

dc_20_10

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**RÉTEGES SZERKEZETŰ ANYAGOK ÉS
VEGYESOXID BEVONATOK VIZSGÁLATA
REZGÉSI SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREKKEL**

HORVÁTH ERZSÉBET

**Pannon Egyetem
Veszprém**

2010

dc_20_10

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉS

Az oxid-típusú anyagok és vegyesoxid rendszerek a mindennapi gyakorlat legfontosabb és legszélesebb körben használt anyagi rendszerei közé tartoznak. Felhasználási területüktől függetlenül képződésük, szerkezetük, reakcióképességük vizsgálata *analitikai kémiai szempontból* azonos megközelítést igényel. A kémiai/anyagszerkezeti vizsgálatok során kitüntetett szerepük van azoknak a módszereknek, amelyek közvetlen információval szolgálnak a szerkezetre vonatkozóan. Ezek az információk többnyire csak roncsolásmentes, képi vagy spektroszkópiai információt nyújtó anyagvizsgáló eljárásokkal nyerhetők.

A különféle bevonatok, réteges szerkezetű anyagok szerkezeti/összetételbeli jellemzésére egyfajta vizsgálati módszer alkalmazása ritkán elegendő. Az összetételükben, struktúrájukban gyakran heterogén rendszerek jellemzése multidiszciplináris megközelítést igényel, s többféle vizsgáló módszer alkalmazását teszi szükségessé.

Az agyagásványok ipari alkalmazása felületi reaktivitásuk függvénye. A külső felület reaktivitása sav-bázis karakterükben eltérő tesztmolekulák adszorbeáltatásával jellemezhető. A belső felület reaktivitásának jellemzésére interkalációs folyamatok használatosak. A kétdimenziós, tetraédes és oktaédes síkhálókból felépülő kaolinit kettősrétegek kis molekulájú szerves reagensekkel interkalálhatók. A reakció során a rétegeket összetartó hidrogénhid kötések felszakadnak, s az expandált szerkezetben a monomolekuláris rétegben beépülő reagens új típusú hidrogénhid kötések hoz létre. Az így kialakult nanokomplexek szerkezete, a reagens molekulák kötődésének módja, orientációja elsősorban molekulaszpektroszkópiai módszerekkel (*DRIFT, MS, Raman mikro-spektroszkópia*) vizsgálható.

Ivóvizek, szennyvizek biológiailag nehezen lebontható szerves szennyezői elektrokémiai úton (*anódos oxidációval*) detoxifikálhatók, vagy teljes mértékben eltávolíthatók. Az erre a célra alkalmas, titánlemez hordozón szolgáló eljárással kialakított *elektrokatalitikus tulajdonsággal rendelkező bevonatrendszerek* (pl. $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ alapú vegyesoxid filmek) fejlesztése szintén elképzelhetetlen molekulaszpektroszkópiai módszerek alkalmazása nélkül. Az oxidfilmek szintézise, jellemzése a különféle opto-elektronikai berendezésekben, szenzorokban való alkalmazásuk miatt is egyre nagyobb jelentőségű. A néhány száz nanométer vastagságú bevonatban lejátszódó reakciók, lehetséges reakció-utak *in situ* tanulmányozása diffúz reflexiók Fourier transzformációk

infravörös (*DRIFTS* vagy *DRIFT*) és emissziós infravörös infravörös (*IES* vagy *IRES*) spektroszkópiái, tömegspektrometriai (MS) és Raman spektroszkópiái módszerekkel lehetséges.

A dolgozat rendezetlen, valamint rendezett szerkezetű kaolinok (Szegilong, Királyhegy, Magyarország) felületi reaktivitásának vizsgálatával, továbbá katalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid bevonatok képződési mechanizmusának tanulmányozásával foglalkozik.

Alapvető célom egyrészt olyan interkalációs komplexek előállítása és szerkezeti jellemzése volt, melyek prekursoroként használhatók a kaolinit nanostruktúrák előállítása során, illetve a szerkezetvizsgálat eredményei/tapasztalatai felhasználhatók a delaminációs folyamatok tervezésében. Másrészt a vegyesoxid típusú bevonatok képződési mechanizmusának tanulmányozása, az oxidréteg kialakulását kísérő reakciók szisztematikus feltárása a vegyesoxid típusú katalizátorok fejlesztését segíti elő. Ezek a vizsgálatok olyan anyagok kifejlesztésére/jellemzésére irányulnak, amelyek a környezetvédelemben, vagy a nanotechnológiában ígéretes alkalmazásra tarthatnak számot.

2. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

A kaolinit organo-komplexeket a reagens (vagy vizes oldata) és az agyagásvány reakciójával, vagy mechanokémiai úton (a reagens és az agyagásvány együtt őrlésével) állítottam elő. Interkalációs reagensként kálium-acetátot, hidrazint, formamidot, karbamidot, dimetil-szulfoxidot és deuterált dimetil-szulfoxidot használtam.

Az interkalációs komplexek rezgési spektroszkópiái vizsgálatait *DRIFT* (*Bruker, Equinox 55 spektrométer*) és Raman mikro-spektroszkópiái (*Renishaw 2000 spektrométer, Olympos BHSM mikroszkóp*) módszerekkel végeztem el. Kiegészítő vizsgálatokként röntgen pordiffrakciós (*Philips PW 1050/25 típusú berendezés, CuK α sugárzás 40 kV, 25 mA*) és szekunder-ion tömegspektrometriai méréseket (*DP50B típusú duoplazmatron ionforrás és QMA 400 típusú kvadrupol tömegspektrométer, 2 keV energiájú O $_2^+$ primer ionsugár*), valamint szimultán termikus analízist (*MOM Derivatograph PC*) alkalmaztam. A bomlásgáz analízis egy *Netsch TG 209* típusú termomérleg és egy *Balzers MSC 200 (Thermo-Cube)* típusú tömegspektrométer összekapcsolásával kialakított TG-MS berendezésben történt.

Az elektrokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező vegyesoxid bevonatokat a prekursor sók (*TaCl $_5$, IrCl $_3$ ·3H $_2$ O, RuCl $_3$ ·3H $_2$ O, ZrOCl $_2$ ·8H $_2$ O, SnCl $_2$ ·2H $_2$ O, Ru(OH)Cl $_3$, H $_2$ IrCl $_6$, Sn(OH) $_2$ (CH $_3$ COO) $_x$ Cl $_{2-x}$*) izopropanolos, illetve vizes

oldatából szol-gél eljárással, az un. „cseppentéses” módszerrel több lépésben végeztem el. A bevonatok kialakítása minden esetben titánlemez-hordozón történt, az oldószer elpárolgása után visszamaradó gélszerű bevonat 600 °C-ig történő hőkezelésével, oxigén-tartalmú gázatmoszférában.

Az oxidréteg kialakulásának folyamatát rezgési spektroszkópiai (*DRIFT*, *IR*) és termikus (*szimultán TG-DTA*, *TG-MS*) módszerekkel követtem nyomon.

A spektrumok értékeléséhez a GRAMS/32[®] Version 4.01 (*Galactic Industries Co.*) szoftvert használtam. A görbefulérbontásokat a spektrális és kromatográfiás sávok felbontására ajánlott Jandel Peakfit[™] Version 4 (*AISN Software Inc.*) szoftverrel végeztem legalább $R^2=0.998$ regressziós érték eléréséig, Gauss-Lorenz keresztkorrelációs függvény alkalmazásával, az illesztés során a szükséges minimális számú sávkomponenst használva.

A geometria optimalizálást, valamint kaolinit organokomplexek relatív rendszer-energiára vonatkozó számításokat a Spartan '02 Windows (*Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612, U.S.A.*) program-csomag segítségével végeztem el.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A kálium-acetáttal interkalált kaolinit szerkezetvizsgálata

1.1. Röntgendiffrakciós és Raman mikro-spektroszkópiai vizsgálatok alapján a kálium-acetáttal interkalált kaolinit új szerkezeti modelljét állítottam fel. Megállapítottam, hogy víz jelenlétében az acetát-ionok a *c*-tengellyel párhuzamosan helyezkednek el a nano-szerkezetben. A metil-csoport a tetraéderes oxigén-síkhöz orientálódik, míg a karboxil-csoport egy vízmolekulán keresztül a belső felületi OH-csoportokhoz kötődik. A kálium-ion a ditrigonális üregben helyezkedik el.

1.2. Kimutattam, hogy a 200 °C-ig hevített interkalációs komplexben vízvesztéssel járó reverzibilis transzformáció megy végbe, melynek során az eredeti 14,2 Å-nek megfelelő reflexió eltűnik, s két új reflexió jelenik meg 11,5 és 8,9 Å *d*(001) értékeknél. Az előbbi a karboxil-csoportnak a belső felületi OH-csoportokhoz való közvetlen kapcsolódását, az utóbbi az acetát-ionok *ab*-síkkal szöget bezáró orientációját jelenti.

2. A kaolinit interkalációja hidrazin-hidrátal

2.1. Megállapítottam, hogy hidrazin-hidrátal a szegi kaolin 100%-ban expandálható, s az expandált szerkezetben valamennyi belső felületi OH-csoport hidrogénhid kötésben van jelen. Kimutattam, hogy az interkalációs komplexben a belső felületi OH-csoportok Raman aktivitásukat elveszítik és a komplex bomlása után a visszarendeződött kaolinit szerkezetben izolált vízmolekulák maradnak vissza.

2.2. Kontrollált sebességű termoanalitikai vizsgálatokkal megállapítottam, hogy az interkalációs komplexben négyféleképpen kötött hidrazin azonosítható (*adszorbeált hidrazin-hidrát: 0,31 mol/mol OH; gyengén kötött hidrazin-hidrát: 0,20 mol/mol OH; erősen kötött hidrazin-hidrát: 0,07 mol/mol OH; erősen kötött hidrazin: 0,36 mol/mol OH*).

2.3. Kimutattam, hogy kvázi-egyensúlyi körülmények között enyhe hőkezelés hatására (kb. 80 °C-ig) a részlegesen elbomlott szerkezetben egy 9,6 Å-nek megfelelő új reflexió jelenik meg. Vízfelvétel következtében a részlegesen összeesett szerkezet visszaexpandál az eredeti 10,2 Å-nek megfelelő d(001) értékre.

2.4. TG-MS vizsgálatokkal kimutattam, hogy a komplexből kb. 100 °C-ig hidrazin és víz, 100 és 150 °C között pedig vízmentes hidrazin távozik el. Megállapítottam, hogy a 9,6 Å-nek megfelelő d(001) érték a vízmentes hidrazinnal, a 10,2 Å-nek megfelelő bázislap távolság pedig a hidrazin-hidrát molekulavegyülettel történő expanziónak tulajdonítható.

3. Mechanokémiai úton aktivált, formamiddal interkalált kaolinit vizsgálata

3.1. Megállapítottam, hogy mechanokémiai kezelés (*száraz őrlés*) hatására a kaolinit részleges dehidroxilációja megy végbe. A dehidroxilációs víz az energetikailag rendkívül heterogén felületen adszorbeálódik, s termikus deszorpciója 400 °C-ig (*a dehidroxiláció kezdetéig*) nem fejeződik be. A dehidroxiláció hőmérsékletének csökkenése, illetve a dehidratációs hőmérséklet növekedése az őrlési idővel arányosan változik.

3.2. CRTA módszert dolgoztam ki a tiszta kaolinit-formamid komplex előállítására. Megállapítottam, hogy a mechanokémiai úton aktivált, formamiddal interkalált, majd termikusan deinterkalált kaolinit felületén ún. „szuperaktív” centrumok alakulnak ki. A formamid a rétegek közti térben *in situ* CO-ra és ammóniára bomlik, melyet sav-bázis tulajdonságaiktól függően a szuperaktív felületi centrumok különböző mértékben adszorbeálnak. A CO-ból *in situ* CO₂ is képződik.

3.3. DRIFT spektroszkópiai módszerrel kimutattam, hogy a szuperaktív centrumok sav-bázis jellege az őrlési idő függvényében változik. A szuperaktív centrumokhoz kötődő CO és CO₂ szerkezeti varianciája az őrlési idő növekedésével csökken, a karbonát-típusú szerkezetek dominanciája a híd-típusú szerkezetek rovására növekszik.

4. A kaolinit interkalációja karbamiddal

4.1. Megállapítottam, hogy a szegi kaolin karbamid vizes oldatával mintegy 77%-ban, szilárd karbamiddal egy órán át szárazon őrölve gyakorlatilag 100%-ban 10,7 Å bázislap távolsága expandálható.

4.2. Az interkalációs folyamat rezgési spektroszkópiai módszerrel való nyomon követésével a karbamid beépülési mechanizmusára tettem javaslatot. A javasolt mechanizmus szerint a karbamid mindkét NH₂-csoportja részt vehet egy hidrogénhíd-típusú szerkezet kialakításában. A C=O csoport hidrogénhídon keresztül kapcsolódik a gibbsit réteghez.

5. A kaolinit interkalációja DMSO-val

5.1. Kimutattam, hogy a szegi és a királyhegyi kaolin DMSO-val közel 100%-ban interkalálható. Deuterált DMSO-val teljes expanzió nem érhető el.

5.2. Termikus és a rezgési spektroszkópiai vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy DMSO változatos szerkezetet mutat a rétegek közti térben: Erősen koordinálódó vízen keresztül kapcsolódhat a rétegekhez; Koordinációs vízen keresztül polimer láncot/hálózatot képezhet; Polarizációs kölcsönhatással és hidrogénhíd kötéssel is kapcsolódhat a rétegekhez, valamint térkitöltő szerepe is lehet. A gyenge kölcsönhatásban, illetve a térkitöltő szereppel rendelkező reagens-forma populációja a rendezett kaolinit interkalációs komplexében nagyobb.

5.3. Megállapítottam, hogy a rétegek közti térben a metil-csoportoknak fontos szerepe van a rétegeket összetartó erők kialakításában.

5.4. Megállapítottam, DMSO által visszatartott víz hidratálja a TO rétegeket. Az erősen koordinált víz OH vegyértékrezgési sávja (*a halloysit szerkezetéhez hasonlóan*) 3600 cm⁻¹-nél jelenik meg.

6. Molekula-mechanikai számítások

6.1. Az elsősorban rezgési spektroszkópiai adatok alapján felállított szerkezeti modellek helytállóságát a kaolinit kálium-acetáttal, karbamiddal és DMSO-val képzett interkalációs komplexeire vonatkozó molekula mechanikai (MM/) számításokkal igazoltam.

6.2. Az MM modellel optimalizált szerkezetben az egyszerűsítések/atomszám korlátozások után végzett *ab initio* számításokkal igazoltam, hogy a reagens vízmolekulán keresztül történő kapcsolódása a komplexet stabilizálja.

Az eredeti, valamint az expandált szerkezetek között számolt energia-különbségek alapján stabilitási sorrend állítható fel. A számítások megerősítették azt a rezgési spektroszkópiai adatokon alapuló feltételezést, hogy a karbamid és a DMSO (*a kialakított komplexek kisebb stabilitása révén*) a szerkezet teljes delaminálására alkalmas prekursorok lehetnek.

7. Kaolinit nanostruktúrák előállítására karbamid prekurból

A szegi kaolin karbamiddal képzett komplexében a karbamidot trietanolaminra cseréltem, majd metil-jodid alkalmazásával a rétegek közötti térben tetraalkil-ammónium kationt szintetizáltam. A tetraalkil-ammónium kation polielektrolittal történő ioncserés reakciójával a kaolinit szerkezet teljes delaminációját értem el. Megmutattam, hogy a felületi reakciók morfológia változásokkal járnak, melynek eredményeként halloysit-szerű nanostruktúrák állíthatók elő. A nanostruktúrát 5 m/m%-ban polikaprolaktám (PCL) polimerbe ágyazva a karcállóság jelentős javulását tapasztaltam, míg a szakító- és a nyújtószilárdság a nagy diszperzítés miatt nem változott.

8. A Ta₂O₅ egykomponensű rendszer vizsgálata

8.1. Kimutattam, hogy a TaCl₅ prekurbor izopropanolos oldatából szol-gél eljárással titánlemez hordozón kialakított Ta₂O₅ film képződése során a bevonatban mintegy 4 % oldószer marad vissza, melyből krakkolódási reakcióban elemi szén (elkoxszosodott szén-szerű anyag) is keletkezik, amely a bevonat megszilárdulásának hőmérséklet-tartományában CO₂ formájában távozik és jelentős mértékben hozzájárul a repedezett, porózus felületi morfológia kialakulásához.

8.2. DRIFT módszerrel igazoltam, hogy a Ta₂O₅ egykomponensű bevonat kialakulása során a bevonatban CO₂ gáz zárványok maradnak vissza.

9. A RuO₂-Ta₂O₅ összetételű elektrokatalizátor bevonat képződésének vizsgálata

9.1. TG-MS vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a vegyes-oxid bevonat kialakulása RuCl₃·3H₂O és TaCl₅ prekurbor sók keverékéből 200 – 400 °C hőmérséklet tartományban egy lépésben megy végbe Cl₂ és CO₂ felszabadulása mellett. A filmképződés maximális hőmérséklete és a bevonat Ta-tartalma között inverz korreláció áll fenn.

9.2. Emissziós FTIR vizsgálatokkal kimutattam, hogy a 200 °C-ig hevített prekursor bevonatban Ru-karbonil és Ru-karboxilát típusú vegyületek, valamint intramolekuláris hidrolitikus reakcióban fém-oxidok, oxihidroxidok keletkeznek. Megállapítottam, hogy a 200-400 °C közötti hőmérséklet tartományban eltávozó CO₂ a hőkezelés során a visszatartott oldószerből keletkező karbonil- és karboxilát-típusú felületi speciestek bomlásából származik.

9.3. Megállapítottam, hogy a bevonat Ru-tartalma a széntartalmú felületi speciestek oxidatív krakkolóási reakcióiban katalitikus hatást fejt ki, mely a bomlási hőmérséklet csökkenését eredményezi.

10. SnO₂ filmbevonat képződésének vizsgálata

10.1. Megállapítottam, hogy az etanolos oldatból Ti-lemezre preparált SnCl₂·2H₂O tartalmú gél hőkezelése során –Sn(OH)₂-O-Sn(OH)₂- típusú polimer láncok keletkeznek, melyek a bevonatban kb. 400 °C-ig vannak jelen. FTIR spektroszkópiai módszerekkel felületi karbonátok, illetve a mélyebb rétegekben terminális karbonilok jelenlétét igazoltam.

11. Az IrO₂-SnO₂ vegyes-oxid rendszer kialakulása a prekursor sók vizes oldatából

11.1. TG-MS vizsgálatokkal igazoltam, hogy a H₂IrCl₆ és Sn(OH)₂(CH₃COO)₂·xCl_x prekursorok vizes oldatából az IrO₂-SnO₂ vegyes-oxid film (*szilárd oldat*) három fő lépésben alakul ki: 200 °C-ig HCl, ecetsav és víz távozik el; 200 és 400 °C között csak CO₂ képződik, míg 400 és 550 °C között klóreltávozás és az acetát-ligandum bomlása megy végbe.

11.2. Emissziós FTIR vizsgálatokkal kimutattam, hogy a 200 °C-ra hevített bevonatban a felületi speciestek nagy változatossága figyelhető meg (*karbonátok, karboxilátok, „Zundel-típusú” szerkezetek és fém-oxidok*). A 200 és 400 °C közötti CO₂ képződés a szerves felületi speciestek égéséhez rendelhető, melyet a nemesfém-oxid katalizál.

12. A felületi szegregáció vizsgálata ZrO₂-al stabilizált bevonatokban

12.1. Termoanalitikai és szekunder-ion tömegspektroszkópiai vizsgálatokkal kimutattam, hogy a titánlemez hordozón kialakított IrO₂-ZrO₂ vegyesoxid bevonat kialakulása ~380 °C-ig elsősorban hidrolitikus, 380 - 500 °C között oxidációs mechanizmus szerint történik. SIMS mélységprofil analízis és emissziós FTIR vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy kis nemesfém-tartalom esetén a bevonat felülete IrO₂-ban dúsul, míg 50% feletti nemesfém-tartalomnál ellentétes irányú szegregáció következik be, a bevonat felületén a ZrO₂ feldúsulása észlelhető.

12.2. A $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ vegyesoxid filmek kialakulása az $\text{IrO}_2\text{-ZrO}_2$ rendszerhez hasonló mechanizmus szerint történik. A nemesfém a filmbevonatban az összetételtől függetlenül viszonylag egyenletes eloszlást mutat, szegregáció nem lép fel. Ugyanakkor a bevonat felületén néhány tíz nanométer vastagságban SIMS vizsgálatokkal kismértékű ZrO_2 -dúsulás mutatható ki. A ZrO_2 felületi feldúsulása FT-Raman spektroszkópiai vizsgálatokkal is valószínűsíthető.

Az eredmények hasznosíthatósága:

A módosított felületű kaolin ásványok elsősorban tervezhető felületi tulajdonságokkal rendelkező, olcsó, környezetbarát adszorbensek/biofilm hordozók előállítására, illetve polimer (*pl. polipropilén, polietilén, politejsav, polikaprolaktám, stb.*) mátrixban adalékként használhatók. A nanométer méretű (*delaminált*) ásványi adalék már 2-5%-os mennyiségben is jelentős mértékben javíthatja a polimer fizikai, mechanikai tulajdonságait (*pl. szilárdság, tűzállóság, gáztömörség, karcállóság*). A nemesfém-tartalmú vegyesoxid bevonatok alkalmazása elsősorban a biológiailag nehezen lebontható anyagokat tartalmazó vizek/szennyvizek kezelésében potenciálisan ígéretes alternatív/komplementer technológiák alapjául szolgálhat.

4. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

1. J Kristóf, S Daolio, A De Battisti, C Piccirillo, J Mihály, E Horváth
Investigations on the Formation of $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2$ Based Electrocatalytic Thin Films by Surface Analysis Techniques.
LANGMUIR 15: 1488-1502 (1999) IF: 2.937 Független idéző: 5
2. J Kristóf, R L Frost, J T Klopogge, E Horváth, M Gábor
Thermal Behaviour of Kaolinite Intercalated with Formamide, Dimethylsulphoxide and Hydrazine.
J THERM ANAL 56: 885-891 (1999) IF: 0.607 Független idéző: 16
3. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
Deintercalation of Dimethylsulphoxide Intercalated Kaolinites - a DTA/TGA and Raman Spectroscopic Study.
THERMOCHIM ACTA 327: 155-166 (1999)
IF: 0.887 Független idéző: 21
4. R L Frost, J T Klopogge, J Kristóf, E Horváth

- Deintercalation of Hydrazine Intercalated Low Defect Kaolinite.
 CLAYS CLAY MINER 47: 732-741 (1999) IF: 1.411 Független idéző: 7
5. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Kloprogge
 Modification of Kaolinite Surfaces through Intercalation with Potassium Acetate, Part II.
 J COLLOID INTERF SCI 214: 109-117 (1999)
 IF: 1.614 Független idéző:
 6. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Kloprogge
 Modification of Kaolinite Surfaces with Caesium Acetate at 25, 120 and 220 °C.
 LANGMUIR 15: 8787-8794 (1999) IF: 2.937 Független idéző: 4
 7. R L Frost, J Kristof, E Horvath, J T Kloprogge
 Modification of the kaolinite hydroxyl surfaces through the application of pressure and temperature - Part III.
 J COLL INTERF SCI 214: 380-388 (1999) IF: 1.614 Független idéző:
 8. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Kloprogge
 Molecular Structure of Dimethyl Sulphoxide in DMSO-Intercalated Kaolinites at 298 and 77 K.
 J PHYS CHEM A 103: 9654-9660 (1999) IF: 2.695 Független idéző: 14
 9. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Kloprogge
 Effect of Water on the Formamide-intercalation of Kaolinite
 SPECTROCHIM ACTA A 56: 1711-1729 (2000)
 IF: 1.023 Független idéző: 10
 10. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Kloprogge
 Kaolinite Hydroxyls in Dimethylsulphoxide Intercalated Kaolinites at 77K – A Raman Spectroscopic Study.
 CLAY MINER 35: 443-454 (2000) IF: 0.848 Független idéző: 6
 11. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Kloprogge
 Rehydration and Phase Changes of Potassium Acetate-intercalated Halloysite at 298 K.
 J COLLOID INTERF SCI 226: 318-327 (2000) IF: 1.494 Független idéző: 4
 12. R L Frost, J Kristóf, J T Kloprogge, E Horváth
 Rehydration of Potassium Acetate-intercalated Kaolinite at 298 K.
 LANGMUIR 16: 5402-5408 (2000) IF: 3.045 Független idéző: 7
 13. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Kloprogge
 Vibrational Spectroscopy of Formamide-intercalated Kaolinites.
 SPECTROCHIM ACTA A 56: 1191-1204 (2000)
 IF: 1.023 Független idéző: 10

14. É Makó, R L Frost, J Kristóf, E Horváth
The Effect of the Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite.
J COLLOID INTERF SCI 244: 359-364 (2001)
IF: 1.530 Független idéző: 13
15. J Kristóf, A De Battisti, G Keresztury, E Horváth, T Szilágyi
Investigation of Ta₂O₅ Thin Film Evolution.
LANGMUIR 17: 1637-1640 (2001) IF: 2.963 Független idéző: 1
16. J Kristóf, E Horváth, R L Frost, J T Klopogge
Thermoanalytical Investigation of Formamide-Intercalated Kaolinites under Quasi-Isothermal Conditions.
J THERM ANAL CAL 63: 279-289 (2001)
IF: 0.545 Független idéző: 3
17. R L Frost, É Makó, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
Mechanochemical Treatment of Kaolinite.
J COLLOID INTERF SCI 239(2): 458-466 (2001)
IF: 1.530 Független idéző: 26
18. R L Frost, É Makó, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
Modification of Kaolinite Surfaces by Mechanochemical Treatment.
LANGMUIR 17(16): 4731-4738 (2001) IF: 2.963 Független idéző: 23
19. R L Frost, J Kristóf, J T Klopogge, E Horváth
Modification of the Hydroxyl Surface of Cesium Acetate-Intercalated Kaolinite.
LANGMUIR 17(13): 4067-4073 (2001) IF: 2.963 Független idéző: 2
20. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
Raman Microscopy of Formamide-Intercalated Kaolinites Treated by Controlled-Rate Thermal Analysis Technology.
J RAMAN SPECTROSC 32: 873-880 (2001) IF: 1.316
21. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
Raman Spectroscopy of Potassium Acetate-Intercalated Kaolinites over the Temperature Range 25 to 300°C.
J RAMAN SPECTROSC 32(4): 271-277 (2001) I
F: 1.316 Független idéző: 5
22. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
Separation of Adsorbed Formamide and Intercalated Formamide Using Controlled Rate Thermal Analysis Methodology.
LANGMUIR 17(11): 3216-3222 (2001) IF: 2.963 Független idéző: 2

23. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
The Modification of Hydroxyl Surfaces of Formamide-Intercalated Kaolinites Synthesized by Controlled-Rate Thermal Analysis.
J COLLOID INTERF SCI 239(1): 126-133 (2001)
IF: 1.530 Független idéző: 3
24. J Kristóf, J T Klopogge, R L Frost, E Horváth, É Makó
Detection of Four Different OH-groups in Ground Kaolinite with Controlled-Rate Thermal Analysis.
J THERM ANAL CAL 69: 77-83 (2002) IF: 0.598 Független idéző: 10
25. J Kristóf, R L Frost, W N Martens, E Horváth, J T Klopogge
Separation of Adsorbed and Intercalated Hydrazine in Hydrazine-Hydrate Intercalated Kaolinite by Controlled-Rate Thermal Analysis.
LANGMUIR 18(4): 1244-1249 (2002) IF: 3.248 Független idéző: 7
26. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, W N Martens, J T Klopogge
Complexity of Intercalation of Hydrazine into Kaolinite - A Controlled Rate Thermal Analysis and DRIFT Spectroscopic Study.
J COLLOID INTERF SCI 251: 350-359 (2002)
IF: 1.466 Független idéző: 8
27. R L Frost, J Kristóf, J T Klopogge, E Horváth
Deintercalation of Hydrazine-Intercalated Kaolinite in Dry and Moist Air.
J COLLOID INTERF SCI 246(1): 164-174 (2002) IF: 1.466
28. W N Martens, R L Frost, J Kristóf, E Horváth
Modification of Kaolinite Surfaces through Intercalation with Deuterated Dimethyl Sulphoxide.
J PHYS CHEM B 106(16): 4162-4171 (2002)
IF: 3.611 Független idéző: 16
29. E Horváth, J Kristóf, R L Frost, Á Rédey, V Vágvölgyi, T Cseh
Hydrazine-Hydrate Intercalated Halloysite under Controlled-Rate Thermal Analysis Conditions.
J THERM ANAL CAL 71: 707-714 (2003) IF: 1.094 Független idéző: 12
30. E Horváth, R L Frost, É Makó, J Kristóf, T Cseh
Thermal Treatment of Mechanochemically Activated Kaolinite
THERMOCHIM ACTA 404: 227-234 (2003) I
F: 0.956 Független idéző: 15
31. R L Frost, J Kristóf, É Makó, E Horváth
A DRIFT Spectroscopic Study of Potassium Acetate Intercalated Mechanochemically Activated Kaolinite
SPECTROCHIM ACTA A 59: 1183-1194 (2003)
IF: 1.315 Független idéző: 4

32. R L Frost, E Horváth, É Makó, J Kristóf, Á Rédey
Slow Transformation of Mechanochemically Dehydroxylated Kaolinite to Kaolinite - an Aged Mechanochemically Activated Formide-intercalated Kaolinite Study.
THERMOCHIM ACTA 408: 103-113 (2003)
IF: 0.956 Független idéző: 7
33. R L Frost, E Horváth, É Makó, J Kristóf, T Cseh
The effect of Mechanochemical Activation upon the Intercalation of a High-Defect Kaolinite with formamide.
J COLLOID INTERF SCI 265: 386-395 (2003)
IF: 1.582 Független idéző: 7
34. E Horváth, J Kristóf, R L Frost, N Heider, V Vágvölgyi
Investigation of IrO₂/SnO₂ Thin Film Evolution by Thermoanalytical and Spectroscopic Methods.
J THERM ANAL CALORIM 78: 687-695 (2004)
IF: 1.478 Független idéző: 7
35. J Kristóf, T Szilágyi, E Horváth, A De Battisti, R L Frost, Á Rédey
Investigation of IrO₂/Ta₂O₅ Thin Film Evolution.
THERMOCHIM ACTA 413: 93-99 (2004) IF: 1.161 Független idéző: 9
36. R L Frost, E Horváth, É Makó, J Kristóf
Modification of Low- and High-Defect Kaolinite Surfaces: Implication for Kaolinite Mineral Processing.
J COLLOID INTERF SCI 270: 337-346 (2004)
IF: 1.784 Független idéző: 13
57. E Horváth, J Kristóf, R L Frost, E Jakab, É Makó, V Vágvölgyi
Identification of Super-Active Centers in Thermally Treated Formamide-Intercalated Kaolinites
J COLLOID INTERF SCI 289: 132-138 (2005)
IF: 2.023 Független idéző: 10
58. E Horváth, J Kristóf, H Nasser, R L Frost, Á Rédey, A De Battisti
Investigation of SnO₂ Thin Film Evolution by Thermoanalytical and Spectroscopic Methods.
APPL SURF SCI 242: 13-20 (2005) IF: 1.263 Független idéző: 5
59. J Kristóf, T Szilágyi, E Horváth, R L Frost
Investigation of RuO₂/Ta₂O₅ Thin Film Evolution by Thermogravimetry Combined with Mass Spectrometry
THIN SOLID FILMS 485: 90-94 (2005) IF: 1.569 Független idéző: 3

60. E Horváth, J Kristóf, L Vázquez-Gómez, Á Rédey, V Vágvölgyi
Investigation of RuO₂-IrO₂-SnO₂ Thin Film Evolution – a
Thermoanalytical and Spectroscopic Study.
J THERM ANAL CALORIM 86: 141-146 (2006)
IF: 1.438 Független idéző: 2
61. L Vázquez-Gómez, E Horváth, J Kristóf, Á Rédey, A De Battisti
Investigation of IrO₂-SnO₂ Thin Film Evolution from Aqueous Media.
APPL SURF SCI 253: 1178-1184 (2006) IF: 1.436 Független idéző: 2
62. L Vázquez-Gómez, E Horváth, J Kristóf, A De Battisti
Investigation of RuO₂-SnO₂ Thin Film Formation by Thermogravimetry-
Mass Spectrometry and Infrared Emission Spectroscopy.
THIN SOLID FILMS 515: 1819-1824 (2006)
IF: 1.666 Független idéző: 4
63. V Vágvölgyi, J Kovács, E Horváth, J Kristóf, É Makó
Investigation of Mechanochemically Modified Kaolinite Surfaces by
Thermoanalytical and Spectroscopic Methods.
J COLLOID INTERF SCI 317: 523-529 (2008)
IF: 2.443 Független idéző: 3
64. É Makó, J Kristóf, E Horváth, V Vágvölgyi
Kaolinite-Urea Complexes Obtained by Mechanochemical and Aqueous
Suspension Technics- a Comparative Study.
J COLLOID INTERF SCI 330: 367-373 (2009)
IF: 3.019 Független idéző: 4
65. E Horváth, J Kristóf, R L Frost
Vibrational spectroscopy of intercalated kaolinites. Part I.
APPL SPECTROSC REV 45: 130 (2010) IF: 3.243*

A dolgozat pénzügyi háttérét az alábbi programok biztosították:

OTKA T034355, 2001-2003;
OTKA K062175, 2005-2009;
TÁMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 (2009-2011).