárított és a nedves kaolinit-metanol komplexeket. A szakirodalmi adatokat [51, 64, 115] is figyelembe véve arra következtettem, hogy az 1,12 nm-es komplexből a szobahőmérsékletű szárítás hatására, a mobil vendégmolekulák részleges távozásával tud kialakulni a 0,93 nm-es, illetve 0,86 nm-es komplex. A levegőn szárított mintákról készült felvételeken a 0,93 nm-es csúcs jelentősen kiszélesedik, míg a 0,86 nm-es csúcsonál nem tapasztalható kiszélesedés. Tehát a kaolinit-DMSO előinterkalátumból előállított kaolinit-metanol expandált fázis rétegszerkezete kevésbé rendezetté válik a c-tengely irányában a szárítás hatására, és egyfajta kevert változatos rétegeközi terű szerkezet jön létre (a kisebb krisztallitméret kialakulása a szárítás hatására kevésbé tűnik valószínűnek) [130]. A nedves kaolinit-metanol komplexek 150°C-os szárítása után, az expandált fázisok (001) reflexiója 0,84 nm-re és 0,83 nm-re tolódott el az XRD felvételeken (56. és 57. ábra, E). Ez az eredmény összhangban van a szakirodalommal [64, 115], ahol a 0,82 nm-es komplex kialakulását a rétegeközi térben található összes (a metoxi csoportok nélküli) mobil metanol és/vagy vízmolekula távozásával magyarázzák. A 150°C-os szárítás után az interkalációfok kismértékben csökken. A 0,83 nm körüli csúcsok nagy FWHM értékei alapján valószínűsíthető, hogy a szárított kaolinit-metanol komplexek rétegszerkezete egyfajta kevert változatos rétegeközi terű, ami itt is kevésbé rendezett a c-tengely irányában [130]. A 0,84 nm-es és a 0,83 nm-es csúcsok FWHM értékének különbsége arra utal, hogy a kaolinit-DMSO

előinterkalátumból kiindulva kisebb szerkezeti rendezettségű szárított kaolinit-metanol komplexet lehet előállítani.



56. ábra A zettlitzi kaolin (A), a DMSO-val kezelt kaolin (B), a nedves metanollal kezelt **B** (C), a szobahőmérsékleten szárított **C** (D), a 150°C-on szárított **C** (E), és a metanollal újra összekevert nedves **E** (F) minták XRD felvételei. (Az interkalációfokokat, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak pozícióját és FWHM értékét az ábrán feltüntettem; M, muszkovit.)

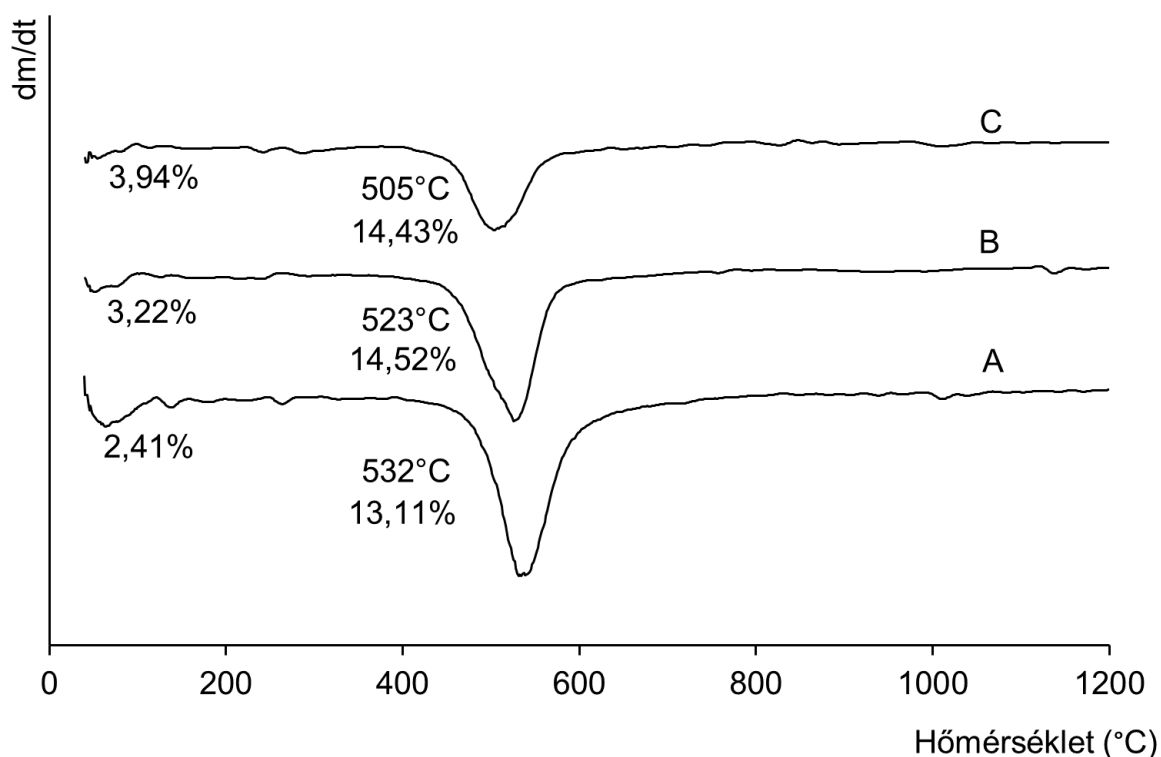


57. ábra A zettlizi kaolin (A), a karbamiddal kezelt kaolin (B), a nedves metanollal kezelt **B** (C), a szobahőmérsékleten szárított C (D), a 150°C-on szárított C (E), és a metanollal újra összekevert nedves **E** (F) minták XRD felvételei. (Az interkalációfokokat, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak pozícióját és FWHM értékét az ábrán feltüntettem; M, muszkovit.)

Tudomásom szerint a szakirodalomban nem vizsgálták a szárított kaolinit-metanol komplexek metanolos kezelését (újrantedvesítését). Ezt vizsgálandó, a 150°C-on szárított minták egy

részét metanolban diszpergáltam és három napig pihentettem a szuszpenziót. A pihentetés után a nedvesen mért minták XRD felvételén (56. és 57. ábra, F), a 0,84 nm-es és 0,83 nm-es csúcsok eltűntek és az 1,12 nm-es csúcs ismét megjelent. Az újranevesített minták 1,12 nm-es csúcsaira számolt interkalációfok és FWHM érték hasonló az eredeti nedves metanolos mintákéhoz (56. és 57. ábra, C), ami azt bizonyítja, hogy a szárítást követő újranevesítés hatására az eredeti 1,12 nm-es komplex ismét ki tud alakulni. Továbbá, a metanol molekulák interkalációja a 150°C-on szárított kaolinit-metanol komplexeknél sokkal egyszerűbb és gyorsabb, mint a kaolinit-DMSO vagy a kaolinit-karbamid komplexeknél.

A TG módszerrel a 150°C-on szárított kaolinit-metanol komplexek termikus stabilitását vizsgáltam (58. ábra). Korábbi eredményekkel [43] összehangban, a zettlitzai kaolin (58. ábra, A) DTG görbéjén 532°C-nál egy intenzív DTG csúcs látható, mely itt is a kaolinit szerkezeti vízvesztéséhez tartozik. Míg, a 25 és 350°C között jelentkező elnyúló tömegvesztési lépés itt is az adszorbeált víztartalom elvesztésének tulajdonítható.



58. ábra A zettlitzai kaolin (A), a karbamiddal és metanollal kezelt 150°C-on szárított minta (B), és a DMSO-val és metanollal kezelt 150°C-on szárított minta (C) DTG görbéi.

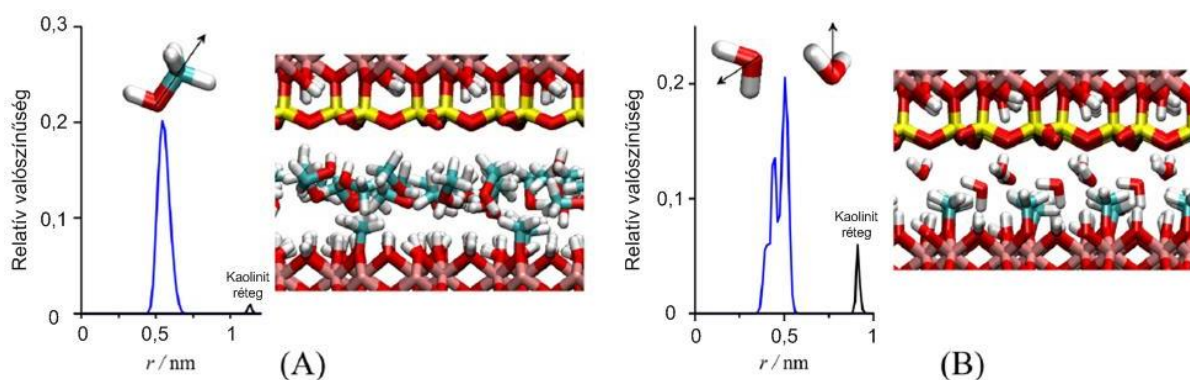
A 150°C-on szárított mintáknál DTG görbéjén (58. ábra, B és C) 25 és 350°C között látható első elnyújtott DTG csúcs az adszorbeált víz kilépésének tulajdonítható. A második DTG csúcs a görbéken (350 és 1200°C között) a kaolinit szerkezeti vízvesztését és a metoxi

csoportok bomlását jelzi [64, 115]. A korábbi publikációkkal [64, 115] egyezően, ennek a DTG csúcsnak a hőmérséklete (523 és 505°C) kisebb, mint az eredeti kaolinit szerkezeti vízvesztéséhez tartozó DTG csúcs 532°C hőmérséklete (58. ábra, A). Ennek a DTG csúcsnak a hőmérséklet nagyobb a karbamiddal és metanollal kezelt szárított minta felvételén (B), ami azt jelzi, az XRD mérési eredményekkel összhangban, hogy a kaolinit-karbamid előinterkalátum alkalmazásakor egy rendezettebb szerkezet alakul ki.

A 150°C-on szárított mintákat CHNS elemzéssel is megvizsgáltam, mely szerint a metanollal kezelt kaolinit-DMSO komplex átlagos szén tartalma 1,56%(m/m) és hidrogén tartalma 1,70%(m/m). A metanollal kezelt kaolinit-karbamid komplex esetén a szén tartalom 1,20%(m/m) és a hidrogén tartalom 1,61%(m/m). A kis különbség a kaolinit-DMSO komplexből előállított kaolinit-metanol komplex nagyobb interkalációfokával magyarázható.

Tunney és Detellier [64] korábbi vizsgálatai során megállapították, hogy a kaolinit-metanol komplex bomlásakor létrejövő összes széntartalmú vegyület eltávolítható 1050°C feletti hevítéssel. Ez alapján a kaolinit-metanol komplex $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-x}(\text{OCH}_3)_x$ kémiai összetétele meghatározható, ha összehasonlítjuk a 150°C-on szárított kaolinit-metanol komplex és a kezeletlen kaolinit 350 és 1200°C közötti tömegvesztését, tudva, hogy a teljes szerkezeti vízvesztés és metoxi csoport bomlása után mullit és cristobalit alakul ki [64, 81]. Figyelembe véve az interkalációfokokat és a mérések bizonytalanságát, a kaolinit-metanol komplex kémiai összetétele mindkét prekursor esetében $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}$.

Közös publikáció keretében a kaolinit-metanol komplex szerkezetét a Fizikai Kémia Intézeti Tanszék kutatói molekuláris szimulációval vizsgálták (59. ábra). Ezek a szimulációk alátámasztották a kaolinit-metanol komplexekre általam kísérletileg meghatározott összetételeket. Megállapították, hogy a nedves állapotban készült XRD felvételeken általam azonosított 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex kialakulhat kaolinitből tiszta, vagy víztartalmú metanollal, és az $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,75}(\text{OCH}_3)_{0,25}$ metoxi-kaolinitből is tiszta metanollal. A 150°C-on szárított kaolinit-metanol komplexnél kísérletileg meghatározott 0,83 és 0,84 nm-es bázislaptávolságot a szimulációs eredmények is alátámasztják, ugyanis ez az érték a kaolinitrétegek között található metoxi csoportok méretének, és a hidrogénhid kötések gyengítő hatásának köszönhető. A DMSO-val és metanollal kezelt levegőn szárított mintánál azonosított 0,93 nm-es kaolinit-metanol komplex esetében a szimulációk is igazolták a mobil vízmolekulák jelenlétét a szerkezetben.



59. ábra A sűrűségeloszlás és reprezentatív szimulációs pillanatkép a metanol (A) és víz (B) molekulák, számított legvalószínűbb orientációjával (a pillanatképen látható kaolinitréteghez viszonyítva) az 1,12 nm-es (A) kaolinit-metanol komplexre ($x=0,25$) és a 0,93 nm-es (B) kaolinit-metanol komplexre ($x=1$). Ahol r az alsó kaolinitréteg tömegközéppontjától számított, a réteg síkjára merőleges irányú távolság. Az atomok jelölése a CPK színeknek megfelelő a szénatomok (ciánkék) kivételével. (A számításokat a GROMACS programcsomaggal végezték)

A metanol kevertetési interkalációjával kapcsolatban a következőket foglalhatom össze. A gyakran alkalmazott DMSO mellett, a ritkán alkalmazott, környezetbarát karbamid is alkalmasnak bizonyult a technológiailag előnyös tulajdonságú 1,12 nm-es kaolinit-metanol organokomplex előállításához. Ugyanakkor, a kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekursorok nem használhatók a kaolinit-metanol komplex előállítására.

A nedves kaolinit-metanol komplexek 150°C-os szárítása után, az előinterkalációs reagenstől függetlenül, a bázislaptávolság kb. 0,83 nm-re csökkent. Megállapítottam továbbá (tudomásom szerint elsőként), hogy a szárított kaolinit-metanol komplex könnyen újrainterkalálható metanollal.

4.8.2. A kaolinit-metanol organokomplex előállítása szolvotermális módszerrel és vizsgálata

A szolvotermális metanos kísérletek során, a szakirodalomban kaolinit-DMSO prekuzornál alkalmazott eljárásokat [50, 64], elsősorban a kaolinit-karbamid előinterkalátumnál vizsgáltam, amely a kevertetési metanos kezelésnél alkalmasnak bizonyult kaolinit-metanol organokomplex előállítására. Itt 1 g előinterkalátumot helyeztem a 100 cm³-es reaktorba, majd hozzáadtam 75 cm³ metanolt, az elkészült szuszpenziót különböző hőmérsékleten, különböző ideig kezeltem, végül 1-4 alkalommal (40 cm³/g minta) friss metanollal mostam.

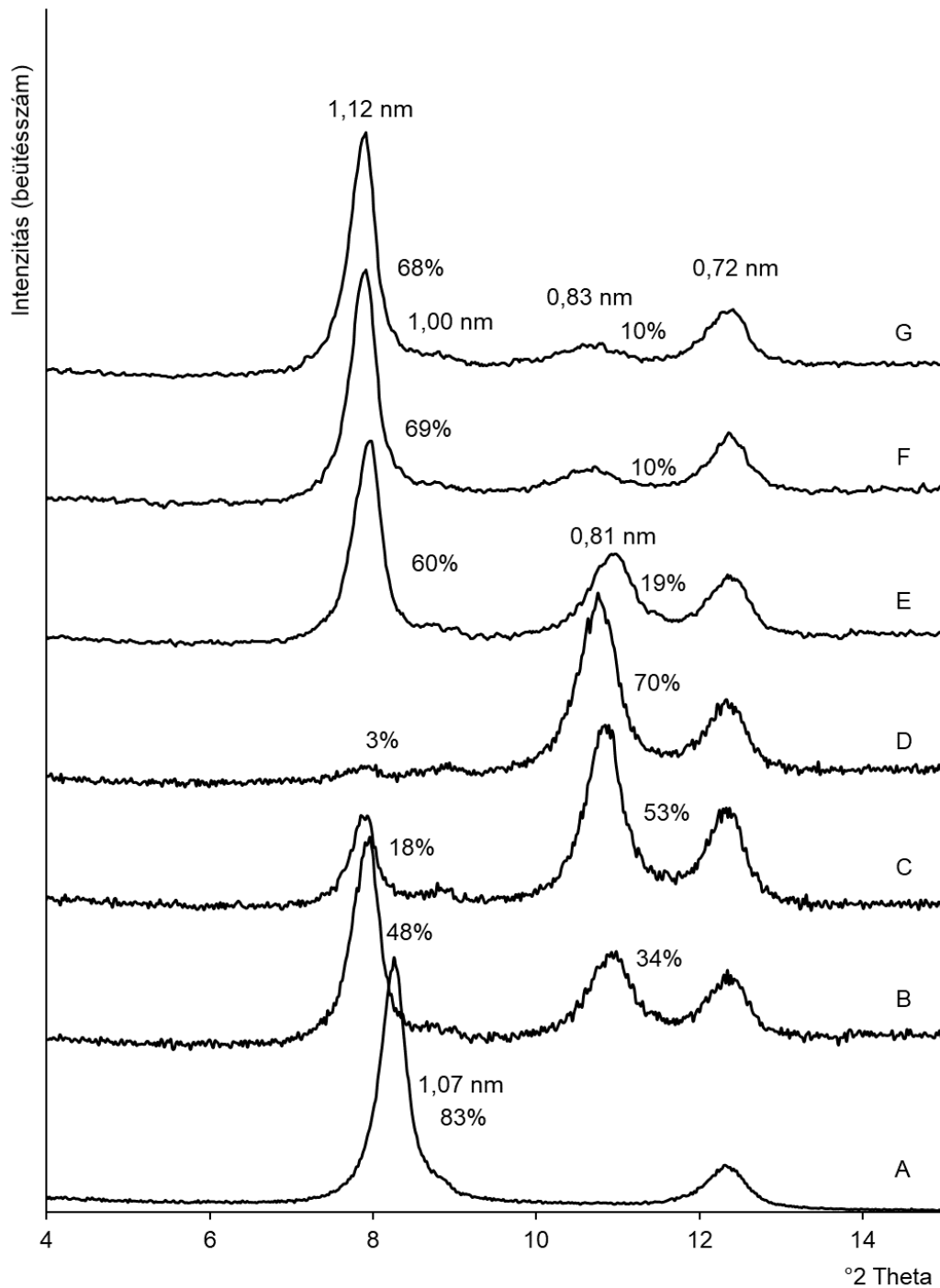
Tunney és Detellier [64] munkája alapján, ahol a kaolinit-NMF előinterkalátumot 190°C-on 20 óráig, illetve a kaolinit-DMSO előinterkalátumot 200-230°C hőmérséklet-tartományban 35

óráig kezelték metanollal, a kaolinit-karbamid előinterkalátumot először 190°C-on 30 órán keresztül kezeltem. Ezt követően vizsgáltam a kezelési hőmérséklet (170°C) és idő (10 és 20 óra) csökkentésének hatását a kaolinit-metanol organokomplex képződésére. Majd, Tunney és Detellier [64] kísérleteitől eltérően, vizsgáltam a szolvotermális kezelést követően elválasztott szilárd rész friss metanollal végzett mosásának hatását. A kaolinit-DMSO előinterkalátummal 170°C-on 10 óráig összehasonlító szolvotermális kezelést végeztem. A kaolinit-metanol komplexeket korábban, Tunney és Detellier [64] kizárólag száraz állapotban vizsgálta XRD módszerrel.

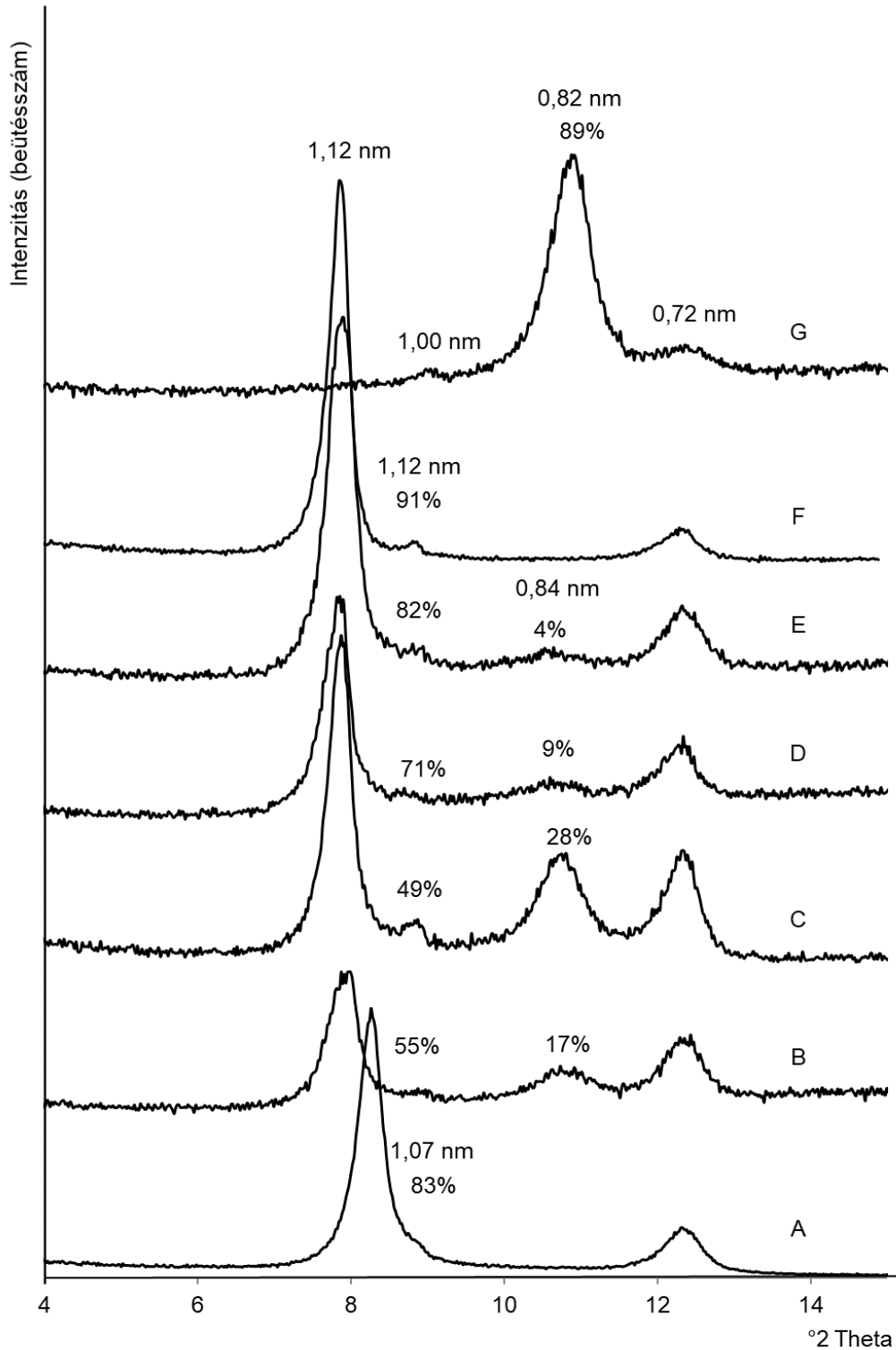
Xu és társai [50] munkája alapján, a hőmérsékletet 100°C-ra csökkentve további szolvotermális kísérleteket végeztem az irodalomban eddig még nem vizsgált kaolinit-karbamid előinterkalátummal. (Xu és társai [50] a kaolinit-DMSO komplexet 4 db egymást követő 6 órás 100°C-os kezelésnek vetették alá, ahol minden kezelésnél a metanolt frissre cserélték.) A 100°C-os 4 db 6 órás kezelés mellett vizsgáltam az egyszeri 24 órás kezelést is. Ez utóbbi egyszeri kezelést még 80°C és 90°C hőmérsékleten, valamint 12, 15 és 18 óránál is megismételtem. Itt is 100°C-on 18 és 24 óráig összehasonlító kezeléseket végeztem a kaolinit-DMSO előinterkalátummal. Végül a 100°C-os 18 órás szolvotermális kezelést vizsgáltam a kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekursorok esetén is. Ezeknél a kísérleteknél utólagos metanos mosást nem alkalmaztam.

Az XRD vizsgálatoknál a kívánt 1,12 nm-es komplex kialakulásának meghatározásához nedves állapotban is megmértem a mintákat. De az interkalációfok pontos meghatározásához a vizsgálatokat légszáraz állapotban is elvégeztem. Először, a kaolinit-karbamid prekursor esetén a 190°C hőmérsékletű szolvotermális kezelés után XRD módszerrel vizsgáltam a kaolinit-metanol komplexek kialakulását (60. ábra). A 190°C-os 30 órás kezelés hatására (60. ábra, B) a kívánt 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex 48% interkalációfokkal alakult ki, de mellette 34% interkalációfokkal 0,83 nm-es komplex is létrejött. A kezelési időt 20 és 10 órára csökkentve (60. ábra, C és E) az 1,12 nm-es komplex interkalációfoka 18%-ra és 60%-ra változott, míg a 0,83 nm-esé 53%-ra és 19%-ra változott. A metanos mosások nélkül szinte csak a 0,83 nm-es komplex volt jelen nedvesen a mintákban, amit jól mutat a 60. ábrán a D felvétel, ahol a 10 órás kezelés után mosás nélkül készült mintában 70% interkalációfokkal a 0,83 nm-es komplex és csupán 3%-kal az 1,12 nm-es komplex látható. A 60. ábrán a D, E, F és G felvételeken látható, hogy a szolvotermális kezelést követő metanos mosások számának növelésével a 3. mosásig nőtt a kívánt 1,12 nm-es komplex interkalációfoka és a 4. mosás már nem növelte tovább ezt az interkalációfokot. Tehát a 190°C hőmérsékleten 10 órás szolvotermális kezeléssel és az ezt követő 3 db metanos

mosással értem el a legnagyobb 69% interkalációfokot az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplexnél, de emellett 10% interkalációfokkal 0,83 nm-es komplex is maradt a mintában.



60. ábra A karbamiddal kezelt zettlitz kaolin (A), a 190°C hőmérsékleten szolvotermális módszerrel metanollal kezelt A minták metanolos mosást követően nedvesen mért XRD felvételei: 30 óra és 2 db mosás (B), 20 óra és 2 db mosás (C), 10 óra mosás nélkül (D), 10 óra és 2 db mosás (E), 10 óra és 3 db mosás (F), 10 óra és 4 db mosás (G). (A csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)



61. ábra A karbamiddal kezelt zettlitzite kaolin (A), a 170°C hőmérsékleten szolvotermális módszerrel, metanollal kezelt A minta metanolos mosást követően nedvesen mért XRD felvételei: 30 óra és 2 db mosás (B), 20 óra és 2 db mosás (C), 10 óra és 2 db mosás (D), 10 óra és 3 db mosás (E). A DMSO-val kezelt zettlitzite kaolin XRD felvétele (F), és a 170°C-on, szolvotermális módszerrel, metanollal kezelt, majd 3-szor metanollal mosott F XRD felvétele nedvesen (G). (A csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)

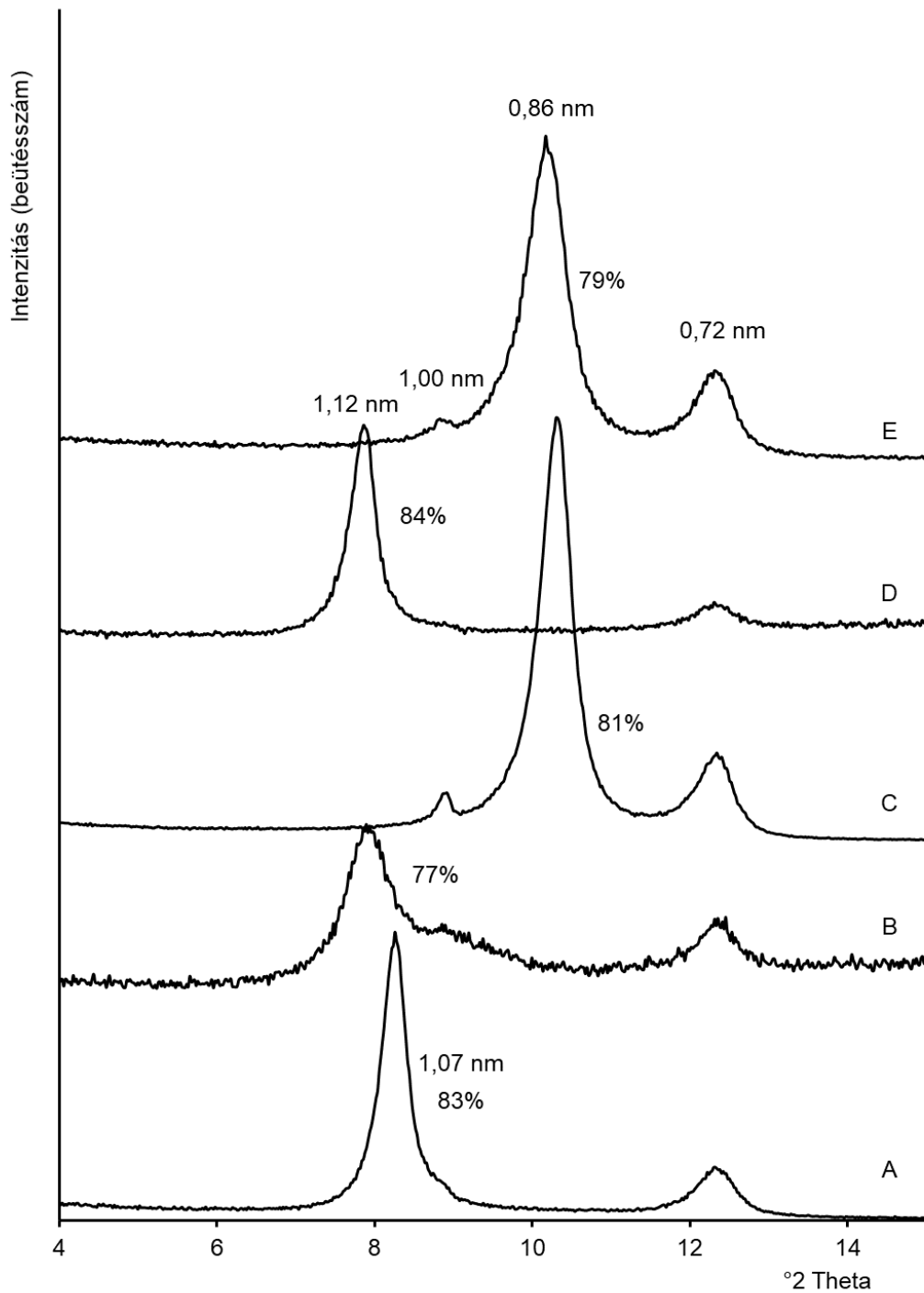
Ezt követően, az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex interkalációfokának növeléséhez a kezelési hőmérsékletet 170°C-ra csökkentettem. A 61. ábrán láthatók a 170°C-os, szolvotermális kezeléssel készült minták XRD felvételei. A kezelési hőmérséklet csökkentésének hatására, a 170°C-on 10 órán keresztül kezelt mintában, 2 db metanolos mosást követően az 1,12 nm-es komplex (61. ábra, D) interkalációfoka 71%-ra növekedett, azonban még mindig maradt a mintában 0,83 nm-es komplex. A továbbiakban a kezelési idő növelésével kíséreltem meg az interkalációfok növelését. De a 20 és 30 óra kezelést követően (61. ábra, C és B) az interkalációfok növekedés helyett, csökkent. Ezért a továbbiakban, a szakirodalomban [64] meghatározott 2 metanolos mosás számát növeltem. A 190°C-os mintáknál már vizsgáltam a mosások számának hatását az interkalációra, mely azt mutatta, hogy a 3 db metanolos mosás hatására növekszik az interkalációfok, azonban ennél több mosás hatására már nem növekszik tovább. A 170°C-on 10 órán keresztül kezelt mintát 3-szor metanollal mosva (61. ábra, E), a 190°C-os mintáknál tapasztalathoz hasonlóan, nőtt az interkalációfok, de itt a 0,83 nm-es komplex gyakorlatilag eltűnt a mintából. Az elért 82% interkalációfok már jól megközelíti a kiindulási kaolinit-karbamid komplex interkalációfokát. Tehát Tunney és Detellier [64] kaolinit-DMSO prekuzorral végzett kísérleteihez képest a kaolinit-karbamid prekuzorból kiindulva rövidebb idő (10 óra) alatt, kisebb kezelési hőmérsékleten (170°C-on), és 3 db metanolos mosással a kaolinit-karbamid komplexet teljes mértékben sikerült a kívánt 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplexszé átalakítanom. A száraz állapotban végzett vizsgálat bizonyította, hogy az interkalálatlan kaolinit mellett csupán a 0,86 nm-es kaolinit-metanol komplex van jelen, mely jelzi, hogy nem maradt a szerkezetben kaolinit-karbamid komplex. A kevertetési módszerrel elért interkalációfokokhoz hasonló eredményeket értem el ezzel a szolvotermális módszerrel, azonban jóval rövidebb idő (~3 hét helyett ~1 nap) alatt és jelentősen kisebb vegyszer felhasználásával (720 cm³ helyett 195 cm³ metanollal).

A 170°C-os, 10 órás szolvotermális metanolos kezelését és a 3 db metanolos mosást összehasonlításként alkalmaztam a kaolinit-DMSO prekuzornál (61. ábra, F) is. A nedves metanollal kezelt és mosott kaolinit-DMSO prekuzor XRD felvételén (61. ábra, G) a kaolinit-metanol komplex 1,12 nm-es reflexiója nem, csupán a 0,82 nm-es reflexiója jelenik meg, mely jelzi, hogy itt nem alakult ki az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex. Száraz állapotban vizsgálva is a 0,83 nm-es kaolinit metanol komplex van jelen a metanollal kezelt mintában, ami összhangban van Tunney és Detellier [64] eredményeivel. Ugyanakkor érdemes kiemelni, hogy a 170°C-on, 10 óráig és 3 db metanolos mosással végzett kezelés a

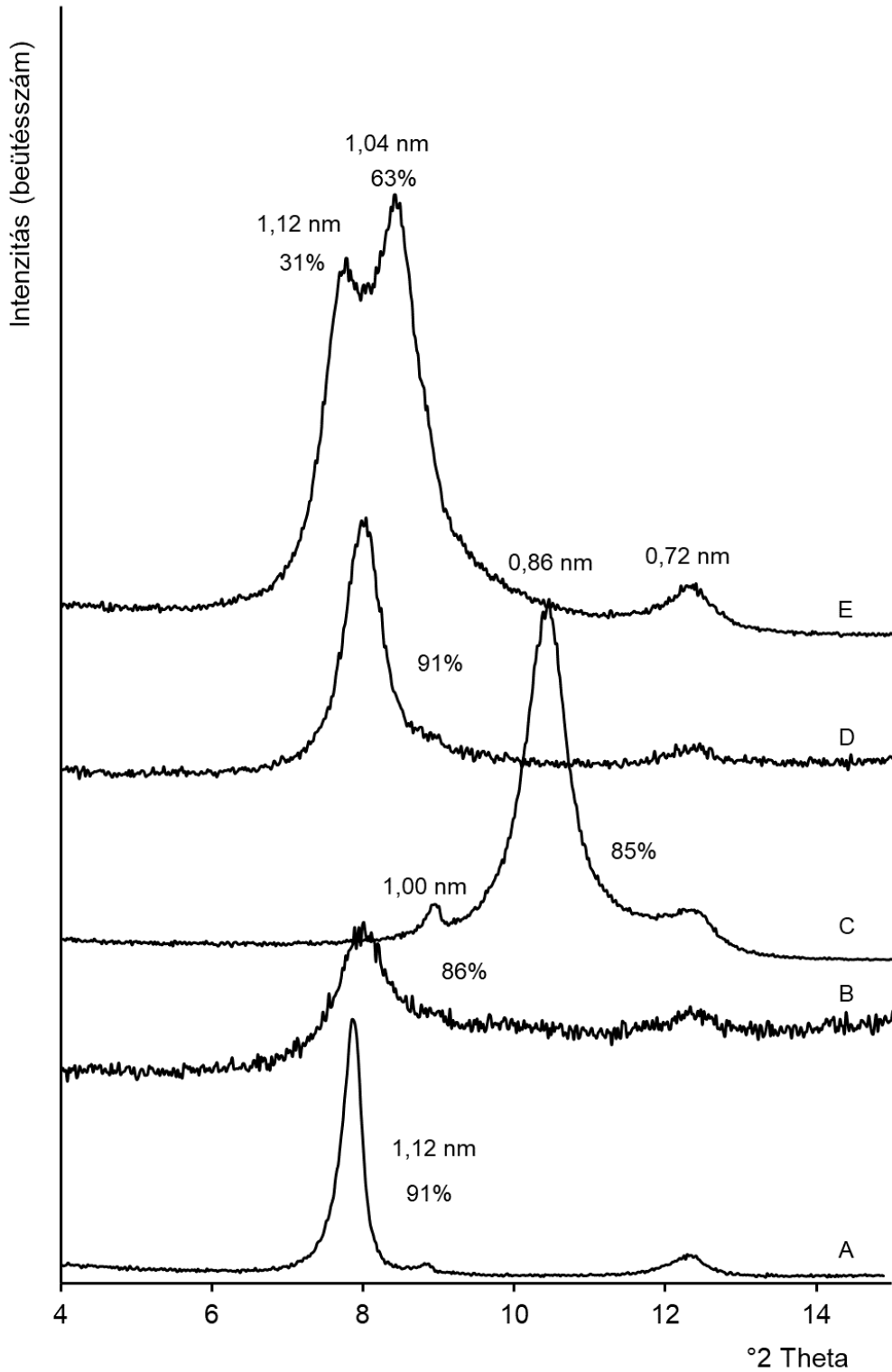
kaolinit-DMSO prekursor esetén nem alkalmas az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex előállítására.

Ezt követően, Xu és társai [50] által (kaolinit-DMSO komplexeknél) végzett 100°C-os metanolos szolvotermális kezelést alkalmaztam kaolinit-karbamid prekursornál. Az így kezelt minta nedvesen mért XRD felvételén (62. ábra, B) a kaolinit-karbamid komplex 1,07 nm-es reflexiója eltűnt és megjelent a kaolinit-metanol komplex 1,12 nm-es reflexiója. (Ugyanakkor, itt a 190°C és 170°C hőmérsékleteknél megfigyelt 0,83 nm-es reflexió nem jelent meg.) A nedves mintát levegőn kiszárítva (62. ábra, C) az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex teljes mértékben átalakul 0,86 nm-es komplexszé. (Száras állapotban sem látható a kaolinit-karbamid komplex 1,07 nm-es reflexiója.) A kaolinit-karbamid prekursor ezen 100°C-os 4 db egymást követő 6 órás szolvotermális kezelésével elért interkalációfok 81% volt, ami hasonló a kevertetéses és a 170°C hőmérsékletű szolvotermális kezeléssel elért interkalációfokhoz. A továbbiakban vizsgáltam, hogy a 24 órás kezelés egy lépésben elvégezhető-e, és így a felhasznált metanol mennyisége csökkenthető-e. A kaolinit-karbamid prekursor 100°C-os 24 órás kezelését követően a nedvesen és szárazon mért minták XRD felvételei a 62. ábrán (D, E) láthatók. A nedves állapotban készített XRD felvételen csak az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex, míg száraz állapotban kizárólag a 0,86 nm-es komplex reflexiója jelenik meg, a nem interkalálódott kaolinit, 0,72 nm-es reflexiója mellett. Ebben az esetben nedvesen az 1,12 nm-es komplex interkalációfoka 84%, míg szárazon a 0,83 nm-es komplexé 81%. Ezekről a mintáról készült felvételeken sem azonosítható az 1,07 nm-es kaolinit-karbamid komplex. Bebizonyosodott, hogy a kaolinit-karbamid prekursornál a metanol interkalációja már egyszeri 24 órás szolvotermális kezeléssel is sikeresen elvégezhető. Így a szükséges metanol mennyiségét, Xu és társai [50] által használthoz képest, negyedére 75 cm³-re csökkentettem, ami a 170°C-os, 10 órás, 3 db metanolos mosásos kezelésnél használnál is jóval kevesebb.

A kaolinit-DMSO prekursoron is elvégeztem a 4 db egymást követő, 6 órás, 100°C hőmérsékletű [50], illetve az 1 db 24 órás, 100°C hőmérsékletű kezeléseket. A 4 db egymást követő, 6 órás kezelés után a mintáról nedves illetve száraz állapotban készült XRD felvételen (63. ábra, B és C) megfigyelhető az 1,12 nm-es illetve a 0,86 nm-es kaolinit-metanol komplexek megjelenése, ami jól egybevághat Xu és társai [50] kísérleti eredményeivel.



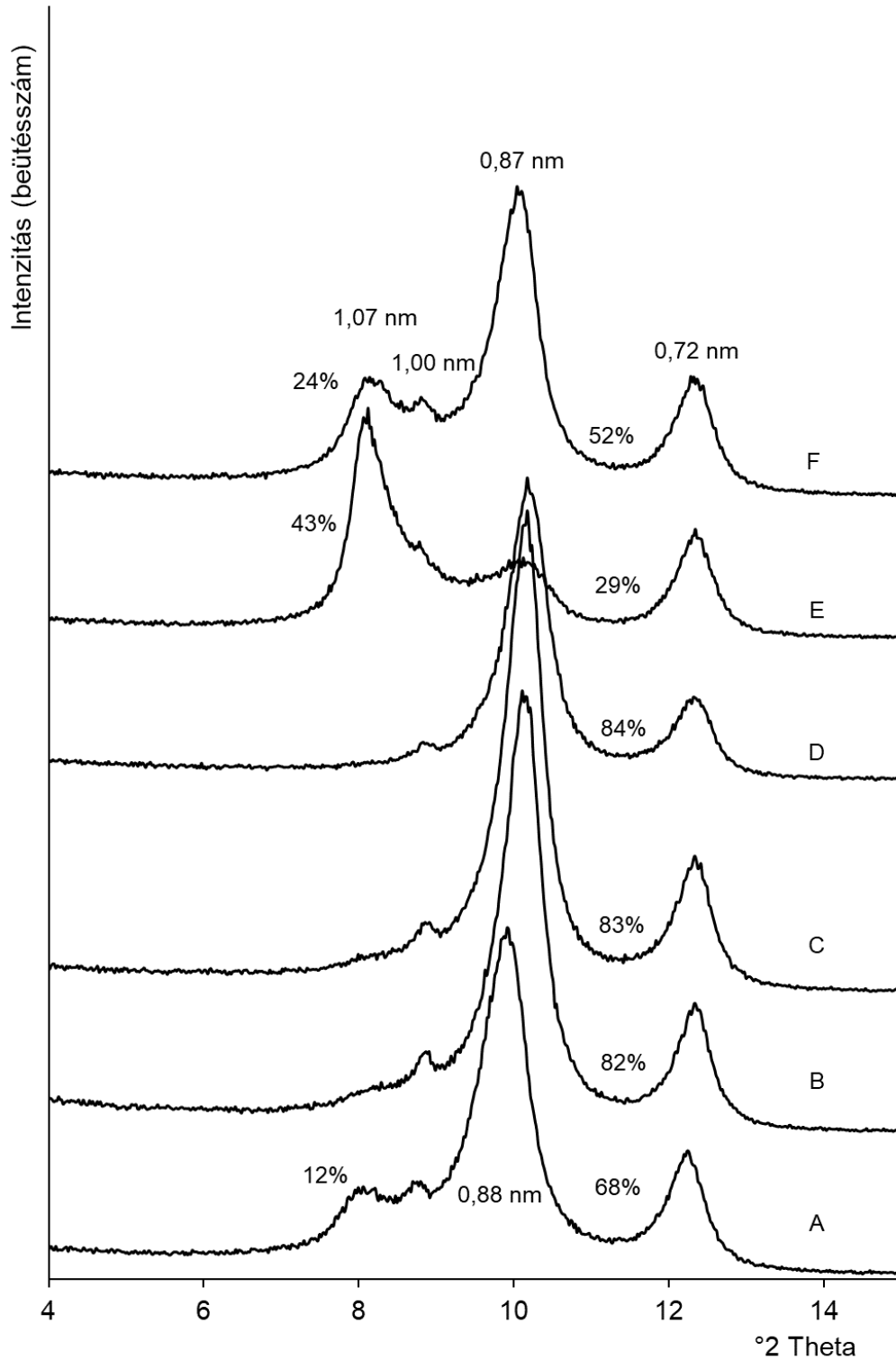
62. ábra A karbamiddal kezelt zettlitzite kaolin (A), a 100°C hőmérsékleten szolvotermális módszerrel metanollal kezelt A minták nedvesen és szárazon mért XRD felvételei: 4 db egymást követő 6 órás kezelés után nedvesen (B) és szárazon (C), 1 db 24 órás kezelés után nedvesen (D) és szárazon (E). (A csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)



63. ábra A kaolinit-DMSO prekursor (A), és a 100°C-on, szolvotermális módszerrel, metanollal kezelt A prekursor XRD felvételei: 4 db egymást követő 6 órás kezelés után nedvesen (B) és szárazon (C), 1 db 24 órás kezelés után nedvesen (D) és szárazon (E). (A csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)

A száraz mintáról készült felvételen (63. ábra, C) nem látható a kaolinit-DMSO komplexre jellemző 1,12 nm-es csúcs, ami azt jelzi, hogy nem maradt a mintában kaolinit-DMSO komplex. Az 1 db 24 órás kezelés után a nedves és száraz mintáról készült XRD felvételeken (63. ábra, D és E) is megjelenik az 1,12 nm-es reflexió, ami egyértelműen a kaolinit-DMSO komplex jelenlétét jelzi a mintában 31% interkalációfokkal. E mellett a száraz minta XRD felvételén egy új 1,04 nm-es reflexió jelenik meg miközben a 0,86 nm-es reflexió nem jelentkezik, ami nagy valószínűséggel a kaolinit-metanol komplex egy átmeneti változatának a kialakulásával magyarázható [116]. Összességében tehát a kaolinit-DMSO prekursorból csak a 4 db 6 órás kezeléssel alakul ki a további interkalációs lépésekhez felhasználható 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex [51].

Ezt követően, miután bebizonyosodott, hogy a kaolinit-karbamid komplex az egyszeri 24 órás kezeléssel teljes mértékben átalakítható az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplexszé, a kezelési idő (18, 15 és 12 órára) és a hőmérséklet (90°C-ra és 80°C-ra) csökkentésének hatását tanulmányoztam. A csökkentett ideig és hőmérsékleten metanollal kezelt száraz mintákról készült XRD felvételek a 64. ábrán láthatók. Az XRD felvételek (64. ábra, A, B, C és D) alapján látható, hogy a 12, 15, 18 és 24 óra kezelést követően, a kezelési idő növekedésével csökken, majd eltűnik az 1,07 nm-es kaolinit-karbamid komplexhez tartozó elnyújtott, átlapoló csúcs. Ezzel párhuzamosan egyre erőteljesebbé válik a 0,83 nm-es kaolinit-metanol komplexre jellemző csúcs. (Megjegyzem, hogy nedvesen is megvizsgáltam ezeket a mintákat, és minden esetben az 1,12 nm-es csúcs jelentkezett a 0,83 nm-es helyett az XRD felvételen.) Kiszámítottam, hogy a 12 órás kezelés után a kaolinit-karbamid komplex 12%, míg a 0,83 nm-es kaolinit-metanol komplex csupán 68% interkalációfokkal mutatható ki a mintában. Tehát a 12 órás kezelés nem elégséges a metanol teljes interkalációjához. Megállapítottam, hogy a 18 órás kezeléseket után kialakult 0,83 nm-es kaolinit-metanol komplexek 83% interkalációfoka szinte megegyezik a 24 órás kezelés után kialakult 84%-kal. (Ebben az esetben az 1,07 nm-es csúcs területét már nem tudtam a profilillesztéssel meghatározni.) A 64. ábrán láthatók a 24 órán keresztül, 100°C (D), 90°C (E) és 80°C (F) hőmérsékleten metanollal kezelt kaolinit-karbamid prekursorok szárazon mért XRD felvételei. A 24 órás 100°C-os kezelés eredményét referenciaként felhasználva megállapíthatjuk, hogy a hőmérséklet csökkentésével jelentősen csökken a kialakuló 0,83 nm-es kaolinit-metanol komplex interkalációfoka (90°C-on 52%, 80°C-on 29%).



64. ábra A metanollal szolvotermálisan kezelt kaolinit-karbamid prekursorok szárazon mért XRD felvételei: 100°C hőmérsékleten 12 óráig (A), 100°C hőmérsékleten 15 óráig (B), 100°C hőmérsékleten 18 óráig (C), 100°C hőmérsékleten 24 óráig (D), 90°C hőmérsékleten 24 óráig (E), illetve 80°C hőmérsékleten 24 óráig kezelve. (A csúcspozíciókat és az interkalációfokokat az ábrán feltüntettem.)

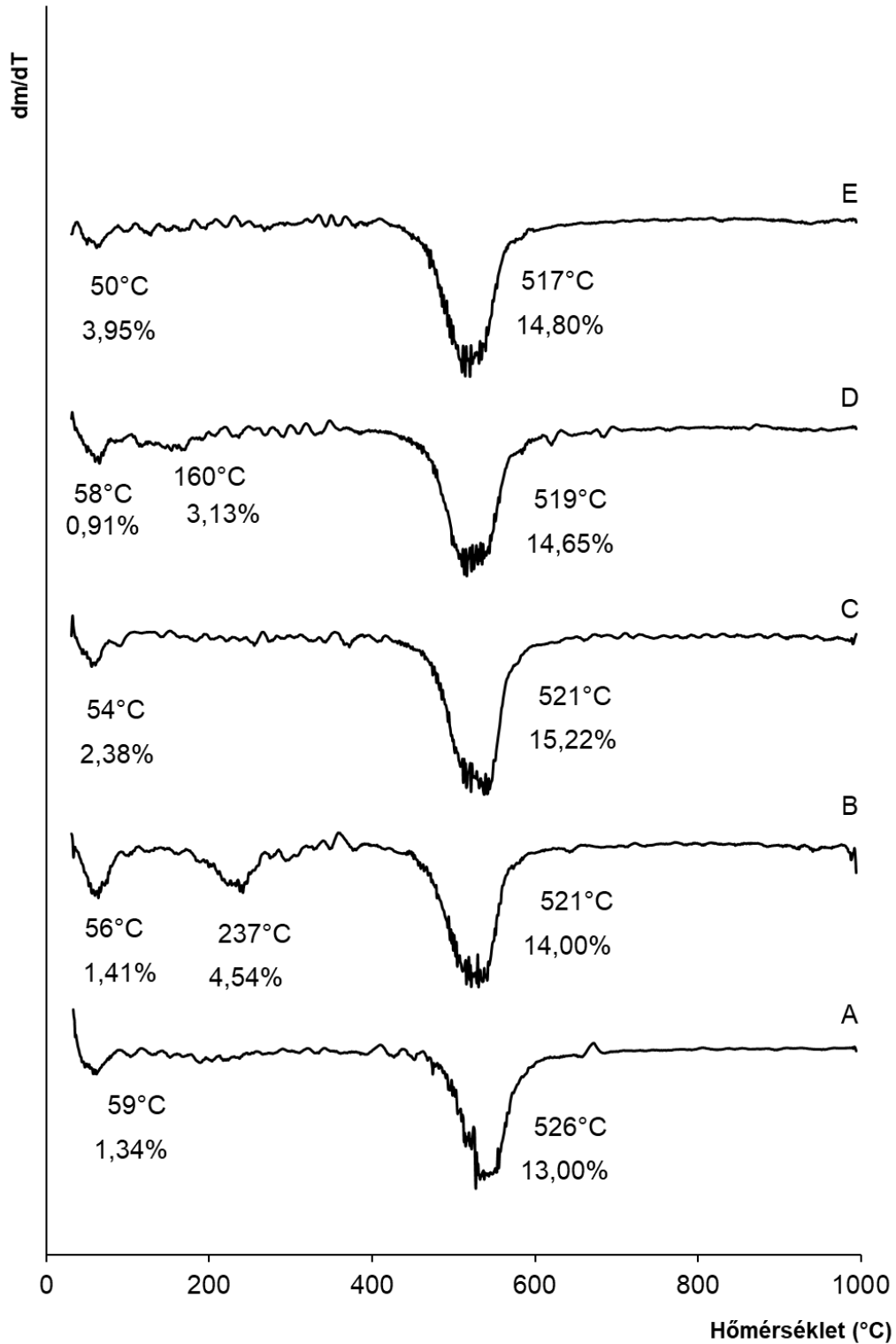
Ezzel egy időben az át nem alakult kaolinit-karbamid komplex interkalációfoka is ugrásszerűen növekszik (90°C-on 24%, 80°C-on 43%). Tehát összességében megállapíthatjuk, hogy az XRD vizsgálat alapján a 18 órás 100°C-os kezelés tekinthető a legalkalmasabbnak a kaolinit-metanol komplex előállítására a szolvotermális módszerrel.

A kaolinit-DMSO prekursorból 100°C-os, 4 db 6 órás és a kaolinit-karbamid prekursorból egyszeri 18 órás, 100°C-os, illetve 170°C-os 10 órás szolvotermális metanolos kezeléssel készített mintákat TG, CHNS és FT-IR módszerekkel is vizsgáltam.

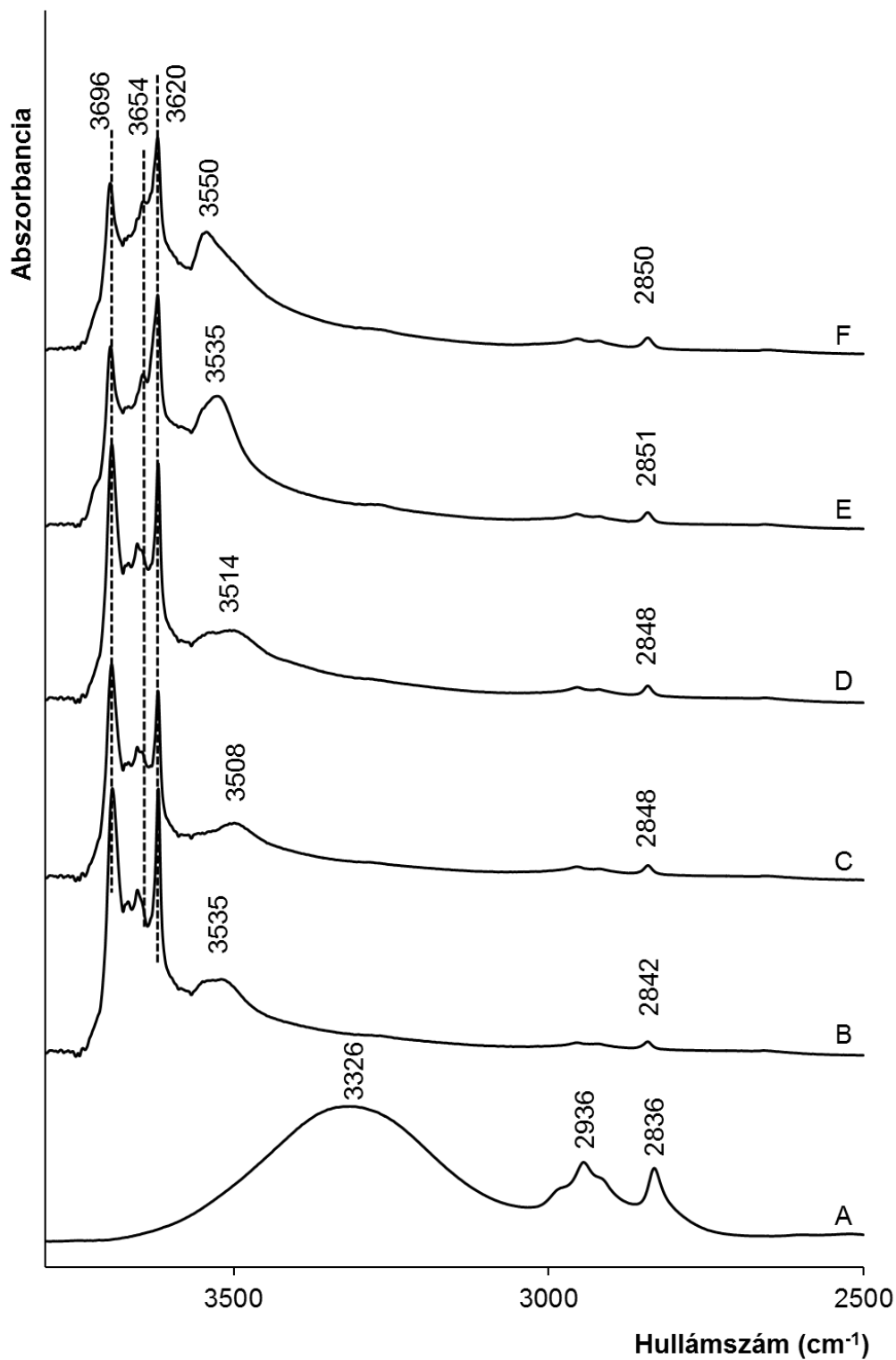
A kevertetési és szolvotermális módszerrel, metanollal kezelt kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO minták DTG görbéjén (65. ábra) 25-350°C-os tartományban az adszorbeált víz, a visszamaradt karbamid és DMSO, illetve a mobil metanol molekulák távozása következik be.

A kaolinit-karbamid prekursorból különböző eljárásokkal előállított kaolinit-metanol komplexet tartalmazó minták DTG görbéin (65. ábra, A, B, C), csak a 100°C-os, 18 órás kezeléssel készült minta DTG görbéjén (B) figyelhető meg 237°C körül a karbamid tartalomra utaló 4,54%(m/m) tömegvesztés. A kaolinit-DMSO prekursor alkalmazásakor (65. ábra, D, E) a szolvotermális kezeléssel készült mintánál nem figyelhető meg DMSO tartalomra utaló tömegvesztés (65. ábra, E), míg a kevertetési módszerrel készültnél 160°C körül 3,13%(m/m) tömegvesztés jelzi a DMSO jelenlétét a mintában. A mintákban levő kis mennyiségű karbamid, illetve DMSO tartalomnál az XRD felvételeken nem volt kimutatható a kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO komplex jellegzetes reflexiója. A kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursorból különböző eljárásokkal készült minták DTG görbéin 350-1000°C között a szerkezeti OH és a metoxi csoportok bomlását [64, 115] jelző DTG csúcsok helye (517-526°C) és a hozzájuk tartozó tömegvesztések igen hasonlóak, melyből arra lehet következtetni, hogy a kialakult kaolinit-metanol komplexek szerkezete is hasonló.

A metanollal kezelt kaolinit-karbamid prekursorok FT-IR felvételén (66. ábra, B, C, D) a kaolinit tetraéderez rétege és a karbamid molekulák között létrejövő hidrogénhid kötéseknek tulajdonítható vegyértékrezgési sávok (3503, 3443 és 3349 cm^{-1}) [42-44] nem figyelhetők meg. Ugyanakkor, a szakirodalommal összhangban [50, 64], megjelenik a kaolinit felületi metoxi csoportjainak tulajdonított 2848 cm^{-1} hullámszámú C-H vegyértékrezgési sáv, és az elnyújtott kaolinit belső felületi OH csoportjai és a rétegek közötti vízmolekulák közötti hidrogénhid kötésre jellemző rezgési sáv 3508, 3514 és 3535 cm^{-1} hullámszámoknál. A kaolinit-DMSO prekursorok metanolos kezelése után a minták FT-IR spektrumán (66. ábra, E, F) nem láthatók a kaolinit-DMSO komplexhez rendelhető [44, 45] 3669, 3534, 3502, 3021 és 2936 cm^{-1} rezgési sávok (52. ábra, C).



65. ábra A metanollal, kevertetési és szolvotermális módszerrel kezelt prekursorok DTG felvétele: kevertetési módszerrel kezelt kaolinit-karbamid prekursor (A); 100°C-on 18 óráig kezelt kaolinit-karbamid prekursor (B); 170°C-on 10 óráig kezelt mosott kaolinit-karbamid prekursor (C); kevertetési módszerrel kezelt kaolinit-DMSO prekursor (D); 100°C-on 4-szer 6 óráig kezelt kaolinit-DMSO prekursor (E).



66. ábra A metanol (A) és a metanollal, kevertetés és szolvotermális módszerrel kezelt prekursorok FT-IR felvétele: kevertetési módszerrel kezelt kaolinit-karbamid prekursor (B); 100°C-on 18 óráig kezelt kaolinit-karbamid prekursor (C); 170°C-on 10 óráig kezelt mosott kaolinit-karbamid prekursor (D); kevertetési módszerrel kezelt kaolinit-DMSO prekursor (E); 100°C-on 4-szer 6 óráig kezelt kaolinit-DMSO prekursor (F) FT-IR spektruma.

A metanollal kezelt kaolinit-karbamid prekursorokból előállított minták FT-IR spektrumához hasonlóan, ez esetben is megfigyelhetők a 2850 és 2851 cm^{-1} , illetve az elnyújtott 3535 és 3550 cm^{-1} kaolinit-metanol komplexre jellemző rezgési sávok. Tehát a kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursorok metanolos kezelésével előállított minták FT-IR spektrumán a prekursorok karakterisztikus rezgési sávjai eltűntek, és megjelentek a kaolinit-metanol komplexre jellemző rezgési sávok, ami megerősíti a kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO komplexek átalakulását kaolinit-metanol komplexszé. Az előállított kaolinit-metanol komplexek szerkezete az FT-IR felvételek alapján is nagy hasonlóságot mutat.

A metanollal kezelt kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursorokat CHNS módszerrel is vizsgáltam. A kaolinit-karbamid komplexből kevertetési módszerrel, valamint 170°C-os 10 órás kezeléssel és mosással készült minták, összhangban a TG vizsgálat eredményeivel, nem tartalmaztak kimutatható mennyiségű nitrogént (karbamidot).

Ugyanakkor a kaolinit-karbamid prekursorból 18 órás 100°C-os kezeléssel készült minta 1,49%(m/m) nitrogént és ennek megfelelően 3,2%(m/m) karbamidot tartalmaz, ami összhangban van a TG vizsgálat eredményeivel. Az XRD és FT-IR vizsgálatok alapján ez a karbamid nagy valószínűséggel a minta felületén adszorbeálódott a kezelés alatt. A kaolinit-DMSO prekursorból metanollal kevertetési módszerrel kezelt minta a CHNS vizsgálattal kapott kén tartalom szerint, összhangban a TG vizsgálattal, kis mennyiségű (~1%(m/m)) DMSO-t tartalmaz. A kaolinit-DMSO prekursorból szolvotermális kezeléssel kapott mintánál a CHNS és a TG vizsgálat sem mutatott ki DMSO tartalmat.

Végül, a kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekursorok esetén 100°C-os, 24 órás szolvotermális metanolos kezelés után XRD módszerrel vizsgáltam a kaolinit-metanol komplexek kialakulását. A levegőn szárított metanollal kezelt prekursorok XRD felvételein nem volt látható a kaolinit-metanol komplex 0,83-0,88 nm-es és a prekursorok 1,4 nm-es reflexiója sem, csupán a kaolinit 0,72 nm-es reflexiója volt megfigyelhető. Így megállapítottam, hogy a kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekursorokból a szolvotermális módszerrel sem állítható elő kaolinit-metanol komplex.

Összefoglalóan, a kaolinit-karbamid organokomplexet a kevertetési és a szolvotermális módszerekkel is teljes mértékben át tudtam alakítani 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplexszé. A kevertetési és a 170°C hőmérsékletű szolvotermális módszerek több vegyszert, időt és energiát igényeltek, mint a 100°C-os szolvotermális módszer. A metanol cserélése nélkül végzett 18 órás 100°C-os szolvotermális kezeléssel sikerült a legkevesebb vegyszer, energia és idő felhasználásával nagy interkalációfokkal 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplexet előállítanom. Megállapítottam továbbá, hogy ez a kaolinit-karbamid komplexnél

előnyösnek bizonyult metanol cserélés nélküli szolvotermális módszer a kaolinit-DMSO prekursor esetén nem működőképes. Itt kizárólag a szakirodalomban [50] ismeretett 4 db egymást követő metanol cseréléssel végzett 6 órás 100°C-os szolvotermális kezelés alkalmas az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex előállítására, mivel itt a DMSO molekulák feltehetően erősebben kötődnek az előinterkalátumban.

A kaolinit-KAc és kaolinit-AAc prekursorok esetén egyértelműen bebizonyosodott, hogy az előinterkalálószer nem cserélhető le metanolra, és a metanos kezeléssel a KAc és AAC távozik a kaolinrétegek közül, azaz deinterkalálódik.

4.9. A kaolinit-CTAC organokomplex, illetve a kaolinit nanocsövek előállítása és vizsgálata

A cetil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) interkalálószer kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekursorokból kiindulva alkalmas kaolinit nanocsövek előállítására, amelyek többek között kaolinit-bázisú nanokompozitokban használhatók [3, 23, 49-51]. Ezt az interkalálószer a kaolinit-DMSO prekursorból készített kaolinit-metanol komplex esetén kevertetési [49, 51] és szolvotermális [50] módszerekkel alkalmazták kaolinit-CTAC komplexek előállítására, amelyekből etanos deinterkalációval állítottak elő nanocsöveket. Habár Cheng és társai [45], valamint Li és társai [116] a kaolinit-karbamid prekursorból is sikeresen állítottak elő kevertetési módszerrel kaolinit-metanol komplexet, de itt nem vizsgálták a kaolinit-CTAC komplex és a kaolinit nanocsövek előállításának lehetőségét. Ezért részletesen vizsgáltam a kaolinit-karbamid prekursorokból kevertetési és szolvotermális módszerekkel előállított kaolinit-metanol komplexek CTAC interkalációját és deinterkalációját, kaolinit nanocsövek előállítása céljából.

Az irodalmak alapján [3, 23, 49-51], a kaolinit-CTAC komplexek és kaolinit nanocsövek előállítási eljárása három fő lépésre bontható (29. ábra): az első lépés a prekursorok előállítása, melyet követ a nedves kaolinit-metanol komplex létrehozása, végül a harmadik lépés a CTAC interkalációja és deinterkalációja. A szakirodalomban nem található utalás arra, hogy tanulmányozták volna az egyes lépések összevonhatóságát. Ezért vizsgáltam az összevont kétlépéses eljárásokat, valamint az egyszerűsített, összevont eljárás kezelési paramétereinek (hőmérsékletének, idejének) hatását.

Tanulmányoztam továbbá, a kevertetési, majd a szolvotermális módszerrel, kaolinit-DMSO prekursorokból előállított kaolinit-metanol komplexek CTAC-s kezelését is.

Összességében a kutatásom célja, hogy minél kevesebb vegyszer felhasználásával, minél kevesebb lépésben (az egyes kezelési lépések összevonásával) és minél egyszerűbben nagy interkalációfokkal kaolinit-CTAC komplexet tudjak előállítani, amelyből kaolinit nanocsövek alakíthatók ki.

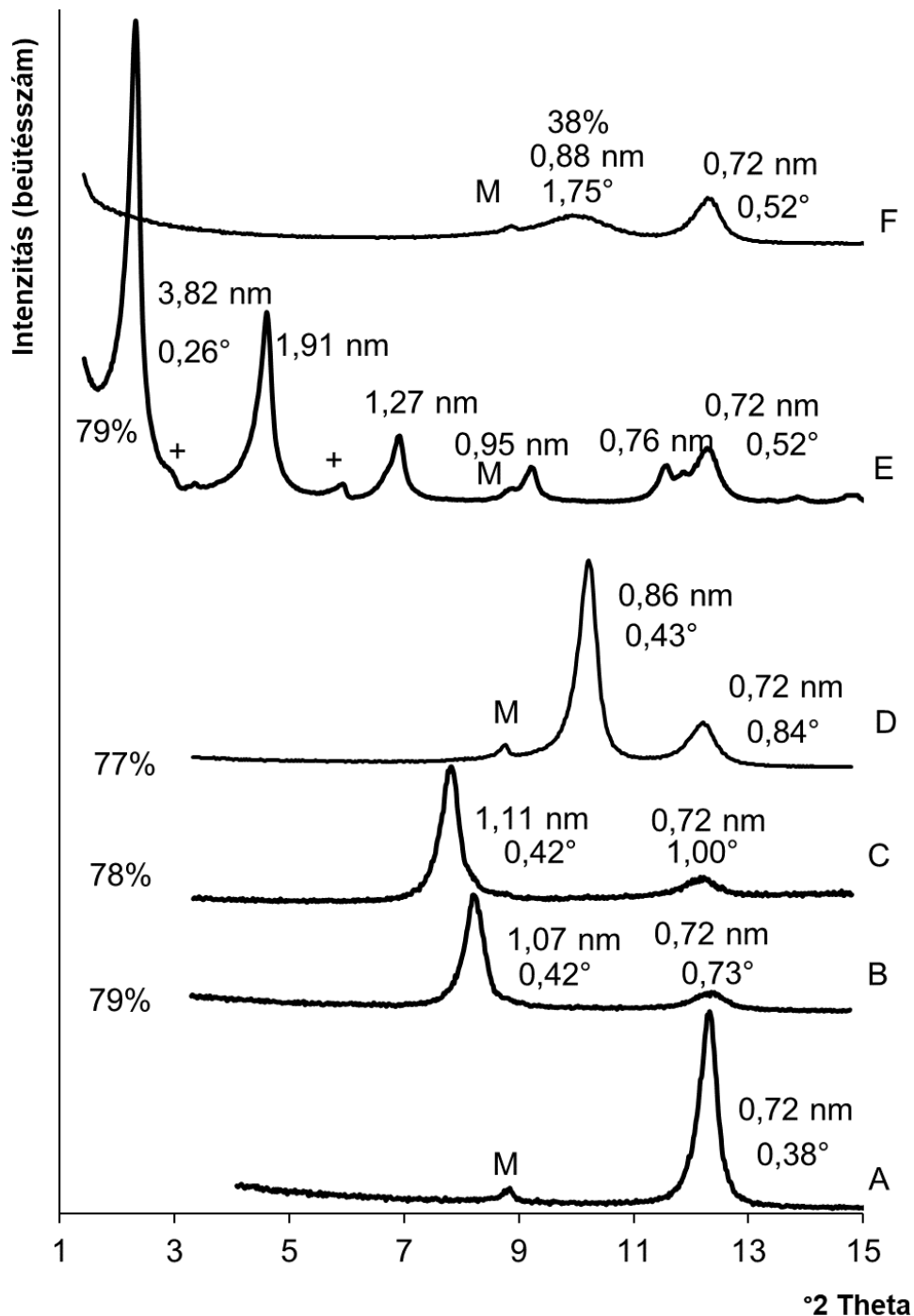
4.9.1. A kaolinit-CTAC organokomplex és kaolinit nanocsövek előállítása háromlépéses eljárással és vizsgálata

4.9.1.1. A kaolinit-CTAC organokomplex és kaolinit nanocsövek előállítása kevertetve előállított kaolinit-metanol komplex használatával és vizsgálata

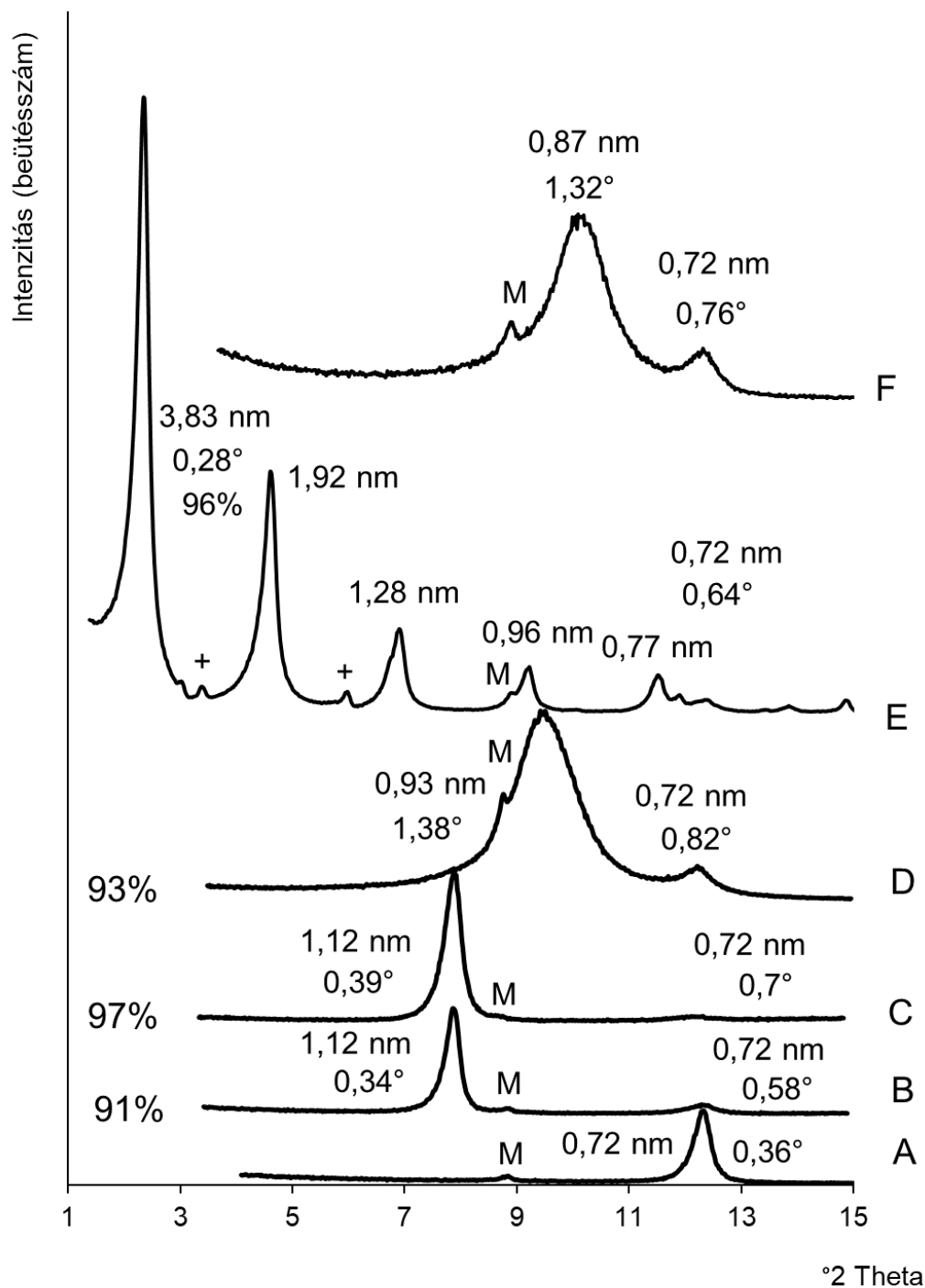
Yuan és társai [51] kaolinit-DMSO prekuzorra alkalmazott kevertetési módszere szerint, a kaolinit-CTAC komplexet úgy állítottam elő, hogy 1 g kevertetési módszerrel (kaolinit-karbamid prekuzorból) előállított, nedves kaolinit-metanol organokomplexet tartalmazó mintát 40 cm^3 1 M-os metanolos CTAC oldatban eloszlattam, majd 24 és 48 órán keresztül 80°C -on kevertettem. Ezután a minta szilárd részét centrifugálással választottam el. A szilárd minta egy részét szabad levegőn szárítottam, a másik részét pedig 6-szor, friss etanollal mostam a CTAC eltávolítása céljából. A mosott mintát végül 80°C -on 24 órán keresztül szárítottam. Ellenőrző méréseket végeztem kaolinit-DMSO prekuzorból kiindulva.

A kaolinit-karbamid prekuzorból (67. ábra) kevertetve előállított kaolinit-metanol komplex CTAC-s interkalációja hatására, a kaolinit-DMSO prekuzorhoz (68. ábra) hasonlóan, az XRD felvételen megjelenik a kaolinit-CTAC komplex (001), (002), (003), (004), és (005) reflexiója [49, 51], sorrendben 3,82, 1,91, 1,27, 0,95, és 0,76 nm-nél (67. és 68. ábra, E). A kaolinit-CTAC organokomplex reflexióinak jelenléte, az 1,12 nm (0,86 és 0,93 nm) körüli reflexió eltűnésével együtt arra enged következtetni, hogy a kaolinit-metanol komplex mindkét esetben, teljes egészében átalakult kaolinit-CTAC komplexszé. Azaz a kaolinit-karbamid komplexből előállított kaolinit-metanol komplex is sikeresen interkalálható CTAC-val. Az éles reflexiók jelzik, hogy a CTAC molekulák rétegek közötti térbe való beépülése során az egyes kaolinrétegek nem válnak szét. (Megjegyzem, hogy a kristályos CTAC fázishoz rendelhető reflexiók [49] jelenléte a felületen kicsapódott CTAC kristályoknak köszönhető.) A CTAC-val kezelt és mosott minták XRD felvételein (67. és 68. ábra, F) látható, hogy a kaolinit-CTAC interkalációs komplex reflexiói eltűntek, ami azt jelenti, hogy az etanolos mosással az összes CTAC molekulát eltávolítottam a rétegek közötti térből [23, 49, 51]. A korábbi eredményekkel összhangban [23, 49, 51], ezeken a felvételeken egy kisebb, széles reflexió jelent meg 0,87-0,88 nm-nél, ami a száraz kaolinit-metanol komplex jelenlétét jelzi. A

kaolinit-karbamid prekursorból készített etanollal mosott mintánál a 0,88 nm-es csúcs (67. ábra, F) szélesebb, mint a metanollal kezelt száraz minta 0,86 nm-es csúcsa (67. ábra, D), ami alapján feltételezhető, hogy az expandált fázis c-tengely szerinti kristallitmérete (a kaolinit szemcsék vastagsága) itt kisebb lett a mosás során (a c-tengely szerinti kisebb rendezettség az expandált fázis esetében kevésbé valószínű) [23].



67. ábra A zettlitzi kaolin (A), a karbamiddal kezelt kaolin (B), a metanollal kezelt B minta nedvesen (C) és szárazon (D) mért, a CTAC-val kezelt C minta (E), és az etanollal mosott E minta (F) XRD felvétele. (Az interkalációfokokat, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak FWHM értékét és csúcspozícióját az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC.)



68. ábra A zettlitzite kaolin (A), a DMSO-val kezelt kaolin (B), a metanollal kezelt **B** minta nedvesen (C) és szárazon (D) mért, a CTAC-val kezelt **C** minta (E), és az etanollal mosott **E** minta (F) XRD felvétele. (Az interkalációfokokat, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak FWHM értékét és csúcspozícióját az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC.)

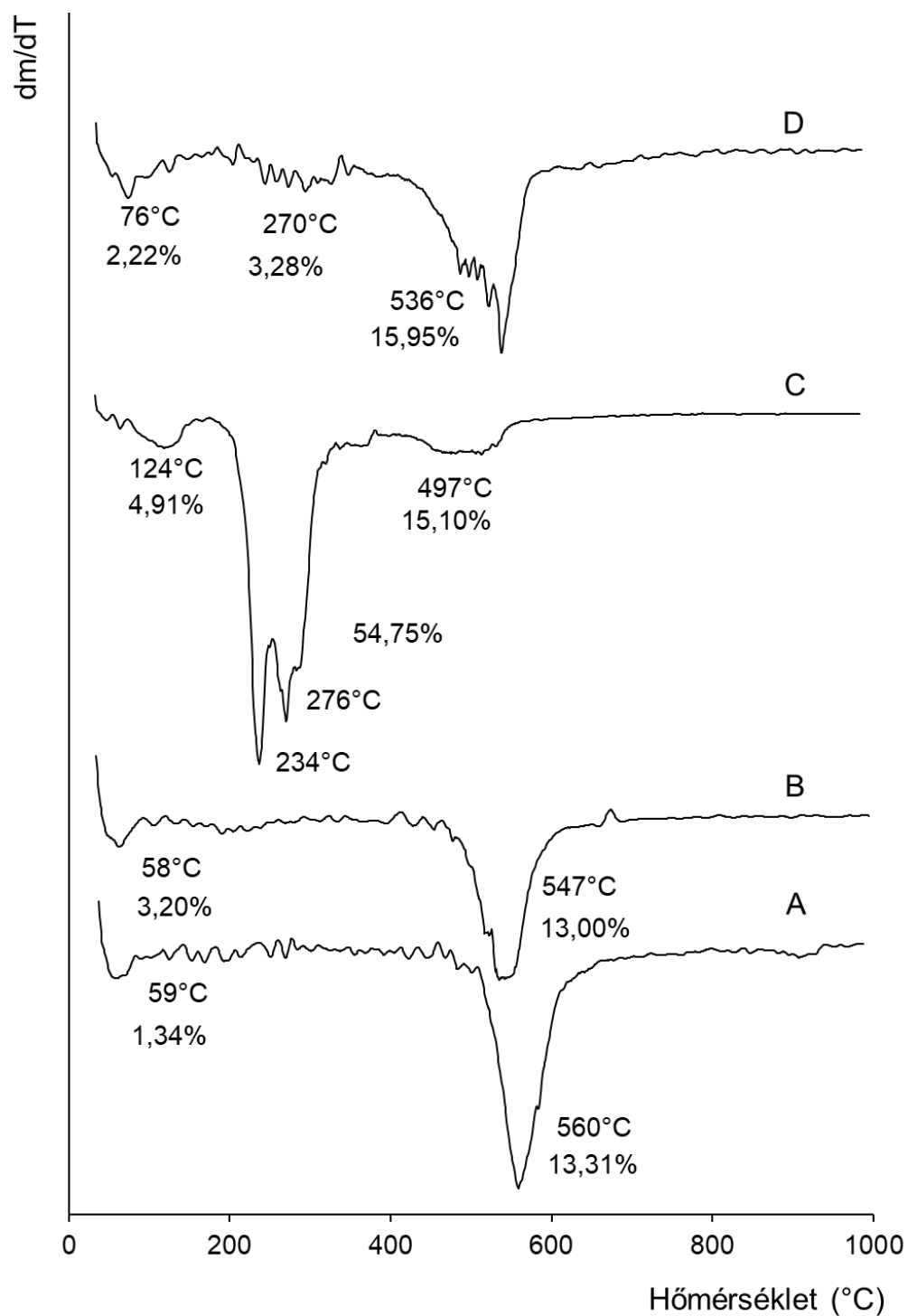
Jelen esetben, a karbamiddal, metanollal (nedves, száraz), CTAC-val interkalált mintáknál számított interkalációfok 79%, 78%, 77%, és 79% volt. Ezek az eredmények is azt bizonyítják, hogy a karbamid interkalációja meghatározza a további metanolos és CTAC-s kezelések során kialakuló interkalációfokot. Ez természetesen azt is jelenti, hogy a nem

interkalálódott fázis százalékos aránya szinte azonos (~20%) ezeknél a mintáknál. A nem interkalálódott kaolinit 0,72 nm-es reflexiójának területét referenciaként használva az exfoliációs lépés előtt és után, közelítő számszerű értéket lehet adni az exfoliáció fokára. Feltételezve, hogy a CTAC-val interkalált minták 0,72 nm-es reflexiójának területe mosás előtt és után megközelítőleg azonos, a 0,88 nm-es komplex interkalációfokát 38%-nak számíthatjuk ki, és így a kaolinit-CTAC interkalációs komplex $79\%-38\%=41\%$ -a alakult kaolinit nanocsővé (exfoliált kaolinitté) az etanolos mosás hatására. (Tudomásom szerint, az exfoliáció fokára hasonló becslést még nem alkalmaztak a szakirodalomban.)

A kevertetési módszerrel készített kaolinit-CTAC komplex termikus stabilitását és kémiai összetételét vizsgáltam az etanolos mosás előtt és után (69. ábra, 11. táblázat). A mosás előtt a CTAC oldattal kezelt minta DTG görbájén (69. ábra, C) három fő tömegvesztési lépés látható. A 165°C-ig tartó első tömegvesztési lépés során az adszorbeált víz és a metanol távozik. A korábbi vizsgálatokhoz hasonlóan [131, 132], a második lépésben (165 és 360°C között), a CTAC oxidációja, az illékony bomlástermékek kilépése és szenes maradék keletkezése következik be. Végül, 360 és 1000°C között, a metoxi-kaolinit elveszti szerkezeti vizét és a metoxi csoportjait, valamint a szenes maradék elbomlik. Ehhez a lépéshez tartozó DTG csúcshoz a hőmérséklete ~50°C-kal kisebb, mint a szárított metanollal kezelt kaolinné (69. ábra, B). A tiszta CTAC DTG felvétele 165 és 360°C között nagyon hasonló a mosás előtt a CTAC oldattal kezelt (adszorbeált és interkalált CTAC-t tartalmazó) minta felvételéhez. Ebben a hőmérséklet tartományban, a tiszta CTAC és a CTAC oldattal kezelt minta tömegvesztése 89% és 55% volt. Ezen adatok alapján a kezelt minta CTAC tartalma 62%(m/m), amelynek nagy része, az XRD mérések alapján, interkalált állapotban van.

A mosás után a CTAC oldattal kezelt minta DTG görbéje (69. ábra, D) hasonló a szárított metanollal kezelt mintáéhoz (B), mely azt jelzi, hogy a CTAC molekulák jelentős része távozik a rétegek között az etanolos mosás hatására. A 165 és 360°C közötti tartományban levő 3,28%(m/m) tömegvesztés, figyelembe véve a tiszta CTAC e tartományban mért tömegvesztését, maximálisan 4%(m/m) CTAC jelenlétét jelentheti. Ugyanakkor, a mosott minta 360 és 1000°C közötti DTG csúcsa kisebb hőmérséklet felé tolódott, ami azt mutatja, hogy az OH és a metoxi csoportok kevésbé kötődnek az exfoliációt követően.

Ha elfogadjuk a korábban (3.9.1. fejezetben) meghatározott $x=0,3$ értéket a metoxi-kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-x}(\text{OCH}_3)_x$ kémiai képletében, akkor a kaolinit-CTAC komplex kémiai összetételét is ki lehet számítani a mosás előtti és utáni CTAC oldattal kezelt minták teljes szén, nitrogén és hidrogén tartalmából (11. táblázat).



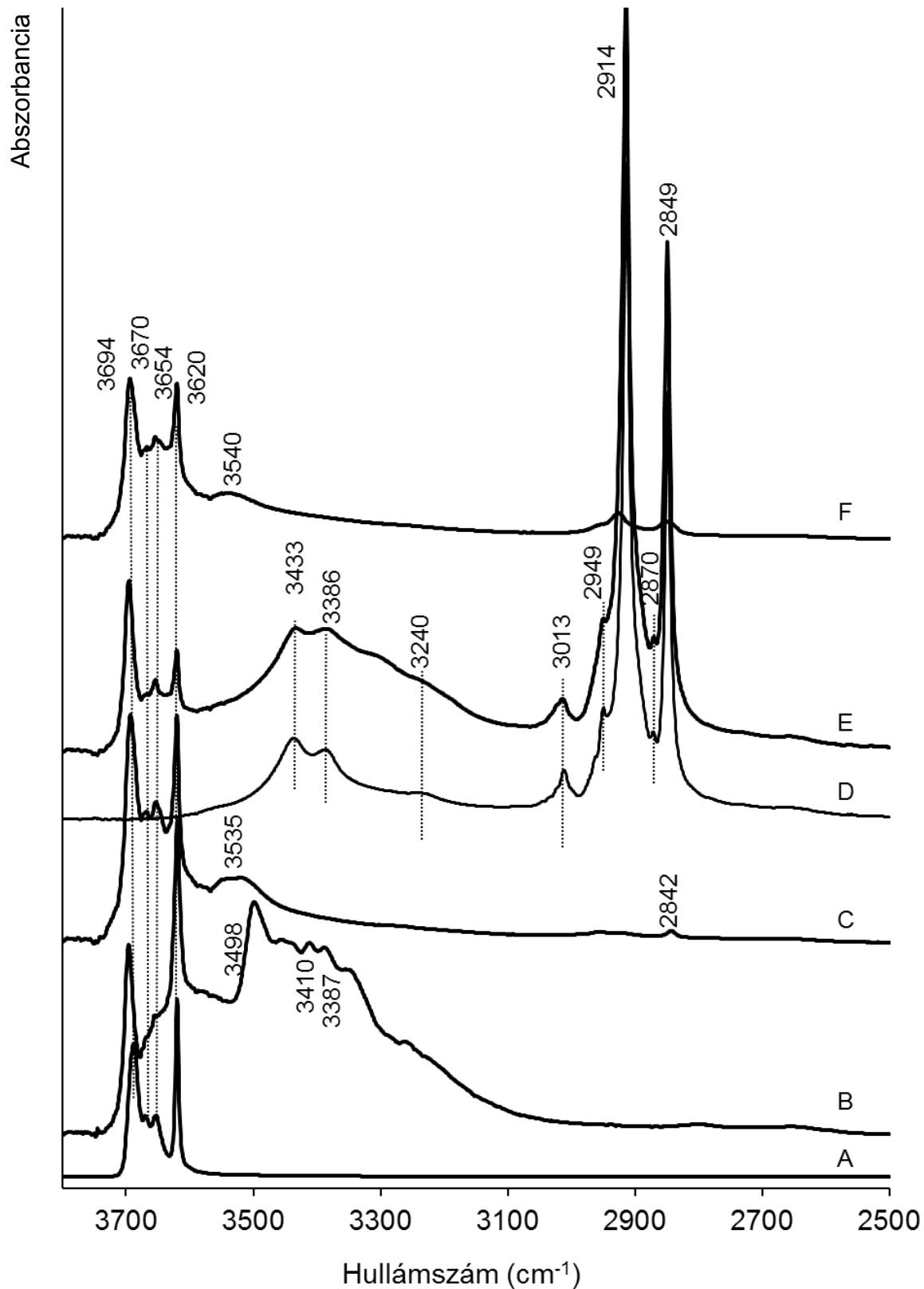
69. ábra A zettlitzzi kaolin (A); a karbamiddal és kevertetve metanollal kezelt kaolin szárazon (B) mért; a CTAC-val kezelt **B** minta (C); az etanollal mosott **C** minta (D) DTG görbéi

11. táblázat A kevertetési módszerrel készített nem mosott és mosott CTAC oldattal kezelt minta CHNS elemvizsgálattal meghatározott átlagos szén, hidrogén és nitrogén tartalma, valamint a számított CTAC tartalom.

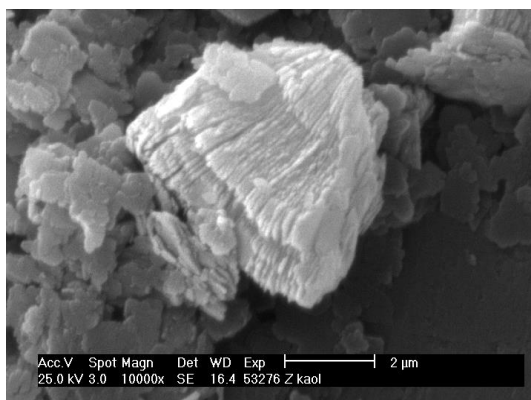
	Mosás előtt	Mosás után
N (%(m/m))	2,7	0,28
C (%(m/m))	44,4	5
H (%(m/m))	9,4	2,3
CTAC (%(m/m))	62	6

A kaolinit-CTAC komplex kémiai képlete (figyelembe véve a mérési hibát) a becslésem szerint $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}(\text{CTAC})_{1,6}(\text{Me})_{1,6}$, ahol a metanol-CTAC rétegek közötti mólaránya 1:1. A molekula tömegeket használva, a nem mosott minta esetén az interkalált CTAC és a mobil metanol mennyisége $\sim 60\%$ (m/m) és $\sim 6\%$ (m/m). A 11. táblázat adatai alapján az etanolos mosás hatására a CTAC molekulák szinte teljes mértékben távoznak a szerkezetből (mivel a nitrogén tartalom egy nagyságrendet csökken). Annak a fényében, hogy a kaolinit-CTAC organokomplex reflexiói nem láthatók a mosott mintáról készült XRD felvételen, a 11. táblázat és a 69. ábra alapján a maradék $\sim 4\%$ (m/m) CTAC nagy valószínűséggel a szemcsék külső felületén adszorbeálódott.

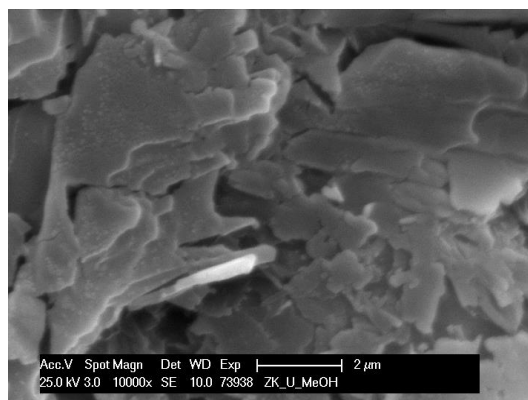
A kevertetési módszerrel készített CTAC oldattal kezelt kaolin FT-IR spektrumai mosás előtt és után a 70. ábrán láthatók. A mosás előtti CTAC oldattal kezelt kaolin FT-IR spektrumán (70. ábra, E), a kaolinit-CTAC interkalációs komplex és a CTAC molekulák néhány tipikus sávjának megjelenését figyeltem meg: 3439, 3395, 3241, 3013, 2949, 2917, 2870, és 2850 cm^{-1} -nél [45, 51, 116]. A két legnagyobb intenzitású sáv (2917 és 2850 cm^{-1} -nél) a CH_2 aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgésének tulajdonítható [116]. Mosás után, a kaolinit-CTAC interkalációs komplex összes tipikus rezgése intenzitásában jelentősen csökken vagy eltűnik a 70. ábrán az (F) spektrumon, ami bizonyítja, az XRD és termikus analízis eredményeivel összhangban, hogy az etanolos mosás szinte teljes mértékben eltávolítja a CTAC molekulákat a rétegek közötti térből. A mosott minta és a szárított metanollal kezelt minta spektruma (70. ábra, F és C) a $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ tartományban nagyon hasonló, ahol a 3550 cm^{-1} -nél található sáv a kaolinit és a metanol közötti hidrogénhid kötések jelenlétének tulajdonítható.



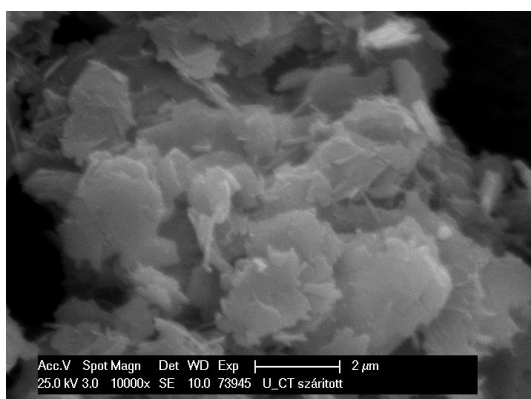
70. ábra A zettlitz kaolin (A); a karbamiddal kezelt kaolin (B); a kevertetve metanollal kezelt B minta szárazon (C) mért; a CTAC (D); a CTAC-val kezelt C minta (E); az etanollal mosott E minta (F) FT-IR spektrumai



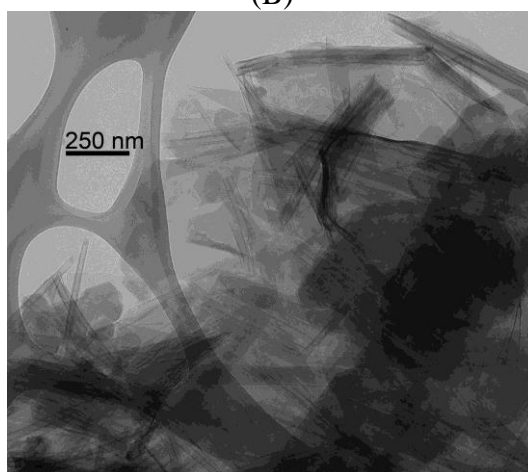
(A)



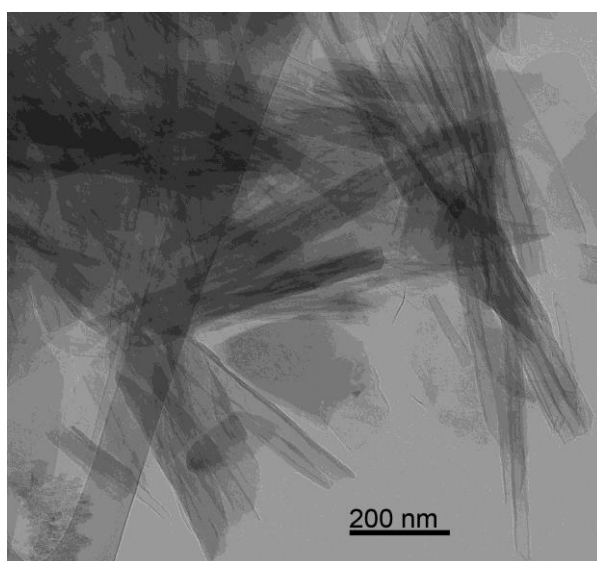
(B)



(C)



(D)



(E)

71. ábra A zettlitz kaolin (A), a CTAC oldattal kezelt kaolinit mosás előtti (B) és mosás utáni (C) SEM felvételei, a C mintáról készült TEM felvétel (D), illetve a kaolinit-DMSO prekursorból előállított, CTAC oldattal kezelt, etanollal mosott minta TEM felvétele (E).

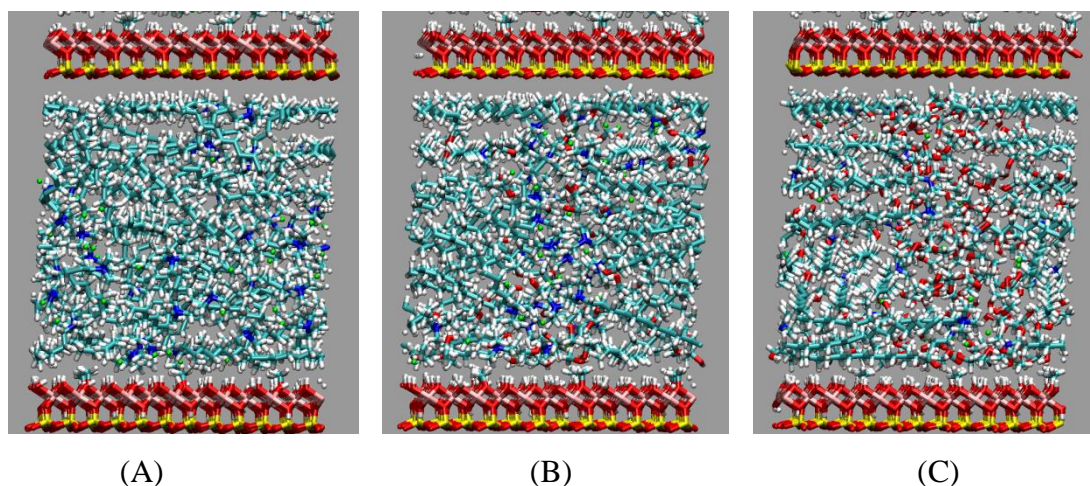
A kevertetési módszerrel készített CTAC oldattal kezelt kaolin morfológiájának jellemzésére SEM és TEM felvételeket készítettem mosás előtt és után. Az eredeti kezetlen zettlitz

kaolin SEM felvételén látható (71. ábra, A), hogy a primer lemezes kaolinit szemcsék átmérője 0,5 és 5 μm közötti, melyek laza aggregátumokat és könyvlap-szerű rétegzett szemcséket képeznek [42, 43].

A mosás előtt a CTAC oldattal kezelt kaolinit lemezek szélei enyhén meggörbülnek (B), melyet a nagy, 3,82 nm-es bázislaptávolság kialakulása okoz [23, 49, 51]. A mosás után a CTAC oldattal kezelt minta SEM (C) és TEM (D) felvételein a kaolinit nanocsövek kialakulása egyértelműen látható; a nanocsövek átlagos belső átmérője ~ 25 nm, falvastagsága ~ 6 nm. A nanocsövek hossza 350 nm és 1250 nm közötti, melyet az eredeti kaolinit lemezek átmérője határoz meg.

A kaolinit-karbamid prekursor felhasználásával előállított nanocsövek morfológiailag nagyon hasonlóak a kaolinit-DMSO prekuzorral előállítottakhoz (71. ábra, E). Az XRD eredményekkel összhangban, a TEM felvételek szintén azt mutatják (mindkét prekuzor esetén), hogy a teljesen exfoliált fázis (nanocsövek) a részlegesen exfoliált és a nem interkalált fázisokkal (részlegesen tekeredett és változatlan lemezekkel) együtt van jelen a mosott mintában.

Közös cikkünk keretében a kaolinit-CTAC komplex szerkezetét a Fizikai Kémia Intézeti tanszék kutatói molekuláris szimulációval vizsgálták. Céljuk a 3,82 nm-es kaolinit-CTAC komplexben a metanol és a CTAC molekulák molarányának meghatározása volt.



72. ábra A metanollal interkalált kaolinit szerkezetéről készített szimulációs pillanatkép, különböző metanol-CTAC molekulaarányok esetén ((A) – 0:1, (B) – 2:1, (C) – 10:1). Az egyes atomok színezése a CPK színek alapján történt a szénatom kivételével (cián).

A szimulációs eredmények megerősítették a termikus vizsgálatok eredményeit, melyek szerint a komplexben a legvalószínűbb az 1:1 metanol-CTAC molarány. A szimulációs eredmények alapján, legnagyobb valószínűséggel a CTAC molekulák a kaolinit rétegek közötti terében a kaolinitrétegekkel párhuzamosan helyezkednek el (72. ábra).

Kaolinit-karbamid prekursor felhasználásával kaolinit-metanol köztes komplexekből sikeresen állítottam elő kaolinit-CTAC interkalációs komplexet. A környezetbarát kaolinit-karbamid komplex alapú módszerrel készített kaolinit-CTAC interkalációs komplexek az etanosos mosást követően hasonló szerkezettel és morfológiával bírnak, mint a kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekursorokkal készült nanocsövek [23, 49, 51]. Mindazonáltal, a környezetbarát prekursor alkalmazása fontos az esetleges ipari nanocső előállítás szempontjából.

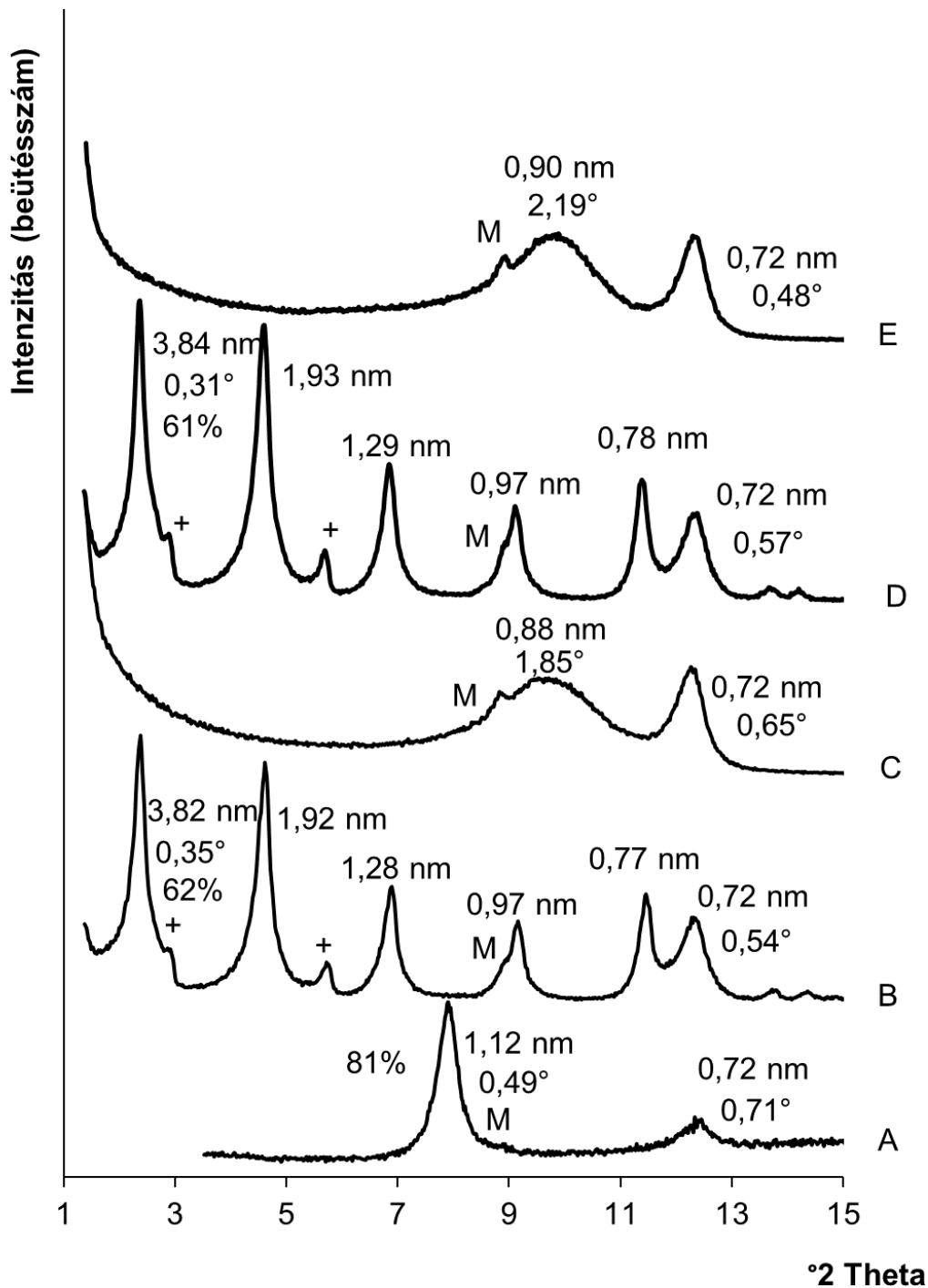
4.9.1.2. A kaolinit-CTAC organokomplex és kaolinit nanocsövek előállítása szolvotermálisan előállított kaolinit-metanol komplex használatával

Először, a kaolinit-karbamid prekursorból szolvotermális módszerekkel (100°C-os 18 órás és 170°C-os 10 órás kezeléssel) létrehozott kaolinit-metanol komplexeket kevertetési módszerrel interkaláltam CTAC oldattal. Itt a nedves metanollal kezelt mintákat a 3.10.1.1. fejezetben leírtaknak megfelelően metanosos CTAC oldatban, 48 óráig, 80°C-on kezeltem.

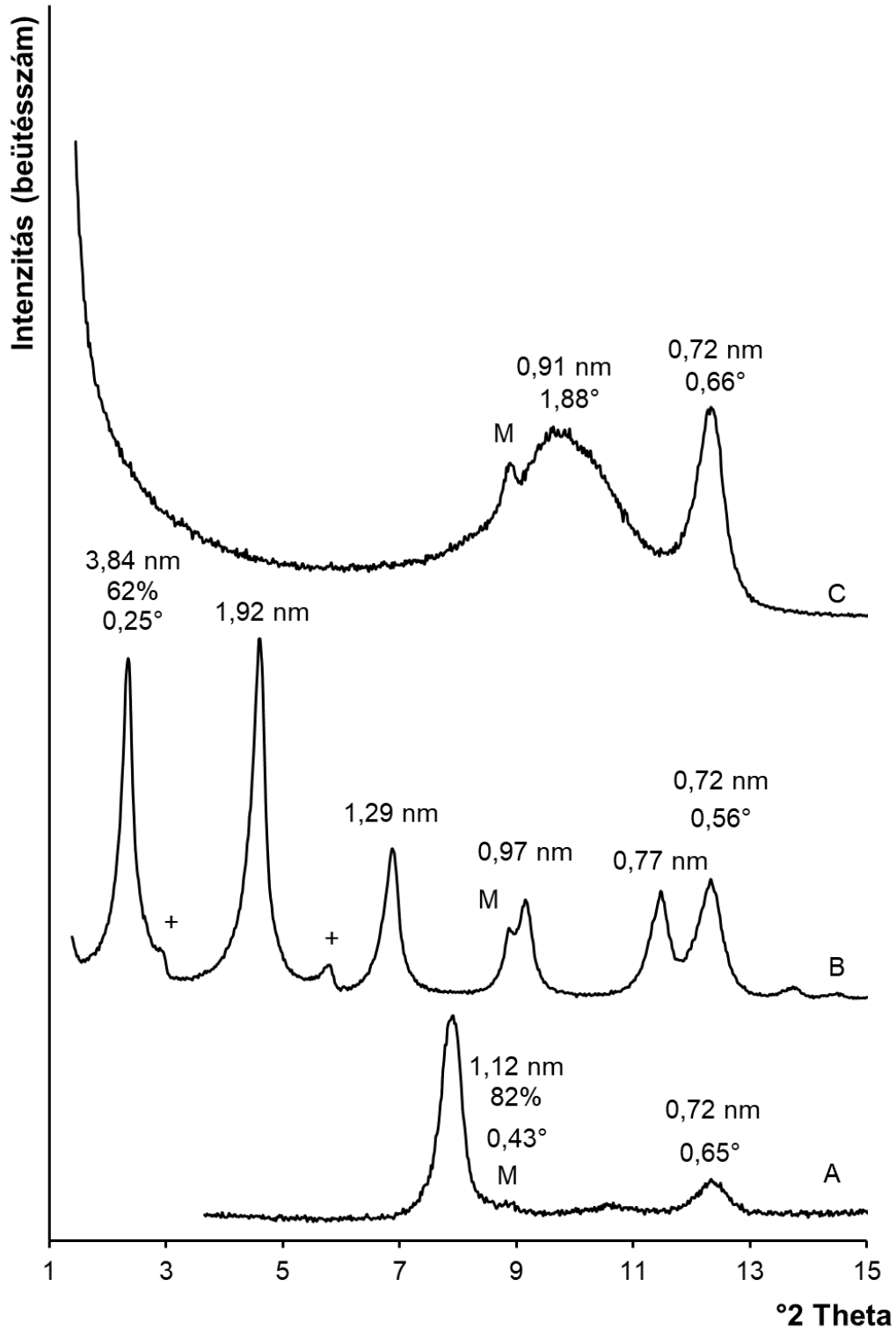
Másodszor, összehasonlító vizsgálatot végeztem, ahol a kaolinit-DMSO prekursorból 100°C-on, 4 alkalommal, 6 óráig szolvotermálisan metanollal kezelt mintát interkaláltam CTAC oldattal, kevertetési módszerrel (3.10.1.1. fejezet).

Harmadszor, a 100°C-os, szolvotermális metanosos kezeléssel előállított mintát 75 cm³, 1 M koncentrációjú metanosos CTAC oldatban 24 órán át, 100°C-on szolvotermálisan kezeltem. A kezelés után a szilárd részt centrifugával választottam el. A minta egy részét szabad levegőn szárítottam, a másik részét 6 alkalommal, etanollal mostam (minden mosás során a szuszpenziót 5 percre ultrahangos fürdőbe helyeztem). Végül 24 órán át 80°C-on szárítottam. Mindhárom esetben vizsgáltam a kaolinit-CTAC komplex és a kaolinit nanocsövek képződését.

A 73. és 74. ábrán láthatók a 100°C-os, illetve 170°C-os szolvotermális módszerrel metanollal, majd kevertetési módszerrel CTAC oldattal kezelt minták XRD felvételei mosás előtt és után. (Ezek a felvételek nagyon hasonlítanak a kevertetési metanosos és kevertetési CTAC kezeléssel kapott mintákéhoz (67. ábra)). Mindkét szolvotermális majd CTAC kezelést követően mosás előtt az XRD felvételeken (73., 74. ábra, B) megjelennek a kaolinit-CTAC komplex (001), (002), (003), (004) és (005) Miller-indexű reflexiói (3,82; 1,92; 1,28; 0,97 és 0,77 nm-nél) míg a kaolinit-metanol komplex reflexiója nem látható.



73. ábra A 100°C-on szolvotermálisan metanollal kezelt kaolinit-karbamid prekursor metanol nedves (A), a CTAC oldattal kevertetéssel kezelt A etanolos mosás előtti (B) és utáni(C), a CTAC oldattal szolvotermálisan kezelt A etanolos mosás előtti (D) és utáni (E) XRD felvétele. (Az interkalációfokot, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak FWHM értékét és csúcspozícióját az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC.)

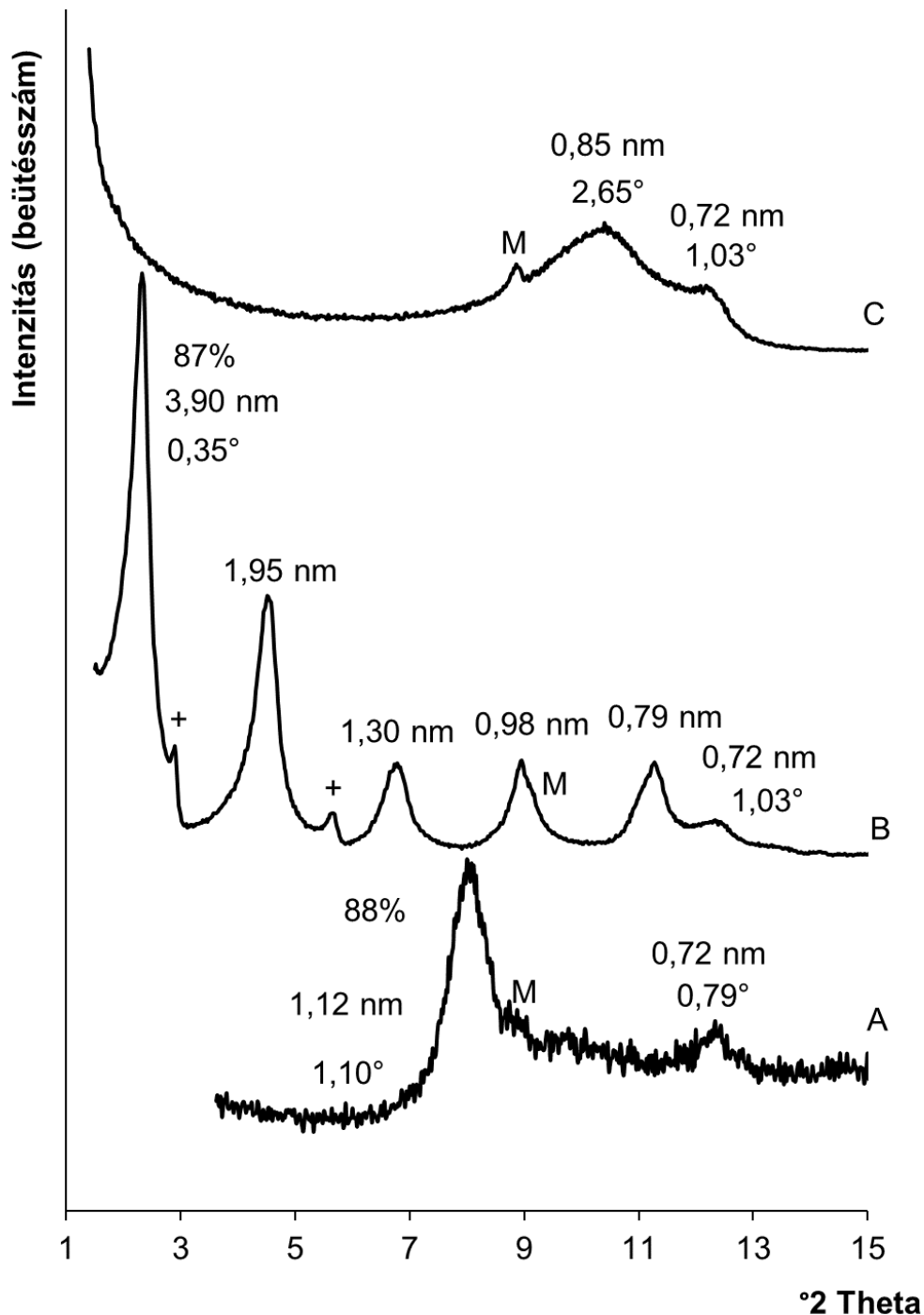


74. ábra A 170°C-on szolvotermálisan metanollal kezelt kaolinit-karbamid prekursor metanol nedves (A), a CTAC oldattal kevertetéssel kezelt A etanolos mosás előtti (B) és utáni (C) XRD felvétele. (Az interkalációfokot, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak FWHM értékét és csúcspozícióját az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC.)

A CTAC oldattal kezelt és mosott mintákról készült XRD felvételeken (73., 74. ábra, C) már nem láthatók a kaolinit-CTAC komplex reflexiói, mely jelzi, hogy a mosás hatására a CTAC teljes mértékben deinterkalálódott. A kevertetési módszerrel készült kaolinit-metanol komplexből kiindulva végzett kísérleteimhez hasonló módon, ezekben az esetekben is megjelenik egy nagy FWHM értékű ($1,85^\circ$ és $1,88^\circ$ -os) reflexió 0,88 és 0,91 nm-nél, mely a c-tengely mentén rendezetlen, vagy kis krisztallitméretű kaolinit-metanol komplex jelenlétére utal. Tehát megállapítható, hogy a 100°C és 170°C hőmérsékletű szolvotermális módszerrel előállított kaolinit-metanol komplexek sikeresen interkalálhatók CTAC-val, majd az etanosos mosást követően a keletkezett kaolinit-CTAC komplex teljesen deinterkalálható.

A 75. ábrán az összehasonlításképpen kaolinit-DMSO prekursorból szolvotermális metanosos (100°C -on, 4 db 6 órás kezelés), és kevertetési CTAC-s módszerrel előállított minták XRD felvételei láthatók etanosos mosás előtt és után. A szakirodalommal [23, 49-51] összehangban a kevertetési CTAC kezelés hatására a kaolinit-metanol komplex átalakul kaolinit-CTAC komplexszé, melyet a 3,90, 1,95, 1,30, 0,98 és 0,79 nm-es kaolinit-CTAC komplexre jellemző reflexiók megjelenése és a kaolinit-metanol komplexre jellemző reflexió eltűnése bizonyít (75. ábra, B). Itt a kaolinit-CTAC komplexre számított 87% interkalációfok 15%-kal meghaladja a kaolinit-karbamid prekursorból kiindulva előállított kaolinit-CTAC komplexre számítottét. Az etanosos mosást követően készített XRD felvétel (75. ábra, C) a 73. és 74. ábrákon szereplő mosott minták felvételeihez (C) igen hasonló. Ezen a felvételen sem jelennek meg a kaolinit-CTAC komplex reflexiói, tehát itt is a CTAC deinterkalálódott. Ezen a felvételen is megjelenik a nagy FWHM értékű ($2,65^\circ$ -os) kaolinit-metanol komplex jelenlétére utaló reflexió (0,85 nm-nél).

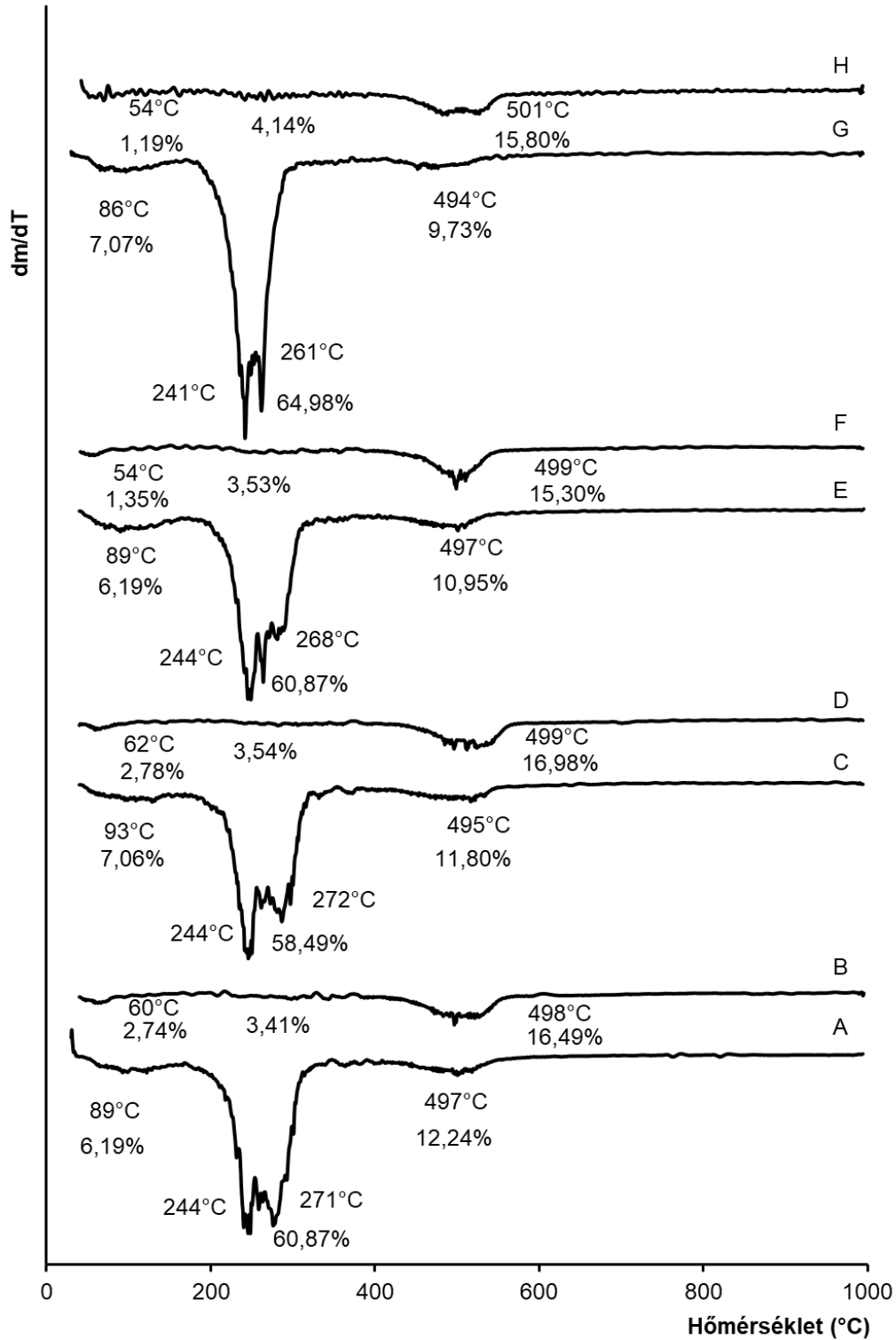
A kaolinit-karbamid prekursorból szolvotermális metanosos (100°C -on, 18 óráig), majd szolvotermális CTAC-s (100°C -os, 24 órás) módszerrel készített minta XRD felvétele etanosos mosás előtt és után a 73. ábrán (D és E) látható, ami nagyon hasonlít a kevertetési CTAC-s kezeléssel kapott minták XRD felvételéhez (73. ábra, B és C). A kevertetési CTAC-s módszerrel készült kaolinit-CTAC komplexek interkalációfokával (62%) szinte megegyezik a szolvotermális módszerrel készülté (61%). Tehát a szolvotermális CTAC-s módszerrel a kevertetéssel szinte azonos hatékonysággal interkalálható és deinterkalálható a CTAC rövidebb idő alatt.



75. ábra A 100°C-on szolvotermálisan metanollal kezelt kaolinit-DMSO prekursor metanol nedves (A), a CTAC oldattal kevertetéssel kezelt A etanolos mosás előtti (B) és utáni (C) XRD felvétele. (Az interkalációfokot, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak FWHM értékét és csúcspozícióját az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC.)

A szolvotermálisan metanollal és CTAC-val kezelt minták termikus stabilitását vizsgáltam az etanolos mosás előtt és után (76. ábra). Az etanolos mosás előtt, a CTAC oldattal kezelt minták DTG görbéjén (76. ábra, A, C, E, G) három fő tömegvesztési lépés látható, melyek megfelelnek a metanollal és CTAC-val kevertetéses módszerrel kezelt mintáknál

meghatározottaknak (69. ábra). A szolvotermálisan metanollal és kevertetéssel CTAC-val kezelt minták (76. ábra, A, C, E) fő tömegvesztési lépéseinek hőmérséklete és tömegvesztése szinte megegyezik. A második 165 és 360°C közötti tömegvesztés e minták esetén 58 és 61%(m/m), ami igen hasonló a kevertetési módszernél mért 55%(m/m)-hoz. Ezen adatok alapján a minták CTAC tartalma 66 és 68%(m/m), amelynek nagy része itt is interkalált állapotban van. A szolvotermális módszerrel metanollal és CTAC-val kezelt minta (76. ábra, G) esetén a 165 és 360°C közötti tömegvesztés kismértékben nagyobb (65%(m/m)), ami 73%(m/m) CTAC tartalomnak felel meg. Természetesen a CTAC-val kezelt minták tartalmazhatnak emellett karbamid, illetve DMSO molekulákat is, melyek ebben a tartományban befolyásolhatják a tömegvesztést. Az etanollal mosott minták DTG görbéjén (76. ábra, B, D, F és H), a kevertetési kezeléssel készült mintáéhoz hasonlóan (69. ábra, D), kismértékű tömegvesztés figyelhető meg a CTAC fő tömegvesztésének tartományában (165 és 360°C között). A legnagyobb tömegvesztést itt is a szolvotermálisan metanollal és CTAC-val kezelt mintánál kaptam, ami szerint a minta ~5%(m/m) CTAC-t tartalmaz. Egyértelműen megállapítható, hogy a mosás hatására itt is egy nagyságrenddel csökkent a minták CTAC tartalma. Az etanolos mosás előtt, a CTAC oldattal kezelt minták DTG görbéin (76. ábra, A, C, E, G) a 360 és 1000°C közötti tömegvesztési lépés hőmérséklete (494-498°C) és a tömegvesztés (9,73-12,24%(m/m)) igen hasonló. Ezen tömegvesztési lépések hőmérséklete hasonló a kevertetési módszerrel készült mintáéhoz (69. ábra, D), viszont a tömegvesztéseik kissé eltérnek attól. A tömegvesztési hőmérsékletek egyezése azonos szerkezetet feltételez, ugyanis ezt többek között az OH és a metoxi csoportok kötődésének erőssége befolyásolja. Összefoglalóan megállapítható, hogy a különböző módszerekkel kaolinit-karbamid, illetve kaolinit-DMSO prekursorokból kiindulva előállított CTAC-val kezelt minták mosás előtt és után is nagyon hasonló termikus viselkedést mutatnak.



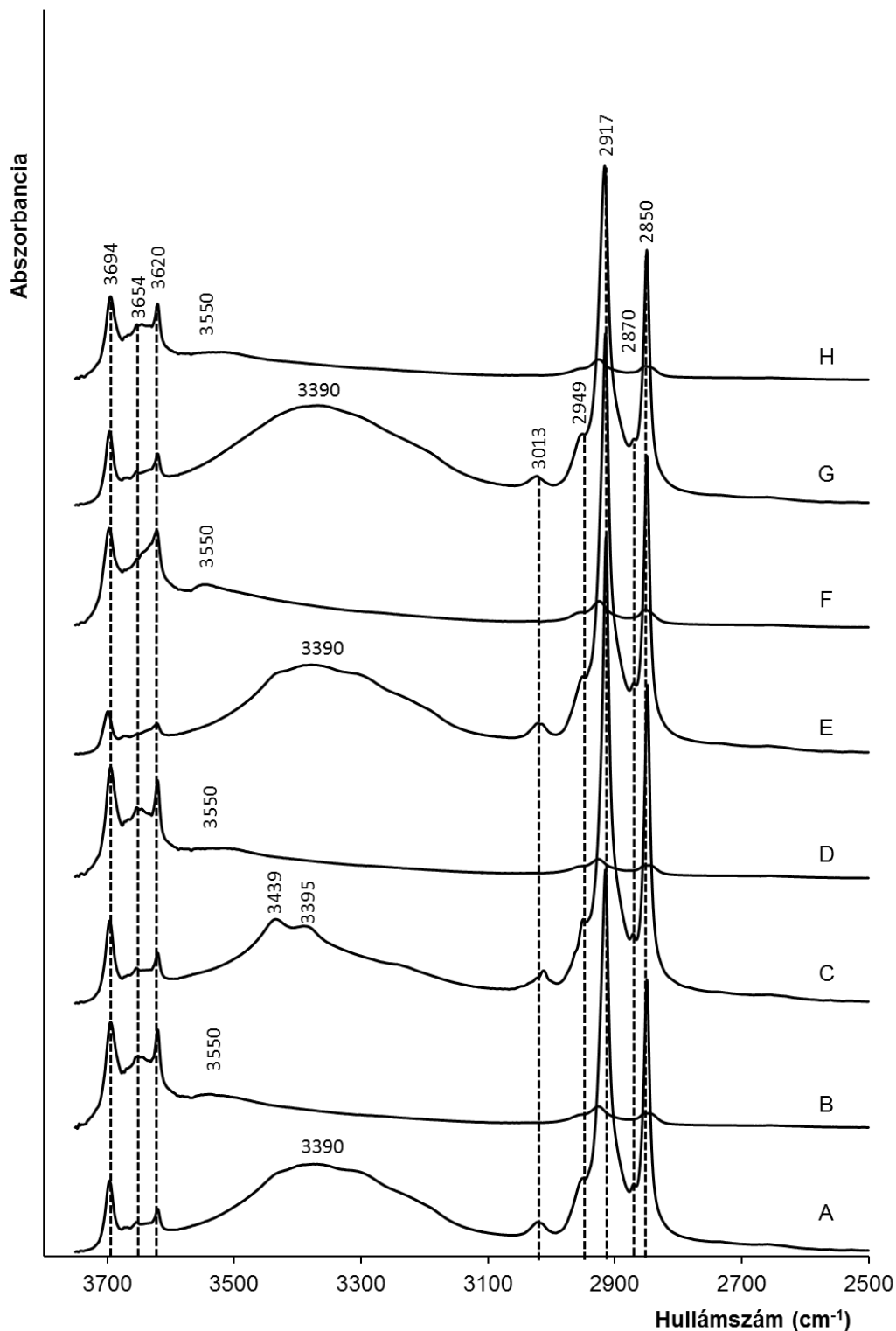
76. ábra A 100°C-on szolvotermálisan metanollal, majd kevertetéssel, CTAC-val kezelt kaolinit-karbamid prekursor mosás előtti (A) és utáni (B); a 170°C-on szolvotermálisan metanollal, majd kevertetéssel CTAC-val kezelt kaolinit-karbamid prekursor mosás előtti (C) és utáni (D); a 100°C-on szolvotermálisan metanollal kezelt, majd kevertetéssel CTAC-val kezelt kaolinit-DMSO prekursor mosás előtti (E) és utáni (F); a 100°C-on szolvotermálisan metanollal, majd szolvotermálisan, CTAC-val kezelt kaolinit-karbamid prekursor mosás előtti (G) és utáni (H) DTG görbéje

12. táblázat A kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursorból szolvotermálisan metanollal, majd kevertetési módszerrel, CTAC-val előállított nem mosott és mosott minták CHNS elemvizsgálattal meghatározott átlagos szén, hidrogén és nitrogén tartalma. (A nem mosott minták esetén, a nitrogén tartalmából meghatározott CTAC tartalmat feltüntettem.)

Kaolinit-karbamid prekursorból 100°C-os 18 órás metanolos majd CTAC-s kezelés			Kaolinit-karbamid prekursorból, 170°C-os 10 órás metanolos majd CTAC kezelés		
	Mosás előtt	Mosás után		Mosás előtt	Mosás után
N (%(m/m))	2,97	0,39	N (%(m/m))	2,90	0,40
C (%(m/m))	47,66	6,3	C (%(m/m))	47,15	7,59
H (%(m/m))	9,68	2,25	H (%(m/m))	9,41	2,31
CTAC (%(m/m))	68	9	CTAC (%(m/m))	66	9
Kaolinit-karbamid prekursorból 100°C-os 18 órás metanolos majd szolvotermális CTAC kezelés			Kaolinit-DMSO prekursorból, 4 db 100°C -os 6 órás metanolos majd CTAC kezelés		
	Mosás előtt	Mosás után		Mosás előtt	Mosás után
N (%(m/m))	2,98	0	N (%(m/m))	2,79	0,40
C (%(m/m))	47,62	7,07	C (%(m/m))	45,56	8,42
H (%(m/m))	9,92	2,39	H (%(m/m))	8,94	2,37
CTAC (%(m/m))	68	0	CTAC (%(m/m))	64	9

A szolvotermálisan metanollal és kevertetéssel, illetve egy esetben szolvotermálisan CTAC oldattal kezelt minták kémiai összetételét CHNS vizsgálattal jellemeztem (12. táblázat). Mosás előtti állapotban a minták CTAC tartalma igen hasonló (64-68%(m/m)), ami összhangban van a TG vizsgálat eredményeivel (66-73%(m/m)). Ez a CTAC tartalom megfelel a kevertetési metanolos és CTAC-s kezelésnél meghatározott 62%(m/m) CTAC tartalomnak. A 12. táblázat adatai alapján az etanolos mosás hatására a CTAC molekulák itt is, szinte teljes mértékben távoznak a szerkezetből. (A DTG és a CHNS eredmények alapján számolt CTAC tartalmak a mosást követően eltérnek, mely nagy valószínűséggel a CHNS eredményekből számított kis CTAC tartalom nagyobb pontatlanságával függ össze.) A mosott mintákról készült XRD felvételek eredményét is figyelembe véve, a mintákban levő CTAC itt is a szemcsék külső felületén adszorbeálódva helyezkedhet el.

A szolvotermálisan metanollal és CTAC oldattal kezelt kaolinok FT-IR spektrumai a 77. ábrán láthatók. A mosás előtti minták FT-IR spektrumán (77. ábra, A, C, E, G), a kevertetési módszerrel készített minta FT-IR spektrumához (70. ábra, D) hasonlóan és a szakirodalommal [45, 51] összhangban, megjelennek a kaolinit-CTAC interkalációs komplex és a CTAC molekulák tipikus rezgési sávjai 3439, 3390, 3013, 2949, 2917, 2870, és 2850 cm⁻¹-nél, melyek itt is a CTAC molekulák interkalációját jelzik.

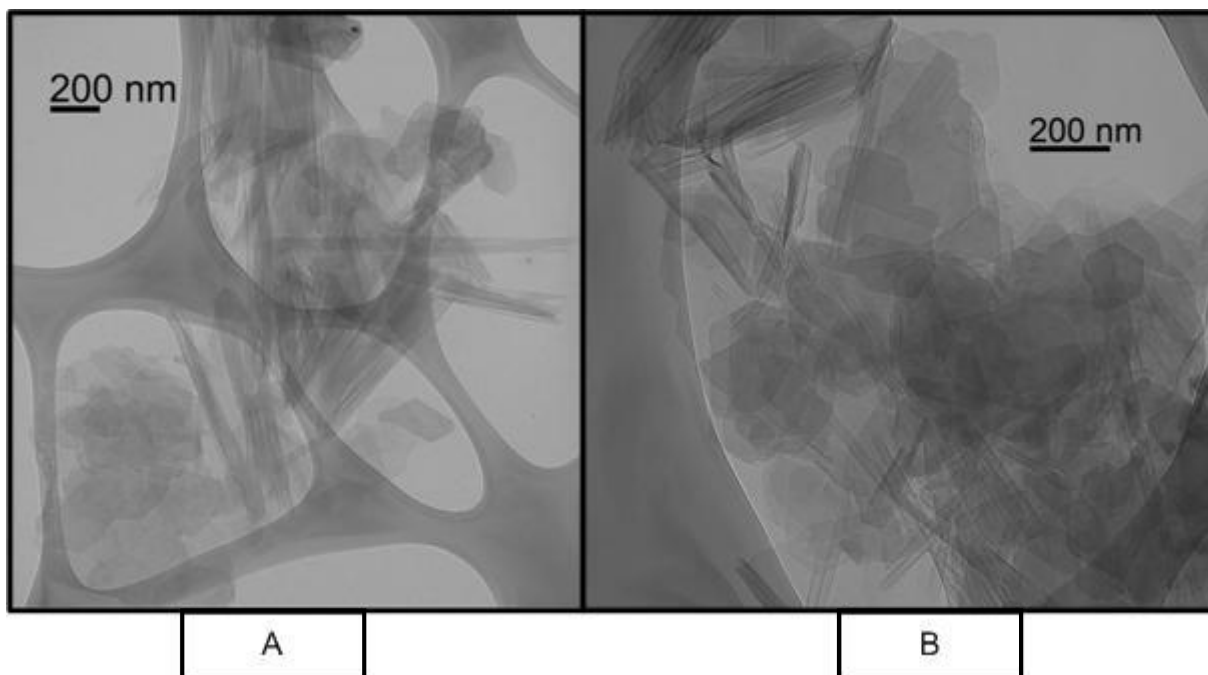


77. ábra A 100°C-on szolvotermálisan metanollal, majd kevertetéssel, CTAC-val kezelt kaolinit-karbamid prekursor mosás előtti (A) és utáni (B); a 170°C-on szolvotermálisan metanollal, majd kevertetéssel CTAC-val kezelt kaolinit-karbamid prekursor mosás előtti (C) és utáni (D); a 100°C-on szolvotermálisan metanollal, majd kevertetéssel CTAC-val kezelt kaolinit-DMSO prekursor mosás előtti (E) és utáni (F); A 100°C-on szolvotermálisan metanollal, majd szolvotermálisan CTAC-val kezelt kaolinit-karbamid prekursor mosás előtti (G) és utáni (H) FT-IR spektruma.

Minimális eltérés figyelhető meg a 170°C-on metanollal és CTAC-val kezelt minta spektrumán (77. ábra, C), a többi minta spektrumával (A, E, G) összehasonlítva. Ezen a spektrumon, hasonlóan a kevertetési módszerrel készített minta FT-IR spektrumához (70. ábra, D), a 3439 és 3395 cm⁻¹ rezgési sávok megjelentek, míg a többi minta spektrumán ezek a sávok a 3390 cm⁻¹ hullámszámú elnyújtott vegyértékrezgési sávba olvadnak bele. Az etanolos mosást követően a minták FT-IR spektrumán (77. ábra, B, D, F és H), a kaolinit-CTAC interkalációs komplexhez és a CTAC molekulákhoz tartozó tipikus rezgési sávok intenzitása jelentősen csökkent, ami itt is megerősíti, hogy az etanolos mosás szinte teljes mértékben deinterkalálja a CTAC molekulákat. Az etanollal mosott minták spektrumán 3550 cm⁻¹ hullámszám körül, a kevertetési módszerrel készített mosott minta FT-IR spektrumához (70. ábra, E) hasonlóan, itt is megjelent a metoxilált kaolinit belső felületi OH csoportjai és a rétegek közötti vízmolekulák közötti hidrogénhid kötésekre jellemző széles vegyértékrezgési sáv. Összességében megállapítható, hogy a kevertetési, illetve szolvotermális módszerrel kaolinit-metanol komplexekből készített interkalált és deinterkalált kaolinit-CTAC komplexek szerkezete az FT-IR spektrumok alapján nagyon hasonló.

A 78. ábrán láthatók a kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursorokból szolvotermálisan metanollal és kevertetéssel CTAC-val kezelt mosott minták TEM felvételei. A felvételek segítségével közvetlenül ellenőrizhető a kaolinit nanocsövek jelenléte, ami az XRD, TG és FT-IR vizsgálatokkal csak közvetetten bizonyítható. Az ábrán látható felvételek bemutatásával célok, az új eljárással kaolinit-karbamid és a szakirodalomban közzétett eljárással kaolinit-DMSO komplexekből előállított nanoszerkezetek összehasonlítása volt. A felvételek mindegyikén megfigyelhető nagy mennyiségű kaolinit nanocső, mely mellett kisebb mennyiségben lemezes és részlegesen feltekeredett kaolinit lemezek is láthatók. A kialakult kaolinit nanocsövek morfológiája igen hasonló, így megállapítható, hogy közel azonos nanoszerkezet állítható elő a két prekursorból.

Összességében megállapítható, hogy a korábban még nem vizsgált kaolinit-karbamid prekursorból szolvotermális módszerrel előállított kaolinit-metanol komplex esetén is sikeresen alkalmazható a CTAC interkaláció, melyet követően, a deinterkaláció hatására létrejönnek a kívánt kaolinit nanocsövek. A kaolinit-DMSO prekursor esetén alkalmazott eljárással összehasonlítva, a kaolinit-karbamid prekursorból kiindulva sokkal kevesebb metanol és rövidebb kezelési idő szükséges a kaolinit nanocsövek előállításához. Továbbá megállapítható, hogy a kívánt kaolinit nanocsövek szolvotermális CTAC interkaláció és deinterkaláció esetén is kialakulnak.



78. ábra A kaolinit-karbamid prekursorból 100°C-on 18 óráig metanollal szolvotermálisan, majd kevertetéssel CTAC-val kezelt mosott minta (A); a kaolinit-DMSO prekursorból 100°C-on 4 db 6 órás szolvotermális metanolos, majd kevertetéses CTAC-s kezeléssel előállított mosott minta TEM felvétele.

4.9.2. Kaolinit-CTAC organokomplexek előállítása kétlépéses szolvotermális eljárással és vizsgálata

Az irodalomban [23, 49-51] eddig bemutatott és az általam ezelőtt vizsgált kaolinit-CTAC komplexek és kaolinit nanocsövek előállítási eljárása a 29. ábrának megfelelően három fő lépésből állt. Az eljárás további egyszerűsítése érdekében vizsgáltam a három lépés összevonhatóságát és a kezelési paraméterek (hőmérséklet, idő) hatását a kaolinit-CTAC komplexek és kaolinit nanocsövek keletkezésére.

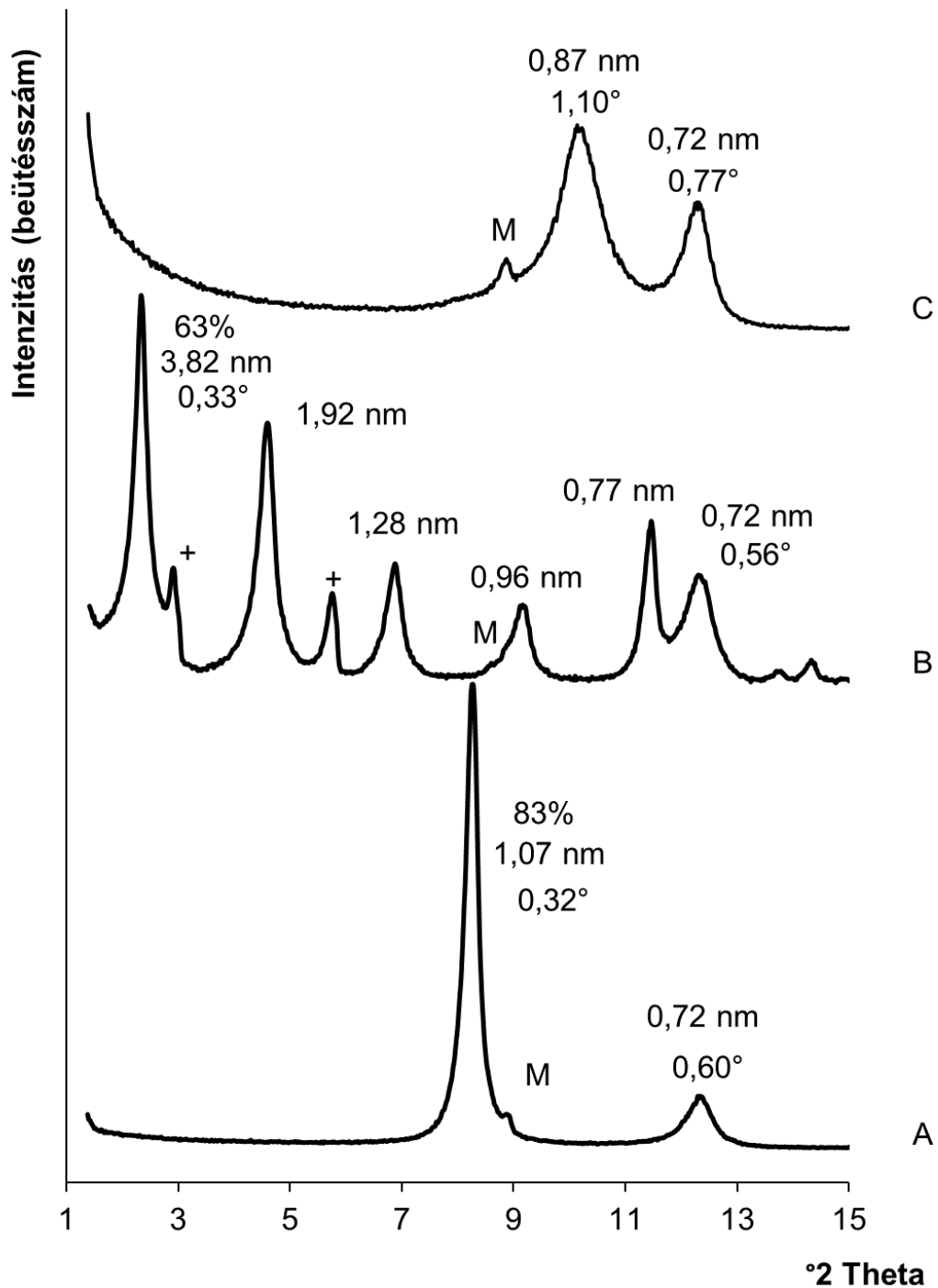
Először a prekursor és a kaolinit-metanol komplex előállításának összevonhatóságát vizsgáltam egy lépéses 100°C-os, 24 órás szolvotermális kezeléssel. A kezelés során alkalmazott keverék 1 g kaolint, 12,4 g karbamidot vagy DMSO-t és 75 cm³ metanolt tartalmazott. A karbamidos minta esetén csak kis mennyiségű kaolinit-karbamid komplex (~10% interkalációfokkal) és a DMSO-s minta esetén nagyobb mennyiségű kaolinit-DMSO komplex (~60% interkalációfokkal) alakult ki. Kaolinit-metanol komplex egyik esetben sem keletkezett. Annak ellenére, hogy a kaolinit DMSO-s interkalációja metanolban is ígéretesnek bizonyult, a kívánt kaolinit-metanol komplex előállítására nyilvánvalóan nem alkalmas ez a rövid idejű, összevont kezelés. Összehasonlítva azzal, hogy a kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursoroknál víz jelenlétében, homogenizációs módszerrel, 100°C-on, 24 óra alatt

87% és 94% interkalációfokot kaptam (4.7., 4.8. fejezet), az itt leírt összevont kezelésnél megállapítható, hogy a metanol akadályozza a prekursorok létrejöttét.

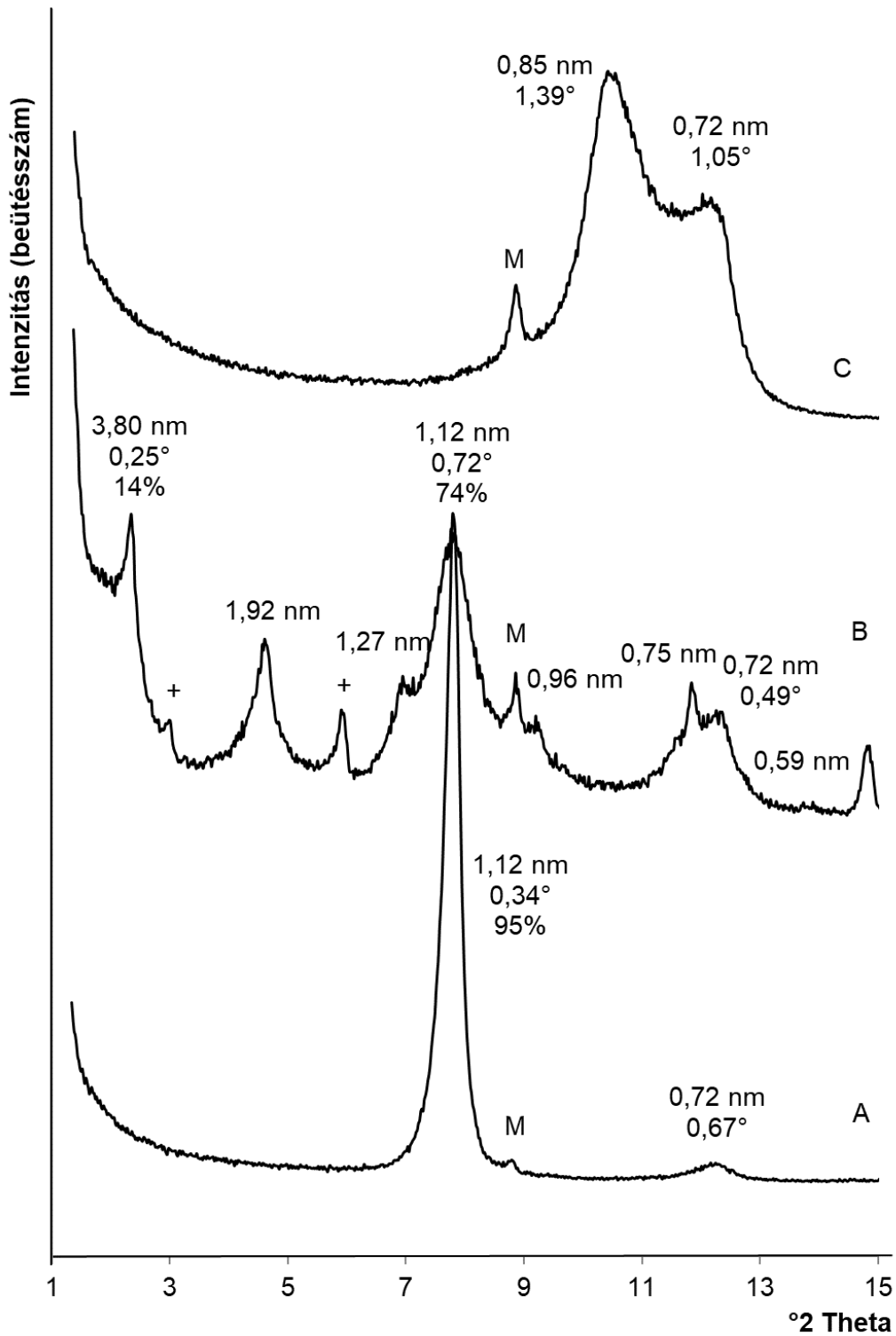
Ezt követően a többlépéses kezelés második metanolos interkalációs lépését vontam össze a harmadik CTAC interkalációs lépésével. Ennek során a kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursorokat egy lépésben 75 cm^3 , 1 M koncentrációjú metanolos CTAC oldatban kezeltem 24 órán keresztül 100°C -on. A 79. ábrán látható ezzel a kétlépéses szolvotermális módszerrel kezelt kaolinit-karbamid prekursor XRD felvétele etanolos mosás előtt és után. A mosás előtti XRD felvételen (79. ábra, B), hasonlóan a háromlépéses kezeléshez tartozó XRD felvételekhez (73., 74. és 75. ábra), megjelennek a kaolinit-CTAC komplex jellegzetes reflexiói (3,82, 1,92, 1,28, 0,96 és 0,77 nm-nél), míg a kaolinit-karbamid komplex 1,07 nm-es reflexiója eltűnik. Ez azt bizonyítja, hogy ezen összevont kezelés során bekövetkezik a karbamid és CTAC molekulák teljes cseréje. A kialakult kaolinit-CTAC komplex 3,82 nm-es reflexiójával számított interkalációfok 63%, mely szinte azonos a háromlépéses módszerekkel (köztes kaolinit-metanol komplexszel) előállított kaolinit-CTAC komplexek interkalációfokával (73. és 74. ábra). Az etanolos mosást követően készült XRD felvétel (79. ábra, C) is igen hasonló a háromlépéses kezelésnél mért XRD felvételhez (73. és 74. ábra). Itt is a kaolinit-CTAC komplexek reflexióinak az eltűnése és a nagy FWHM értékű ($1,10^\circ$) 0,87 nm-es reflexió megjelenése jelzi a kaolinit exfoliációját, illetve a kaolinit-metanol komplex jelenlétét.

A 80. ábrán látható a kétlépéses szolvotermális módszerrel kezelt kaolinit-DMSO prekursor XRD felvétele etanolos mosás előtt és után. Az etanolos mosás előtt készített felvételen (80. ábra, B) megjelennek a kaolinit-CTAC komplex reflexiói (3,80, 1,92, 1,27, 0,96 és 0,75 nm-nél), de mellettük a kaolinit-DMSO komplex 1,12 nm-es reflexiója is jelen van. Tehát az összevont metanolos és CTAC-s kezelés hatására az interkalált DMSO molekulák csupán, részlegesen (14% interkalációfokkal) alakultak át kaolinit-CTAC komplexszé. Az etanolos mosás hatására a felvételen (80. ábra, C) eltűntek mind a kaolinit-CTAC, mind a kaolinit-DMSO komplex reflexiói és megjelent 0,85 nm-nél a kaolinit-metanol komplexnek tulajdonítható reflexió és erőteljesebbé vált a 0,72 nm-es kaolinit reflexió.

Ezt követően, a kétlépéses szolvotermális módszernél vizsgáltam a kezelési paraméterek (hőmérséklet, idő) hatását a kaolinit-CTAC komplex keletkezésére.



79. ábra A kaolinit-karbamid prekursor (A), a 100°C-on 24 óráig CTAC oldattal szolvotermálisan kezelt A etanolos mosás előtti (B) és utáni (C) XRD felvétele. (Az interkalációfokot, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak FWHM értékét és csúcspozícióját az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC.)

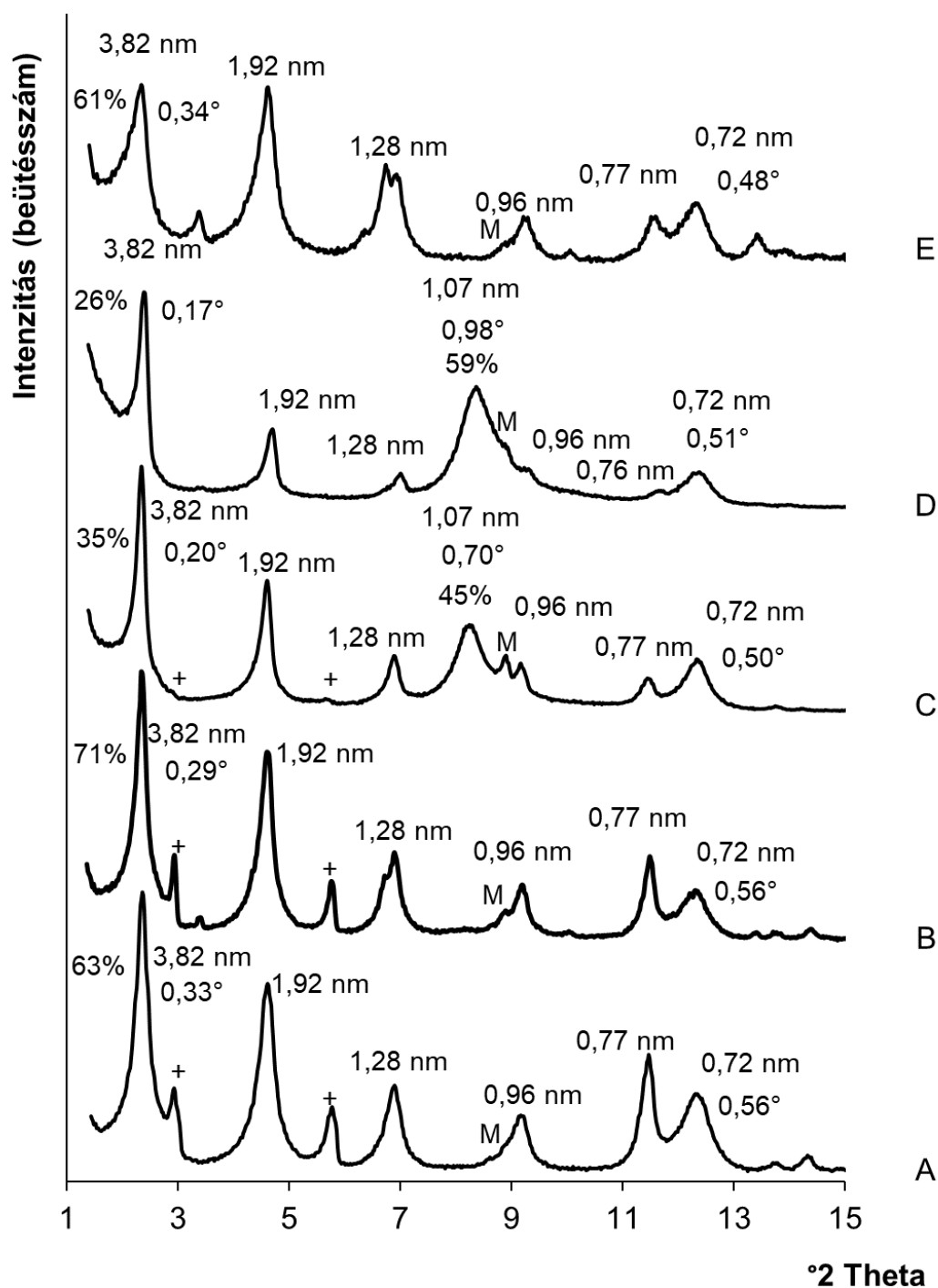


80. ábra A kaolinit-DMSO prekursor (A), a 100°C-on 24 óráig CTAC oldattal szolvotermálisan kezelt A etanos mosás előtti (B) és utáni (C) XRD felvétele. (Az interkalációfokot, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak FWHM értékét és csúcspozícióját az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC.)

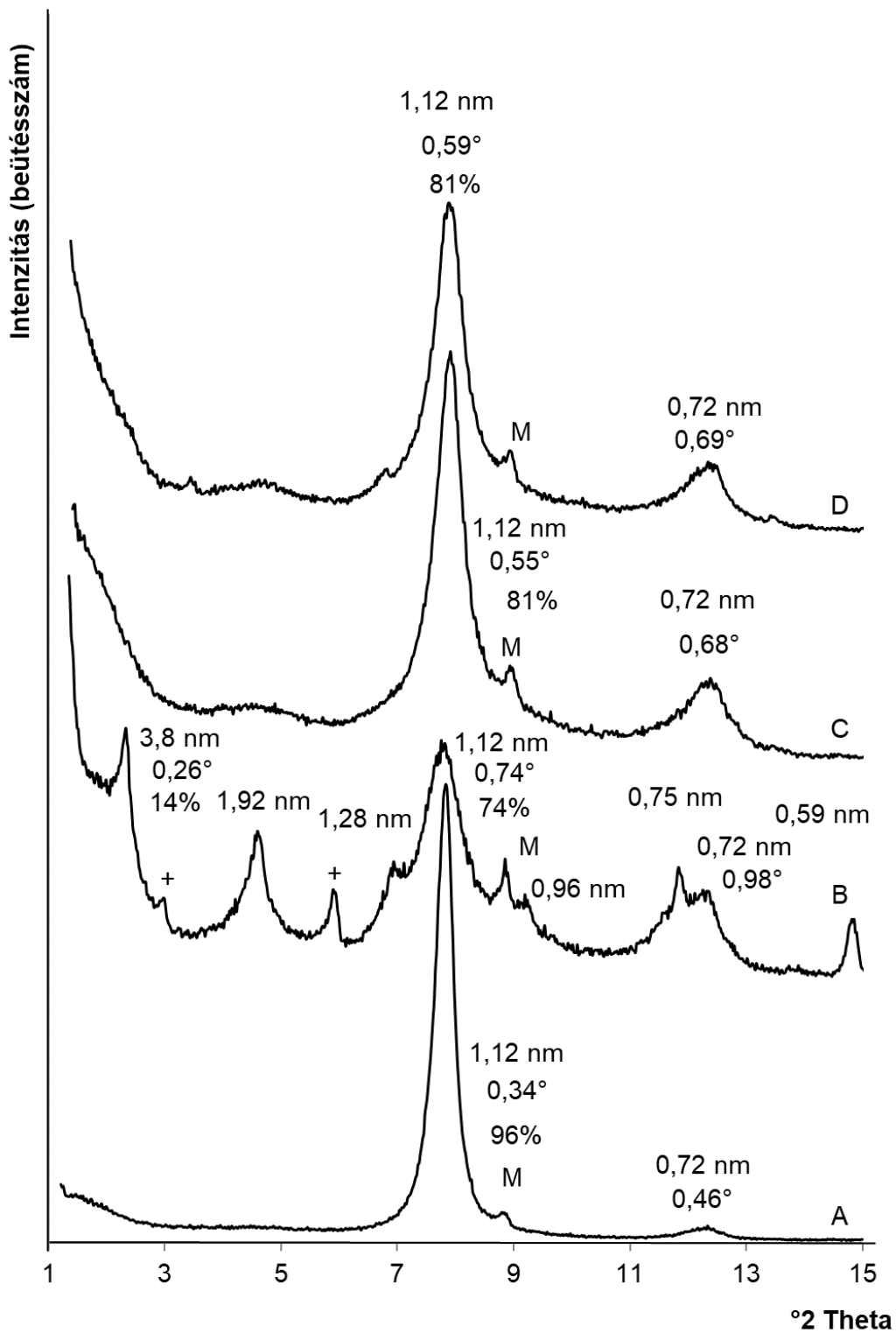
A 81. ábrán látható a kaolinit-karbamid prekursorból 100°C-on 16 és 8 órás, illetve a 75, 100 és 125°C-on 24 órás kezeléssel készült minták XRD felvételei. A 100°C-on 24 és 16 óráig

kezelt minták röntgendiffrakciós felvételein (81. ábra, A és B) a kaolinit-karbamid komplex 1,07 nm-es reflexiójának eltűnése és a kaolinit-CTAC (3,82, 1,92, 1,28, 0,96 és 0,77 nm-es) reflexióinak a megjelenése alapján megállapítható, hogy a 24 órás mellett már a 16 órás kezelés hatására is a kaolinit-karbamid komplex teljes mértékben átalakul kaolinit-CTAC komplexszé. A 16 órás kezelési időnél 8%-kal nagyobb interkalációfokot kaptam. A kezelési idő további 8 órára történő csökkentése már nem elégséges a teljes mértékű átalakuláshoz, amit a kaolinit-karbamid komplex 1,07 nm-es és a kaolinit-CTAC komplex (3,82, 1,92, 1,28, 0,96 és 0,77 nm-es) reflexióinak együttes jelenléte mutat a röntgendiffrakciós felvételen (81. ábra, C). Ebben az esetben a kaolinit-CTAC komplexre számított interkalációfok is csupán 35%. A 24 órás kezelés hőmérsékletének 75°C-ra csökkentése is csökkentette a kaolinit-CTAC komplex képződését, amit a röntgendiffrakciós felvételen (81. ábra, D) a kaolinit-karbamid és kaolinit-CTAC komplexek látható reflexiói jeleznek. Itt a kaolinit-karbamid és a kaolinit-CTAC komplexekre számított interkalációfok 59% és 26%. Így megállapítható (a metanolos kezeléseknél tapasztaltakhoz hasonlóan), hogy a kezelési hőmérséklet csökkentése előnytelen az egy lépéses szolvotermális kezelés szempontjából. A röntgendiffrakciós felvételek (81. ábra, A és E) alapján, a kezelési hőmérséklet 100°C-ról 125°C-ra növelése 2%-kal csökkenti a kaolinit-CTAC komplex interkalációfokát. Összességében megállapítható, hogy kaolinit-karbamid prekursorból kiindulva a 100°C-os kezelési hőmérséklet és a 16 órás kezelési idő a legkedvezőbb a kaolinit-CTAC komplex előállítására.

A kaolinit-DMSO prekuzornál a 100°C-os 24 órás kétlépéses szolvotermális kezelés mellett 75°C-on és 125°C-on 24 óráig, illetve 100°C-on 48 óráig megismételtem a kezelést. A megismételt kezeléssel előállított minták röntgendiffrakciós felvételein (82. ábra) csupán a kaolinit-DMSO komplex 1,12 nm-es, és a kaolinit 0,72 nm-es reflexiója jelenik meg, tehát a 75 és 125°C-os 24 órás, illetve 100°C-os 48 órás kezelésekkal nem alakul ki kaolinit-CTAC komplex. Itt tehát egyedül a 100°C-os 24 órás kétlépéses szolvotermális kezeléssel sikerült csupán kis mennyiségben kaolinit-CTAC komplexet kialakítani.



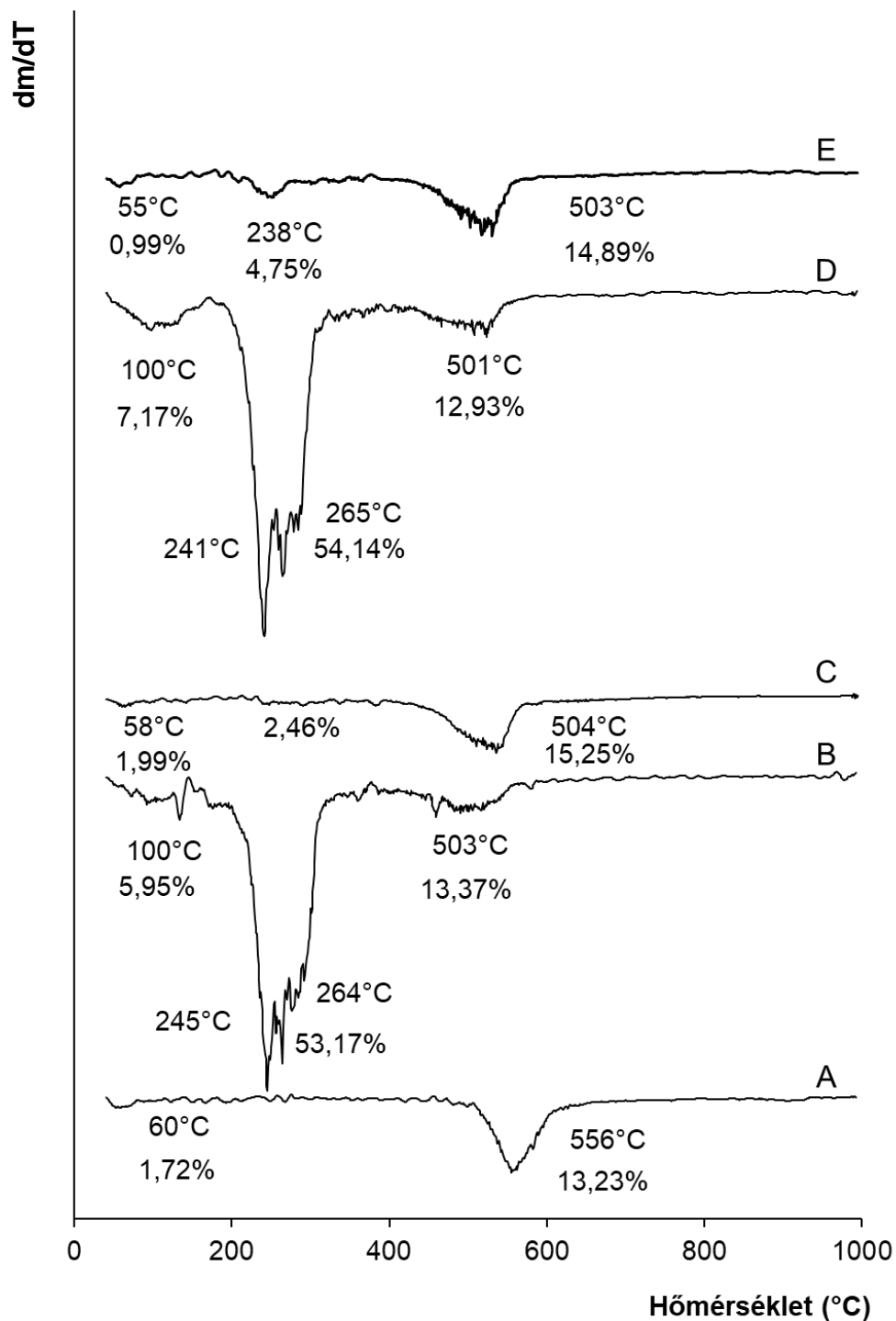
81. ábra A kaolinit-karbamid prekursorból kétlépéses szolvotermális módszerrel, 100°C-on 24 órás (A), 100°C-on 16 órás (B), 100°C 8 órás (C), 75°C-on 24 órás (D) és 125°C-on 24 órás (E) kezeléssel készült minták XRD felvételei. (Az interkalációfokokat, FWHM értékeket és a csúcspozíciókat az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC)



82. ábra A kaolinit-DMSO prekursorból kétlépéses szolvotermális módszerrel, 75°C-on 24 órás (A), 100°C-on 24 órás (B), 125°C 24 órás (C), 100°C-on 48 órás (D) kezeléssel készült minták XRD felvételei. (Az interkalációfokokat, az FWHM értékeket és a csúcspozíciókat az ábrán feltüntettem. M: muszkovit; +: CTAC)

Nagy valószínűséggel a kaolinit-metanol komplexek előállításakor a szolvotermális módszernél tapasztaltakhoz hasonlóan, ebben az esetben is szükséges lenne az oldat többszöri cseréje, ami viszont a kezelés költségét jelentősen megnövelné a több CTAC használata miatt. A kétlépéses szolvotermális kezeléssel kaolinit-karbamid prekursorból előállított kaolinit-CTAC komplexek termikus stabilitását és kémiai összetételét is vizsgáltam az etanolos mosás előtt és után. A kétlépéses szolvotermális kezeléssel előállított minták DTG görbéjén (83. ábra) a háromlépéses kezeléssel készült minták DTG görbéihez hasonlóan (69. és 76. ábra), három fő tömegvesztési lépés figyelhető meg. A mosás előtti minták DTG görbéin (77. ábra B, D) a második 165 és 360°C közötti tömegvesztés alapján a 16 és 24 óráig kezelt mintákban ~60%(m/m) és ~61%(m/m) CTAC tartalom határozható meg, ami hasonló a háromlépéses kezeléseknél meghatározott 62-68%(m/m)-hoz. A harmadik 503 és 504°C-os DTG csúcs hőmérséklete 40-50°C-kal kisebb a kezeletlen kaolinithez képest, ami arra enged következtetni, hogy a kezeletlen kaolinithez képest a kaolinit-CTAC komplexben az OH csoportok gyengébben kötöttek. Az etanollal mosott mintáról készült DTG görbéken (83. ábra, C és E) a 165 és 360°C között található DTG csúcshoz rendelhető tömegvesztés jelentős csökkenése itt is a CTAC molekulák nagy részének kilépését jelzi a rétegek közötti térből. Az itt meghatározott tömegvesztés alapján a 16 órás kezelés esetén 3%(m/m) és a 24 órás kezelés esetén 5%(m/m) CTAC maradt a mosott mintákban. A etanollal mosott minták DTG görbéin (83. ábra, C és E) 360 és 1000°C között 15,25 és 14,89%(m/m) tömegvesztést figyeltem meg, 504 és 503°C-os DTG csúcs hőmérséklettel, mely értékek igen hasonlóak a háromlépéses eljárással előállított mintákéhoz (69. és 76. ábra). Tehát a kétlépéses és háromlépéses eljárással készült mintáknál az interkalálatlan és a termikusan deinterkalált kaolinit OH és metoxi csoportjainak kötési erőssége hasonló. Tehát összefoglalóan megállapítható, hogy a kétlépéses kezeléssel a háromlépéses kezelésekkal előállított kaolinit-CTAC komplexekhez, illetve kaolinit nanoszerkezetekhez hasonló termikus viselkedésű komplex és nanoszerkezet hozható létre.

CHNS vizsgálattal jellemeztem (13. táblázat) a 16 és 24 óráig CTAC oldattal kezelt kaolinit-karbamid minták kémiai összetételét az etanolos mosás előtt és után. A mosás előtti minták esetén a DTG görbék alapján meghatározottnál nagyobb CTAC tartalmat kaptam a CHNS vizsgálattal. Ennek oka nagy valószínűséggel, hogy a mérhető nitrogén tartalmat a CTAC tartalom mellett, a minta felületén adszorbeáltan visszamaradó karbamid is befolyásolja. A 13. táblázat adatai alapján az etanolos mosás hatására a CTAC molekulák ebben az esetben is nagyrészt távoznak a szerkezetből.



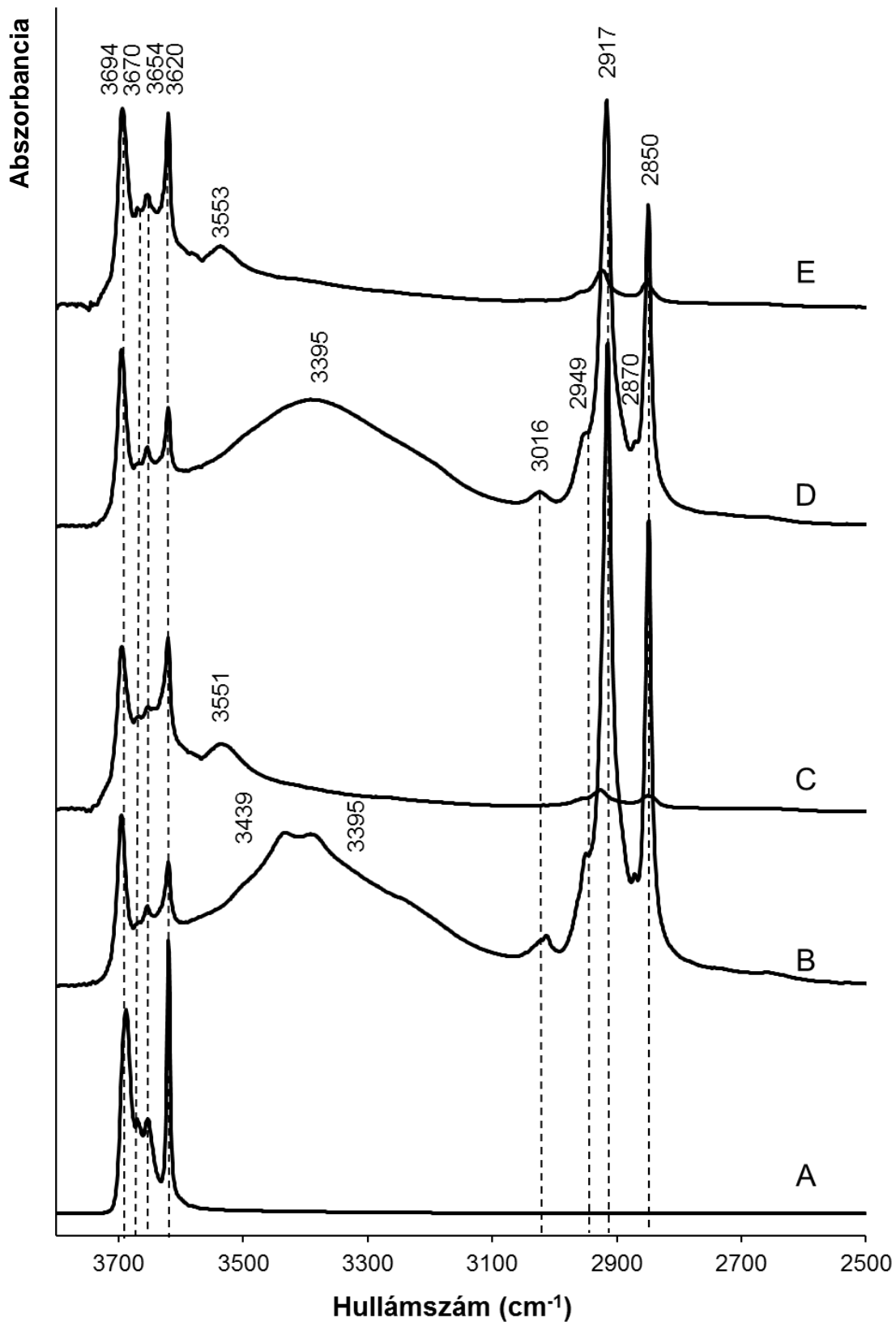
83. ábra A kezeletlen kaolin (A), a 100°C-on szolvotermálisan 16 óráig CTAC metanolos oldatával kezelt kaolinit-karbamid prekursor etanolos mosás előtti (B) és utáni (C); a 100°C-on, 24 óráig szolvotermálisan CTAC metanolos oldatával kezelt kaolinit-karbamid prekursor etanolos mosás előtti (D) és utáni (E) DTG görbéje

13. táblázat A nem mosott és mosott, CTAC oldattal kezelt kaolinit-karbamid prekursorok CHNS elemvizsgálattal meghatározott átlagos szén, hidrogén és nitrogén tartalma. (A nitrogén tartalomból meghatározott CTAC tartalmat feltüntettem.)

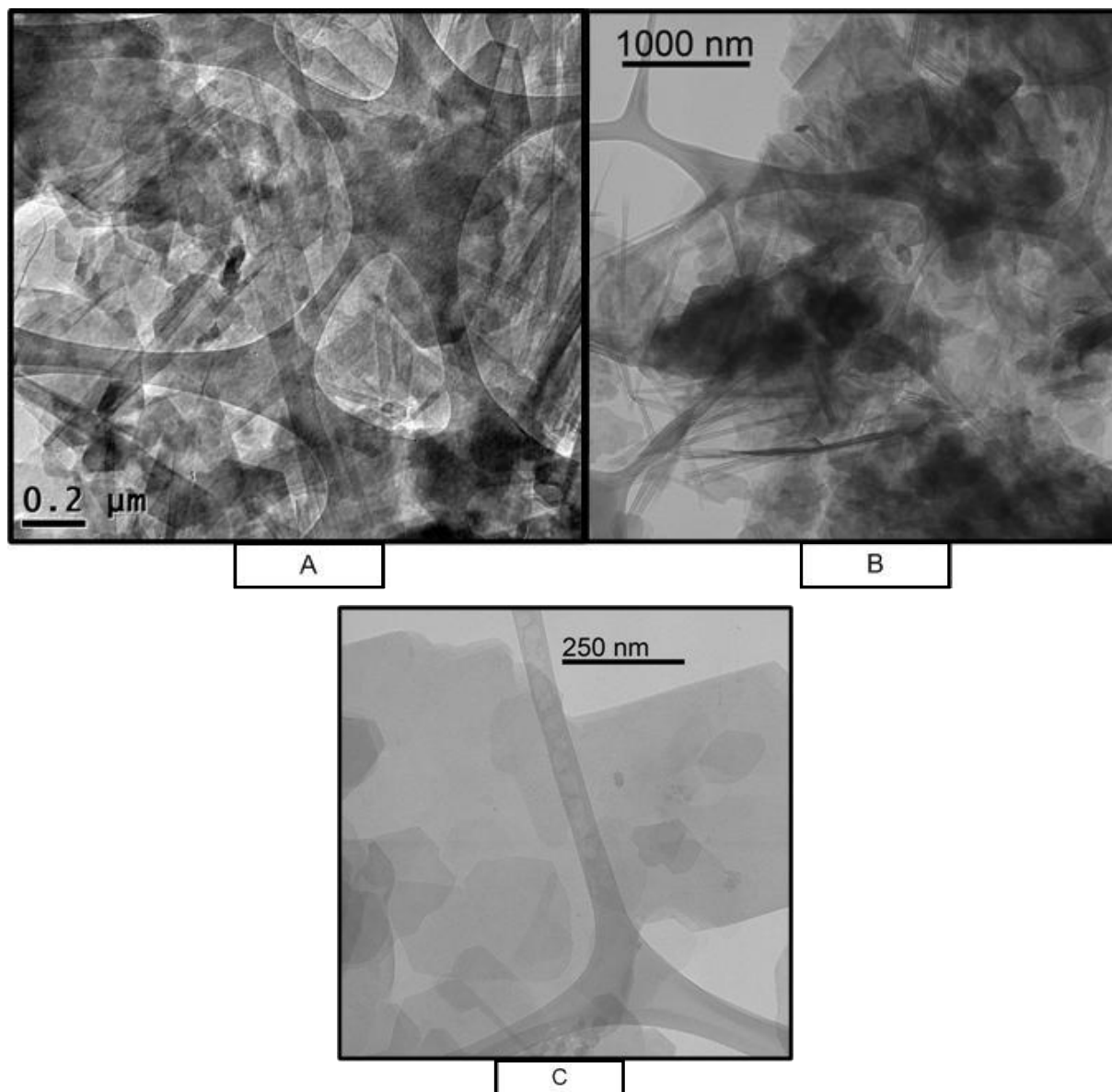
100°C, 24 óra kezelés			100°C, 16 órás kezelés		
	Mosás előtt	Mosás után		Mosás előtt	Mosás után
N (%(m/m))	3,18	0,27	N (%(m/m))	3,08	0,03
C (%(m/m))	51,77	7,67	C (%(m/m))	41,56	9,24
H (%(m/m))	10,31	2,38	H (%(m/m))	8,42	2,04
CTAC (%(m/m))	73	6	CTAC (%(m/m))	70	1

A kétlépéses szolvotermális kezeléssel kaolinit-karbamid prekursorból előállított kaolinit-CTAC komplexek FT-IR spektrumát is vizsgáltam. A kezeletlen kaolinit és kezelt minták etanolos mosás előtti és utáni FT-IR spektrumának 2500-3800 cm^{-1} régiója a 84. ábrán látható. Összhangban a szakirodalommal [51] és a háromlépéses kezeléssel mértével, a CTAC interkalációjának hatására a mosás előtti minták FT-IR spektrumán (84. ábra, B és D) megjelennek a kaolinit-CTAC komplex, illetve a CTAC molekulák jellemző rezgési sávjai 3439, 3395, 3016, 2949, 2917, 2870 és 2850 cm^{-1} hullámszámnál. Az etanolos mosás hatására (84. ábra, C és E) ezen rezgési sávok intenzitása jelentősen csökken, ami szintén bizonyítja a CTAC molekulák távozását a kaolinit rétegek közötti teréből. Az etanolos mosást követően, mindkét kezelési idő esetén megjelenik egy új vegyértékrezgési sáv 3551 és 3553 cm^{-1} hullámszámnál, mely mosás előtt a széles 3395 cm^{-1} sávval való átlapolása miatt feltehetően nem volt látható. Ezen rezgési sávok megjelenését a szakirodalomban [51] leírják, illetve a háromlépéses kezeléseknél magam is megállapítottam. A kétlépéses eljárás eredményeit a háromlépéses módszer eredményeivel, illetve a szakirodalomban [50, 51] kaolinit-DMSO prekursorok kezelésével kapott eredményekkel összehasonlítva elmondható, hogy az eljárás típusától függetlenül a kialakuló kaolinit-CTAC komplexek, illetve a mosást követően kialakuló nanoszerkezetek felépítése az FT-IR spektrum alapján igen hasonló.

A 85. ábrán a kaolinit-karbamid prekursorból kétlépéses kezeléssel előállított kaolinit nanoszerkezetek morfológiáját a kaolinit-DMSO prekursorból kétlépéses kezeléssel előállítottakéval hasonlítom össze. Egyértelműen megállapítható, hogy a kaolinit-karbamid prekursorból a 24 és 16 órás kezeléssel és mosással nagy mennyiségű kaolinit nanocső jön létre (85. ábra, A és B), mely bizonyítja, hogy a rövidebb és gyorsabb kétlépéses eljárással a háromlépéses eljáráshoz hasonlóan létrejön a kívánt kaolinit nanoszerkezet.



84. ábra A kezeletlen kaolin (A), a 100°C-on szolvotermálisan 16 óráig CTAC metanolos oldatával kezelt kaolinit-karbamid prekursor etanolos mosás előtti (B) és utáni (C); a 100°C-on, 24 óráig szolvotermálisan CTAC metanolos oldatával kezelt kaolinit-karbamid prekursor etanolos mosás előtti (D) és utáni (E) FT-IR spektruma.



85. ábra A kétlépéses szolvotermális kezeléssel kaolinit-karbamid prekursorból 100°C-on 16 óráig (A) és 24 óráig (B), illetve a kaolinit-DMSO prekursorból 24 óráig (C) kezelt, etanollal mosott minták TEM felvételei.

A nanocsövek morfológiája megegyezik a szakirodalomban közétett felvételeken láthatókkal [23, 49, 51]. A 85. ábrán (A és B) a kaolinit nanocsövek mellett kis mennyiségben lemezes, illetve részlegesen feltekeredett kaolinit lemezek is láthatók. Ugyanakkor, a kaolinit-DMSO prekursor alkalmazása esetén a kétlépéses szolvotermális CTAC-s kezelés hatására nem jönnek létre kaolinit nanocsövek, a kaolinit ez esetben megtartotta lemezes alakját (85. ábra, C). Tehát, a kétlépéses eljárással csak a kaolinit-karbamid prekursorból kiindulva állíthatók elő kaolinit nanocsövek és a kaolinit-DMSO prekursorból kiindulva nem. A TEM felvételen (85. ábra, A) megszámlálva a lemezeket és csöveket, 43% a kaolinit nanocsövek százalékos aránya, ami hasonló az XRD-nél kapott 32%-hoz (81. ábra).

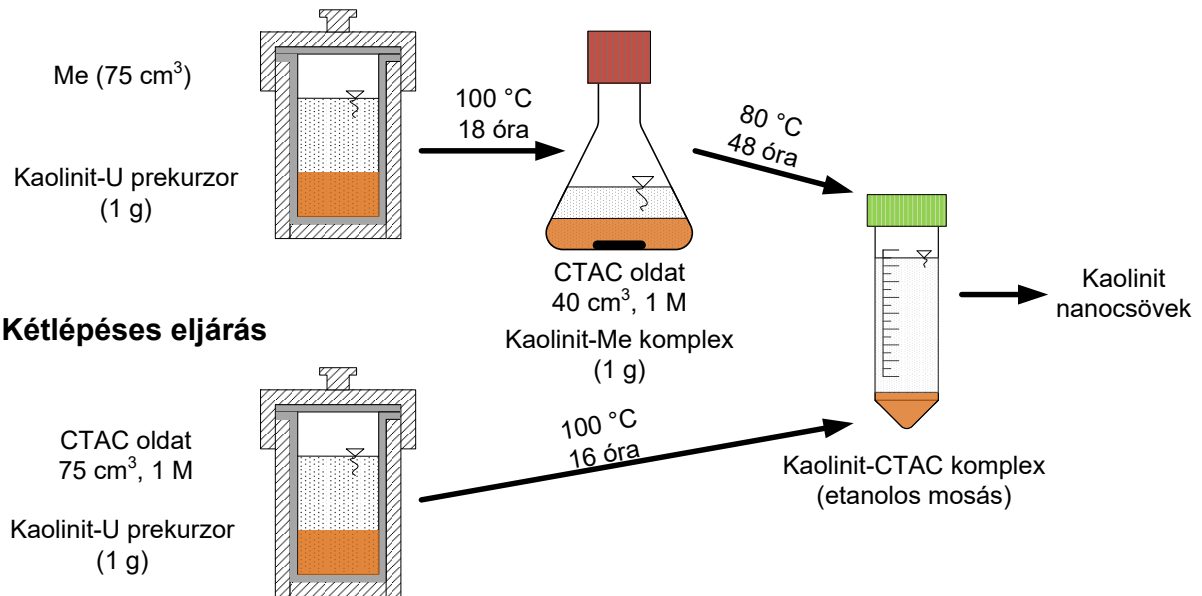
Közös publikációnk keretében 20, 75, 100 és 125°C-on a karbamid és DMSO molekulák kötődését a komplexekben a Fizikai Kémia Intézeti tanszék kutatói molekuláris szimulációval vizsgálták. Az ő eredményeik alátámasztják kísérleti eredményeimet, melyek szerint a szolvotermális háromlépéses és kétlépéses interkalációk szempontjából a kaolinit-karbamid prekursor előnyösebb, mint a kaolinit-DMSO. A 20°C-os szimulációk eredményei szerint, a karbamid molekulák erősebben kötődnek a kaolinrétegekhez, mint a DMSO molekulák. Azonban 100°C-on már fordított a helyzet és a karbamid molekulák kötődnek gyengébben. Ez magyarázatot ad arra, miért volt szükséges a szobahőmérsékletű kevertetési metanol interkalációnál, a kaolinit-karbamid prekursor esetén több metanolos kevertetési ciklusra. Ez ugyancsak megmagyarázza azt is, hogy a szolvotermális 100°C-os kezeléseknél miért a kaolinit-karbamid prekursor interkalálható könnyebben és gyorsabban CTAC-val.

Összességében tehát, a kaolinit-karbamid prekursor felhasználásán alapuló háromlépéses és kétlépéses szolvotermális kezelés (86. ábra) a korábban alkalmazott eljárásoknál [23, 49-51] lényegesen egyszerűbb és hatékonyabb az exfoliált kaolinit szerkezet előállítására. Közülük is a kétlépéses szolvotermális kezelés bizonyult a hatékonyabbnak, mert ez esetben a kaolinit-CTAC komplex előállításához nem szükséges előzetes metanolos kezelés, így kevesebb vegyszert és időt igényel. A kétlépéses kezeléseknél a kaolinit-CTAC komplex látszólag közvetlenül, köztes kaolinit-metanol komplex kialakulása nélkül alakul ki (kaolinit-DMSO prekursor esetén is), mivel az alkalmazott anyagvizsgálati módszerek nem mutatták ki a köztes kaolinit-metanol komplex jelenlétét. Azonban a CTAC eltávolítása után kialakuló bázislaptávolság a száraz kaolinit-metanol komplexre jellemző 0,87 nm volt. A kezelés során, az XRD, TG és FT-IR vizsgálatok eredményei alapján feltételezhető, hogy megfelelő mennyiségű metanol molekula létesít kapcsolatot a kaolinit belső felületeivel. Ezek alapján a CTAC interkalációs reakciója egyrészt lehet az együttes interkaláció egy olyan típusa, ahol a reaktív metanol molekulák megnyitják a rétegek közötti teret olyan mértékben, hogy a CTAC molekulák interkalálódhatnak. Egy másik lehetőség az, hogy a CTAC molekulák nem cserélik le az interkalált metanol molekulákat. Ebben az esetben először kialakul a kaolinit-metanol komplex, majd ezt követően a CTAC molekulák belépnek az interkalált metanol molekulák közé, mely a bázislaptávolság jelentős növekedésével jár. A kevertetési módszerrel előállított kaolinit-CTAC komplexeknél meghatározott nagymennyiségű mobil metanol molekula jelenléte, ahol a metanol-CTAC molarány 1:1 volt, az utóbbi lehetőséget erősíti meg.

A kapott eredmények alapján, a környezetbarát kaolinit-karbamid prekursor előnyösen alkalmazható 100°C-on a CTAC metanol oldatból való közvetlen interkalációjához, és a

kialakult kaolinit-CTAC komplex könnyen átalakul kaolinit nanocsövekké. Ez az elgondolásában új kétlépéses eljárás, mely hasznosítja a metanol és a CTAC feltételezett együttes interkalációját, megnyithatja az utat más új (a kaolinit közvetlen exfoliációjára alkalmas) hatékony eljárások előtt.

Háromlépéses eljárás



86. ábra A kétlépéses és háromlépéses CTAC interkaláció és deinterkaláció folyamatábrája (Me-metanol, U-karbamid)

5. Összefoglalás

Az agyagásványok közé tartozó kaolinit szerkezetét többlépéses interkalációval módosítottam kaolinit nanocsövek létrehozása céljából. Kutatásom célja egy olyan többlépéses interkalációs eljárás fejlesztése és vizsgálata volt, mellyel kis mennyiségű, lehetőleg nem toxikus vegyszer felhasználásával, kevés kezelési lépéssel és rövid idő alatt előállíthatók a kaolinit nanocsövek. Először a kaolinit közvetlen, homogenizációs interkalációját vizsgáltam kálium-acetát (KAc), ammónium-acetát (AAc), karbamid és dimetil-szulfoxid (DMSO) interkalálószerrel. Megállapítottam, hogy a kaolinit a homogenizációs módszerrel közvetlenül interkalálható a vizsgált interkalálószerrel, és a kialakult organokomplexek szerkezete minden esetben megfelelt az oldatos módszerrel előállítottakénak. Az előállított organokomplexek interkalációfokát a pihentetési hőmérséklet és a zárt/nyitott mintatartó alkalmazása erőteljesen, míg a kaolinit tartalom és az interkalálószer-víz tömegarány mérsékelten befolyásolta. Az AAc és KAc interkalációjakor a minta hűtése (-24°C-ra és 5°C-ra), a DMSO-nál és a karbamidnál a minta hevítése (60°C-on, illetve 90°C-on) eredményezte a legnagyobb interkalációfokot. Az AAc kivételével mindegyik vizsgált interkalálószerrel a nyitott mintatartóban való pihentetéssel érhető el nagyobb interkalációfok. A pihentetési hőmérséklet, illetve a zárt/nyitott mintatartó hatása valószínűleg az interkalálószer bomlékonyságával, illetve a vízmolekulák interkaláció során betöltött szerepével függ össze. Az interkalációfok szempontjából legkedvezőbb interkalálószer-víz tömegarány a karbamid és AAc interkalálószerrel közel a vízben való oldhatóságuknak megfelelő, míg a vízzel jól elegyedő DMSO esetén 9:1 DMSO-víz tömegarány volt. Ugyanakkor megállapítottam, hogy minden esetben az interkalálószerrel megfelelő feleslegben kell alkalmazni (az organokomplex elméleti összetételéhez képest) ahhoz, hogy nagy interkalációfokot érjünk el. A kaolinit-AAc komplexek egy kisebb (1,4 nm-es) és egy nagyobb víztartalmú (1,7 nm-es) változatát azonosítottam. Valószínűleg, az 1,7 nm-es bázislaptávolság a legnagyobb, melyet közvetlen interkalációval el lehet érni. Kimutattam, hogy az 1,7 nm-es komplex nagyobb víztartalma vízelvonó szerrel (pl. szilikagéllel) könnyen eltávolítható és átalakul az 1,4 nm-es komplexszé.

Ezt követően a homogenizációs interkalációval előállított prekursorok metanolos interkalációját az általában alkalmazott kevertetési, illetve a ritkán alkalmazott szolvotermális módszernél vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekursorok sikeresen interkalálhatók metanollal, míg a kaolinit-AAc és kaolinit-KAc prekursorok a vizsgált módszerekkel nem interkalálhatók. A kaolinit-karbamid

organokomplexet, tudomásom szerint elsőként, a kevertetési és a szolvotermális módszerekkel is teljes mértékben át tudtam alakítani 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplexszé. A kevertetési és a 170°C hőmérsékletű szolvotermális kezelések több vegyszert, időt és energiát igényeltek, mint a 100°C-os szolvotermális kezelés. A 100°C-os szolvotermális kezeléssel már 18 óra alatt (a metanol cseréje nélkül) sikerült az 1,12 nm-es komplexet nagy interkalációfokkal előállítanom. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a köztes kaolinit-metanol komplex előállítása a szolvotermális kezeléssel sokkal hatékonyabb, mint a több hetes hagyományos kevertetési eljárással. Ugyanakkor, az eredeti szolvotermális eljárás csak a kaolinit-karbamid prekursor esetén egyszerűsíthető és rövidíthető, mivel 100°C-on a karbamid könnyebben cserélhető metanolra, mint a DMSO. Ez annak köszönhető, hogy 100°C-on és afelett a karbamid molekulák gyengébben kötődnek a kaolínrétegekhez, mint a DMSO. A kialakult kaolinit-metanol komplex bázislaptávolsága, a prekursor típusától függetlenül, nedves állapotban az 1,12 nm, míg 150°C-os szárítást követően 0,83-0,84 nm volt. Megállapítottam, tudomásom szerint elsőként, hogy a szárított mintákat friss metanollal megnedvesítve ismét kialakul az 1,12 nm-es bázislaptávolság. A szárított kaolinit-metanol komplexek kémiai összetétele, mindkét prekursor esetében, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}$ képlettel volt jellemezhető, amelyet a Fizikai Kémia Intézeti tanszék kutatói által végzett molekuláris szimulációs eredmények is alátámasztottak.

Végül tanulmányoztam a cetil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) interkalációját kevertetési és szolvotermális módszer esetén, illetve a kaolinit nanocsövek előállíthatóságát a kaolinit-CTAC komplexekből. Sikeresen állítottam elő kaolinit-CTAC interkalációs komplexet kaolinit-karbamid komplexből kaolinit-metanol köztes komplex előállításával. A CTAC molekulák interkalációjának hatására a bázislaptávolság 3,82 nm-re nőtt, de ez nem okozta a kaolínrétegek rétegismétlődésének a megszűnését. A CTAC interkalációja során az előzetes kaolinit-karbamid és kaolinit-metanol komplexekének megfelelő nagy (~80%) interkalációfok alakult ki, mely megerősítette azt, hogy a CTAC interkalációját az első (karbamidos) interkaláció határozta meg. Az itt előállított kaolinit-CTAC komplex etanolos mosás után előnyösnek bizonyult a kaolinit nanocső (a teljesen exfoliált fázis) előállításához. A kaolinit-CTAC komplex termikus analízis eredményei alapján meghatározott $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}(\text{CTAC})_{1,6}(\text{Me})_{1,6}$ összegképlete összhangban van a molekuláris szimulációval meghatározott 1:1 metanol-CTAC molaránnyal. Dolgozatomban, a kaolinit-CTAC komplexek közvetlen előállítására egy egyszerű és hatékony kétlépéses szolvotermális eljárást dolgoztam ki. Ez a szemléletében új eljárás a kaolinit szakirodalomban közétett exfoliációs eljárásainak elveit és módszereit hangolja össze, a szükséges kezelési lépések

számának és a vegyszerek mennyiségének csökkentése céljából. Ebben az esetben, a kaolinit-CTAC komplexet előzetes metanolos kezelés nélkül állítottam elő, melyhez egyszerűen annak a belátására volt szükség, hogy a hagyományos kezeléseknél a köztes komplex interkalálószer és a végső szilárd interkalálószer (CTAC) oldószer azonos. A létrejött kaolinit-CTAC komplex alkalmas volt a kaolinit exfoliációjára és a kívánt kaolinit nanocsövek előállítására. Az olcsó karbamidot és metanolt felhasználó kétlépéses eljárás várhatóan széles körben alkalmazható az exfoliált kaolinit és kaolinit nanocsövek költséghatékony előállítására, ami fontos a korszerű adszorpciós és lassított ütemű hatóanyag-leadású anyagrendszerek, illetve a nanoméretű reaktorok és hordozók gyártásának területén.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Koch, S., Sztrókay, K.I., Ásánytan II., Tankönyvkiadó, Budapest 1968.
- [2] Nemezc, E., Agyagásványok, Akadémiai Kiadó, Budapest 1973.
- [3] Bergaya, F., Lagaly, G., Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science (Ch2, Ch10.3, Ch10.2), Vol. 5, Elsevier, Amsterdam 2013.
- [4] Bailey, S.W., Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 19. 1988.
- [5] Bailey, S.W., Halloysit - a critical assessment. Proceedings of 9th International Clay Conference, Strasbourg, France, 86 (1989) 89–98.
- [6] Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., Halloysit clay minerals—a review. Clay Miner. 40 (2005) 383–393.
- [7] Dódony, I., Orbán R., A lehetséges kaolinit politípek jellemzése, Téli Ásványtudományi Iskola, Balatonfüred, 2009.
- [8] Brindley, G.W., Robinson, K., Structure of kaolinite. Nature 156 (1945) 661–663.
- [9] Gruner, J.W., The crystal structure of kaolinite. Z. Kristallograph. 83 (1932) 75–88.
- [10] Bish, D.L., Von Dreele, R., Rietveld refinement of the crystal structure of kaolinit, Annual Meeting of the Clay Minerals Society, East Lansing, Michigan 1988.
- [11] Joswig, W., Drits, V.A., The orientation of the hydroxyl groups in dickite by X-ray diffraction, N. Jb. Mineral. Mh., 1 (1986) 19-22.
- [12] Blount, A.M., Threadgold, I.M., Bailey, S.W., Refinement of the crystal structure of nacrite, Clays Clay Miner. 17 (1969) 185-194.
- [13] Kohyama, N., Fukushima, K., Fukami, A., Observation of the hydrated form of tubular halloysit by an electron microscopy equipped with an environmental cell, Clays Clay Miner. 26 (1978) 25-40.
- [14] Singh, B., Why does halloysite roll? – A new model, Clays Clay Miner. 44 (1996) 191-196.
- [15] Balczár, I., Korim, T., Kovács, A., Makó, É., Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars – Comparative study, Ceram. Int. 42 (2016) 15367-15375.
- [16] Szabó, P., Zsirka, B., Fertig, D., Horváth, E., Csizmadia, T., Kristóf, J., Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test

- compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures, *Catal. Today* 287 (2017) 37-44.
- [17] Harvey, C.C., Halloysite for high quality ceramics, *Industrial Clays, Metal Bulletin* pcl, London, 2 (1996) 71–73.
- [18] Brathwaite, R.L., Christie, A.B., Faure, K., Townsend, M.G., Terlesk, S., Origin of the Matauri Bay halloysite deposit, Northland, New Zealand. *Mineralium Deposita* (2012) 1–14.
- [19] Bates, T.F., Sand, L.B., Mink, J.F., Tubular crystals of chrysotile asbestos, *Science* 111 (1950) 512-513.
- [20] Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects, *Appl. Clay Sci.* 75 (2015) 112-113.
- [21] Zsirka, B., Táborosi, A., Szabó, P., Szilágyi, R.K., Horváth, E., Juzsakova, T., Fertig, D., Kristóf, J., Surface characterization of mechanochemically modified exfoliated halloysite nanoscrolls, *Langmuir* 33 (2017) 3534-3547.
- [22] Schroeder, P.A., Erickson, G., Kaolin: from ancient porcelains to nanocomposites, *Elements* 10 (2014) 177-182.
- [23] Liu, Q., Li, X., Cheng, H., Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls, *Appl. Clay Sci.* 124-125 (2016) 175-182.
- [24] Jasmund, K., Lagaly, G., *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopf, Darmstadt, Germany 1993.
- [25] Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, New York, USA 1968.
- [26] Hinckley, D.N., Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina, *Clays Clay Miner.* 11 (1963) 229-235.
- [27] Aparicio, P., Pérez-Bernal, J.L., Galán, E., Bello, M.A., Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties, *Clay Miner.* 39 (2004) 75-84.
- [28] Plaçon, A., Giese, R.F., Snyder, R., The Hinckley index for kaolinites. *Clay Miner.* 23 (1988) 751-760.
- [29] Brindley, G.W., Nakahira, M., The kaolinite-mullite reaction series: I. Survey of outstanding problems. II. Metakaolin. III. The high-temperature phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 311–324.
- [30] Liptay, G., *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Budapest 1971.
- [31] Farmer, V.C., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London 1974.
- [32] Russell, J.D., Fraser, A.R., *Infrared methods, Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, London 1994.

- [33] Gardolinski, J.E.F.C., Interlayer Grafting and Delamination of Kaolinite (PhD dolgozat), University of Kiel, Germany 2005.
- [34] Frost, R.L., Fredericks, P.M., Bartlett, J.R., Fourier transform Raman spectroscopy of kadite clays, *Spectrochim. Acta* 49A (1993) 667-674.
- [35] Frost, R.L., Vassallo, A.M., The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays Clay Miner.* 44 (1996) 635-651.
- [36] Johansson, U., Holmgren, A., Forsling, W., Frost, R.L., Isotopic exchange of kaolinite hydroxyl protons: a diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study. *The analyst* 123 (1998) 642-645.
- [37] Michaelian, K.H., Lapidés, I., Lahav, N., Yariv, S., Brodsky, I., Infrared study of the intercalation of kaolinite by caesium bromide and caesium iodide, *J. Colloid Interface Sci.* 204 (1998) 389-393.
- [38] Bougeard, D., Smirnov, K.S., Geidel, E., Vibrational spectra and structure of kaolinite: a computer simulation study, *Journal of Phys. Chem. B* 104 (2000) 9210-9217.
- [39] Balan, E., Saita, A.M., Mauri, F., Calas, G., First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *Am. Miner.* 86 (2001) 1321-1330.
- [40] van der Marel, H.W., Beutelspacher, H., Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Elsevier, Amsterdam 1976.
- [41] Frost, R.L., Horváth, E., Makó, É., Kristóf, J., Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *J. Colloid Interface Sci.* 270 (2004) 337-346.
- [42] Valášková, M., Rieder, M., Matějka, V., Čapková, P., Slíva, A., Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite-urea intercalates, *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 108-118.
- [43] 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.* 330 (2009) 367-373.
- [44] Horváth, E., Kristóf, J., Frost, R.L., Vibrational Spectroscopy of Intercalated Kaolinites. Part I., *Appl. Spectrosc. Rev.* 45 (2010) 130-147.
- [45] 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.* 109-110 (2015) 55-63.
- [46] Santos, P.S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2nd ed., Edgar Blüchner, São Paulo 1989.
- [47] Kovács, A., Különböző kristályosodottságú kaoliniték szerkezetének módosítása kálium-acetátos interkalációval, Diplomadolgozat, Pannon Egyetem, Veszprém 2013.

- [48] Yu, D., Wang, J., Hu, W., Guo, R., Preparation and controlled release behavior of halloysite/2-mercaptobenzothiazole nanocomposite with calcined halloysite as nanocontainer, *Mater. Design* 129 (2017) 103-110.
- [49] Kuroda, Y., Ito, K., Itabashi, K., Kuroda, K., One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls, *Langmuir* 27 (2011) 2028–2035.
- [50] Xu, H., Jin, X., Chen, P., Shao, G., Wang, H., Chen, D., Lu, H., Zhang, R., Preparation of kaolinit nanotubes by a solvothermal method, *Ceram. Int.*, 41 (2015) 6463-6469.
- [51] 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.* 83–84 (2013) 68–76.
- [52] Weiss, A., Thielepape, W., Orth H. Neue Kaolinit-Einlagerungsverbindungen. *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem* 1 (1966) 277-293.
- [53] Lagaly, G., Clay-organic interactions, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 311 (1984) 315–332.
- [54] Yariv, S., Nasser, A., Michaelian, K.H., Lapidés, I., Deutsch, Y., Lahav, N., Thermal treatment of the kaolinite/CsCl/H₂O intercalation complex. *Thermochim. Acta* 234 (1994) 275-285.
- [55] Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science (Ch7.3)*, vol. 1, Elsevier 2006.
- [56] Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., Vágvölgyi, V., Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 83-84 (2013) 24-31.
- [57] 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.* 994 (2011) 55-60.
- [58] Weiss, A., Eine Schichteinschlußverbindung von Kaolinit mit Harnstoff, *Angew. Chem.* 73 (1961) 736-737.
- [59] Wiewióra, A., Brindley, G.W., Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics, *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo* 1 (1969) 723-733.
- [60] Range, K.J., Range, A., Weiss, A., Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysit minerals. *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo* (1969) 3–13.
- [61] Fernandez-Gonzales, M., Weiss, A., Lagaly, G., Über das Verhalten nordwest-panischer Kaoline bei der Bildung von Einlagerungsverbindungen, *Keram. Z.* 28 (1976) 55–58.
- [62] Lagaly, G., Characterization of clays by organic compounds, *Clay Miner.* 16 (1981) 1–21.

- [63] Komori, Y., Sugahara, Y., Kuroda, K., Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 241-252.
- [64] Tunney, J.J., Detellier, C., Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1679-1685.
- [65] Letaief, S., Tonle, I.K., Diaco, T., Detellier, C., Nanohybrid materials form interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 95101.
- [66] 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* 27 (2011) 15248–15254.
- [67] Gardolinski, J.E.F.C., Lagaly, G., Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination, *Clay Miner.* 40 (2005) 547-556.
- [68] Letaief, S., Detellier, C., Clay-polymer nanocomposite material from the delamination of kaolinite in the presence of sodium polyacrylate, *Langmuir* 25 (2009) 10975-10979.
- [69] Matusik, J., Wisła-Walsh, E., Gawęł, A., Bielanska, E., Bahranowski, K., Surface area and porosity of nanotubes obtained from kaolin minerals of different structural order, *Clays Clay Miner.* 59 (2011) 116-135.
- [70] Zsirka, B., Horváth, E., Makó, É., Kurdi, R., Kristóf, J., Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order, *Clay Miner.* 50 (2015) 329–340.
- [71] Singh, B., Mackinnon, I.D.R., Experimental transformation of kaolinite to halloysit. *Clays Clay Miner.* 44 (1996) 825-834.
- [72] Halmos, Z., Meisel, T., Seybold, K., Erdey, L., Studies on the melts of alkali metal acetates, *Talanta* 17 (1970) 1191-1199.
- [73] Cheung, H., Tanke, R.S, Torrence, G.P., Acetic Acid, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [74] Kovács, A., A kaolinit kálium-acetátos interkalációjának vizsgálata, *Szakdolgozat, Pannon Egyetem, Veszprém* 2011.
- [75] Janek, M., Emmerich, K., Heissler, S., Nüesch, R., Thermally induced grafting reactions of ethylene glycol and glycerol intercalates of kaolinite. *Chem. Mater.* 19 (2007) 684-693.
- [76] 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.* 49 (2014) 457-471.
- [77] Wada, K., Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am. Miner.* 46 (1961) 78-91.

- [78] Smith, D.L., Milford, M.H., Zuckerman, J.J., Mechanism for intercalation of kaolinite by alkali acetates, *Science* 153 (1966) 741-743.
- [79] Gábor, M., Tóth, M., Kristóf, J., Komáromi-Hiller, G., Thermal behavior and decomposition of intercalated kaolinite, *Clays Clay Miner.* 43 (1995) 223-228.
- [80] Kristóf, J., Tóth, M., Gábor, M., Szabó, P., Frost, R.L., Study of the structure and thermal behaviour of intercalated kaolinites. *J. Therm. Anal.* 49 (1997) 1441-1448.
- [81] Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., Frost, R.L., The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes – a review, *Thermochim. Acta* 545 (2012a) 1–13.
- [82] 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.* 21 (1966) 127-152.
- [83] Frost, R.L., Locos, O.B., Kristóf, J., Klopprogge, J.T., Infrared spectroscopic study of potassium and cesium acetate-intercalated kaolinites, *Vib. Spectrosc.* 26 (2001) 33-42.
- [84] Cheng, H., Liu, Q., Cui, X., Zhang, Q., Zhang, Z., Frost, R.L., Mechanism of dehydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate, *J. Colloid Interface Sci.* 376 (2012b) 47-56.
- [85] Kristóf, J., Mink, J., Horváth, E., Gábor, M., Intercalation study of clay minerals by Fourier transform infrared spectrometry, *Vib. Spectrosc.* 5 (1993) 61-67.
- [86] Maxwell, C.B., Malla, P.B., Kaolin-potassium acetate intercalation complex and process of forming same. United States Patent, US5672555 A. 1997.
- [87] Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Du, X., Frost, R.L., Influencing factors on kaolinite-potassium acetate intercalation complexes, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010b) 476–480.
- [88] Frost, R.L., Tran, T.H., Kristóf, J., FT-Raman spectroscopy of the lattice region of kaolinite and its intercalates, *Vib. Spectrosc.* 13 (1997) 175-186.
- [89] Zhang, B., Li, Y., Pan, X., Jia, X., Wang, X., Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization, *J. Phys. Chem.* 68 (2007) 135-142.
- [90] Kristóf, J., Frost, R.L., Horváth, E., Kocsis, L., Inczedy, J., Thermoanalytical investigations on intercalated kaolinites, *J. Therm. Anal.* 53 (1998) 467-475.
- [91] Deng, Y., White, G.N., Dixon, J.B., Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 379-393.
- [92] Cheng, H., Liu, Q., Zhang, J., Yang, J., Frost, R.L., Delamination of kaolinite-potassium acetate intercalates by ball-milling, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010a) 355-359.
- [93] Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Zhang, J., Frost, R.L., Du, X., Infrared spectroscopic study of halloysit-potassium acetate intercalation complex, *J. Mol. Struct.* 990 (2011) 21-25.

- [94] Frost, R.L., Kristóf, J., Horváth, E., Klopprogge, J.T., Deintercalation dimethyl sulphoxide intercalated kaolinites – a DTA/TGA and Raman spectroscopic study, *Thermochim. Acta* 327 (1999) 155–166.
- [95] Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, E., Martens, W.N., Modification of the hydroxyl surface of kaolinite through mechanochemical treatment followed by intercalation with potassium acetate, *Langmuir* 18 (2002) 6491-6499.
- [96] Makó, É., Rutkai, G., Kristóf, T. Simulation assisted evidence for the existence of two stable kaolinite/potassium acetate intercalate complexes, *J. Colloid Interface Sci.* 349 (2010) 442-445.
- [97] Erdey, L., Gál, S., Liptay, G., *Talanta* 11 (1964) 913.
- [98] Hauser-Fuhlberg, M., Einlagerung von Initiator-/monomer-Molekülen in Kaolinit für eine polymergesteuerte Delamination zur Herstellung von Nanokompositen, PhD dolgozat, Karlsruhe 2005.
- [99] Weiss, A., Thielepape, W., Göring, G., Ritter, W., Schaffer, H., Kaolinit-Einlagerungs-Verbindungen, *Proc. Int. Clay Conf. Stockholm 1* (1963) 287–305.
- [100] Sugahara, Y., Satokawa, S., Kuroda, K., Kato, C., Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite, *Clays Clay Miner.* 36 (1988) 343-348.
- [101] Baughman, E.H., Kreevoy, M.M., Determination of acidity in 80% dimethyl sulfoxide-20% water., *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 421-423.
- [102] IFA, Erfassungs- und Pflegehandbuch der GESTIS-Stoffdatenbank, GESTIS Stoffdatenbank
- [103] Matusik, J., Scholtzova, E., Tunega, D., Influence of synthesis conditions on the formation of a kaolinite-methanol complex and simulation of its vibrational spectra, *Clays Clay Miner.* 60 (2012) 227-239.
- [104] Franco, F., Ruiz Cruz, M.D., High-temperature X-ray Diffraction, Differential thermal analysis and thermogravimetry of the kaolinite dimethylsulfoxide intercalation complex, *Clays Clay Miner.* 50 (2002) 47-55.
- [105] Zhang, S., Liu, Q., Cheng, H., Zeng, F., Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide, *Appl. Surface Sci.* 331 (2015) 234–240.
- [106] Olejnik, S., Aylmore, L.A.G., Posner, A.M., Quirk, J.P., Infrared spectra of kaolin mineral dimethyl sulfoxide complexes, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 241-249.
- [107] Kristóf, J., Frost, R.L., Klopprogge, J.T., Horváth, E., Gábor, M., Thermal behaviour of kaolinite intercalated with formamide, dimethyl sulphoxide and hydrazine, *J. Therm. Anal. Calorim.* 56 (1999) 885–891.

- [108] Schaber, P.M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., Brauer, J., Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochim. Acta*, 424 (2004) 131-142.
- [109] Tsunematsu, K., Tateyama, H., Delamination of urea–kaolinite complex by using intercalation procedures, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1589–1591.
- [110] Frost, R.L., Kristof, J., Rintoul, L., Kloprogge, J.T., Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77 K, *Spectrochim. Acta A* 56 (2000a) 1681–1691.
- [111] Gardolinski, J.E., Wypych, F., Cantao, M.P., Exfoliation and hydration of kaolinite after intercalation with urea, *Quim. Nova* 24 (2001) 761–767.
- [112] Rutkai, G., Makó, É., Kristóf, T., Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.* 334 (2009) 65-69.
- [113] Fukamachi, C.R.B., Wypych, F., Mangrich, A.S., Use of Fe^{3+} ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 537–541.
- [114] 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.* 13 (1998) 930–934.
- [115] Komori, Y., Enoto, H., Takenawa, R., Hayashi, S., Sugahara, Y., Kuroda, K., Modification of the interlayer surface of kaolinite with methoxy groups, *Langmuir* 16 (2000) 5506-5508.
- [116] Li, X., Cui, X., Wang, S., Wang, D., Li, K., Liu, Q., Komarneni, S., Methoxy-grafted kaolinit preparation by intercalation of methanol: Mechanism of its structural variability, *Appl. Clay Sci.* 137 (2017) 241-248.
- [117] Matusik, J., Kłapyta, Z., Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis, *Appl. Clay Sci.* 83-84 (2013) 433-440.
- [118] Balczár, I., Korim, T., Dobrádi, A., Correlation of strenght to apparent porosity of geopolymers – Understanding through variations of setting time. *Constr. Build. Mater.* 93 (2015) 983-988.
- [119] Churchman, G.J., Whitton, J.S., Claridge, G.G.C., Theng, B.K.G., Intercalation method using formamide for differentiating halloysit from kaolinite, *Clays Clay Miner.* 32 (1984) 241-248.
- [120] Földvári, M., Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, *Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary*, (2011) 213.
- [121] Wendland, W., Wm. *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley & Sons 1974.
- [122] Kristen, W.J., *Organic Elementar Analysis*, Academic Press 1983.

- [123] Dinnebier, R.E., Billinge, S.J.L., Powder Diffraction Theory and Practice. (Ch5.4) The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2008. 141-150.
- [124] Socrates, G., Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, third ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England 2001.
- [125] Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic press, Inc., Boston, USA, 1991.
- [126] Frost, R.L., Kristóf, J., Interface Science and Technology, Clay Surfaces – Fundamentals and Applications, Elsevier-Acadamic Press, 1 (2004b) 184–215.
- [127] Bish, D.L., Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, Clays Clay Miner. 41 (1993) 738–744.
- [128] Jia, F., Su, J., Song, S., Can Natural Muscovite be Expanded?, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 471 (2015) 19–25.
- [129] Rutkai, G., Makó, Éva., Kristóf, T., Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite, J. Colloid Interface Sci. 334 (2009) 65–69.
- [130] Bish, D.L., Post, J.E., Modern Powder Diffraction, The Mineralogical Society of America, Washington DC 1989.
- [131] He, H., Ding, Z., Zhu, J., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., Frost, R.L., Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonite, Clays Clay Miner. 53 (2005) 287–293.
- [132] Lapedes, I., Borisover, M., Yariv, S., Thermal analysis of hexadecyltrimethylammonium-montmorillonites, J. Therm. Anal. Calorim. 105 (2011) 921–929.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom családomnak és barátaimnak, akik kezdettől fogva bíztattak és támogattak a munkámban.

Köszönetemet fejezem ki dr. Kristóf Tamásnak és Ható Zoltánnak a közös kutatásokban való együttműködésért, továbbá dr. Pósfai Mihálynak a transzmissziós elektronmikroszkópos, dr. Horváth Erzsébetnek, dr. Kristóf Jánosnak és Zsirka Balázsnak az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokban nyújtott segítségükért.

Köszönöm a PE Anyagmérnöki Intézetében dolgozó témavezetőmnek és munkatársaimnak a PhD munkámhoz nyújtott segítségüket.