

dc_20_10



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

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

HORVÁTH ERZSÉBET

**PANNON EGYETEM
VESZPRÉM
2010**

Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
1. Irodalmi összefoglaló	6
1.1. A kaolinit szerkezeti felépítése	6
1.2. A kaolinit rezgési spektroszkópiája	11
1.3. A kaolinit felület módosításának lehetőségei	13
1.4. A kaolinit reaktivitásának vizsgálata interkalációval	14
1.5. A mechanokémiai aktiválás szerepe a kaolinit felületi tulajdonságainak módosításában	17
1.6. Az elektrokatalitikus aktivitású vegyesoxid rendszerek	20
1.7. A gyakorlatban alkalmazott legfontosabb oxid-komponensek	22
1.8. Az elektrokatalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid rendszerek vizsgálati módszerei	24
2. Kísérleti rész: Az alkalmazott módszerek és eszközök	26
2.1. Az interkalációs komplexek előállítása	26
2.2. Vegyesoxid filmbevonatok preparálása	27
2.3. Röntgen pordiffrakció (XRD) vizsgálatok	27
2.4. Termikus analízis (TA)	27
2.5. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai vizsgálatok (DRIFT, IRES)	28
2.6. Raman mikrospektroszkópiai vizsgálatok	28
3. Az eredmények ismertetése	29
3.1. Kaolinit interkalációs komplexeinek jellemzése	29
3.1.1. Kálium-acetáttal interkalált kaolinit szerkezetvizsgálata	29
3.1.2. Kaolinit interkalációja hidrazinnal	34
3.1.3. A kaolinit-formamid interkalációs komplex szerkezetvizsgálata	38
3.1.4. A mechanokémiai kezelés, valamint a mechanokémiai aktiválás és a termikus deinterkaláció együttes hatása a kaolinit felületi reaktivására és a szerkezetre	42
3.1.5. A kaolinit interkalációja karbamiddal	51
3.1.6. A kaolinit interkalációja dimetil-szulfoxiddal (DMSO) és deuterált dimetil-szulfoxiddal (d_6 -DMSO)	53
3.1.7. Szerkezetvizsgálat molekula-mechanikai számításokkal	66
3.1.8. Kísérlet a kaolinit szerkezet teljes delaminációjára	73
3.2. Katalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid rendszerek képződési mechanizmusának vizsgálatai TA-DRIFT/IRES módszerekkel	78
3.2.1. Vegyesoxid bevonatok képződésének vizsgálata alkoholos oldatokból	78
A Ta_2O_5 egykomponensű filmbevonat képződésének vizsgálata izopropanolos oldatból	
A RuO_2 egykomponensű filmbevonat képződésének vizsgálata izopropanolos oldatból	
$RuO_2 - Ta_2O_5$ összetételű bevonat képződésének vizsgálata	
Az SnO_2 filmbevonat képződésének vizsgálata etanolos oldatból preparálva	
3.2.2. Vegyesoxid bevonatok képződésének vizsgálata vizes oldatokból	87
SnO_2 felületi bevonat kialakulása vizes közegből	
Az IrO_2 filmbevonat kialakulása vizes oldatból	
Az IrO_2-SnO_2 elektrokatalizátor rendszer kialakulása prekursor sók vizes oldatából	
3.2.3. Felületi szegregáció vizsgálata ZrO_2 -al stabilizált vegyesoxid bevonatokban	92
4. Összefoglalás	97
4.1. Agyagásvány felületek reaktivitás-vizsgálatai	97
4.2. Katalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid típusú bevonat rendszerek képződési mechanizmusának vizsgálatai TA-DRIFT/IRES módszerekkel	
5. Tézisek	100
6. A tézisek alapjául szolgáló közlemények listája	102
7. Irodalomjegyzék	105
8. Fogalmak és magyarázatok	108
Köszönetnyilvánítás	112

Bevezetés

Az oxid típusú felületek analízise a nanoszerkezetek, a nagydiszperzitású kompozitok elterjedt ipari alkalmazása, a felületvédelem, a katalizátorok, valamint a szenzorok fejlesztése miatt került az érdeklődés középpontjába. Az **oxid felületek összetételének, szerkezetének, reakcióképességének jellemzése, kémiai/anyagszerkezeti vizsgálata szempontjából kitüntetett szerepük van azoknak az eljárásoknak, amelyek** a felületekről/határfelületekről, réteges szerkezetű bevonatokról, vagy a felületeken megkötődő anyagokról és szerkezetükről **közvetlen információval szolgálnak**. Ezek az információk többnyire csak roncsolásmentes (*képi vagy spektroszkópiai elven működő*) anyagvizsgáló eljárásokkal nyerhetők.

Az oxid-típusú anyagok a mindennapi gyakorlatban alkalmazott legfontosabb anyagi rendszerek széles spektrumát ölelik fel. Az oxidokból felépülő, a természetben is előforduló réteges szerkezetű struktúrák (*pl. az agyagásványok*), vagy fémhordozón vékony rétegben kialakított vegyesoxid filmek – bár eltérő alkalmazási területtel rendelkeznek – képződésük, szerkezetük, reakcióképességük vizsgálata tekintetében **analitikai kémiai szempontból** azonos megközelítést igényelnek.

Az agyagásványok szerves anyagokkal alkotott komplexei a természetben mindenütt előfordulnak, s nagyon sok elmélet az élet keletkezését is ilyen típusú reakciókra, illetve kölcsönhatásokra vezeti vissza. A réteges szerkezetű ásványok között a kaolinit-típusú ásványoknak (*kristálykémiai képlet: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, vagy $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*) rendkívül fontos gyakorlati jelentőségük van. A kaolinokat széles körben alkalmazzák nyersanyagként a kerámia iparban, adalékként a polimer, gyógyszer és a gumiiparban, a reológiai tulajdonságokat javító komponensként különféle festékekben és kozmetikumokban, illetve az elektronikai ipar speciális területein (*pl. kondenzátorokban*). A kaolinit mint ásvány ipari alkalmazása felületi reaktivitásának függvénye. A külső felület reaktivitása különböző sav-bázis tulajdonságú molekulák adszorbeáltatásával jellemezhető. A belső felület reaktivitásának jellemzésére interkalációs folyamatok használatosak. A kétdimenziós, tetraéderes és oktaéderes 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 spektroszkópia*) vizsgálható. A módosított felületű kaolinit ásványok tervezhető felületi tulajdonságokkal rendelkező, olcsó, környezetbarát adszorbensek/biofilm hordozók előállítására, katalizátorként, vagy polimer (*pl. polipropilén,*

polietilén, polikaprolaktám, stb.) mátrixban adalékként használhatók. A nanométer méretű (delaminált) ásványi adalék már 2-5%-os mennyiségben is jelentős mértékben javítja a polimer fizikai, mechanikai tulajdonságait (pl. húzó- és szakítószilárdság, hőállóság, karcállóság, szivárgási tényező).

Ivóvizek, szennyvizek biológiailag nehezen lebontható szerves szennyezői elektrokémiai úton (anódos oxidációval) detoxifikálhatók, vagy teljes mértékben eltávolíthatók. Az erre a célra alkalmas, titánlemez hordozón szol-gél eljárással kialakított bevonatrendszerek (pl. $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{IrO}_2\text{-ZrO}_2$ alapú vegyesoxid filmek) fejlesztése szintén elképzelhetetlen molekulaszpektroszkópiai módszerek alkalmazása nélkül. A néhány száz nanométer vastagságú bevonatban lejátszódó reakciók, lehetséges reakció-utak in situ tanulmányozása diffúz reflexiók (Diffúz Reflektancia Infravörös Fourier Transzformációs Spektroszkópia: DRIFTS vagy DRIFT) és emissziós infravörös (Infravörös Emissziós Spektroszkópia: IES vagy IRES), tömegspektroszkópiai (MS) és Raman spektroszkópiai módszerekkel, vagy nem konvencionális spektroszkópiai technikákkal (összegfрекvencia generálás: sum frequency generation, SFG, polarizációs modulációs IR: PM-IR, UV rezonancia Raman spektroszkópia: UVRR) lehetséges.

A két jelentősen eltérő tulajdonságokkal és alkalmazási lehetőségekkel rendelkező anyagi rendszer tanulmányozása azonos vizsgálati metodológiát igényel. A különféle molekulaszpektroszkópiai módszerekkel kapott eredmények együttes értékelésén és értelmezésén alapuló komplex analízis más típusú réteges struktúrák, bevonatrendszerek vizsgálatára is alkalmazható.

Dolgozatom az elmúlt évtized tudományos eredményeire épül és a rendezetlen szegi, valamint a rendezett királyhegyi kaolin (Szegilong, Királyhegy, Magyarország) belső illetve módosított felületeinek, továbbá a katalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid-felületek képződési mechanizmusának elsősorban rezgési spektroszkópiai vizsgálataival foglalkozik annak érdekében, hogy a felület jellemzésével és a felületi tulajdonságok feltárásával/minősítésével termékfejlesztéseket segítsen. Alapvető célom egyrészt olyan interkalációs komplexek előállítása és szerkezeti jellemzése volt, melyek prekursoraként használhatók kaolinit nanostruktúrák előállítására, illetve a szerkezetvizsgálat eredményei/tapasztalatai felhasználhatók a delaminációs folyamatok tervezésére. Másrészt a vegyesoxid típusú rétegek/filmek képződési mechanizmusának feltárásával vegyesoxid típusú bevonat-fejlesztéseket segítsék. Ebből a szempontból munkám (a jelenleg használatos terminológia szerint) un. „szolgáltatás” és teljes mértékben alapkutatás jellegű. A tudományos eredmények megalapozzák a magyarországi agyagásvány vagyon nagy hozzáadott értékkel

történő hasznosíthatóságát (*nanoszerkezetek, nanocsövek előállítás*), valamint elsősorban az elektrokatalizátor és VOC mentesítő oxidrendszerek fejlesztését.

Fontos hangsúlyozni, hogy a felületek szerkezeti/összetételbeli jellemzése során egy-egy vizsgálati módszer alkalmazása ritkán elegendő. A felvetett kérdés(ek)e)t általában több oldalról szükséges megközelíteni, megválaszolni és/vagy megerősíteni. Ebből adódóan BÁRMELYIK roncsolásmentes, általában molekula spektroszkópiai módszer alkalmazását célszerű, sőt, legtöbbször megkerülhetetlen más független módszerekkel is kiegészíteni. Ezért ahol az szükséges, a rezgési spektroszkópiai vizsgálatokat termikus analízissel, röntgendiffrakciós és szekunder-ion tömegspektroszkópiai vizsgálatokkal egészítettem ki.

Tudományos tevékenységem a kaolinit interkalációs komplexek és elektrokatalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid típusú bevonatok rezgési spektroszkópiai vizsgálataihoz és részben a termikus analitikai vizsgálatokhoz kötődik. A két rendszert elsősorban analitikai kémiai/felületanalitikai tekintetben módszer központú szemléletmóddal közelítettem. Mivel a **komplex rezgési spektroszkópiai megközelítést** (IRES, DRIFT, mikro-Raman) és **off-line vizsgálatokat** (CRTA, TA-IR, TA-IRES) **elsőként használtam az agyagásvány kutatásban és a vegyesoxid-képződés mechanizmusának tanulmányozására**, nem szűkítettem a szakmai tartalmat és legfontosabb tudományos eredményeimet inkább területre vonatkozóan bemutatam. A téma transz- és multidiszciplináris jellege miatt a szerkezetvizsgálatokra vonatkozó irodalmi adatokat az érthetőség segítése érdekében célszerűbbnek tartottam az eredményekkel együtt bemutatni, továbbá érzékeltetni szerettem volna a bizonyos szerkezetek vonatkozásában még mindig meglévő bizonytalanságokat és szakmai vitákat. A dogozat gondolatmenetét (ahol szükségesnek láttam) jól elkülönült szerkesztésmódot használva megjegyzésekkel egészítettem ki. Ahol ezek a megjegyzések szükségtelenül megtörték volna a fő gondolatmenetet, ott az illető fogalom magyarázatát a „**Fogalmak és magyarázatok**” című fejezetben, alfabetikus felsorolásban adom meg, a legelső alkalommal leírt kulcsszó előtt „*” jelzést használva. Szükségem tartom továbbá kiemelni, hogy a „kaolinit” kifejezést mindig ásványtani értelemben használom, a „kaolin” kifejezést pedig közetként értelmezem.

Veszprém, 2010. augusztus

1. Irodalmi összefoglaló

1. 1. A kaolinit szerkezeti felépítése

A kaolinit olyan réteges (*kétdimenziós*) szerkezetű szilikát, mely Si^{4+} és Al^{3+} kationokból, valamint O^{2-} , illetve OH^- anionokból épül fel. A kaolinit kettősrétegek egy kétdimenziós sziloxán és egy ugyancsak kétdimenziós dioktaéderes, *gibbsit-típusú réteg összekapcsolódásával jönnek létre. A tetraéderes rétegeket felépítő SiO_4^{4-} egységek (*tetraéderek*) az egy síkban lévő három bázisoxigén-atomjuk (O_B) által hatszögletes elrendezésben, szomszédos tetraéderekkel kapcsolódnak össze, míg a negyedik (*csúcson lévő*) oxigén atom (O_A) szabadon marad (**1. ábra**). A réteg kémiai összetétele így $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_n$. A rétegben kialakult negatív töltésfelesleg kompenzálása egy oktaéderes réteg csatlakozásával történik. Az oktaéderes réteg ugyancsak hatszögletes elrendezésű oktaéderekből épül fel. Az oktaéderek középpontjában Al^{3+} -ionok foglalnak helyet, míg a csúcsokon OH^- és O^{2-} - ionok helyezkednek el. Míg két vegyértékű kationok (pl. Mg^{2+}) esetén a fél elemi cellában mindhárom kation pozíció be van töltve (*trioktaéderes, vagy brucit-szerű réteg*), addig a kaolinitban a három kation pozícióból csak kettő van betöltve Al^{3+} -ionokkal (*dioktaéderes, vagy gibbsit-szerű réteg*) (**1. ábra**).

A kaolinitban tehát egy tetraéderes réteg (T) egy oktaéderes réteggel kapcsolódik (O), vagyis két rétegből álló rétegkomplexum (*TO, vagy 1:1 típusú ásvány*) alakul ki, melyet közös O atomok kapcsolnak össze. A szerkezetben a kettős réteg vegyértékei kiegyenlítődnek, vagyis a rétegkomplexum elvileg (*kristályhibák nélkül*) semleges. A TO kettősrétegeket hidrogénhid-kötések tartják össze (**2 ábra**).

A kaolinit ásványtani besorolás szerint a kaolinit csoport tagja. A csoport tagjait (pl. *dickit, kaolinit, nakrit, halloysit*) azonos kémiai képlet, de más-más szimmetria jellemzi. A kaolinit ásvány legfontosabb ásványtani jellemzői a következők:

tengely arányok **a:b:c= 0.5755:1:0.8253**
 cella méret/Å **a=5,14; b=8,93; c=7,37**

Z=2

$\alpha = 91.8^\circ$

$\beta = 104.5^\circ$

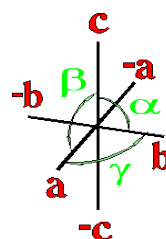
$\gamma = 90.016^\circ$

Z: az elemi cellában lévő ismétlődések száma
 hányszor adja ki a kristálykémiai képletet

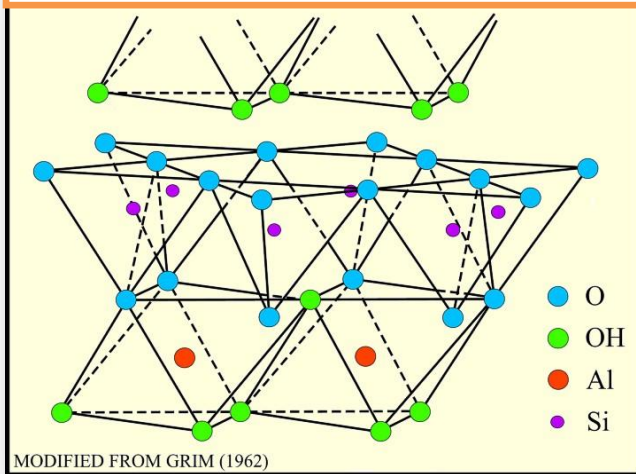
szimmetria besorolás: triklin,

pontcsoport: P1

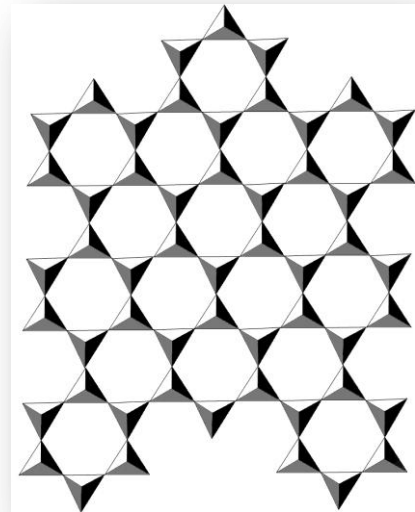
forrás: www.webmineral.com/data/kaolinite.shtml



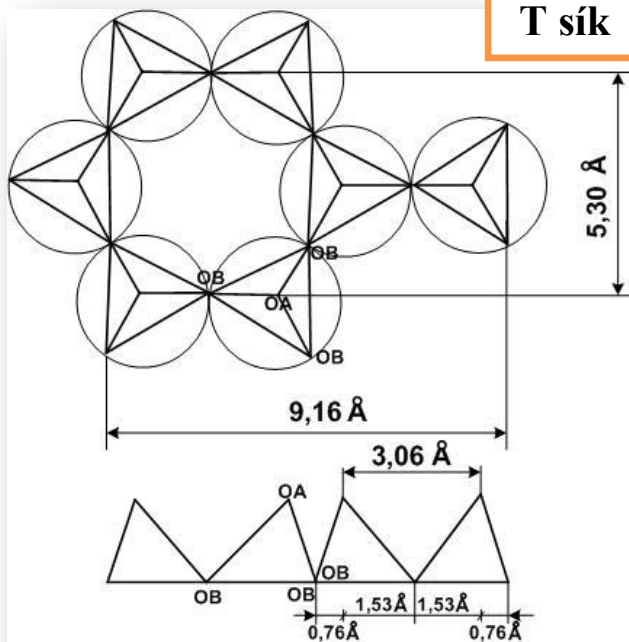
A KAOLINIT RÉTEGES SZERKEZETE TO rétegekből álló rétegkomplexum



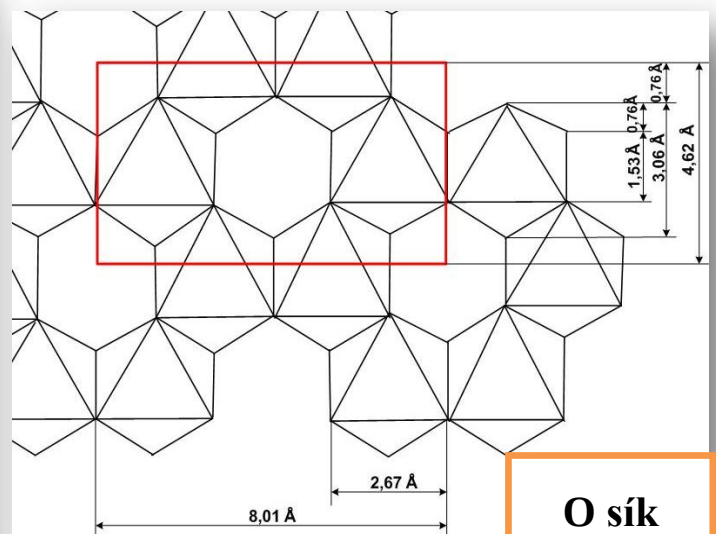
A T sík felülnézetből



T sík



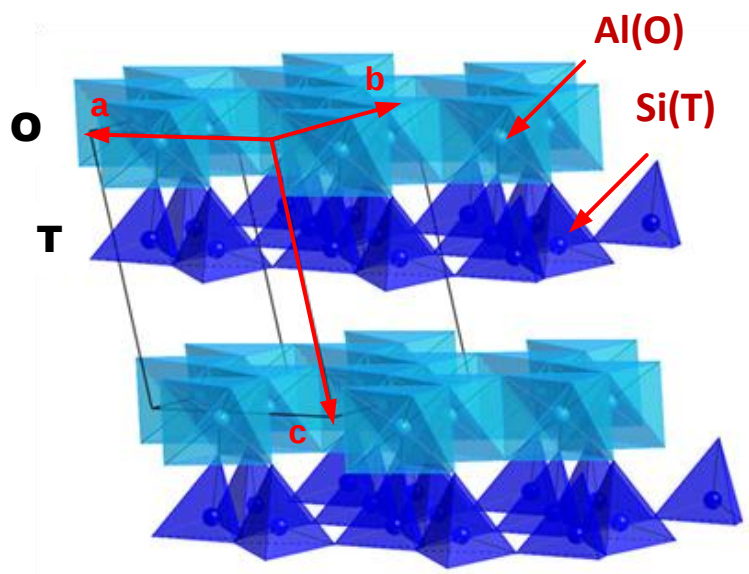
A T sík elrendeződése és méretei
a vetítővonalak feltüntetésével



O sík

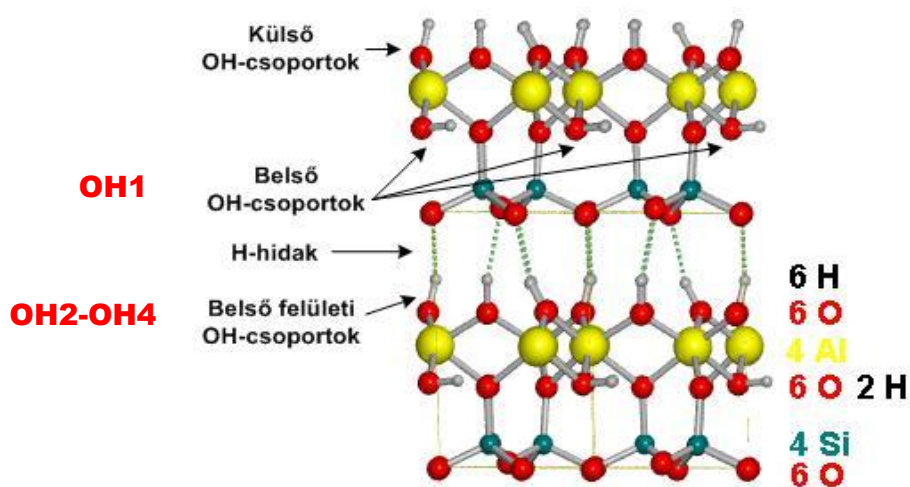
Az O sík elrendeződése és méretei
a vetítővonalak feltüntetésével

1. ábra. A kaolinit szerkezeti felépítése, magyarázatokkal.
forrás: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm>



2.ábra. A kettős rétegkomplexumok kapcsolódása:
az oktaéderez réteg OH csoportjai H-hídon keresztül kapcsolódnak a sziloxán réteghez.

A c-tengely irányában (*TO rétegekre $\perp$ irány*) 7,15 Å (az adatbázisok értékei $\pm 0,05\text{Å}$ eltérést adnak meg) bázislap távolságra egymás felett elhelyezkedő rétegkomplexumok úgy épülnek fel, hogy a kitöltetlen hatos gyűrűk egymás fölé illeszkednek. Mivel a kettősrétegek egyik oldalát oxigén, a másikat OH-csoportok határolják, a rétegek poláros természetűek, s a c-tengely irányában azonos orientációval helyezkednek el. A kaolinit kristálykémiai képlete: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. A szerkezetben háromféle kémiai környezetű OH-csoport különböztethető meg (3. ábra):



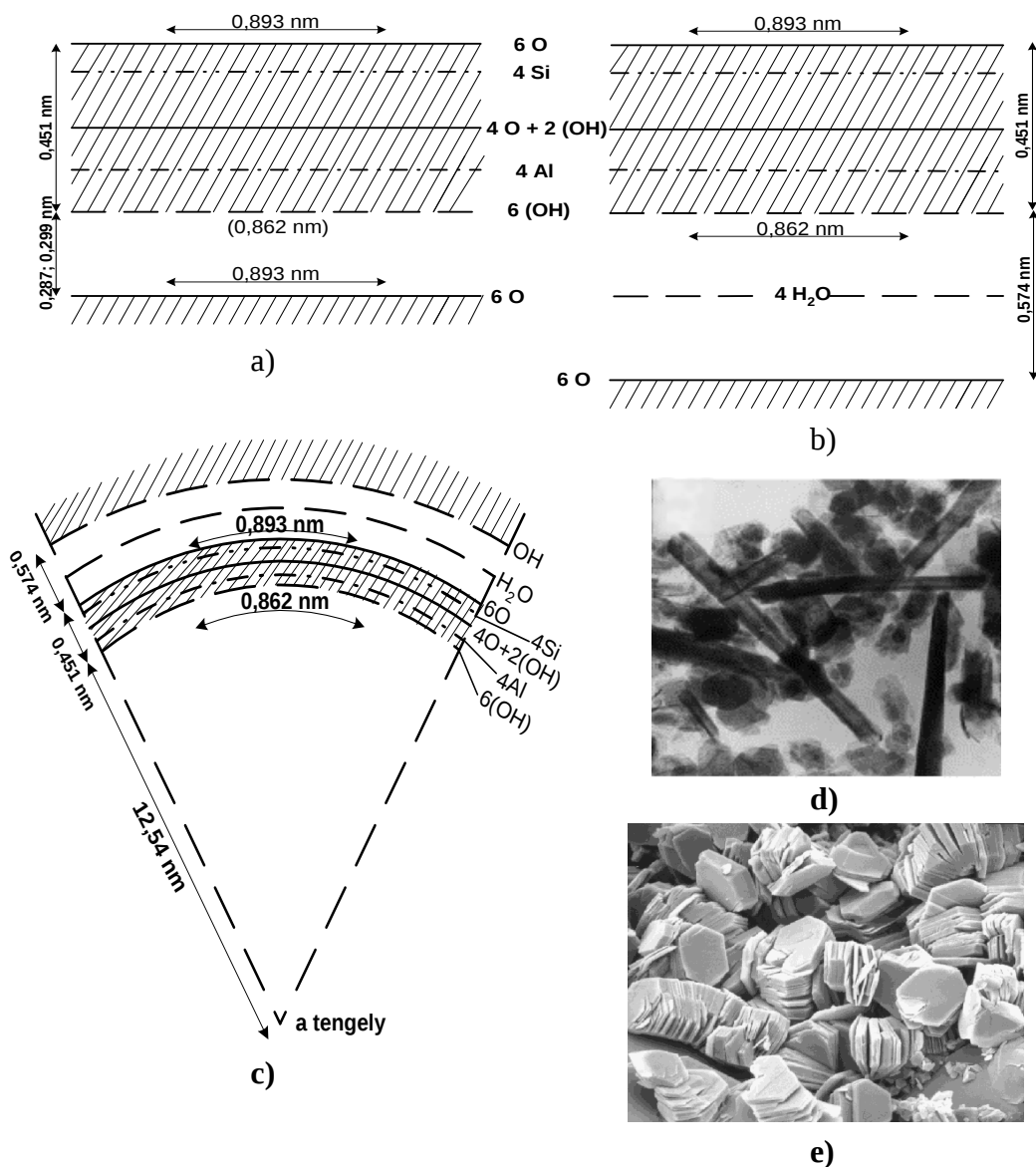
3. ábra. A kaolinit elemi cellájában lévő atomok és OH-csoportok

- 1) „**Külső**” **OH-csoport**nak nevezi az irodalom a mikrokristályok felületén található hidroxil-csoportokat, amelyek egyrészt a töret mentén, másrészt a legkülső réteg felületén helyezkednek el (*O-face hydroxyls*).
- 2) A „**belső felületi**” **OH-csoportok** az oktaéderes réteghez kapcsolódnak és a szomszédos kettősréteg oxigén-síkjával H-híd kötést létesítve a kaolinit szerkezetet stabilizálják.
- 3) A „**belső**” **OH-csoportok** az oktaéderes és tetraéderes rétegek közös síkjában helyezkednek el és dipólusuk egy üres oktaéderes pozíció felé mutat. Vagyis a belső OH-csoportok H-atomjai az Al-atomok alatti oxigénhez kapcsolódnak, és a kaolinit rétegek közötti tér irányába mutatnak. Ezek az OH-csoportok tulajdonképpen a d(001)-es síkkal (*ab sík*) párhuzamosan állnak és a kaolinit szerkezetben a dioktaéderes rétegben lévő üreg felé mutatnak. A belső OH-csoportok elhelyezkedéséről még nem alakult ki általánosan elfogadott nézet. Valószínűleg e csoportok irányultsága függ attól, hogy az Al-O-H-kötés szöveget bezáró (*un. hajlított*) vagy lineáris [1].

Mivel a tetraéderes és az oktaéderes gyűrűk mérete nem pontosan azonos, a rétegek kapcsolódása során deformáció léphet fel. A kaolinit szerkezet nem tekinthető olyan „tömör” anion-illeszkedésű szerkezetnek, melynek hézagaiban az elektroneutralitás biztosítása céljából megfelelő méretű kationok foglalnak helyet. A szerkezetben a kötőerők legkisebb energia elérésére irányuló dinamikus egyensúlya valósul meg, a kötőerők iránya (*a Si-O és az O-H kötések kivételével*) változhat. Bár a kötéstávolságok és a kötéserősség között fordított arányosság áll fenn, különleges szterikus hatások miatt rövid kötéstávolságok akkor is előfordulhatnak, amikor csekély a kötéserősség [2-4].

A gyenge erővel egymáshoz kapcsolódó semleges rétegkomplexumok magas saját szimmetriájuk következtében különféle translációs és rotációs elmozdulások révén is kapcsolódhatnak a szomszédos rétegekhez. Ily módon különféle *politípusok jönnek létre [5]. A kaolinit ásványok rendezetlensége két tényezőből fakad: az egyes rétegek belső rendezetlenségéből és a rétegek halmozódásának szabálytalanságából. A rendezettség mértéke mesterségesen (*pl. őrléssel, interkalációval és deinterkalációval*) is megváltoztatható.

A *halloysit a kaolinnal megegyező szerkezetű ásvány, amely a kaolinittól csak a hidratáltság fokában különbözik. Hevítés hatására a 10,1 Å bázislap távolságú halloysit dehidratálódik, s bázislap távolsága a kaolinitével megegyezik. A hidratált és a dehidratált forma közötti bázislap távolság különbség kb. 3 Å, mely egy vízmolekula méretével azonos. Ezért feltételezhető, hogy két kaolinit kettősréteg között egy vízmolekula-réteg helyezkedik el. A halloysit belül üres, csőszerű szerkezete az $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ és a gibbsit-réteg közötti méretkülönbséggel magyarázható. Míg a kaolinit réteg két oldala közötti hosszúság-különbség az SiO_4^{4-} tetraéderek alkalmas elfordulásával kiegyenlíthető (*táblás szerkezet, kaolinite book*), a halloysitben részben a rendezetlenség, részben a vízmolekula-réteg árnyékoló hatása miatt a rétegek meggörbülnek [6] (4. ábra).



4. ábra. A kaolinit és a halloysit rétegszerkezeti és morfológiai összehasonlítása
a) kaolinit, b) halloysit-réteg, c) felcsavarodott, belül üres halloysit-henger szelete,
d) halloysite elektronmikroszkópos/TEM felvétele,
e) a kaolinit táblás morfológiája, elektronmikroszkópos/SEM felvétel.

az ábra forrása: Vágvolgyi Veronika: Módosított felületű kaolinit agyagásványok komplex analitikai vizsgálata (PhD értekezés, 2008.)

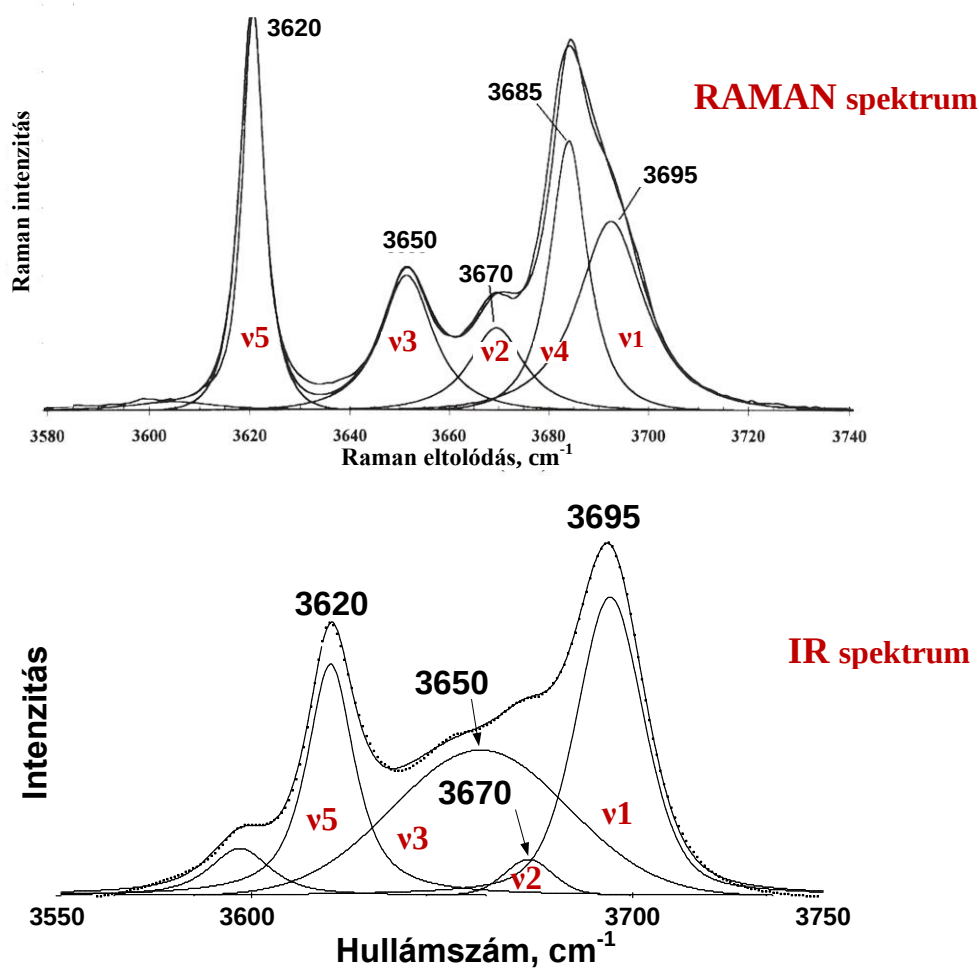
1.2. A kaolinit rezgési spektroszkópiája

A kaolinit típusú ásványok, interkalációs komplexeik és más felület-módosított származékaik vizsgálatára a rezgési spektroszkópia alapvető, kulcsfontosságú módszer. A kristályrácsban lévő, különböző kémiai környezetű OH csoportok vegyérték- és deformációs rezgései (*különös tekintettel a belső és a belső felületi OH csoportokra*) értékes információkkal szolgálnak a szerkezetre vonatkozóan. A kaolinit rezgési spektruma Farmer [7] értelmezése szerint az alábbi tartományokra bontható:

- | | |
|--|----------------------------|
| (a) OH vegyérték rezgés, | 3700-3500 cm^{-1} |
| (b) Si-O vegyérték rezgés | 1120-1000 cm^{-1} |
| (c) OH deformáció (<i>merőleges hajlítás, out-of plane</i>), | 940-900 cm^{-1} |
| (d) OH deformáció (<i>torzió</i>), transzlációs rezgés, | 800-750 cm^{-1} |
| (e) az alacsony hullámszámú tartomány | 600 cm^{-1} alatt |
| (f) felhangok és kombinációs rezgések tartománya. | |

Megjegyzendő, hogy a szerkezetre vonatkozó legfontosabb információk elsősorban az OH (*esetenként a Si-O*) karakterisztikus rezgésekből nyerhetők.

A kaolinit és politípusainak tipikus OH vegyértékrezgési tartományát mutatja be az **5. ábra**.



5. ábra. A kaolinit tipikus rezgési spektrumai az OH vegyértékrezgési tartományban.
jelölés: v1- v5 belső és belső felületi OH csoportokhoz tartozó sávok; (3595 cm^{-1} adszorbeált víz).

A kaolinit Raman spektrumában 5 db OH rezgéshez tartozó sáv jelenik meg, melyek közül a ν_1 , ν_2 és a ν_3 a belső felületi OH csoportokhoz, míg a ν_5 a belső OH csoporthoz rendelhető. A 3695 cm^{-1} -nél megjelenő ν_1 sáv a kristály orientációtól függően 2 db erősen átfedő sávra hasad fel ($\nu_1 = 3695\text{ cm}^{-1}$ és $\nu_4 = 3685\text{ cm}^{-1}$), melyek közül a ν_4 sáv infravörös inaktív ugyan, de magas rendezettségű kaolinitok esetében sávfelbontást követően detektálható. Az elemi cella rezgése során kialakuló oszcilláló polarizációs vektor mindkét komponense ($\{TO\}$ transzverzális és $\{LO\}$ longitudinális) Raman aktív és egymáshoz viszonyított arányuk (ν_1/ν_4) a kristály orientáció függvénye [7].

1. táblázat. A kaolinit karakterisztikus rezgéseit összefoglaló táblázat.

magyarázat: $\{TO\}$, $\{LO\}$ jelölés, megkülönböztetésül a tetraéder/oktaéder TO jelöléstől.

$\nu_5\text{ cm}^{-1}$	$\nu_3\text{ cm}^{-1}$	$\nu_2\text{ cm}^{-1}$	$\nu_4\text{ cm}^{-1}$	$\nu_1\text{ cm}^{-1}$
Raman aktív sávok				
3620	3650	3670	3685	3695
belső OH	belső felületi OH			
<i>intenzív(s), éles sáv</i>	<i>gyenge (w), “out-of-phase” vibr.</i>	$\{TO\}$ (transverse optic mode)		$\{LO\}$ (longitudinal optic mode), “in-phase” vibr.
	<i>alacsony rendezettségű kaolinitok esetében rendszerint erősen átfedő, nem felbontható sávok</i>			<i>alacsony rendezettségű kaolinitok esetében intenzitása csökken</i>
		<i>ν_1/ν_4 arány a kristály-orientáció függvénye.</i>		
IR aktív sávok			IR inaktív sáv	IR aktív sáv
3620	3650	3670	3685	3695
belső OH	belső felületi OH			
	<i>Az átmeneti momentum az a/b síkból van</i>	<i>magas rendezettségű kaolinitok esetében sávfelbontást követően detektálható!</i>		<i>intenzív (s), az átmeneti momentum $\perp$ az a/b síkra</i>

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	asszignáció
1115	csúcsállású (apical) Si-O- vibr.
1033, 1008	Si-O-Si síkbeli def. (in plane def.)
937 914	OH merőleges deformáció, (out-of-plane def.)
795 755	OH merőleges deformáció, (out-of-plane def.) (torzió, translational vibr.) molekuláris szintű torzió és kristályrács transzlációs rezgése $\{TO\}$

A kaolinit OH csoportjainak vegyértékrezgése illetve azok értelmezése az ammónia vegyértékrezgéseivel közelíthető: Az ammónia C_{3v} szimmetriájú (*3 fogásos szimmetria tengely*), ebből következően egy db szimmetrikus és 2 db aszimmetrikus vegyértékrezgése van. A kaolinit elemi cellája 4 db OH csoportot tartalmaz, melyek közül egy (*a belső OH, OH1, ld. 3. ábrát*) az **ab** síkban van, a másik három pedig (*belső felületi OH, OH2-OH4*) az **ab** síkhoz képest $65-73^\circ$ közötti szöget bezárva helyezkedik el. A belső felületi OH csoportok tekintetében a kaolinit közelítőleg C_{3v} szimmetriával jellemezhető, így az ammóniához hasonlóan egy szimmetrikus és kettő aszimmetrikus OH vegyértékrezgése van. Az intenzívebb, ν_1 -el jelölt szimmetrikus (*in-phase*) rezgés átmeneti momentuma merőleges az **ab** síkra, míg a gyengébb intenzitású, ν_2 és ν_3 -al jellemzett aszimmetrikus (*out-of-phase*) rezgések átmeneti momentumai az **ab** síkban helyezkednek el [8, 9]. Az OH vegyértékrezgési tartomány mellett a rezgési spektrumban a csúcsállású Si-O vegyérték-, a Si-O-Si deformációs, valamint az OH deformációs rezgések hordoznak értékes információkat a szerkezetre vonatkozóan (*ld. az 1. táblázat adatait*).

A kaolinit rezgési spektrumának elméleti közelítésére is történtek erőfeszítések [9]. Teppen és munkatársai [10, 11] empirikus adatokon alapuló erőter (FFT) modelleket fejlesztettek ki: a kaolinitek szerkezeti és dinamikai jellemzőiből kiindulva, FFT modellek alapján infravörös és Raman spektrumokat szimuláltak. Bár az elméleti modellek alapján számított és a mért infravörös és Raman spektrumok jó egyezést mutattak a kisebb energiájú spektrális tartományokban, az OH vegyértékrezgési tartományban már nem volt megfelelő a korreláció (*mintegy $+200-250\text{ cm}^{-1}$ különbség volt a számított és a mért értékek között*). Továbbá nem teljesült az a várakozás sem, mely szerint a folyékony nitrogén hőmérsékletén a korreláció javulni fog. Az okokat a szerzők annak tulajdonították, hogy az erőter modellek jelenleg még nem tudják figyelembe venni a belső felületi OH-csoportok vegyértékrezgéseinek csatolódását, valamint a $\{TO\}/\{LO\}$ rezgési módok felhasadását.

1.3. A kaolinit felület módosításának lehetőségei

A kaolinit felülete többféle módon változtatható, melyek közül a leglényegesebb műveletek a következők (*vastagon szedve a dolgozatban szereplő eljárásokat*):

- (a) mechanokémiai aktiválás
- (b) interkaláció
- (c) molekula-adszorpció a belső felületen
- (d) a felület reakciói savas és bázikus karakterű reagensekkel
- (e) plazmakezelés
- (f) termikus kezelés

A felületmódosító eljárások növelik a rendezetlenséget és a szerkezet hibáit, a sav-bázis reakciók pedig az oktaéderes rétegben aluminium veszteséget okoznak (*Al-kilépés*). Ezzel az eljárással például porózus, katalitikus tulajdonságokkal rendelkező anyagot lehet készíteni [1-5].

A felületmódosító eljárások közül a gyakorlatban a mechanokémiai aktiválásnak, az interkalációnak és a termikus kezelésnek (*illetve ezek kombinációinak*) van kiemelt jelentősége. Ezek az eljárások a tervezhető felületi tulajdonságú kaolinitek előállítása érdekében külön figyelmet érdemelnek.

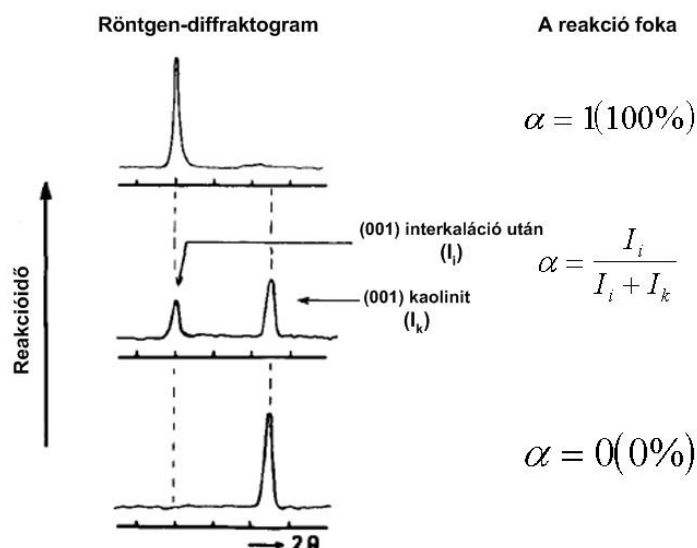
1.4. A kaolinit reaktivitásának vizsgálata interkalációval

Az 1960-as évek végéig a kaoliniteket nem expandálható ásványként tartották számon. Weiss [12] és Wada [13] 1962-ben egymástól függetlenül felfedezték, hogy a kaolinok kis molekulájú szerves anyagokkal expandáltathatók. Azt a folyamatot, melynek során a kaolinit rétegei közé kis molekulájú reagens anyagok juttathatók, interkalációnak nevezzük. A reakció során a rétegeket összetartó hidrogénhidak felszakadnak, s az expandált szerkezetben a monomolekuláris rétegben beépülő reagens molekulák új típusú hidrogénhid kötések hoznak létre. Az interkalációs reagensek három csoportja különböztethető meg:

- (1) Az első csoportba a rövid láncú zsírsavak alkálifém sói tartoznak (*pl. a kálium-acetát*).
- (2) A kaolinit réteggel erős hidrogénhidas kölcsönhatást kialakító molekulák (*pl. a karbamid, hidrazin, formamid, acetamid*).
- (3) Az erős dipólusos kölcsönhatást kialakító reagensek, jellemző vegyületük a dimetil-szulfoxid (DMSO).

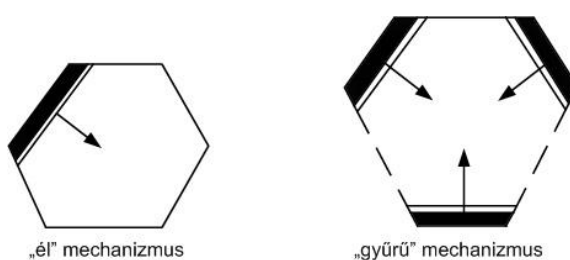
Ezen kívül közvetett módon (*két vagy több lépésben*) olyan szerves molekulák is interkalálhatók a rétegek közé, amelyek egyébként közvetlenül nem reagálnak. Például az ammónium-acetát alkil-aminra vagy ammónium-propionátra, majd az glikolra, a karbamid alifás primer ill. terciér aminra cserélhető, sőt, **elvileg** felületi reakció-sorozatok is kivitelezhetők [14].

Az interkalációs folyamat hatásfoka az interkalálendő agyagásvány jellemzőitől (*hidratáltság, kristályszerkezet, rendezettség*), a reagens minőségétől, a reakcióidőtől és a hőmérséklettől függ. Az interkaláció foka (α) az eredeti, illetve az interkaláció után kialakult d(001) bázislap távolsághoz tartozó röntgendiffrakciós reflexiók arányából számítható (*ld. *Miller index*) (7. ábra).



7. ábra. Az interkaláció hatásfokának kiszámítása a diffrakciós sávarányok alapján

Neutronszeres vizsgálatok alapján kimutatták, hogy a reagens adszorpciója következtében az OH-csoportok rendezettsége megbomlik, illetve protonmigráció következik be [15]. Ez a rétegek rugalmas deformációjához vezet, melynek hatására a vendégmolekulák (*interkalációs reagensek*) be tudnak lépni a rétegek közötti térbe. Az alacsonyabb rendezettségű kaolinit-szemcsék esetében a vendégmolekula csak egy oldalról tud belépni a rétegek közötti térbe, mivel a szomszédos oldalak felnyitása nagymértékben megnövelné a deformációhoz szükséges energiát. Ezzel szemben a nagyobb rendezettségű kaolinit-szemcsék több oldalról is reagálhatnak, így a reakciósebesség is nagyobb (8. ábra).



8. ábra. A reakciófront haladása különböző méretű szemcsék esetén

A reakciófront haladását az élek felől a belső részek felé a nagyobb hibahelyek állítják meg. Így a reakciósebesség a kristályosodási index növekedésével nő [16]. A leírt mechanizmus azonban nem ad magyarázatot arra, hogy a kisebb szemcsék miért interkalálhatók kevésbé. Más magyarázat szerint [17] az interkalációs kapacitás a kaolinit rétegek kohéziójától függ, ami a szerkezeti rendezetlenséggel illetve a kristály tökéletlenségével van összefüggésben. A

kristályhibák viszont megszabják a kristálméretet, melynek hatására az üres oktaédes pozíciók „hibái” miatt dickitre jellemző rétegződések alakulhatnak ki [18]. Ezt alátámasztja az a megfigyelés, hogy néhány kaolinit mintában a csökkenő szemcsemérettel nőtt a dickit illetve a nakrit aránya, a triklin szerkezetből monoklin szerkezetek alakulnak ki [19,20]. Az eltérő réteghalmazódás befolyásolja a H-hidak kialakulását, és így az interkalálhatóságot is. Ennek következtében az interkaláció reakcióideje alapján a *politípusok egymástól megkülönböztethetők. Tekintettel azonban arra, hogy végeredményben mindegyik politípus interkalálható, nem a réteghalmazódás lehet a fő oka az eltérő szemcseméretű kaolinitek különböző mértékű interkalálhatóságának.

Gomes más típusú hibában kereste a magyarázatot, nevezetesen a véletlenszerűen berétegződött illit vagy szmektit „szennyezésben” [21]. Ez a fajta hiba sűrűbben fordul elő kisebb szemcseméretnél, és általában ez okozza a d(001)-hez tartozó röntgendiffrakciós reflexió aszimmetriáját is. Ugyanakkor az is előfordul, hogy hasonló aszimmetria mellett eltérő interkalációs kapacitás jelentkezik.

Deng és munkatársai feltételezték, hogy az interkaláció hajtóereje a szerkezeti feszültségekben keresendő [22]. A tetraédes réteg laterális mérete nagyobb, mint az oktaédes rétegé. Ebből szerkezeti feszültség keletkezik, mely az interkaláció hatására megszűnik. A nagyobb szemcsékben nagyobbak a feszültségek, így azok gyorsabban interkalálhatók.

Az interkaláció jelentősége két aspektusból vizsgálható: Egyfelől az interkalációt mint a belső felületi reaktivitás és az agyagásvány azonosítás egyik vizsgálati módszereként tekinthetjük. Más szemszögből olyan anyag- illetve felületmódosító eljárás, melynek segítségével új (mikro/nano) kompozit anyagok illetve ezek intermedierjei állíthatók elő. Az interkaláció olyan nanokompozitok előállításaként is felfogható, melyekben a mátrixként alkalmazott agyagásvány kedvező tulajdonságai ötvöződnék a beépített reagens jellemzőivel. A nanokompozitok esetén a komponensek keverését molekuláris szinten kell biztosítani. A szerves szerkezetben interkalált szerves anyag/polimer veszít szerkezeti mozgékonyaságából, mobilitásából, és néhányuk feltételezhetően jól meghatározott konformációt vesz fel a rétegek között. Így olyan nanokompozitok állíthatók elő, melyek a kiindulási anyagok jellemzőivel összehasonlítva egyedi tulajdonságokkal rendelkeznek. A szmektit agyagásványokhoz képest a kaolinit esetében más kémiai úton megy végbe az agyagásvány-szervesanyag komplex szintézise. A kaolinit kettősrétegek hidrogénhidakon keresztül történő viszonylag szoros kapcsolódása, valamint a kettősrétegeken belüli töltés kiegyenlítetttség miatt az interkaláció során az agyagásvány *kémiai* módosulása relatíve

elhanyagolható. Kaolinit - szintetikus polimer (*interkalátum*) nanokompozit előállítására egyszerűbben az előzetesen interkalált prekursorok hőkezeléses polimerizációjával érhető el [23, 24, 25].

A kaolinit organokomplexek előállítása és tanulmányozása különösen az elmúlt évtizedben került az érdeklődés középpontjába, miután felismerték sokoldalú gyakorlati alkalmazási lehetőségeiket. Elbokl és Detelier [26] például kaolinit-szukcinimid komplex vizsgálata során hívta fel a figyelmet a gyógyszer-hatóanyagok agyagásványokban, interkalációval történő kapszulázhatóságára és lassú adagolhatóságára. Az interkalált agyagásvány katalizátorként vagy szelektív, nagyhatékonyságú adszorbensként, ioncserélőként, membránokban, kromatográfiás kolonnában is alkalmazható, valamint az enzim-utánzás és a festékanyagok kutatásában is fontos lehet [23, 24, 25].

A széleskörű gyakorlati alkalmazási lehetőségek felismerése miatt előtérbe került a kaolinit organokomplexek szisztematikus szerkezetvizsgálata. Elsősorban röntgendiffrakciós és elektronmikroszkópiái, esetleg infravörös spektroszkópiái, vagy termikus vizsgálatokra támaszkodva több-kevesebb bizonytalansággal terhelt modellek találhatók az irodalomban. A kaolinit interkalációs komplexeinek szerkezet-felderítésében a *Fost-Horváth-Kristóf-Makó* szerzőcsoport szerepe meghatározó, mivel a korábbi munkákkal ellentétben termikus, röntgendiffrakciós és spektroszkópiái (*IR, mikro-Raman spektroszkópia, MS*) módszerek együttes alkalmazásával és analitikai kémiai szemléletmóddal közelítették a feladatot és a kaolinit organokomplexek szerkezetére vonatkozóan a legteljesebb leírást adták [E.Horváth, J.Kristóf, F.Frost, *Appl. Spectr. Reviews*, 45 (2010) 130-147, 79 hivatkozással].

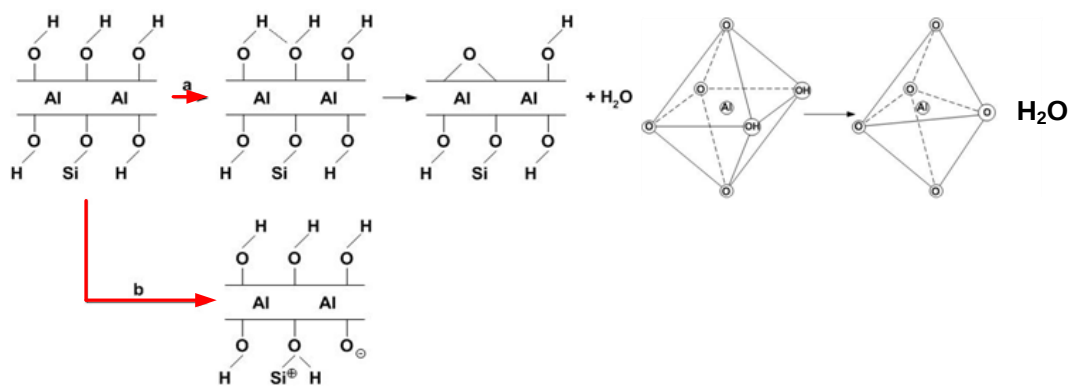
1.5. A mechanokémiai aktiválás szerepe a kaolinit felületi tulajdonságainak módosításában

A kaolinok ipari feldolgozásának egyik fontos lépése az őrlés. Az őrléssel, mint mechanikai művelettel a szilárd rendszer szabadenergiája és fajlagos felülete nő, míg szemcsemérete csökken. Az energia közlés hatására azonban a kristályszerkezet is megváltozik (*rácshibák keletkeznek*), amely a kémiai kötések és így az ásvány kémiai reaktivitását is megváltoztatja. Az őrlés tehát mechanokémiai aktiválásként fogható fel [27].

Az őrlés közben lejátszódó reakciók négy fő lépésre bonthatók: termikus diffúzió, delamináció, rétegek destrukciója, valamint a víz adszorpciója [28]:

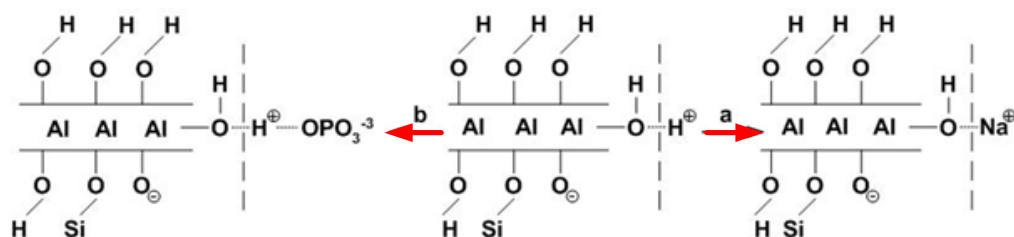
A kristályt felépítő atomok elhagyva eredeti pozíciójukat, rácshibákat okoznak. Az atomok elmozdulásának leglátványosabb példája az úgynevezett *prototópia*, ami a szerkezeti OH-csoportok protonjainak migrációját jelenti. Az elmozduló protonok némelyike más OH-

csoporttal kölcsönhatásba lépve vízmolekulává áll össze, mely az ásvány felületéről viszonylag alacsony hőmérsékleten deszorbeálódik [29]. A folyamat a termikus dehidroxilációhoz hasonló (9. ábra „a” reakcióút). Egyes protonok azokat az oxigén atomokat is elérhetik, melyek egyidejűleg a tetraédes és oktaédes rétegekhez is tartoznak (9. ábra „b” reakcióút).



9. ábra. A termikus diffúzió, a prototópia folyamata, elvi ábra.

A proton a szemcse felületére is migrálhat, így a főtömeg negatív, a felület pedig pozitív töltésű lesz. A felületen lévő proton más kationra cserélhető (10. ábra „a” reakcióút), ezáltal a kaolinit kationcserélő kapacitása az őrléssel növelhető. Ezzel párhuzamosan az anionok, pl. foszfátok adszorpciója is megnő [30] (10. ábra „b” reakcióút).



10. ábra. A protonmigráció következtében kialakuló kationcsere ill. felületi reakció, elvi ábra.

Az elsődleges destrukció a rétegek felületén jelentkezik: szétrétegződés következik be, melynek során oxigén atomok és hidroxil csoportok hozzáférhetővé válnak. A hexagonális üregeken keresztül kis méretű kationok (pl. Na^+) hatolhatnak be a kristályba.

A réteg más síkban történő szétválasztása során a különböző funkciós csoportok (Al-OH , Si-OH , Al-O-Si) még szabadabbá válnak, mely megnöveli a kationcsere kapacitást. Így a

kationcsere kapacitás és a fajlagos felület között lineáris összefüggés áll fenn [31]. A kapott felület az ún. „felszakadt kötések felülete”.

A kialakult kaolinit felület rendkívül aktív, mely egyrészt képes vizet adszorbeálni a levegőből, másrészt a leszakadó OH-csoportokból keletkező dehidroxilációs víz adszorpciója is végbemehet. A fellazított kötéseknek köszönhetően az oxigén atomok protonokat, míg az Al és Si atomok hidroxil-csoportokat vonzanak. A kémiai szorpció mellett számottevő fizikai adszorpcióról is beszélhetünk, nevezetesen:

- hidrogénhíd kötés jön létre az adszorbeált molekulák és a „felszakadt kötésű felület” hidroxil-csoportjai között,
- dipól-dipól kölcsönhatás alakul ki a vízmolekulák és a hidroxil-csoportok között, továbbá
- a termikus diffúzió során keletkező kationok hidratálódnak.

A mechanokémiai aktiválás hatással van a morfológiai sajátságokra (*szemcseméret, fajlagos felület, pórusrendszer*), a kristályosságra, a termikus viselkedésre, valamint a felület szerkezetére illetve kémiai reakcióképességére [31,32].

A kristályszerkezet változásai röntgendiffraktometria (XRD) segítségével követhetők nyomon. Az őrlés előrehaladtával a reflexiók intenzitása fokozatosan csökken és az ún. **kaolinit/fireclay* szerkezeten keresztül teljesen elveszíti kristályos jellegét, röntgenamorf anyaggá alakul. A kristályok mérete az őrlési idővel a **c** és a **b** tengely mentén is jelentősen csökken, de a **c** tengely mentén gyorsabban, így a kristály alakja átalakul. Emellett a rács torzulása is bekövetkezik, mely a **c** tengely mentén szintén gyorsabb. A **b** tengely mentén bekövetkező rendezetlenség együtt jár a *fireclay* szerkezet megjelenésével. A kristályossági fok az őrlési idővel hirtelen csökken, és csökkenésének sebessége ugyancsak gyorsabb a **c** tengely mentén [31,32].

Termikus vizsgálatok alapján az őrlési idő előrehaladtával a dehidroxiláció, azaz a szerkezeti hidroxil-csoportok távozásának hőmérséklete az alacsonyabb hőmérsékleti értékek felé tolódik el. Ennek megfelelően a dehidroxilációs víz mennyisége csökken, míg az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban lejátszódó felületi vízvesztésre jellemző bomláslépcső nagysága nő. Intenzív őrlés esetén tehát a mechanokémiai aktiválás szerkezeti OH-csoportok leválását okozhatja (*mint ahogyan az a dehidroxilációs hőmérsékletre történő hevítés során is lejátszódik*), metakaolinit képződését eredményezve. A mechanokémiai aktiválással előállított metakaolinit felületén azonban a kristályszerkezetet elhagyó víz ún. gélvízként erősen megkötődik.

1.6. Elektrokatalitikus aktivitású vegyesoxid rendszerek

A rendkívül változatos fizikai-kémiai tulajdonságokkal (*dielektromos, piezoelektromos, piroelektromos, optikai, mágneses, elektro- és fotokatalitikus, fotokémiai tulajdonságok* [33-46]) rendelkező átmenetifém-oxidokat illetve oxid rendszereket elektronikai komponensekként (*többrétegű és határréteg kondenzátorok, piezoelektromos mikroelektronikai-mechanikai rendszerek MEMS és DRAM technológiák, varisztorok*) érzékelőként (*gáz-, sugárzás- és hőmérsékletérzékelő detektorok*) és elektródként/elektrod bevonatként (*pl. dimenzionálisan stabil anódok, DSA[®]*) hasznosítják. Az irodalom egységes álláspontja szerint a fizikai-kémiai tulajdonságokat (*többek között az elektrokatalitikus tulajdonságokat is*) az oxid előállításának/preparálásának módján keresztül a kémiai szerkezet/összetétel és a morfológia határozza meg [47-52].

Az elektrokatalitikus tulajdonságú bevonatok, rétegek előállítása során a fejlesztők elsősorban a prekursor sóra és az oldószerre koncentráltak és a beégetés folyamatát gyakorlatilag „fekete doboz”-ként kezelték [53]. A beégetés során végbemenő változások ugyanis az oxid-rétegződést és a porozitást is befolyásolják. Bár az elektrokatalitikus tulajdonságok nem mindig korrelálnak a felület nagyságával, a porozitás ismerete fontos adat, mivel a nagyobb felület rendszerint nagyobb katalitikus aktivitást eredményez [54].

Az elektrokatalízis a heterogén katalízis olyan speciális változata, melyben a katalizátor (*elektroda*) aktív centrumain reagáló speciesek ionok, a reakció sebességének megfelelő paraméter pedig az áramsűrűség. Az elektródfolyamat sebessége (*vagyis az áramsűrűség*) és az elektród anyaga (*kémiai összetétel, kristályszerkezet, felületi morfológia, stb.*) közötti összefüggés az elektrokatalitikus tulajdonságokat alapvetően meghatározza. Míg egy hagyományos heterogén katalitikus folyamatban a reakciósebesség a hőmérséklettel növelhető, az elektrokémiai reakció sebességének növelése a potenciál növelésével érhető el (*a potenciál növelés határa természetesen limitált*). Az elektrokatalizátor filmek gyakorlati jelentősége az, hogy adott áramsűrűség kisebb potenciál (*amely a gyakorlatban általában kisebb túlfeszültséget is jelent*) mellett érhető el, így a fajlagos költségek csökkenthetők [55].

Az elektrokatalizátor filmek ipari alkalmazása a klóralkáli elektrolízisnél használt ún. mérettartó anódok (*DSA - Dimensionally Stable Anode*) bevezetésével kezdődött [56-58]. A titánlemez-hordozón néhány mikron vastagságban kialakított $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ – összetételű vegyesoxid bevonatot az elektrokémiai ipar máig legfontosabb területén, a klórgyártásban anódként alkalmazzák, kiváltva ezzel a hagyományos higanykatódos technológiát.

Az elektrokatalizátor fejlesztés fő célja olyan elektród kompozitok kifejlesztése, melyek segítségével a katód és az anód közötti potenciálkülönbség a lehető legközelebb van a termodinamikailag számított értékhez (ez a gyakorlatban a túlfeszültségek minimalizálását jelenti), illetve amelyek segítségével a mellék- és parazita reakciókra vonatkozóan a szelektivitás növelhető.

A gyakorlatban használható elektród bevonatoknak rendkívül szigorú technológiai követelményeknek kell megfelelniük. Az elektrokatalitikus aktivitás mellett jó elektromos vezetőképességgel, mechanikai stabilitással, korrózióállósággal és megfelelő élettartammal kell rendelkezniük. A jelenleg alkalmazott bevonatok kétkomponensű rendszerek (*szilárd oldatok*). A katalitikus aktivitású és elektromosan vezető komponens a RuO_2 és az IrO_2 . Stabilizáló oxidként TiO_2 -ot, Ta_2O_5 -ot, ZrO_2 -ot, vagy SnO_2 -ot alkalmaznak. Az élettartam, a szelektivitás növelése és az előállítási költségek csökkentése céljából az utóbbi időben háromkomponensű rendszerek fejlesztése került előtérbe.

Az általában titánlemez hordozón szol-gél eljárással preparált bevonatok hőkezeléssel alakíthatók ki. A prekursor sók (általában klorid-hidrátok) alkoholos vagy vizes oldatát a kívánt molarányban összekeverik. Az oldat felvitele az előkezelt titánlemez hordozóra "festéssel", bemeztéssel, vagy cseppentéssel történik. Az oldószer elpárolgása után a hordozón visszamaradt gélszerű bevonatot levegő atmoszférában $600\text{ }^\circ\text{C}$ -ig hevítik. Az utóbbi időben a vizes oldatból való preparálás is előtérbe került, mivel ez a koncentrációk pontosabb és szélesebb tartományban való változtatásával nagyobb flexibilitást tesz lehetővé.

A klór előállítás mellett a DSA-anódok egyre nagyobb szerepet kapnak az ivóvíztisztításban, a szennyvízkezelésben és a sterilizálásban is. Az ivóvíz hagyományos klórozása számos kellemetlen mellékhatással jár (*pl. szag és íz*), s az alternatív módszerek (*ózonos kezelés, ultraibolya besugárzás*) sem teljes értékűek. Az elektrokémiai vízfertőtlenítő módszerek két változata ismeretes: A "direkt" elektrolizáló cellák közvetlen érintkezést tesznek lehetővé a tisztítandó vízzel. Az indirekt működésű vegyes oxidálószer generátorok tömény sóoldatból ún. "anolit"-ot állítanak elő, amely szabad klórt, hipokloritot, klór-dioxidot, hidrogén-peroxidot és egyéb, rövid élettartalmú gyököket tartalmazó erős oxidálószerkelegye [59]. Az ivóvíz fertőtlenítése szempontjából a bomlékony klór-dioxidnak kitüntetett szerepe van, mivel a hipokloritnál hatékonyabb és a csővezetékek falán megtapadó biofilmet is eltávolítja [60]. További előnyt jelent, hogy a semleges anolitban nem keletkeznek olyan termékek, amelyek a vízben lévő szerves anyagokból toxikus vegyületeket képeznek [61]. Az elektrokémiai vízfertőtlenítésre kidolgozott technológiai megoldások egy része a gyakorlatban is

gazdaságosan alkalmazható [62-65]. A módszer előnye, hogy környezetkímélő (az alkalmazott „tisztá” reagens az elektron) és a bakteriálisan nehezen lebontható anyagokra is alkalmazható [61]. A gyakorlatban részleges lebontás (*toxicitás csökkentés*), illetve teljes (*szén-dioxidig végbemenő*) lebontás lehetséges. Az alkalmazott módszerek két csoportba sorolhatók: közvetlen oxidáció az anódon, illetve közvetett oxidáció anódosan előállított oxidáló szerekkel (*klór, hipoklorit, klór-dioxid, peroxidok, peroxidiszulfát, Fenton reagens*).

Az elektrokémiai úton sterilizált víz orvosi és egyéb biológiai célokra is felhasználható. A mikroorganizmusok elpusztítása szempontjából az anolitos vízkezelés hatásfoka a hagyományos klórozás és az ózonos kezelés között van. A módszer alkalmazható az élelmiszeriparban is zöldségek, gyümölcsök sterilizálására, gabonafélék esetében a gombabetegségek (pl. *mikotoxinos fertőzések*) kezelésére. A felület fertőtlenítésére 0.4-2% közötti hipoklorit koncentráció esetén kb. 2 perc elegendő [66].

1.7. A gyakorlatban alkalmazott legfontosabb oxid-komponensek

A klórgyártásnál hagyományosan alkalmazott elektrokatalizátor a RuO_2 , melyet TiO_2 -al stabilizálnak [67]. A másik széles körben alkalmazott nemesfém-oxid az IrO_2 , mely savas közegben, oxigénfejlődési reakciókban is nagy stabilitással rendelkezik. Az IrO_2 egyaránt fontos szerepet játszik a vízfertőtlenítésben és az elektrokémiai szennyvíztisztításban [68,69].

A rutil-szerkezetű nemesfém-oxidokat stabilizáló TiO_2 n-típusú félvezető. Az elektromos vezetést a vegyesoxid-bevonatokban (*szilárd oldatok*) a nemesfém d-orbitáljainak átfedése biztosítja. Az SnO_2 (mely széleskörű alkalmazást nyert a gázérzékelőkben, napelemekben, különféle opto-elektronikai berendezésekben) jelentősen növeli az élettartamot és csökkenti az oxigénfejlődést, mely a klórgyártás során, mint parazita reakció, rontja az áramhatásfokot [70]. A Ta_2O_5 -ot memória-cellákban, illetve napelemekben alkalmazzák. A vegyesoxid-bevonatokban és oxid elektródokban való alkalmazását stabilizáló hatása mellett a más oxidokkal való reakcióképessége indokolja. A ZrO_2 -al stabilizált bevonatok agresszív közegben ellenállóbbak, s a film töltéstároló kapacitása is nagyobb, mint pl. a TiO_2 -al stabilizált bevonatok esetében [71].

2. táblázat. Az elektrokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező oxidok és adalékaik

az alkalmazás célja	oxid típusa	alkalmazási terület
<i>katalitikus és vezető tulajdonság</i>	IrO ₂	vízkezelés, szennyvíztisztítás anolitok előállítása VOC eltávolítás, véggáz tisztítás
	RuO ₂	klóralkáli elektrolízis IrO ₂ helyettesítése (olcsóbb)
<i>mechanikai stabilitás, korrózióállóság élettartam növelés</i>	TiO ₂	stabilizálás
	Ta ₂ O ₅	stabilizálás, más oxidokkal való reakcióképesség
	ZrO ₂	agresszív közegekben a film töltéstároló kapacitásának növelése
	SnO ₂	élettartam növelés, oxigénfejlődés csökkentés, (általában rontja a parazita reakciók hatásfokát és növeli az áramhatásfokot)

3. táblázat. Az elektrokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező vegyesoxid rendszerek anyag- és felületvizsgálati eljárásait összefoglaló táblázat (kiemelve a dolgozatban szereplő módszereket)

Vizsgált jellemző	Alkalmazott módszer
<i>Termikus viselkedés</i>	<i>Termogravimetriás analízis (TGA)</i> <i>Differenciáltermoanalízis (DTA)</i> <i>Termogravimetria-tömegspektrometria csatolt módszer (TG-MS)</i> Termogáztitrimetria (TGT)
<i>Felületi specierek</i>	<i>Emissziós FT-IR spektroszkópia</i> <i>Diffúz-reflexiós FT-IR spektroszkópia</i> diszperziós/konfokális és FT-Raman spektroszkópia UV-VIS spektroszkópia
Felületi morfológia	Optikai mikroszkópia Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) Pásztázó alagútmikroszkópia (STM) Atomerő mikroszkópia (AFM)
Kémiai összetétel, mélységprofil	Széles szögű Röntgen-szórás (WAXS) Rutherford-visszaszórási vizsgálatok (RBS) Auger-elektron spektroszkópia (AES) Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) Szekunder-ion tömegspektroszkópia (SIMS) Lézer deszorpciós tömegspektrometria (LDMS) Magreakciós vizsgálatok (NRA) Rugalmas visszaszórásos vizsgálatok (ERD) Elektronsonda mikroanalizátor (EPMA, EPXMA) Energia diszperzív röntgen analízis (EDX)
Rácsszerkezet, kristályosság, krisztallit méretek	Röntgen diffraktometria (XRD) Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)
Elektrokémiai felület, voltammetriás csúcstöltés	Ciklikus voltammetria (CV)
Töltéstárolás, valencia állapot	Impedancia spektroszkópia (IS) Röntgen abszorpciós spektroszkópia (XAS)
Elektromos vezetés	Fajlagos ellenállás mérés
Hidratációs képesség	Trícium-csere

1.8. Az elektrokatalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid rendszerek vizsgálati módszerei

A vegyesoxid bevonatok tulajdonságait (*kémiai összetétel, mikroszerkezet, felületi morfológia*) az előállítás körülményei (*prekurzor, oldószer, beégetési hőmérséklet, adalék kiválasztása*) alapvetően meghatározzák. Anyagvizsgálati szempontból a termikus viselkedés, a kémiai összetétel és a mikroszerkezet, valamint az oxidréteg morfológiai vizsgálata lényeges. Az elektrokémiai minősítés a katalitikus aktivitás és az élettartam meghatározás miatt fontos.

A termikus viselkedés vizsgálata

A beégetési folyamat paramétereinek az oxidbevonatok/elektrodok tulajdonságaira gyakorolt hatását viszonylag korán felismerték, de figyelmen kívül hagyták a bevonat kialakulását kísérő kémiai folyamatok vizsgálatát [72,73]. A tanulmányok részben az egykomponensű rendszerek (*ruténium- és iridium-klorid*) termikus vizsgálataira szorítkoztak, a prekursor sók oxiddá alakulásának hőmérsékletét általában 400-550 °C között TG vizsgálatokkal határozták meg [74-79]. Néhány munka rámutatott arra, hogy a tiszta prekursor termikus viselkedése eltér a bevonat, illetve a többkomponensű keverék termikus viselkedésétől [80-83]. Comninellis és munkatársai [84] a fém-klorid prekursorok hőkezelése során fellépő anyagveszteségeket tanulmányozták. Felismerték, hogy víz helyett alkoholt használva IrO₂ és RuO₂ esetében közel 100%-os lerakódási hatásfokot lehet elérni. A hordozó felületén ténylegesen lejátszódó reakciókat elsőként Kristóf és munkatársai vizsgálták [82,83]. Szimultán termogravimetriás (TG, DTG) és differenciáltermoanalízis (DTA) módszerekkel vizsgálták a bevonatok tömegcsökkenését és a reakciók hőszínezetét. A TG-MS vizsgálatokkal feltárták a prekursor kloridok és az izopropanol oldószer közötti komplexképződési folyamatokat. Bizonyították azt a megfigyelést, mely szerint a termikus folyamatokban keletkező fémorganikus komplexeknek stabilizáló szerepük van, így a prekursorokat alkoholos oldatból preparálva nagyobb lerakódási hatásfok érhető el [84].

A kémiai összetétel vizsgálata

Mivel a vegyesoxid bevonatok esetében a felület és a tömbi fázis (*bulk*) kémiai összetétele eltérő lehet, a mélységprofil vizsgálatok rendkívül fontosak a hőkezelés, valamint a gyakorlati alkalmazás során beálló összetétel-változás követésére.

Titánlemez hordozón kialakított RuO₂ és TiO₂-al stabilizált vegyesoxid bevonatok esetében Rutherford-visszaszórásos (RBS) [85] és szekunder-ion tömegspektrometriai (SIMS) [86-89] vizsgálatokkal titán-dioxid feldúsulását mutatták ki. Röntgen fotoelektron spektroszkópiai (XPS) vizsgálatok is megerősítették ezt a megfigyelést [73].

A magreakciós (NRA), a rugalmas visszaszórásos (ERD), valamint a SIMS módszereknek fontos szerepük van a prekursor rendszerekből visszamaradó szennyezők meghatározásában/azonosításában. A főként C, H és Cl tartalmú szennyezők ugyanis befolyásolják a film felületi morfológiáját és az elektrokémiai tulajdonságokat [90].

A mikroszerkezet vizsgálata

Az oxidbevonatok röntgendiffrakciós (XRD) és transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatai alapján megállapították, hogy a kristályosság és a krisztallitok mérete a hőkezelés hőmérsékletének függvényében változik [91-93]. Ezeket a tulajdonságokat az oldószer is nagymértékben befolyásolja. Feltételezhetően az oldószer minősége hatással van a hőbomlás sebességére és mechanizmusára is [94]. Szélesszögű röntgenszórással (WAXS) vizsgálható az összetétel függvényében a bevonat mikrostruktúrájának változása, illetve a használat során fellépő mikroszerkezeti változások is [95].

Az oxidréteg morfológiájának vizsgálata

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján az oxidbevonat kristályos vagy amorf szerkezetű, illetve „repedezett” vagy „kompakt” struktúrájú lehet. A morfológiát a prekursor minősége és összetétele [96], a hőkezelés időtartama és hőmérséklete, az oldószer minősége [97] és a hordozó előkezelése befolyásolja [92].

A szakirodalom az oxidbevonatokra vonatkozóan háromféle határfelületet különböztet meg: a bevonat és az oldat közötti makrohatárfelület vagy **külső felület**, az oxidréteg és az oldat közötti mikrohatárfelület vagy **belső felület**, valamint az **oxidréteg és a hordozó határfelülete**. Az első kettő oxid-elektrodok esetében az elektrokémiai tulajdonságokat befolyásolja, utóbbi a mechanikai stabilitás/tapadás szempontjából jelentős [94].

A felületen megkötődő anyagok azonosítása IR spektroszkópiai módszerrel

A fémhordozón kialakított fekete vagy sötétszürke pórusos rétegek vizsgálatára sem a transzmissziós, sem a reflexiós infravörös spektroszkópiai módszerek nem alkalmasak. A gyors, nagy fényerejű és nagyérzékenységű detektorokkal rendelkező Fourier transzformációs infravörös spektrométerek elterjedése lehetővé tette az emissziós spektrumok regisztrálását is. A hagyományos infravörös spektroszkópiai technikákkal ellentétben az emissziós infravörös spektroszkópiában az infravörös fényforrást a 300-500 K-re melegített minta helyettesíti. A minta által egy adott hőmérsékleten emittált sugárzás a mintában lévő molekulák és atomok termikus mozgásának következménye. Az emittált sugárzás mértékét a minta emisszivitása és az energiaszintek populációja határozza meg. Mivel egyetlen test sem sugározhat intenzívebben, mint az azonos hőmérsékleten lévő feketetest, a minta által emittált sugárzás a feketetest sugárzás hányadának tekinthető [98-105].

Az emissziós infravörös spektroszkópiát sikeresen alkalmazták felületeken (*pl. katalizátor felületeken*) adszorbeált molekulák és speciestek (*karbonil, karbonát, karboxilát, hidroxil*) azonosítására és a felület minősítésére [106-111].

2. Kísérleti rész: Az alkalmazott módszerek és eszközök

2.1. Az interkalációs komplexek előállítása

Az interkalációs komplexek előállítására a *Hinkley index alapján rendezetlen szegi és a rendezett királyhegyi kaolint használtam. Jellemző tulajdonságaikat az alábbiakban foglalom össze:

LELŐHELY:		SZEGILONG	KIRÁLYHEGY
kémiai összetétel (m/m%):	SiO ₂	46,73	80,5* (31% kaolinit)
	Al ₂ O ₃	33,94	12,6
	Fe ₂ O ₃	3,21	0,02
	K ₂ O	0,22	0,05
	Na ₂ O	0,10	0,02
	MgO	0,15	0,03
	CaO	0,55	0,01
	TiO ₂	0,06	0,09
kvarctartalom (m/m%)		2	69,0
Hinckley-index		0,4 (rendezetlen)	1,39 (rendezett)

Porcelán és achát mozsárban történt őrlést követően a vizsgálandó kaolinokat 125 µm-es szitán szárazon átszitáltam, további felhasználásra a 125 µm szemcseméret alatti tartomány került.

A kaolinit organo-komplexek előállítása 1 g kaolin és 100 cm³ reagens oldat felhasználásával, zárt edényben, szobahőmérsékleten, mágneses keverővel 80 órán át tartó kevertetéssel történt. A reagensek rendre 8 M kálium-acetát, 10 M karbamid, 85%-os hidrazin-hidrát, 100% formamid, formamid és víz 1:1 arányú elegye, valamint szárított dimetil-szulfoxid (DMSO) illetve deuterált dimetil-szulfoxid (d₆-DMSO) voltak. Minden esetben analitikai tisztaságú interkalációs reagenseket használtam (*Na-acetát: Reanal, Magyarország; 98% hidrazin hidrát: LOBA, Ausztria; formamid: Reanal, Magyarország; karbamid: Fluka; DMSO: Reanal, Magyarország*). A felhasznált víz ionmentesítése Millipore víztisztító berendezéssel történt (0.2 µS vezetőképesség). Az interkalációs folyamatot követően az oldat fázis centrifugálással történő elválasztása után a nedves interkalátum szárítását szobahőmérsékleten végeztem el. A hidrazinnal interkalált mintát száraz nitrogén áramban szárítottam.

A mechanokémiai úton (*száraz őrléssel*) történő interkaláció egy Fritsch 5/2 típusú laboratóriumi bolygómalomban történt. A 80 cm^3 térfogatú, rozsdamentes acél malomban 1 g kaolinhoz 10 g karbamidot adagoltam. Az őrléshez 8 db, egyenként 32 g tömegű, 10 mm átmérőjű acélgolyót használtam 720 fordulat/perc sebesség mellett.

2.2. Vegyesoxid filmbevonatok preparálása

A prekursor sókból (TaCl_5 , $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 0,05 M töménységű oldatokat készítettem (*oldószer: izopropanol*). Az $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ törzsoldat készítéséhez oldószerként etanolt alkalmaztam. A vizes közegben (*ecetsav és hidrogén-peroxid hozzáadásával*) készített prekursor sóoldatok előállítása hasonló töménységben, a rendelkezésre álló szabadalmi leírás [68] alapján, a $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, H_2IrCl_6 és $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_x\text{Cl}_{2-x}$ összetételű sók felhasználásával történt. Az elektródbevonatok kialakítása minden esetben 10 mm x 10 mm méretű, 0,1 mm vastagságú, forró oxálsav oldatban zsírtalanított titánlemez-hordozón történt. A preparálás során a prekursor sókeverék felvitelét az ún. „cseppentéses” módszerrel, több lépésben végeztem el. Az oldószer elpárolgása után visszamaradó gélszerű bevonat tömege 1-4 mg volt.

2.3. Röntgen pordiffrakciós (XRD) vizsgálatok

A röntgendiffraktogramok felvétele egy Philips PW 1050/25 típusú berendezésben (*CuK α sugárzás 40 kV, 25 mA*), a spektrumok 4° 2θ és 15° 2θ tartományban való regisztrálásával, $0,05^\circ$ lépésközlésként történt. A d(001) bázislap távolságot a *Bragg egyenletből $n=1$ és $\lambda=1,54056$ értékkel számoltam. Az adatgyűjtés és az értékelés a PC-APD 3.6, valamint a Jandel PeakfitTM Version 4 (AISN Software Inc., USA) programok segítségével valósult meg.

2.4. Termikus analízis (TA)

A termoanalitikai görbék felvételére egy MOM Derivatograph PC típusú szimultán (T, TG, DTG, DTA) műszert használtam. Dinamikus körülmények között $5^\circ\text{C}/\text{min}$ felfűtési sebességet és N_2 atmoszférát használtam (17 L/h). A kontrollált bomlási sebességű termikus vizsgálatok (CRTA) során a bomlási sebesség 0,05-0,20 mg/min között változott, a vizsgált anyagi rendszer tulajdonságaitól függően. Azon a szakaszon, ahol a minta bomlási sebessége a küszöbérték alatt maradt, a felfűtés $1^\circ\text{C}/\text{min}$ sebességgel, dinamikus körülmények között valósult meg.

A bomlógáz analízis egy Netzsch TG 209 típusú termomérleg és egy Balzers MSC 200 (Thermo-Cube) típusú tömegspektrométer összekapcsolásával kialakított TG-MS berendezésben történt. A transzfer vezeték egy 200°C -on temperált, 0,1 mm belső átmérőjű kvarc kapilláris (Infochroma AG, Svájc) volt. A vizsgálatokat 99.999 %-os tisztaságú, 80% Ar + 20% oxigén összetételű dinamikus gázatmoszférában végeztem ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ felfűtési sebesség mellett).

2.5. *Fourier-tanszformációs infravörös spektroszkópai vizsgálatok (*DRIFT, IRES)*

Az infravörös spektrumok felvétele diffúz-reflexiók technikával Bio-Rad FTS 60A és Bruker Equinox 55 típusú berendezésekben történt 1024 spektrum átlagolásával, 2 cm^{-1} spektrális felbontás és szobahőmérsékletű DTGS detektor alkalmazása mellett. Az emissziós infravörös (IRES) felvételeket korom feketetett háttérhez képest hőmérséklet kontrollált ($\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) berendezésben (Bruker) készítettem 4 cm^{-1} felbontással, 1024 spektrum átlagolásával. A gyári emissziós feltétben a minta vertikális elhelyezése szükségtelenné tette a horizontális parabola tükör alkalmazását, megelőzve ezzel a mintából való esetleges kipárolgások tükörré történő kirakódását.

A spektrumok értékeléséhez a GRAMS/32[®] Version 4.01 (Galactic Industries Co., USA) szoftvert használtam. A görbefulbontásokat 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.

2.6. *Raman mikrospektroszkópai vizsgálatok*

A Raman spektrumok felvétele egy Renishaw 2000 típusú, Olympus BHSM mikroszkóppal, He-Ne lézerrel (633 nm) és CCD detektorral felszerelt berendezésben történt. A spektrumok $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ átmérőjű területről készültek. Az alacsony és magas hőmérsékletű mérésekhez hűthető/fűthető Linkham mintatartót használtam. A spektrumok feldolgozását a GRAMS/32[®] Version 4.01 (Galactic Industries Co., USA), illetve a Jandel Peakfit[™] Version 4 (AISN Software Inc.) szoftverek használatával végeztem el.

Az elsősorban rezgési spektroszkópai adatokból felállított szerkezeti modellek helytállóságának igazolására, valamint az energetikai számolások elvégzésére a Spartan '02 Windows (Wavefunction Inc., U.S.A.) program-csomagot használtam.

A vegyesoxid bevonatok kiegészítő szekunder-ion tömegspektroszkópai (SIMS) vizsgálatai egy házilag összeállított (egy DP50B típusú duoplazmatron ionforrásból és egy QMA 400 típusú kvadrupól tömegspektrométerből álló) berendezéssel, 2 keV energiájú O_2^+ primer ionsugár alkalmazásával történtek.

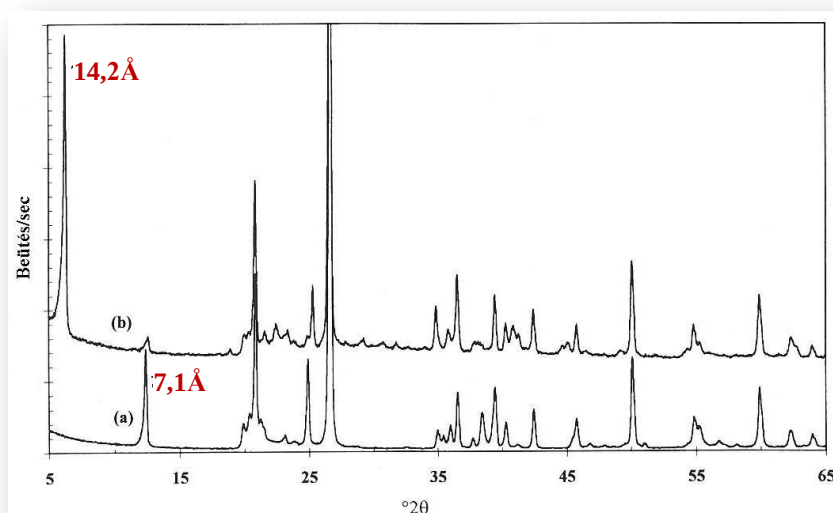
3. Az eredmények ismertetése

3.1. Kaolinit interkalációs komplexeinek jellemzése

3.1.1. Kálium-acetáttal interkalált királyhegyi kaolin szerkezetvizsgálata

A rendezett szerkezetű királyhegyi kaolin szobahőmérsékleten, 7,2 M koncentrációjú kálium-acetát oldatban a röntgenvizsgálatok tanúsága szerint kb. 95%-ban expandáltható (**11. ábra**). Az acetát-ionok beépülése következtében a bázislap távolság a c-tengely irányában végbemenő expanzió következtében 7,1 Å-ról 14,2 Å-re változik.

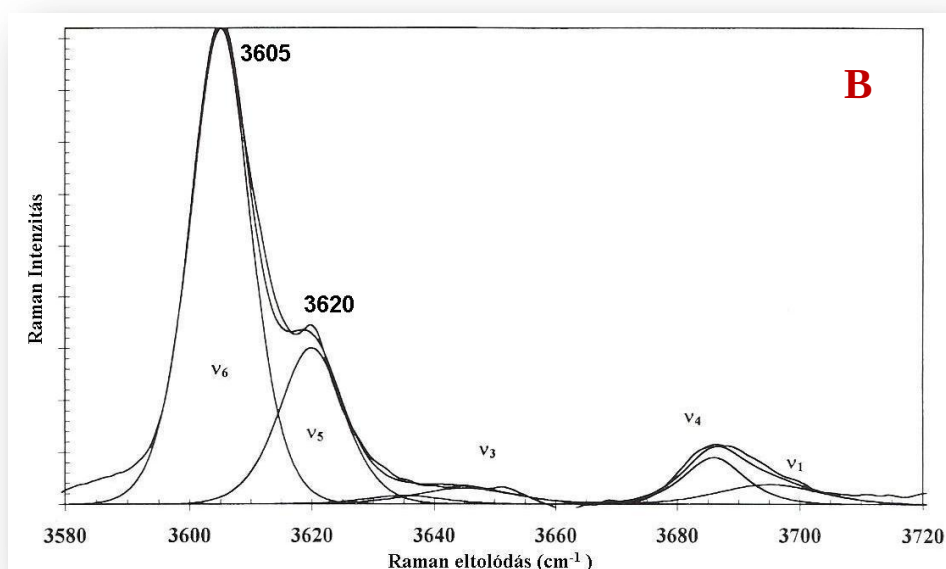
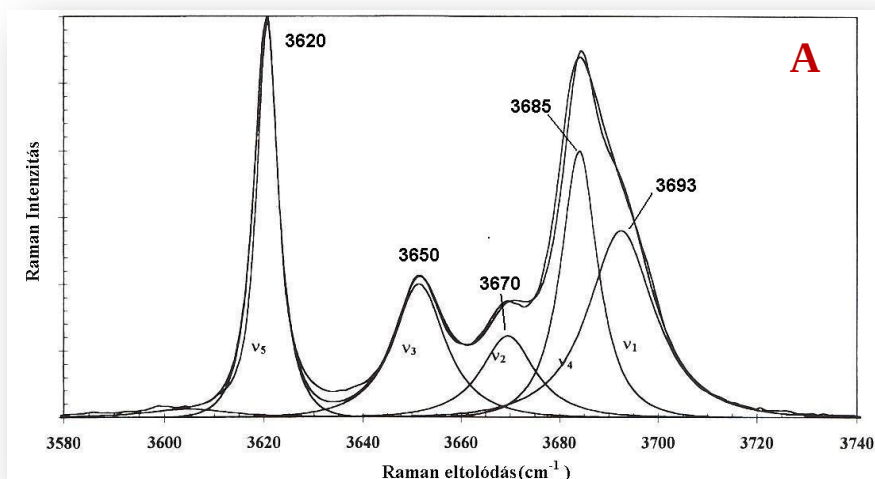
Megjegyzés: a $d(001)$ bázislap távolság XRD felvételekből való meghatározásának $\pm 0,05\text{Å}$ szórása van.



11. ábra. A királyhegyi kaolin (a) és a kálium-acetáttal interkalált kaolinit (b) röntgen-diffraktogramja.

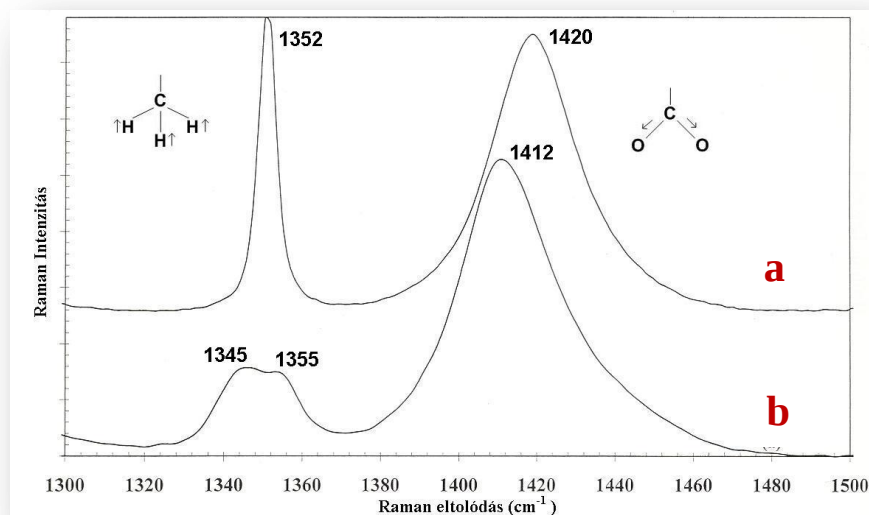
A királyhegyi kaolin Raman spektrumában (**12A. ábra**) öt OH vegyértékrezgési sáv jelenik meg, rendre 3693 (ν_1), 3670 (ν_2), 3650 (ν_3), 3685 (ν_4) és 3620 (ν_5) cm^{-1} -nél. A ν_4 sáv az IR spektrumban általában nem jelenik meg, ugyanis csak magas rendezettségű kaolinitek esetében, sávfelbontást követően detektálható.

Az acetát-ionok rétegek közti térbe történő beépülése következtében a belső felületi OH-sávok (ν_1 – ν_4) gyakorlatilag eltűnnek és a 3620 cm^{-1} -nél lévő belső OH sáv (ν_5) mellett egy nagy intenzitású új OH sáv jelenik meg 3605 cm^{-1} -nél (**12B. ábra**). Ez a sáv az acetát-ionokkal hidrogénhíd-kötésben lévő belső felületi OH-csoportokhoz rendelhető (*a belső OH-csoportokhoz a reagens molekulák nem férnek hozzá, így a ν_5 sáv spektrális helyzete nem változik*). **Az a tény, hogy a belső felületi OH csoportok a spektrumban egyetlen sáv formájában jelennek meg (3605 cm^{-1}) azt igazolja, hogy a komplexben csak egyfajta OH-környezet van jelen.**

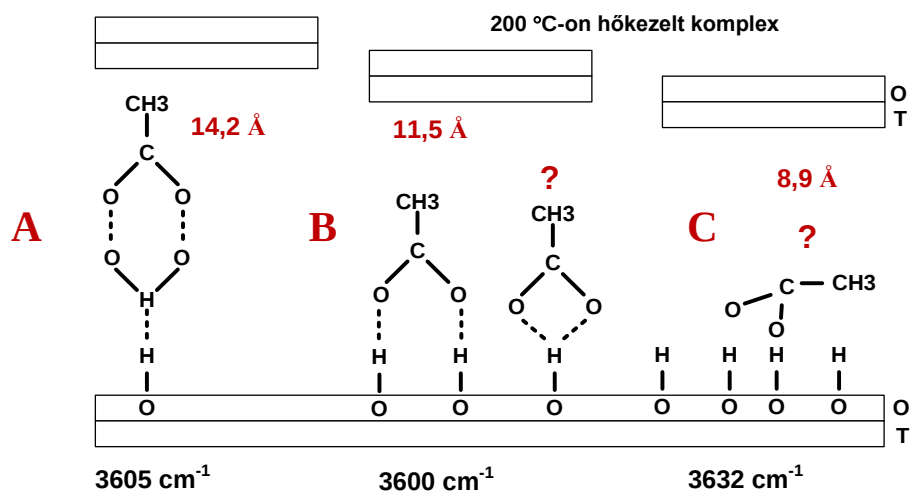


12. ábra. Kálium-acetáttal interkalált királyhegyi kaolin Raman spektruma.
jelölés: kezeletlen kaolin (A), interkalált kaolin (B)

Az $1500 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ közötti tartomány a metil-csoport szimmetrikus deformációs (δ_{CH_3}) és a karboxil-csoport szimmetrikus vegyértékrezgési (ν_s) sávját mutatja (13. ábra). Míg a kristályos kálium-acetát esetén a δ_{CH_3} sáv 1352 cm^{-1} -nél jelenik meg, addig a komplexben ez a sáv jelentős intenzitás csökkenés mellett két sávra hasad fel (1345 és 1355 cm^{-1}). A komplex spektrumában a karboxil-csoport sávja mintegy 8 cm^{-1} -nek megfelelő eltolódást mutat az alacsonyabb frekvenciák irányába. A Raman spektrumból arra következtethetünk, hogy az acetát-ionok két ponton, a metil- és a karboxil-csoportokon keresztül is kölcsönhatásban vannak az expandált rétegekkel.



13. ábra. A kálium-acetát (a) és a kálium-acetáttal interkalált kaolinit (b) Raman spektrumai.



14. ábra. A Kálium-acetáttal interkalált kaolinit Raman spektrum alapján *valószínűsített* kapcsolódása az expandált réteghez
(csak a karboxil csoport kötődésének feltüntetésével;
a $-\text{CH}_3$ csoportok sziloxán réteghez való kapcsolódását a szimmetrikus deformációs rezgés felhasadása és eltolódása igazolja).

Megjegyzés: Ha kálium-acetát helyett cézium-acetátot alkalmazunk, az interkaláció lényegesen kisebb mértékben, kb. 60 %-ban megy végbe, s a Raman spektrumban két hidrogénhidas belső felületi OH sáv jelenik meg, 3606 és 3598 cm^{-1} -nél. A kétféle OH-környezet a cézium-kation nagyobb méretével, illetve perturbáló hatásával magyarázható. Az 1,33 Å ionsugarú kálium-ion elfér a ditrigonális üregben, míg az 1,65 Å átmérőjű cézium-kation az üreg felett foglal helyet (Horváth E. Kristóf J.: nem publikált eredmények).

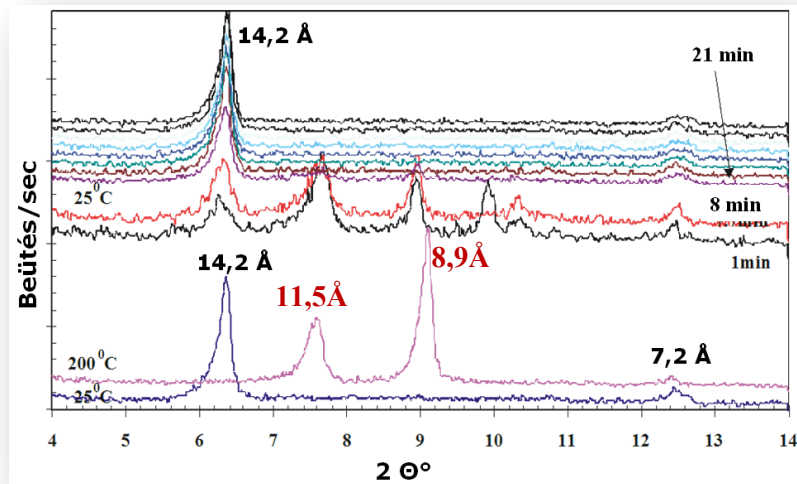
A Raman spektrum alapján valószínűsített szerkezeti modell a **14. ábrán** látható (A jelzésű szerkezet).

Ha az interkalációs komplexet 200 °C-ra hevítjük, a 14,2 Å bázislap távolságnak megfelelő reflexió eltűnik és két új diffrakciós sáv jelenik meg, 11,5 és 8,9 Å d-értékeknél (**15. ábra**). A lehűtött, majd levegővel érintkező minta mintegy húsz perc alatt visszaexpandál az eredeti, 14,2 Å-nek megfelelő d-értékre. Ez a jelenség csak **vízfelvétellel** magyarázható.

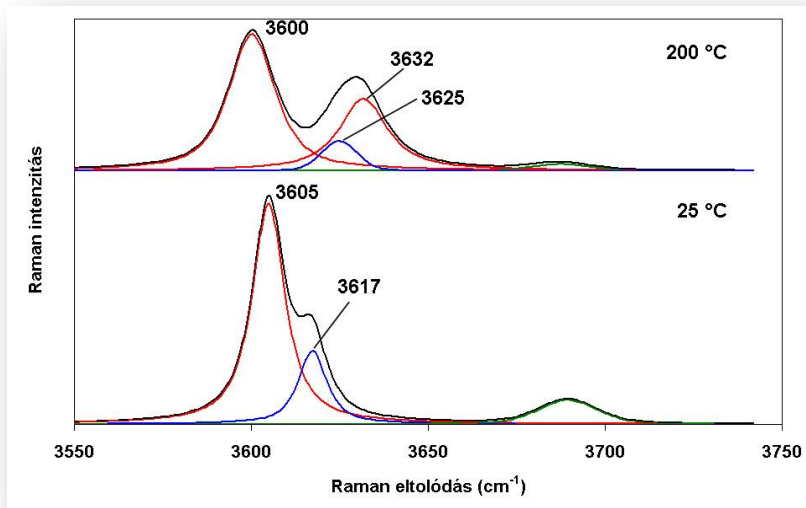
A 200 °C-on regisztrált Raman spektrumban (**16. ábra**) a 3605 cm^{-1} -nél lévő hidrogén-hidas OH vegyértékrezgési sáv eltűnik, s helyette két új sáv jelenik meg 3600 és 3632 cm^{-1} -nél. Ezért a szerkezeti modell a következőképpen pontosítható: **a 14,2 Å-nek megfelelő belső felületi OH-csoportok az acetát ionon keresztül, de egy vízmolekula közbeiktatásával kapcsolódnak. Vízvesztés hatására a szerkezet részleges kontrakciója következik be. A 11,5 Å bázislap távolságnak megfelelő szerkezetben az acetát közvetlenül kapcsolódik a belső felületi OH-csoportokhoz, így erősebb hidrogén-hidas kölcsönhatás alakul ki (a ν_6 sáv 3600 cm^{-1} -nél jelentkezik a 200 °C-on mért minta esetében; 14. ábra, B szerkezet). A 8,9 Å d-értékű szerkezetben az acetát-ionok (feltételezhetően a rétegekkel párhuzamos elhelyezkedésük következtében) és a TO rétegek között gyengébb kötés jön létre:** a gyengébb hidrogénhíd kötés kialakulása miatt az OH vegyértékrezgési sáv eltolódást szenved a magasabb frekvenciák irányába és 3632 cm^{-1} -nél jelenik meg (ld. **14. ábra, C szerkezet**).

Megjegyzés: A rendezetlen szegi kaolin kálium-acetáttal még mechanikai aktiválással is csak mintegy 80%-ban interkalálható, ¼ - 1 h őrlési idő után. Hosszabb őrlési idő növeli ugyan az interkaláció hatásfokát, de lényegesen növekszik a szerkezet amorfizációja/dehidroxilációja is. Ezért a rendezett és rendezetlen szerkezetű kaolinit K-acetáttal való interkalációjára vonatkozó összehasonlító kísérletek nem adnak többlet indormációt a rétegek közti térben elhelyezkedő interkalációs reagens kapcsolódására vonatkozóan.

dc_20_10



15. ábra. Kálium-acetáttal interkalált kaolinit hevítőkamrás röntgen-diffrakciós felvételei.

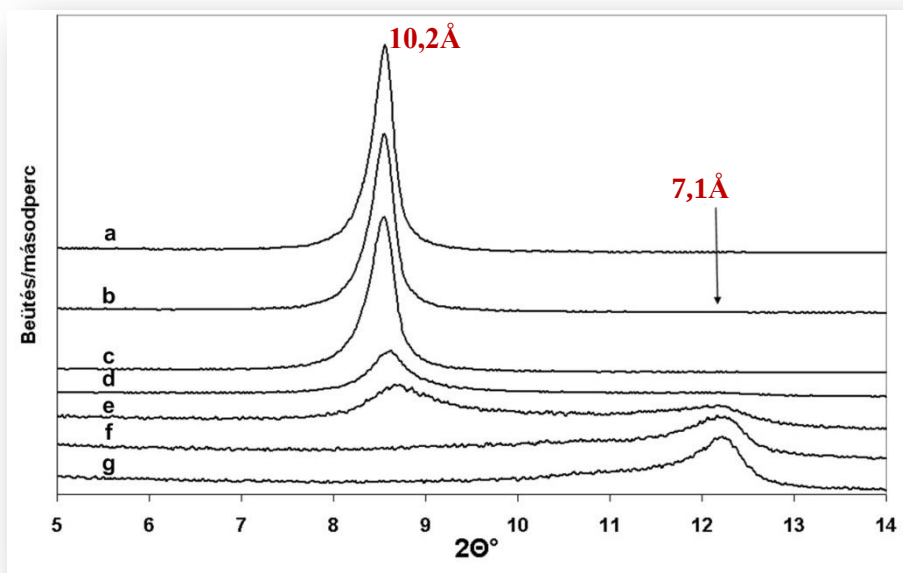


16. ábra. Kálium-acetáttal interkalált kaolinit Raman spektruma a hőmérséklet függvényében.

(A 3625 ill. 3617 cm⁻¹ sávok a belső OH vegyértékkrengéshez rendelhetők)

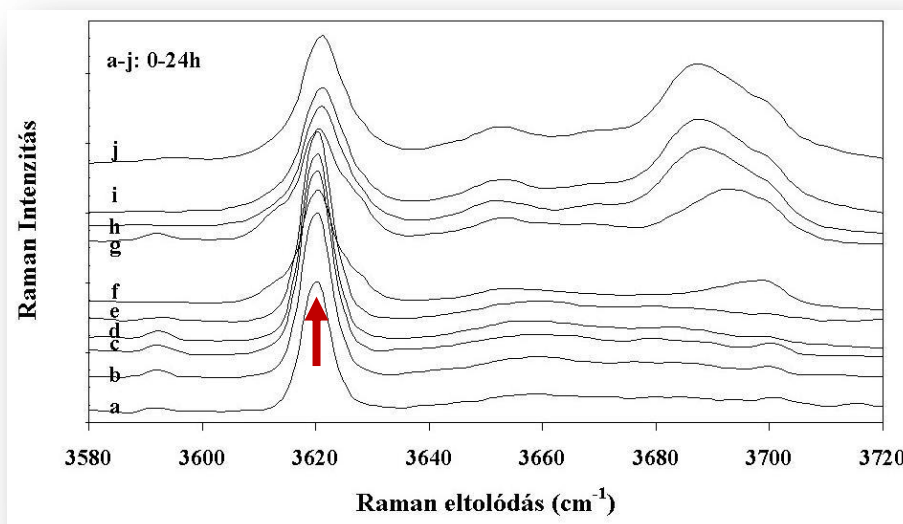
3.1.2. A szegi kaolin interkalációja hidrazinnal

Hidrazin-hidrát (85%-os) vizes oldatában a rendezetlen szegi kaolin gyakorlatilag 100%-ban expandálható, minden szemcse minden rétege expandál. A levegővel érintkező komplex néhány óra alatt elbomlik és a 10,2 Å d(001) értékre expandált szerkezet az eredeti 7,1 Å-nek megfelelő bázislap távolságra áll vissza (17. ábra).



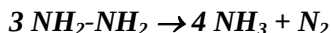
17. ábra. Levegővel érintkező, hidrazin-hidráttal interkalált szegi kaolinit röntgendiffraktogramjának alakulása az idő függvényében.

a) 0 óra, b) 1 óra, c) 2 óra, d) 24 óra, e) 48 óra, f) 7 nap, g) 19 nap



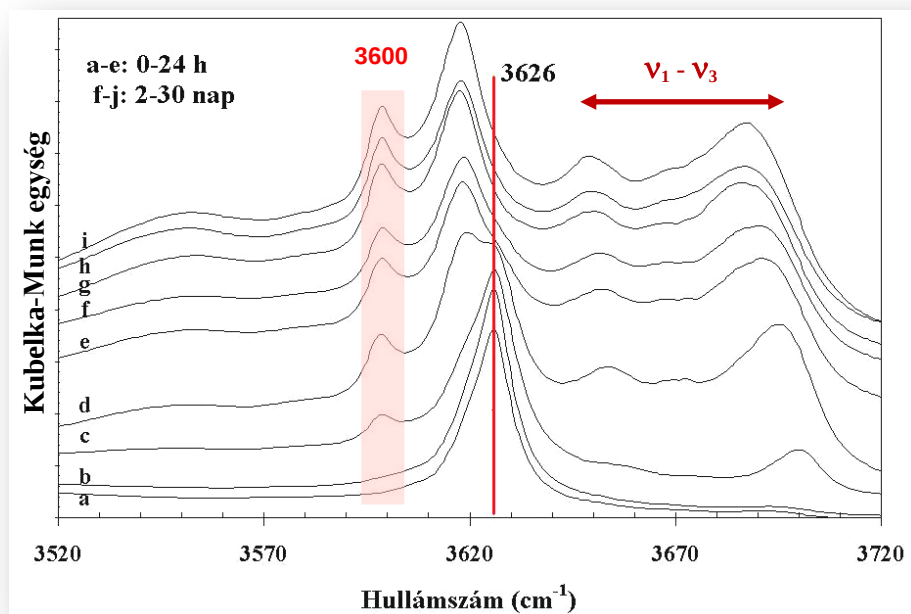
18. ábra. Hidrazin-hidráttal interkalált kaolinit Raman spektruma az idő függvényében (bomlási kinetika: levegőn a hidrazin elbomlik és az idő előrehaladtával az eredeti szerkezet áll vissza).

Megjegyzés: a hidrazin-hidrárt az alábbi mechanizmus szerint bomlik:



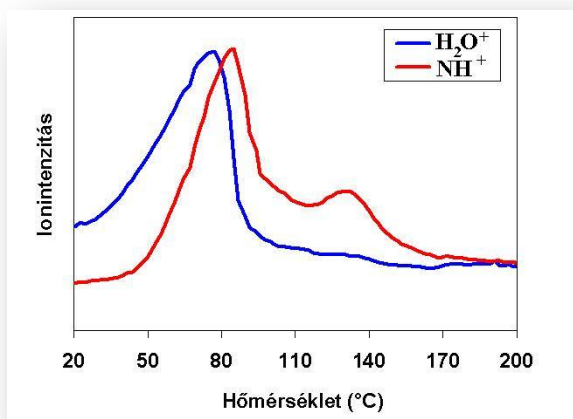
Bár katalizátorokkal a bomlási folyamat gyorsítható illetve a bomlási mechanizmus befolyásolható (pl. alumínium-oxidra preparált Ir katalizátorral), nem feltételezhető, hogy az agyagásvány katalizálná a folyamatot. Az agyagásvány-irodalom nem tesz említést az oktaéderez gibbsit-réteg bomlást katalizáló hatásáról és erre vonatkozóan máshol sincs adat.

A Raman spektrumban (18. ábra) kizárólag a 3620 cm^{-1} -nél lévő belső OH-sáv jelenik meg. **Ez azt jelenti, hogy a hidrazinnal kialakított interkalációs komplexben a belső felületi OH-csoportok nem polarizálható formában vannak jelen.** Az infravörös spektrumban (19. ábra) egyetlen hidrogénhidas OH vegyértékrezgési sáv jelenik meg 3626 cm^{-1} -nél, mely gyakorlatilag elfedi a 3620 cm^{-1} -nél lévő belső OH-sávot. A levegővel érintkező komplex infravörös spektrumában a hidrogénhidas OH-sáv intenzitása fokozatosan csökken, s ezzel egyidejűleg a növekvő intenzitású $\nu_1 - \nu_3$ sávok fokozatos eltolódása figyelhető meg az alacsonyabb frekvenciák irányába. **Ez azt jelenti, hogy a hidrazin távozásával a részlegesen expandált szerkezetben egy ideig szabad, illetve gyenge kölcsönhatásban lévő OH-csoportok vannak jelen.** A komplex bomlása során 3600 cm^{-1} -nél egy növekvő intenzitású sáv jelenik meg, mely izolált vízmolekulák OH vegyértékrezgéséhez rendelhető.



19. ábra: Hidrazin-hidráttal interkalált kaolinit DRIFT spektruma (bomlási kinetika).
(ld. *Kubelka-Munk függvény).

A frissen készített komplex TG-MS vizsgálata azt mutatja, hogy hevítés hatására kb. 100 °C-ig a rendszerből víz és hidrazin távozik, míg 110 és 150 °C között vízmentes hidrazin távozása figyelhető meg (20. ábra). *Ennek alapján feltételezhető, hogy a 10,2 Å-nek megfelelő d-értékre expandált szerkezetben a víz és a hidrazin együtt, hidrazin-hidrát molekulavegyület formájában van jelen.*

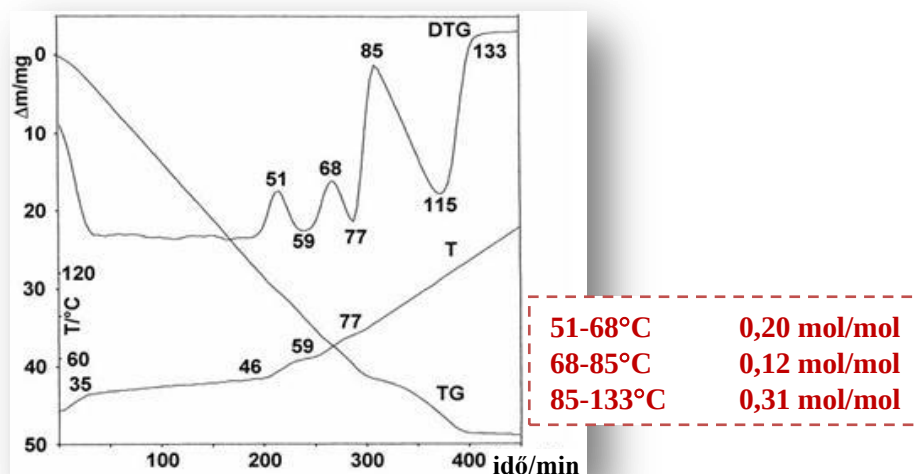


20. ábra. Hidrazin-hidrátal interkalált kaolinit MS görbéi a hőmérséklet függvényében (TG-MS felvétel).

CRTA (Controlled rate TA) vizsgálatok segítségével a komplexben négyféleképpen kötött hidrazin illetve hidrazin-hidrát különböztethető meg (21. ábra): 51 °C-ig lazán kötött (adszorbeált) reagens, majd 51-68 °C, 68-85 °C, illetve 85-133 °C között erősen kötött hidrazin távozik. Az utolsó három lépcsőhöz tartozó hidrazin-hidrát (illetve hidrazin) mennyisége rendre 0,20 0,12 és 0,31 mol/(mol belső felületi OH-csoport). A 85 és 133 °C között jelentkező bomláslépcső nem-izoterm jellege azt mutatja, hogy expandált szerkezet teljes kontrakciója következik be: **a kontrakció miatt egyre nagyobb energia/hő szükséges az interkalátum ill. bomlástermékeinek rétegekzi térből való távozásának biztosításához.**

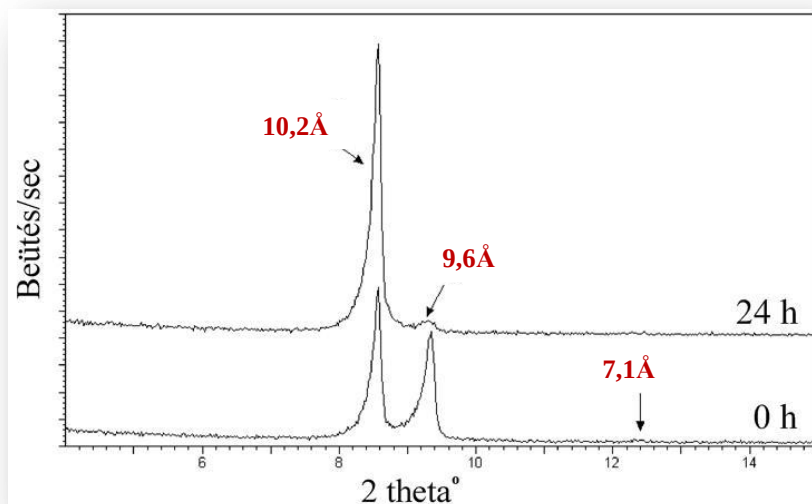
Magyarázat: A CRTA módszer különösen előnyösen használható a felületen változatos formában kötődő anyagok kötődési formáinak megkülönböztetésére, az erősen átfedő bomlási folyamatok nyomon követésére illetve szétválasztására.

A dinamikus vizsgálatokhoz képest mintegy két nagyságrenddel kisebb (állandó értékre beállított) gázeltávozási sebesség lehetővé teszi, hogy a bomlásfolyamatok időbeni lefolyását ne az igen lassú hő- és anyagtranszport folyamatok szabják meg. A bomlásfolyamat spontán izoterm jellege egy kvázi-egyensúlyi állapot kialakulását jelzi, s az esetlegesen előforduló egyéb folyamatok (pl. nukleáció, rekristallizáció) sebessége nagyobb, mint a hő- és anyagtranszport sebessége. Ha a hőmérséklet az átalakulás során nem marad állandó, ez azt jelenti, hogy a folyamat sebességét meghatározó részfolyamat lassúbb, mint a hőtranszport ([F. Paulik: Special Trends in Thermal Analysis, John Wiley and Sons, Chichester 1995]).



21. ábra. Hidrazin-hidráttal interkalált kaolinit CRTA görbéi
(bemérés: ~200 mg; 0,15 mg/min bomlásebesség)
(a TA görbékre írt számok mértékegysége °C)

A CRTA-körülmények között 70 °C-ig hevített mintában egy új diffrakciós sáv jelenik meg 9,6 Å bázislap távolságnak megfelelő értéknél (22. ábra). A levegővel érintkező komplexben a 9,6 Å-nek megfelelő reflexió fokozatosan eltűnik, s a részlegesen „összeesetett” szerkezet vízfelvétel következtében visszaexpandál a 10,2 Å-nek megfelelő d-értékre. **Tekintettel arra, hogy a szakirodalom szerint vízmentes hidrazinnal a kaolinit 9,6 Å-nek megfelelő d-értékre expandálható, kijelenthető, hogy a hidrazin-hidrát vizes oldatában való reakció során az expandált szerkezetben hidrazin-hidrát molekulavegyület ($[\text{NH}_3\text{-NH}_2]^+\text{OH}$) van jelen.** Míg „tisztá” hidrazin interkalációja esetén feltételezhető, hogy a kapcsolódás a sziloxán réteghez az N-H-csoportokon, a belső felületi OH-csoportokhoz pedig a nitrogén magános elektronpárján keresztül történik, addig a hidrazin-hidrátot tartalmazó komplex szerkezeti modelljének felállítása egyelőre nehézséget okoz. A belső felületi OH-csoportok infravörös aktivitása és Raman inaktivitása mindenesetre egy erősen dipólusos szerkezet kialakulását igazolja. A dipólus negatív vége az oktaédes OH-csoportokhoz, a pozitív vége pedig a sziloxán réteg oxigénjéhez kapcsolódik. A bázislap távolság kb. 0,7 Å-el való növekedése azt feltételezi, hogy a dipólus kb. 30°-os szöget zár be a d(001) síkkal.



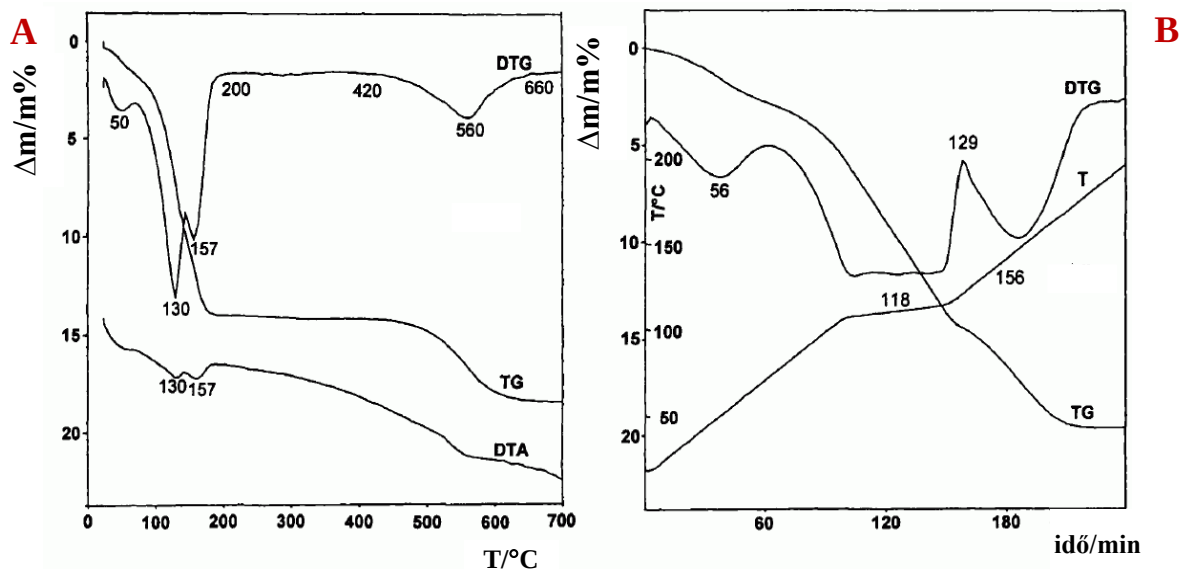
22. ábra. Hidrazin-hidrátal interkalált kaolinit röntgen-diffrakciós felvétele (70°C).

3.1.3. A kaolinit-formamid interkalációs komplex szerkezetvizsgálata

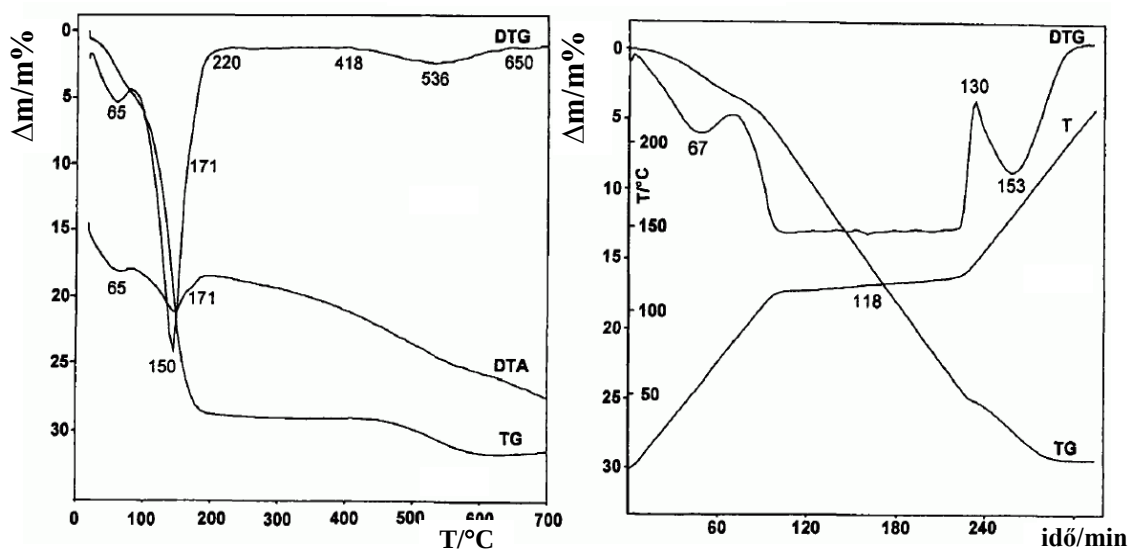
Formamiddal, illetve formamid-víz eleggyel a királyhegyi kaolin gyakorlatilag 100 %-ban expandálható. Az interkalációs komplex szerkezet-meghatározását azonban nehezíti az a tény, hogy a formamid rendkívül változatos formában kapcsolódhat a felülethez. Elvileg a következő fázisok lehetnek jelen: (a) nem interkalálódott kaolinit, (b) különböző formában kötődő formamid a kaolinit felületen, (c) interkalátum, (d) valamint ezek kombinációi. A lehetőségek száma növekszik, ha a formamid illetve a formamid-víz komplex pórusokat kitöltő formáit is figyelembe vesszük. Ha ennek a bonyolult rendszernek normál kísérleti körülmények között vizsgáljuk a termikus viselkedését, a lejátszódó átalakulások a termikus folyamatok erős átfedése miatt csak nagy bizonytalansággal követhetők.

Több fázis egyidejű jelenléte miatt a formamiddal interkalált kaolinit rezgési spektroszkópiai vizsgálatait csak nagy bizonytalansággal lehet elvégezni, ugyanis a rezgési spektrumok is több fázis keverékéből adódnak össze. A zavaró hatások kiküszöbölése érdekében CRTA módszerrel elválasztottam a felületen (és/vagy a pórusokban) adszorbeált formamidot az interkalátumtól. Nitrogén atmoszférában 0,2 mg/min bomlási sebesség mellett 130 °C-ig mind a formamiddal, mind a formamid vizes oldatával interkalált kaolinit komplexből eltávozik a felületen adszorbeált víz és az adszorbeált formamid, így a rezgési spektroszkópiai vizsgálatok nagyobb biztonsággal végezhetők el (23. ábra, az eltávozó komponensek hőmérsékleti maximumai táblázatosan összefoglalva).

dc_20_10
100% formamid



50% formamid - 50% víz



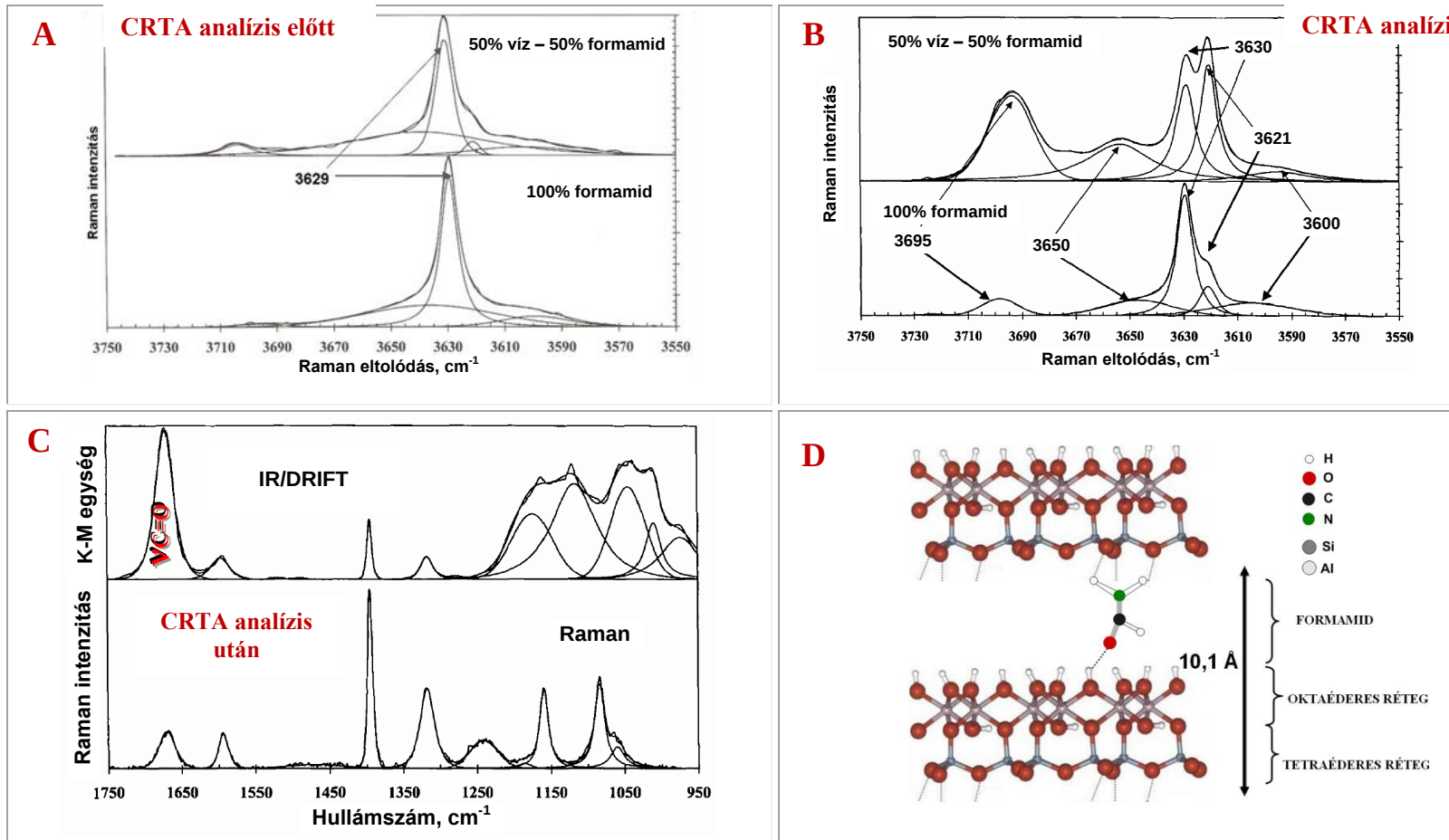
DTG/°C	DTG/CRTA/°C	eltávozó komponensek
agyagásvány-formamid (100%)		
50	56	adszorbeált víz
130	118	lazán kötött, adszorbeált formamid
157	156	rétegeközi térben, komplex formában kötött formamid
agyagásvány-formamid (50%) – víz (50%)		
65	67	adszorbeált víz
150	118	lazán kötött, adszorbeált formamid
171	153	rétegeközi térben, komplex formában kötött formamid

23. ábra. Formamiddal interkalált kaolinit termikus bomlási folyamatai
(A) dinamikus és (B) CRTA körülmények között.
(megjegyzés: A CRTA mérésekhez ~200 mg mintát használtam.)

A CRTA analízis előtt készített Raman spektrumban a hidrogénhíd-kötésű belső felületi OH-csoportok vegyértékrezgési sávjai egy széles háttérre szuperponálódva 3629 cm^{-1} -nél jelennek meg (**24A. ábra**). A belső OH-csoport vegyértékrezgését (3620 cm^{-1}) a 3629 cm^{-1} sáv fedi le. Látható továbbá, hogy minimális különbség van az 50% víz – 50% formamiddal és a 100% formamiddal készült komplex spektruma között.

A CRTA módszerrel, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig kezelt interkalátumok rezgési spektrumait az OH vegyértékrezgési és az $1750\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ tartományokban a **24B,C. ábrák** mutatják. A sávkomponensek sávhelyeit táblázatos formában is összefoglaltam. A vizes és a 100% formamiddal készült komplex spektrumai közötti különbségek szembetűnők. A **24B. ábra** alapján a 3695 , valamint a 3652 cm^{-1} sávok jelentős intenzitás-csökkenéséből, valamint az intenzív, 3630 cm^{-1} sáv megjelenéséből feltételezhető, hogy a 100% formamiddal készült interkalátumban a formamid egyféle módon kötődik, továbbá a kötésben nem lévő belső felületi OH-csoportok száma kevés. A **24C. ábra** szerint az 1670 cm^{-1} -nél megjelenő $\nu\text{C=O}$ sáv IR-ben erős, míg a Raman spektrumban közepes intenzitású: Proton akceptor jellege miatt a C=O csoport a komplexben polarizált az oktaéderes Al-OH felülethez való kötődése miatt. Az $-\text{NH}_2$ csoport proton donor, így az a sziloxán felülethez kapcsolódik. Az interkalációs komplex szerkezeti modellje (*víz jelenléte nélkül*) a **24D. ábrán** látható.

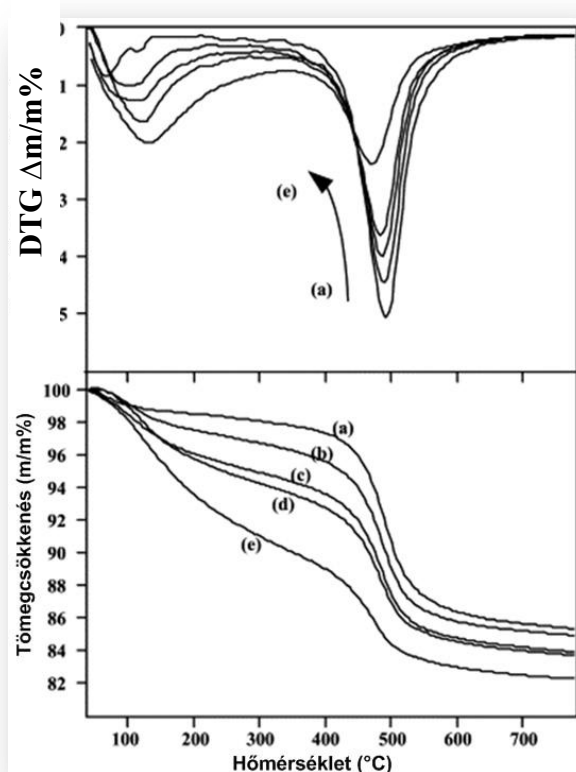
24. ábra. Formamiddal és formamid-víz eleggyel interkalált kaolinit Raman spektruma
 CRTA analízis előtt (A), CRTA analízis után (B,C), a feltételezett szerkezet (D),
 valamint a sávkomponensek sávhelyeinek összefoglalása



interkalátum és a kezelés módja	belső felületi OH		belső OH	belső felületi OH	
királyhegyi kaolin	3695	3652	3619		
Formamiddal interkalált kaolinit	3695	3636		3629	599
Formamid-víz eleggyel interkalált kaolinit	3695	3639	3621	3630	3603
Formamiddal interkalált kaolinit, CRTA kezelés	3698	3646	3621	3629	3605
Formamid-víz eleggyel interkalált kaolinit, CRTA kezelés	3694	3653	3621	3629	3595

3.1.4. A mechanokémiai kezelés, valamint a mechanokémiai aktiválás és a termikus kezelés együttes hatása a kaolinit felületi reaktivitására és a szerkezetre

A vizsgálatokhoz az alacsony kvarctartalmú és nagy tisztaságú szegi kaolint használtam. Mechanokémiai kezelés (*száraz őrlés*) hatására a réteges szerkezet delaminációja megy végbe. Az őrlés során fellépő gyors energiaközlés a szemcsék felületén jelentős lokális felmelegedést okoz, mely a kaolinit részleges dehidroxilációját eredményezi. Az OH-csoportokból keletkező (*un. dehidroxilációs*) víz a kaolinit koordinatív telítetlen felületi centrumaihoz kötődik. Nagy kvarc tartalmú (*pl. a királyhegyi kaolin*) kaolinitok esetében a röntgen-amorf szerkezet hamar kialakul, mivel a kvarc szemcsék, mint mikrométer átmérőjű őrlőgolyók az őrlés hatásfokát jelentős mértékben megnövelik. Az alacsony kvarc-tartalmú (<2%) szegi kaolin termogravimetriás görbéi a **25. ábrán** láthatók.

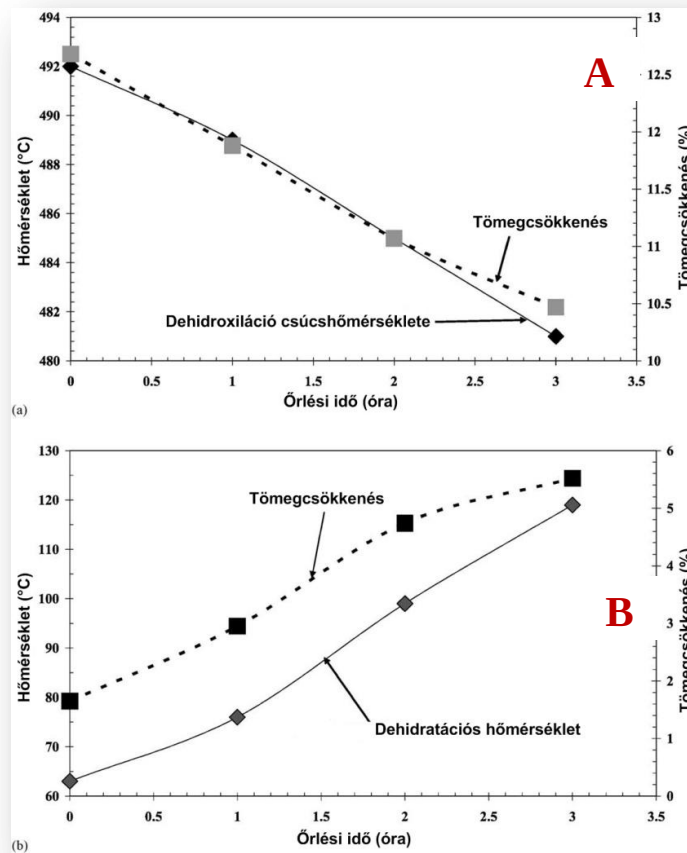


25. ábra. Mechanokémiaailag aktivált (0-3 h) kaolinit TG és DTG görbéi.
jelölés: 0h (a), 1h (b), 2h (c), 3h (d), 4h (d), 6h (e).

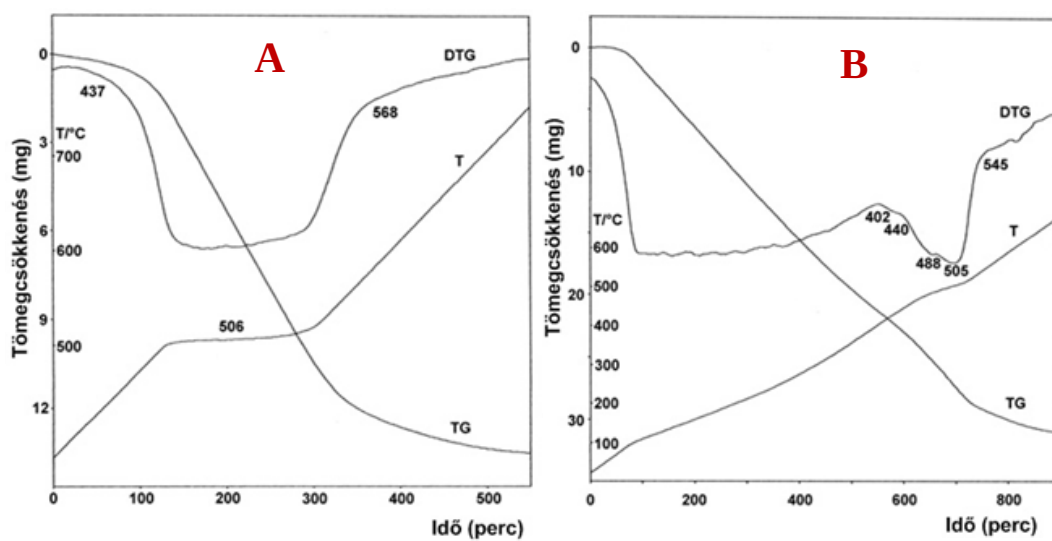
A dehidroxiláció/dehidratáció csúcshőmérsékletét, valamint a tömeg-változásokat az őrlési idő függvényében ábrázolva megállapítható, hogy **az őrlési idő előrehaladtával a dehidroxiláció csúcshőmérséklete és a tömegváltozás csökken, míg az adszorbeált víz mennyisége és a dehidratációs hőmérséklet növekszik (26. ábra).**

A kaolinit CRTA-körülmények között egy lépcsőben (506°C-on) dehidroxilálódik (**27a. ábra**). A hat óráig őrlött kaolin CRTA-körülmények között felvett termoanalitikai görbéi alapján (**27b. ábra**) az adszorbeált víz távozása még 400 °C-ig sem fejeződik be, amely energetikailag rendkívül heterogén felület kialakulását igazolja. A magas hőmérsékleten

eltávozó víz például a részlegesen delaminált szerkezetben hozzáférhetővé vált alumínium-ionok és a dehidroxilációs víz közötti koordinációs kötés kialakulását valószínűsíti.



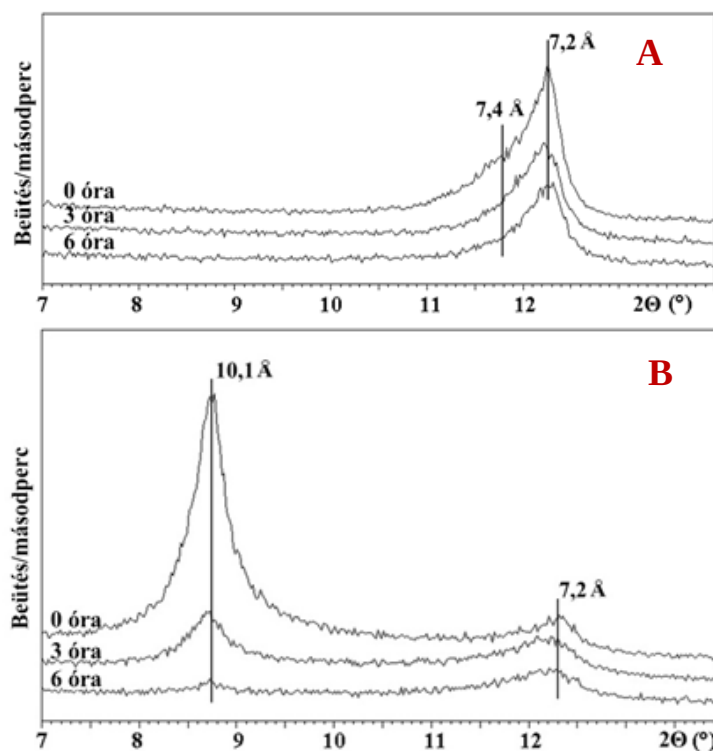
26. ábra. Különböző ideig örölt kaolinit a) dehidroxilációjának és b) dehidratációjának csúcshőmérséklete és tömegcsökkenése az örlési idő függvényében.



27. a) ábra: Szegi kaolinit termoanalitikai görbéi CRTA körülmények között (0,05 mg/perc, bemérés: ~ 200 mg).

27. b) ábra: Hat óráig örölt szegi kaolin termoanalitikai görbéi CRTA körülmények között (0,05 mg/perc, bemérés: ~ 200 mg).

A szegi kaolin, illetve formamiddal kialakított interkalációs komplexeinek röntgen-diffraktogramjait a **28. ábra** mutatja. A d(001)-es reflexió intenzitása (7,2 Å) 3, illetve 6 órai őrlés után rendre 71,7 és 55,7%-ra csökken, az interkaláció mértéke őrlés nélkül 87,3%-os, mely a 3 és 6 óráig őrlött kaolinit esetében már csak 45,5 illetve 16,1%.



28. ábra. a) Különböző ideig mechanokémiaailag aktivált szegi kaolinit röntgendiffraktogramjai, b) Különböző ideig mechanokémiaailag aktivált, majd formamiddal interkalált szegi kaolinit röntgendiffraktogramja.

(Az (A) ábrán a 7,2 Å csúcsmaximumot mutató sáv felmenő ágában kb 7,4Å-nél lévő komponens külön jelölve, érzékelte azt, hogy a szegi kaolin rendezetlen jellegéből adódóan más politípusok is jelen vannak, a diffrakciós sáv ebből adódóan nem szimmetrikus.)

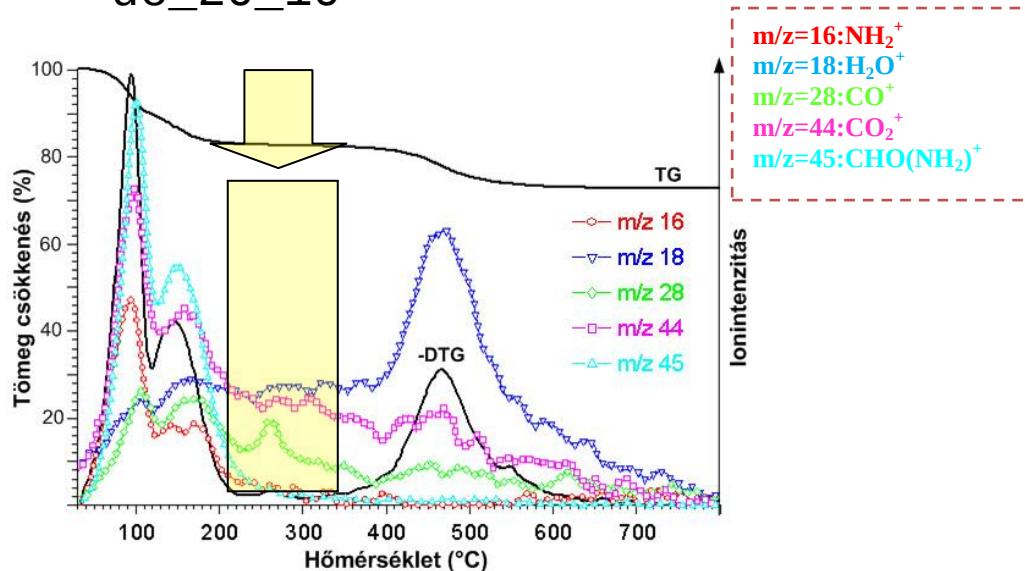
Megállapítható, hogy a mechanokémiai aktiválás a kaolinit dehidroxilációját (*metakaolinitté alakulását*), az aktív felület növekedését (*az adszorbeált víz mennyiségének növekedését*) és a szerkezet rendezettségének jelentős csökkenését (*röntgen amorf jelleg növekedése, fireclay szerkezet*) eredményezi.

A TG-MS vizsgálatok tanúsága szerint (29 A,B,C. ábrák) az interkalált mintákból 130 °C-ig az adszorbeált, 130 és 200 °C között az interkalált formamid távozik. A szerkezet dehidroxilációja 400 és 600 °C között megy végbe. Az őrlési idő függvényében szokatlan termikus viselkedés figyelhető meg a **230 és 350 °C közötti** hőmérséklet tartományban: ***a felülethez erősen kötődő formamid in situ bomlása megy végbe H_2O , CO, CO_2 és NH_3 képződése mellett. Ez a jelenség a felület nagymértékű aktivitását, un. „szuper-aktivitását” mutatja. A képződött bomlástermékek aránya az őrlési idő függvényében változik, mely az aktív centrumok sav-bázis tulajdonságainak változását jelenti (a kérdéses hőmérséklettartomány sárga sávval van kiemelve a 29. ábrán).***

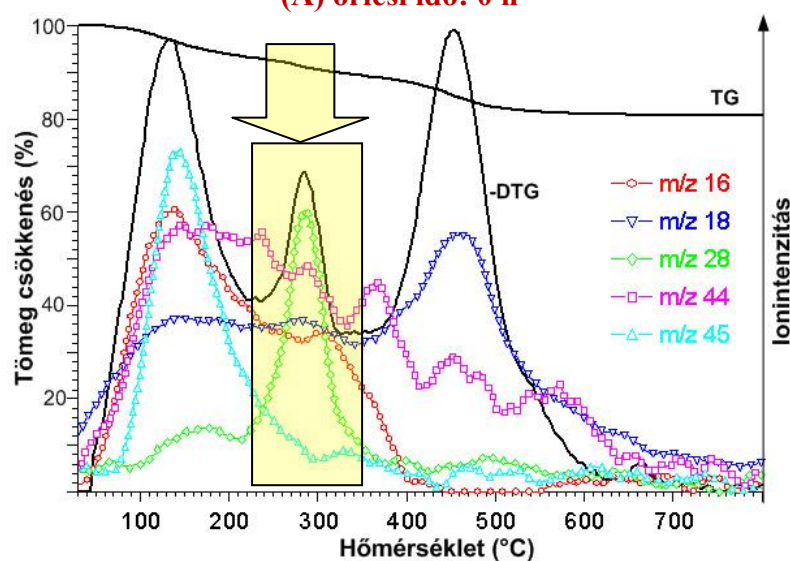
Az eredeti, valamint a 3 és 6 órán át őrlött és interkalált mintákat a sav-bázis tulajdonságok változásának követése céljából 200, 245, 290 és 345 °C-ig hevítettem, majd a lehűtött minták infravörös spektrumait regisztráltam (30 A,B,C. ábrák). Az infravörös sávok asszignációit a **4. Táblázat** tartalmazza. A TG-MS és a DRIFT spektrumok alapján a következő megállapítások tehetők:

1. A felületi speciesek szerkezeti varianciája az őrlési idő növekedésével csökken.
2. A terminális típusú CO_2 -komplexek kialakítására képes aktív centrumok száma az őrlési idő növekedésével csökken, a felületi speciesek közül a karbonát-típusú szerkezetek dominanciája megnövekszik.
3. A karbonát-típusú szerkezetek megjelenésével egyidejűleg a híd-típusú szerkezetek csökkenése figyelhető meg (az őrlési idő és a hőmérséklet növekedésével).
4. Az őrlési idő és a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével a bikarbonát- és bidentát-típusú szerkezetek száma csökken a monodentát- és karboxilát-típusúak javára.

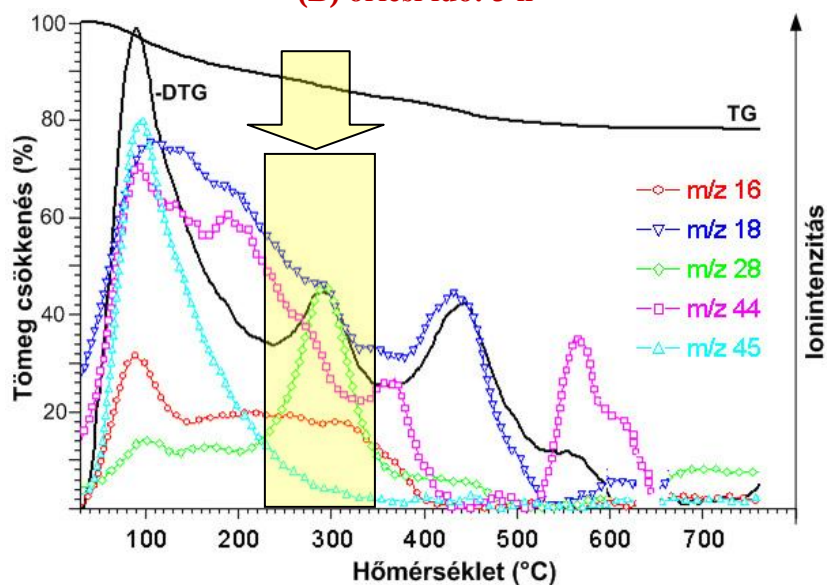
dc_20_10



(A) őrlési idő: 0 h



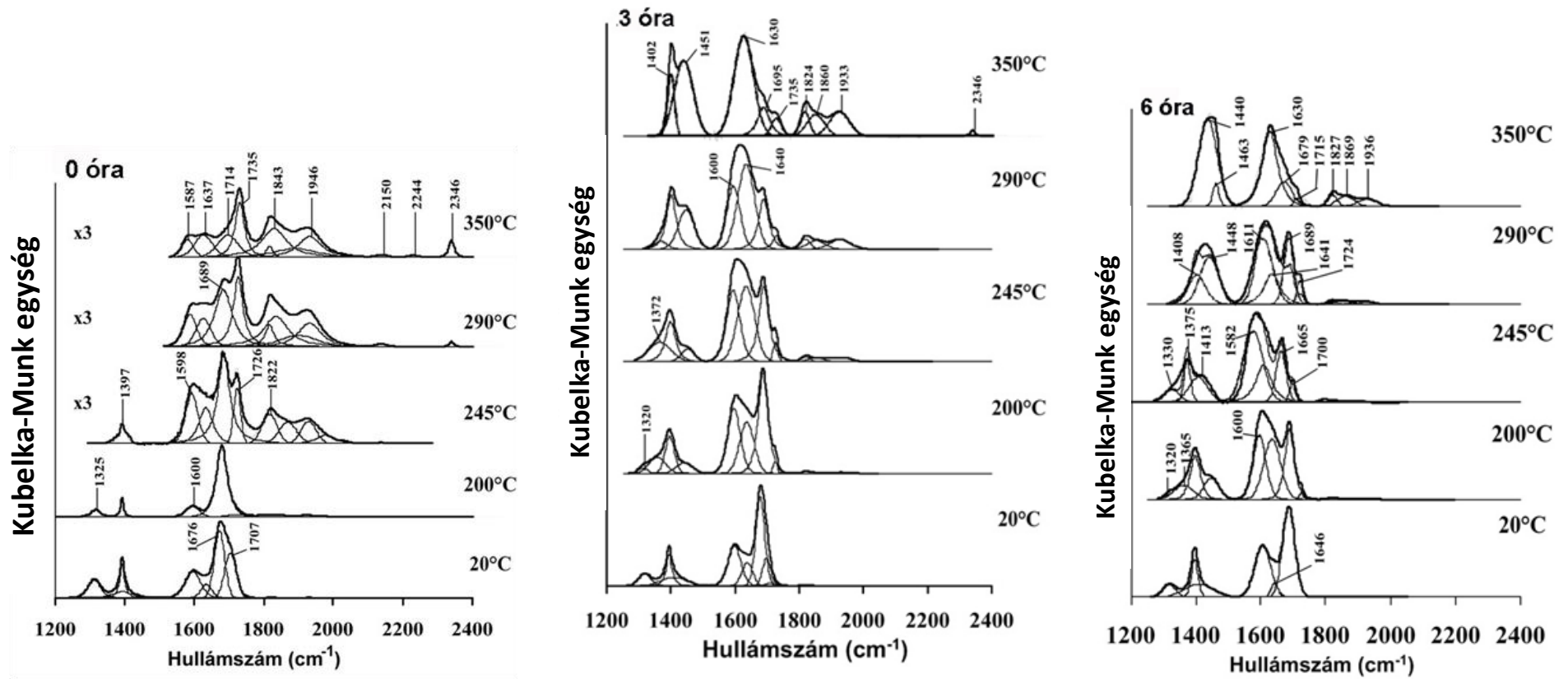
(B) őrlési idő: 3 h



(C) őrlési idő: 6 h

29. ábra. Formamiddal interkalált (A), 3 óráig őrlött majd interkalált (B) és 6 óráig őrlött majd interkalált (C) szegi kaolin TG-DTG és MS ionintenzitás görbéi

A kérdéses hőmérséklet-tartományt sárga sáv jelöli. A tömegcsökkenés (%) skála a TG görbére vonatkozik



A **B** **C**

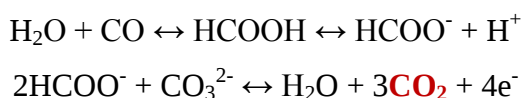
30. ábra. Formamiddal interkalált (A), 3 óráig őrölt majd interkalált (B) és 6 óráig őrölt majd interkalált (C) szegi kaolin DRIFT spektrumai különböző hőmérsékleteken, az $1200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ tartományban..
 görbefeletbontások: $R^2 < 0.998$; Gauss-Lorenz keresztkorrelációs függvény; minimális számú sávkomponens.

A CO és CO₂ változatos szerkezeti formákban való felületi megkötődését a DRIFT spektrumok meggyőzően alátámasztják, azonban a szén-dioxid jelenléte (*amit az inert atmoszférában készült TG-MS felvételek is igazolnak*) magyarázatra szorul:

- Elméletileg lehetséges, de kicsi a valószínűsége az interkalált formamid bomlásából származó CO diszproporciójának az alábbi egyenlet szerint:

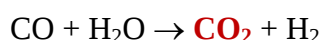


- Eminoglu és munkatársai szerint a CO és a rendszerben lévő, felületen megkötődő víz reakciójából hangyasav képződésén keresztül CO₂ keletkezhet [112]:

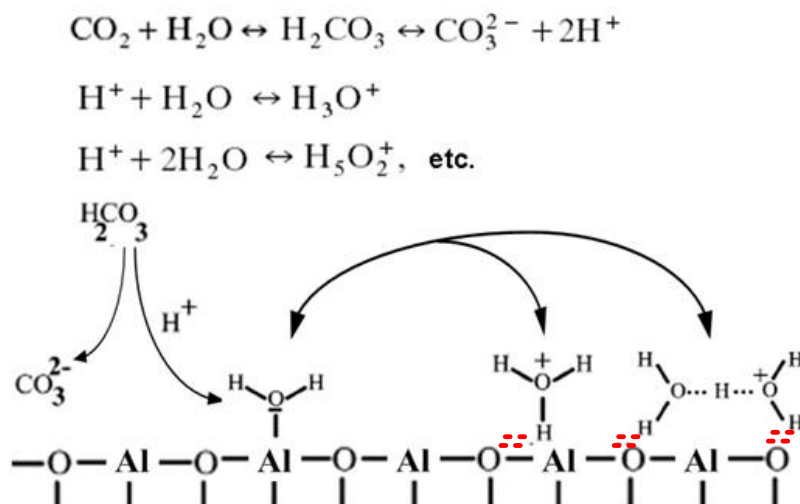


Mindkét folyamatban fontos szerepet játszhatnak a koordinatív telítetlen, úgynevezett *cus* (*coordinatively unsaturated*) kationok, melyek a mechanokémiai kezelés során, dehidroxilációs folyamatokban keletkezhetnek és aktív (*katalitikus?*) centrumként viselkedhetnek (*pl. a hatos koordinációjú Al alacsonyabb koordinációjú lesz*). Mivel a minta színe nem változik meg (*nem sötétül*), a CO₂ diszproporciós folyamatban való képződése elvetendő. A CO₂ hangyasav képződésén keresztül történő keletkezéséhez azonban meg kellene tudni magyarázni a karbonátok jelenlétét a rendszerben.

Figyelembe véve a kaolinit ásványokban mindig jelenlévő vas-oxid/oxihidroxid és egyéb, katalitikus tulajdonsággal rendelkező szennyeződések, az általam legvalószínűbbnek tartott folyamat az adott hőmérsékleten (200-350 °C) katalitikus aktivitást kifejtő szennyeződés(ek) jelenlétében végbemenő szénmonoxid konverzió, az alábbi egyenlet szerint:



A **4. táblázat** a felületi komplexek szerkezetét foglalja össze. A szakirodalom szerint a *cus*-kationokhoz vízmolekulák is kapcsolódhatnak [113-116]. A koordinált víz képződésének mechanizmusát a **31. ábra** mutatja be [112,117]. A kialakuló kötés gyengébb a kovalens kötésnél, de erősebb a koordinációnál. Az a tény, hogy a víz felszabadulása még 300°C felett is megfigyelhető, erősen koordinált víz jelenlétére utal.

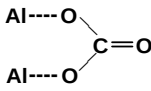
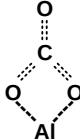
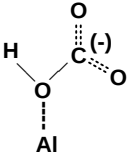
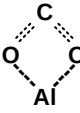
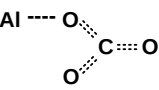
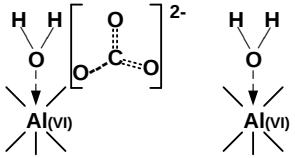


31. ábra. A koordinált víz kialakulásának mechanizmusa
(pirossal jelölve a hidroxónium-ion és a Zundel-szerkezet felülethez való kapcsolódását).

A felület sav-bázis tulajdonságait a szennyező fémionok jelenléte, a hibahelyek formájában megjelenő tetraédes koordinációjú alumínium, valamint a hőbomlási folyamatok eredményeként kialakuló koordinatív telítetlen helyek száma befolyásolja. A „szuperaktív” centrumok sav-bázis tulajdonságainak változása az adszorbeálódó CO (gyenge bázis) és CO₂ (közepesen erős sav) és NH₃ (közepesen erős bázis) intenzitásának változásával vizsgálható. Az őrlés első 3 órája során a savas karakterű felületi centrumok száma nő (az adszorbeálódó CO és NH₃ mennyisége növekszik), majd 6 órás őrlés után a felület bázikus karaktere kerül előtérbe (a CO₂ retardációja növekszik). *A szuperaktív centrumok kialakulása a mechanokémiai aktiválás és a termikus deinterkaláció együttes hatásának tulajdonítható. Az interkaláció/termikus deinterkaláció eredményeként kialakuló fajlagos felület változása is befolyásolhatja a megkötött formamid bomlástermékeinek mennyiségét:* vagyis: visszarendeződés következik-e be (deinterkaláció), vagy a belső felület is hozzáférhetővé válik (a TO réteggel komplexumok a c tengely irányában is aprózódnak).

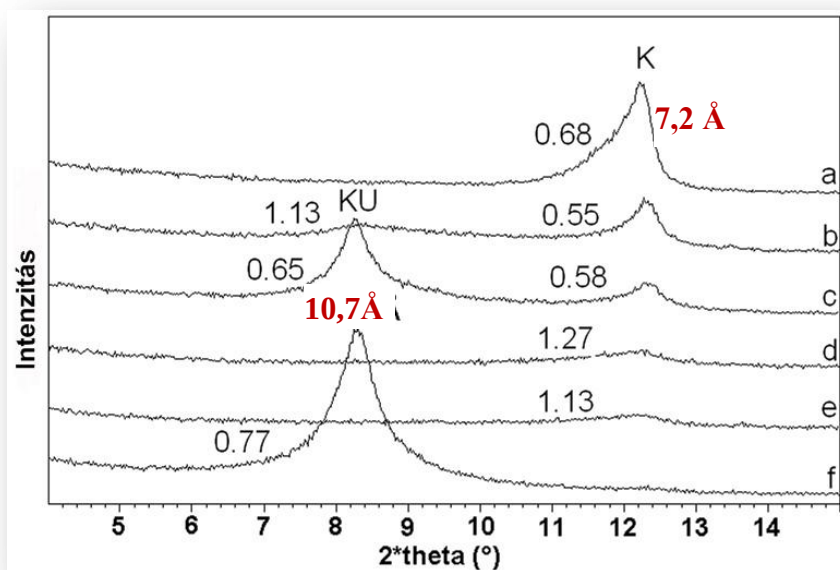
A felület sav-bázis karakterének az őrlési idővel való változására vonatkozó megállapításokat az ammónia illetve az -NH₂ csoport vegyérték és deformációs rezgései is megerősíthetnék/igazolhatnák. Sajnos, a felülethez kötődő ammónia, valamint az N-H rezgések infravörös (DRIFT) detektálása az adszorbeált víz illetve CO és CO₂ változatos felületi megkötődése miatt nagyon komoly nehézséget jelent. Az őrléssel, interkalációval és termikus kezeléssel módosított felületen végzett ammónia adszorpciós vizsgálatok azonban megerősítik, hogy a TG-MS és DRIFT vizsgálatok eredményei alapján megfogalmazott következtetések helyesek [120] (43. old. 1-4. állítások).

4. táblázat. A DRIFT-spektrumok sávasszignációja és a feltételezett felületi szerkezetek

Komplex típusa	Spektrális tartomány (cm ⁻¹)		Szerkezet [118,119]
	Mért érték	Irodalmi adat [118,119]	
Terminális	2345-2341	2360-2343	Al----O=C=O
Lineáris		2110-2065 2215-2203 (a kötéserősségtől függően)	Al-O---C≡O
Híd	1817-1755 1853-1819	1860-1780 (ν _s) 1280-1250 (ν _{as}) 1000 (γ _{COO-})	
Bidentát	1698-1637	1670-1600 (ν _s) 1310-1280 (ν _{as}) 1050-980 (γ _{COO-}) 830	
Bikarbonát	1637-1607 1500-1400	3600 (ν _{OH}) 1630-1615 (ν _{as}) 1500-1400 (ν _s)	
Karboxilát	1581-1637 1393-1357	1630-1570 (ν _{as}) 1390-1350 (ν _s)	
Monodentát	1581-1451 1393-1313	1540-1420 (ν _s) 1390-1330 (ν _{as}) 1050-980 (γ _{CO})	
Koordinált víz	1637-1600	1640-1605 (β _{OH})	

3.1.5. A kaolinit interkalációja karbamiddal

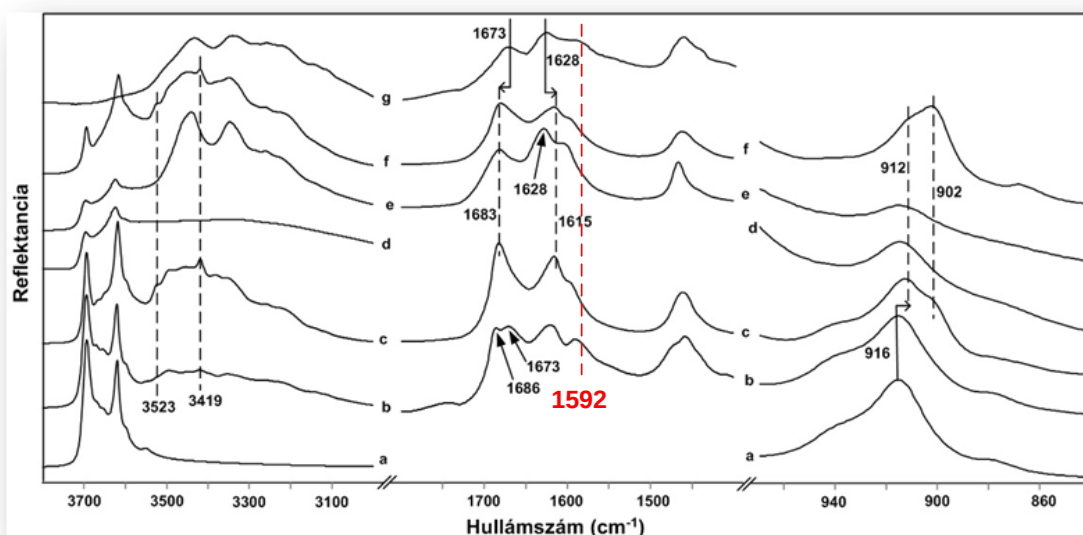
A szegi kaolin karbamiddal vizes oldatban kb. 77%-ban, szilárd karbamiddal egy órán át együtt őrölve gyakorlatilag 100%-ban 10,7 Å bázislap távolságra expandáltatható (32. ábra). A száraz őrlés során a kaolinit rétegek rugalmas deformációja lehetővé teszi a reagens beépülését a rétegek közti térbe, ugyanakkor a szerkezet amorfizációja nem következik be. A gyors interkaláció (1/4 órás őrlés után már 88%-os expanszió érhető el) minden valószínűség szerint a karbamid részleges megolvadásának is tulajdonítható.



32. ábra. A szegi kaolin röntgen-diffrakciós sávjai félértékszélesség adatokkal:
a) kiindulási minta, **b)** szilárd karbamiddal homogenizálva, **c)** oldattal kezelve (interkalálva),
d) 1 h-ig őrölve **e)** 1 h-ig őrölve majd karbamid oldattal interkalálva,
f) 1 h-ig szilárd karbamiddal együttőrölve. **K=kaolinit, KU=kaolinit+karbamid**
 (feltüntetve a sávok félérték-szélesség adatait 2θ értékben: az érték 0,4 fölött rendezetlen szerkezetre utal).

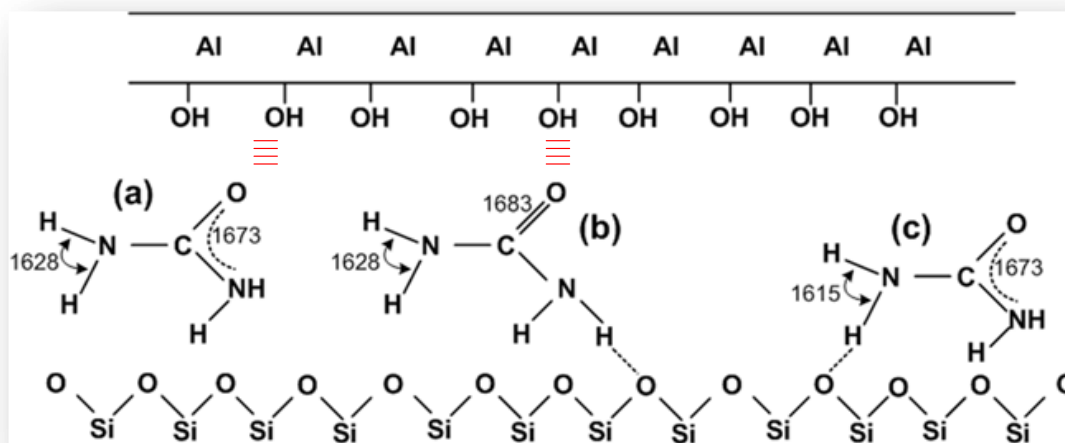
Az interkalációs folyamat rezgési spektroszkópiai módszerekkel való nyomon követésével a karbamid beépülésének mechanizmusa tanulmányozható (33. ábra). Az -OH vegyértékrezgési tartományban a belső felületi -OH-csoportok jelentős intenzitás csökkenése következik be (3694, 3670 és 3654 cm^{-1} -nél). A 3523 és 3419 cm^{-1} -nél megjelenő új sávok a karbamid hidrogénhíd-kötéssel való kapcsolódásához rendelhetők az -NH-csoportokon keresztül. A 33. ábra c-f görbéinek tanúsága szerint a kötődés rendkívül változatos formában jön létre. A 940 és 916 cm^{-1} -nél megjelenő sávok rendre a belső felületi, illetve a belső -OH-csoportok deformációjához (merőleges deformáció, out-of-plane) rendelhetők. A karbamiddal oldat fázisban való interkaláció után a 916 cm^{-1} -nél lévő Al-OH librációs sáv 912 cm^{-1} -re tolódik, s egy váll jelenik meg 902 cm^{-1} -nél. A mechanokémiai interkaláció során az -OH

deformációs sávok hasonló eltolódása figyelhető meg, de a sávarányok megfordulnak. A 902 cm^{-1} -nél megjelenő -OH sáv azzal magyarázható, hogy a kaolinit expansiója során a belső felületi -OH-csoportok hidrogénhid-kötést létesítenek a karbamid -C=O csoportjával. A 940 cm^{-1} -nél lévő belső felületi -OH-sávok eltűnése azt igazolja, hogy a mechanokémiai interkaláció gyakorlatilag teljes mértékben végbemegy. Az $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ közötti spektrális tartományban kizárólag a karbamid rezgési sávjai jelennek meg. A tiszta karbamid spektrumában az 1673 cm^{-1} -nél észlelhető sáv az amidI rezgésnek, míg az 1628 cm^{-1} -nél jelentkező az -NH_2 csoport deformációs rezgésének tulajdonítható. Az interkalációs komplexben az 1673 cm^{-1} -nél lévő sáv esetében eltolódás figyelhető meg, az 1683 cm^{-1} -nél lévő új sáv a konjugációban nem lévő -C=O csoport vegyértékrezgéséhez rendelhető. Így módon a -C=O és az -NH csoportok közötti konjugáció megszűnik, s új hidrogénhid-kötések alakulnak ki az -NH -csoport és a sziloxán réteg oxigén atomjai között (**34. ábra b szerkezet**). Ezt a feltételezést a karbamid 1592 cm^{-1} (amidII) sávjának magasabb frekvenciák felé való eltolódása is megerősíti. Az 1628 cm^{-1} -nél lévő sáv a komplexben 1615 cm^{-1} -nél jelentkezik, mely a hidrogénhid-kötésű -NH_2 -csoportnak tulajdonítható (**34. ábra c szerkezet**). **A karbamid rétegek közti térbe történő beépülésének javasolt mechanizmusa szerint a karbamid mindkét NH_2 -csoportja részt vesz egy hidrogénhid-típusú szerkezet kialakításában. A C=O csoport az oktaéderes réteghez kapcsolódik.**



33. ábra. Karbamid és a szegi kaolin DRIFT spektrumai:

a) kiindulási kaolin **b)** kaolin szilárd karbamiddal elkeverve, **c)** kaolin karbamid oldattal kezelve (interkalálva), **d)** 1h-ig őrölt kaolin, **e)** 1 h-ig őrölt kaolin karbamid oldattal kezelve (interkalálva), **f)** kaolin 1h-ig szilárd karbamiddal együttőrölve, **g)** karbamid.



34. ábra. A karbamid feltételezett kötődési mechanizmusa a sziloxán felülethez:
 a) nem kötött karbamid, b) és c): a sziloxán felülethez kötődő karbamid modellek.

3.1.6. A kaolinit interkalációja dimetil-szulfoxiddal és deuterált dimetil-szulfoxiddal (DMSO/ d_6 -DMSO)

Mind a rendezett királyhegyi, mind a rendezetlen struktúrájú szegi kaolin vízmentes dimetil-szulfoxiddal közel 100%-ban interkalálható és az eredeti 7,1 Å d(001) bázislap távolság ~11,1 Å-re expandál (**36.ábra**).

A TG-DTG-DTA görbék és a távozó gázok analízise alapján a királyhegyi kaolin interkalációs komplexéből ~80 °C-on 6,2% víz távozik el. A 173 °C csúcshőmérsékletre tartozó második bomláslépcsőben is távozik el víz, ami bomlásgáz analízátorral (*szelektív vízdetektor*) detektálható volt. A 117 és 173 °C-on két lépcsőben távozó DMSO mennyisége 15,17 ill. 7,44 m/m%. Mivel a két bomláslépcső csúcshőmérséklete közötti különbség meglehetősen nagy (56 °C), megállapítható, hogy kétféle módon kötődő a DMSO van a komplexben. Figyelembe véve továbbá a termikus bomlási folyamatban a 117 és 173 °C között távozó DMSO, valamint a 400-600 °C között eltávozó, dehidroxilációból származó víz mennyiségét, **a TG görbe alapján kiszámítható, hogy minden belső felületi OH-csoportra 0.88 DMSO molekula jut. Ebből következően a rétegek teljes mértékű expanziója ellenére az interkalációs komplexben nem mindegyik belső felületi OH csoport van kötésben** (vagy egy DMSO molekulához több belső felületi OH csoport is kapcsolódhat).

A szegi és a királyhegyi kaolin interkalációs komplexeinek Raman spektrumait az OH vegyértékrezgési tartományban (*He-Ne gerjesztőlézer*) szobahőmérsékleten és a folyékony nitrogén hőmérsékletén a **35. ábra** mutatja. A sávmaximumok értékeit az **5. táblázat** foglalja össze. A Raman spektrumokban három lényeges különbség van: **(1) a rendezetlen kaolinit-DMSO komplexben a ν_1 sáv relatív területaránya a rendezett kaolinit interkalációs komplexéhez viszonyítva nagyobb; (2) a szegi kaolin-DMSO komplex spektrumában egy plusz sáv, ν_7 jelenik meg; (3) a ν_5 sáv szélessége a kezeletlen kaolinithez képest csökken, de a sávszélesedést a rendezettség is befolyásolja.**

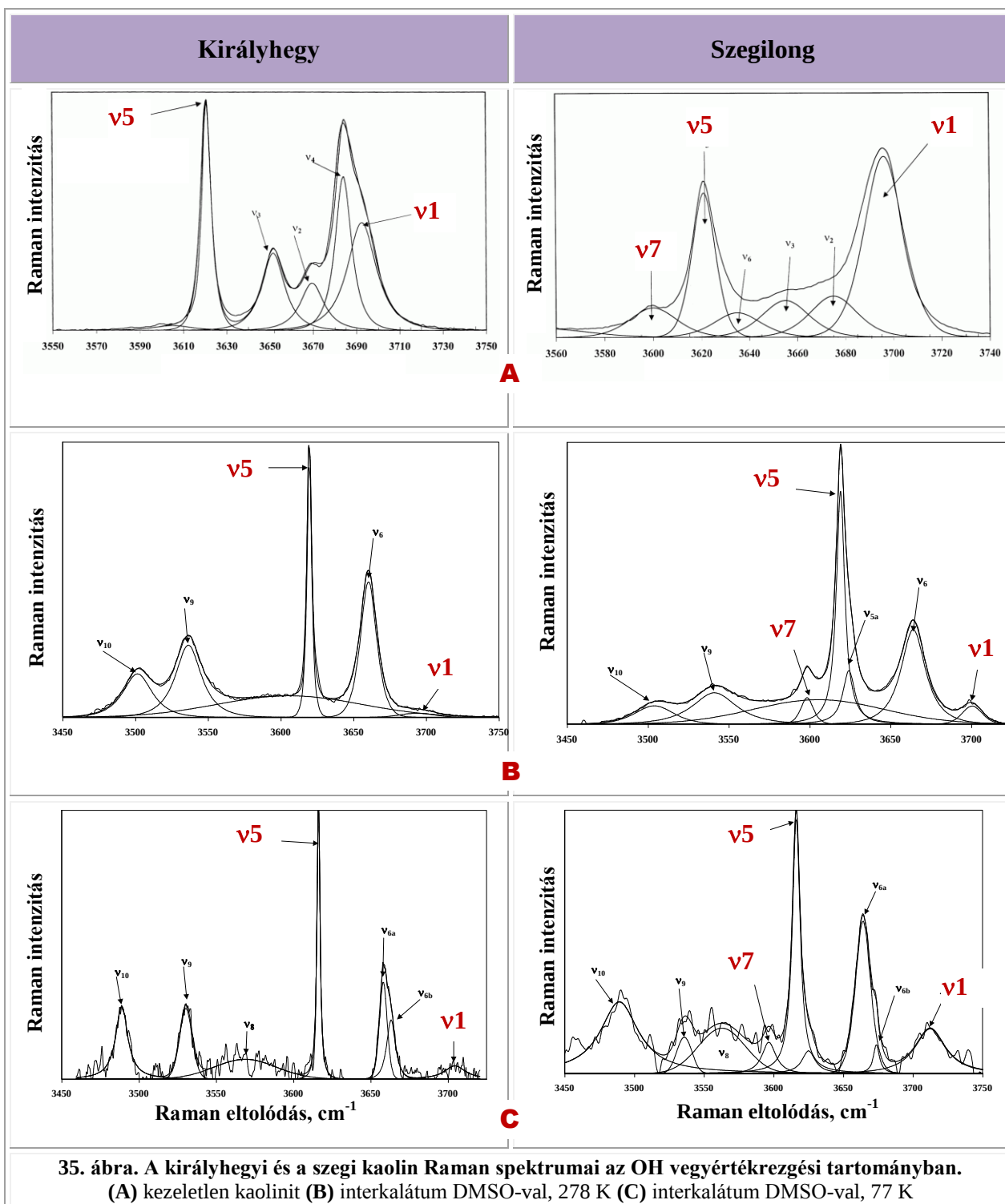
(1) A ν_1 - ν_4 sávok a belső felületi OH és a sziloxán réteg közötti hidrogénhid kötésekhöz rendelhetők. A rendezetlen szegi kaolin interkalációs komplexében a ν_1 sáv a rendezett királyhegyihez képest nagyobb terület aránnyal jelenik meg. Mivel az röntgendiffraktogram alapján (**36. ábra**) a szegi kaolin DMSO-val való interkalációja 100%-os, a nagyobb területaránnal megjelenő 3700 cm^{-1} sáv alapján a komplexben kötésben nem lévő belső felületi OH csoportok is vannak (*feltételezhetően a felszakadt és kötésben nem lévő ν_2 - ν_4 sávok tolódnak a magasabb frekvenciák felé*).

(2) A ν_7 sáv a rendezett királyhegyi kaolin Raman spektrumában nem jelenik meg, míg a kezeletlen szegi kaolinban illetve interkalációs komplexeiben szobahőmérsékleten és folyékony nitrogén hőmérsékletén is detektálható (*a ν_7 sáv hiányzik a rendezett Georgia-i kaolinit DMSO-val interkalált komplexének Raman spektrumából is [121]*). Fontos megjegyezni, hogy a „tisztá és szárított” DMSO használata ellenére a termikus vizsgálatok víz jelenlétét mutatták ki az interkalációs komplexben. Figyelemre méltó továbbá Garcia és Camazano [122] munkája, mely szerint a kaolinit-DMSO interkalátum a halloysit-hez hasonló csöves elrendezésű morfológiát mutat (*ezt saját tapasztalataim nem igazolták vissza*). Yariv [123] a 3600 cm^{-1} -es sávot a rétegek közti víz belső felületi OH-csoportokra gyakorolt perturbáló hatásával magyarázza. Továbbá a sepiolit-ban és az attapulgit-ban is megjelenő 3600 cm^{-1} sávot a szakirodalom vízhez rendeli [124]. Figyelembe véve azt, hogy az interkalációs komplex preparálása vízmentes DMSO használatával történt (*bár valamennyi víz mindig marad a rendszerben*), valamint a ν_7 sáv a kezeletlen kaolinit spektrumában is jelen van, **a legvalószínűbb feltételezés szerint a $3598\pm 5\text{ cm}^{-1}$ sáv a kaolinit rétegek hidratáltságát biztosító izolált vízmolekulákhoz rendelhető.**

A rendezett királyhegyi kaolin DMSO-interkalátumaiban 3536 és 3501 cm^{-1} -nél lévő sávok az asszociált vízmolekulák OH vegyértékrezgéseihez tartoznak. Ezek a sávok sávhelyeiket illetően alig különböznek a rendezetlen szegi kaolin interkalációs komplexében lévőktől (3543 és 3509 cm^{-1}). A víznek jelentős szerepe lehet az interkalációs folyamatban. Olejnik és munkatársai szerint például a leghatékonyabb interkaláció 9%-os víztartalmú DMSO-val érhető el [125]. A kezeletlen királyhegyi kaolin spektrumában víz nincs jelen (35A. ábra), azonban az interkalátum termikus analízise során 80°C -on és 173°C -on is detektálható. Alapvető kérdés tehát az, hogy a víz honnan származik. A válasz a DMSO nedvszívó tulajdonságában keresendő. Az interkalációs reagensben lévő víz (*ami a termikus vizsgálatok tanúsága szerint több mint 6 %*) hidratálja a sziloxán réteget és valószínűleg szerepe van a (*legalább kétféle*) agyagásvány-DMSO komplex kialakulásában is. ***Ez a feltételezés alátámasztja azokat a megfigyeléseket, melyek szerint a DMSO-val interkalált kaolinit deinterkalációja hidratált kaolinitet eredményez*** [126-128].

A rendezett és a rendezetlen kaolinit interkalációs komplexeiben tehát kétféle víz van jelen: $3500\text{-}3540\text{ cm}^{-1}$ tartományban megjelenő víz „térkitöltő” szereppel rendelkezik, míg csak a szegi kaolinban megjelenő un. zeolit-víz a réteg hidratáltságát biztosítja. Egyelőre nyitott kérdés, hogy ez a jelenség a rendezettséggel vagy az esetleges szennyezésekkel (*pl. vas-oxihidroxid típusú szennyezések*) van-e kapcsolatban.

(3) A rendezetlen kaolinit interkalációs komplexében a 3620 cm^{-1} -nél megjelenő (ν_5 , *belső OH*) sáv sáv szélesség változása elhanyagolható a kezeletlenhez képest ($7,9\text{ cm}^{-1} \rightarrow 8,1\text{ cm}^{-1}$), míg a rendezett kaolinit esetében sáv szélesség csökkenés figyelhető meg ($5,7\text{ cm}^{-1} \rightarrow 3,7\text{ cm}^{-1}$). A sáv szélesség változás/csökkenés a folyékony nitrogén hőmérsékletén mérve is szignifikáns (35 A,B,C. ábrák). A jelenség a DMSO molekula S=O csoportjának rétegközi térben való elhelyezkedésével értelmezhető. Ha a DMSO molekula S=O csoportjával a sziloxán réteg ditrigonális üregében helyezkedik el, akkor a S=O csoport polaritását a belső OH csoport polarizáló hatása fogja biztosítani.

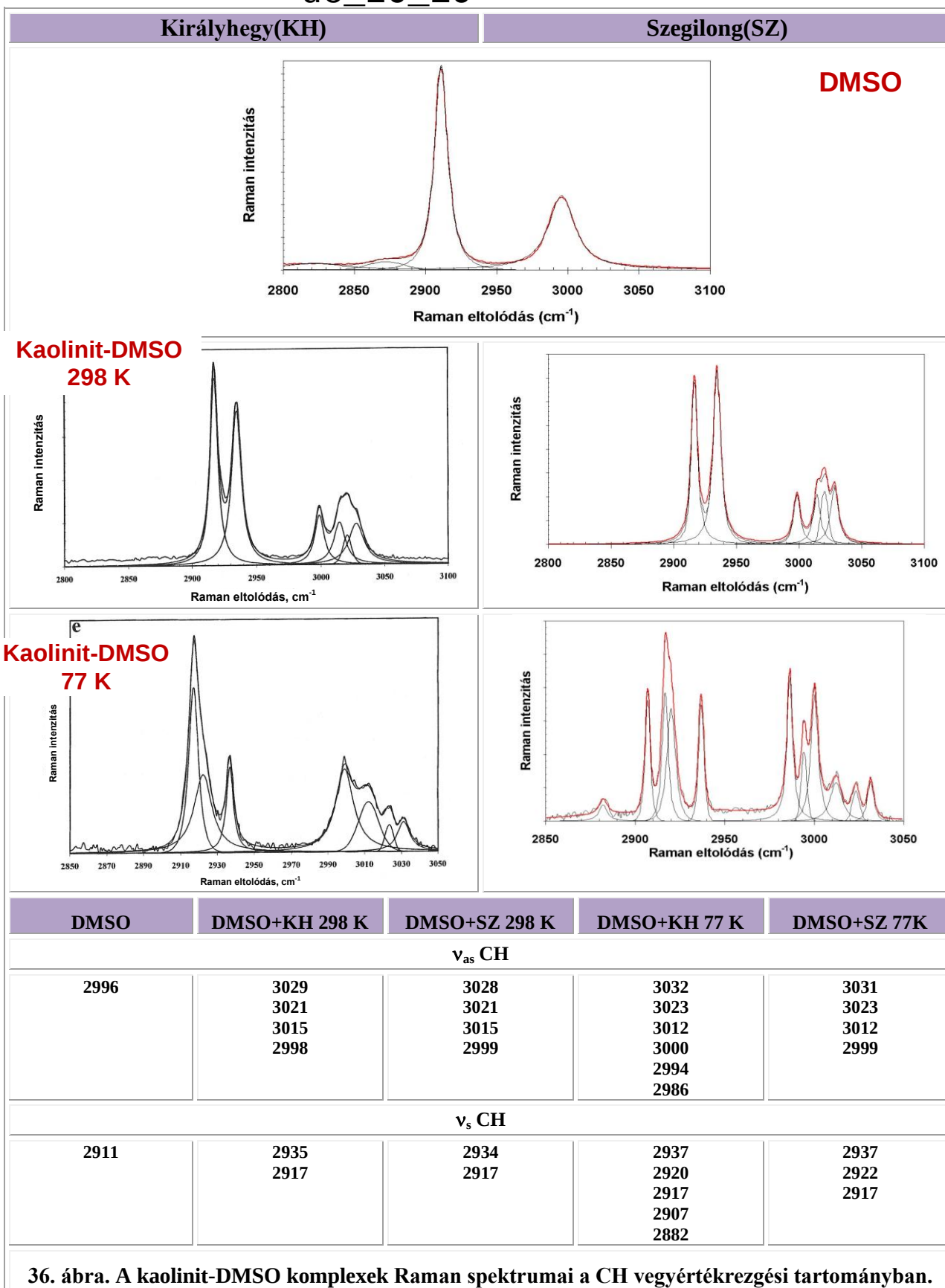


5. táblázat. A rendezetlen és rendezett szerkezetű kaolinit+DMSO interkalátumok karakterisztikus Raman sávjait összefoglaló táblázat az OH vegyértékrengési tartományban

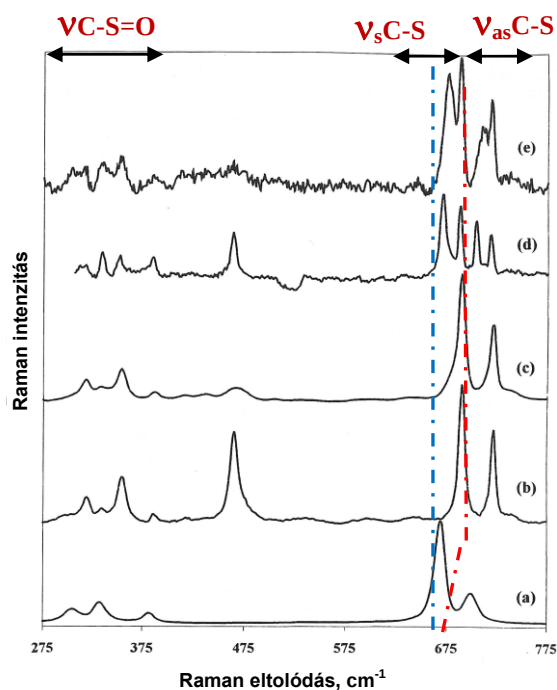
jelölések: v5 belső OH; v1-4 belső felületi OH; belső felületi, ill. * nem reagált belső felületi OH

vastagon szedve az összehasonlítható relatív területarányú, kisebb betűmérettel a 4% alatti relatív területarányú sávok

	Kaolinit-DMSO interkalátum	VOH (víz) interkalációs komplexben				Vbelső OH	Vbelső felületi OH-DMSO H-híd			Vbelső felületi OH			
	Szegilong, HI=0.4 (rendezetlen)												
		v10	v9	v8	v7	v5	v5a	v6a	v6b	v3	v2	v4	v1
1	Szegilong 298 K				(3590)	3620		(3664)		3650	3670	3684	3695
2	Szegilong 77 K				(3595)	3615		(3670)		3659	3676	3692	3702
3	Szegilong+DMSO 298 K	3509	3543		3598	3620		3664					3700*
4	Szegilong+DMSO 77 K	3489	3535	3562	3596	3615	3625	3664	3673				3712*
	Királyhegy, HI=1.39 (rendezett)												
5	Királyhegy, 298 K					3620				3650	3670	3684	3693
6	Királyhegy, 77 K					3615				3659	3676	3692	3702
7	Királyhegy+DMSO 298 K	3501	3536			3620		3660					
8	Királyhegy+ d ₆ DMSO 298 K.	3508 3480	3537			3621		3660				3685*	3696*
9	Királyhegy+DMSO 77 K	3489	3530	3569		3615		3658	3663				3705*
10	Királyhegy+ d ₆ DMSO 77 K	3491 3475	3506			3617		3656	3660				3695*



A rendezett és a rendezetlen kaolinit DMSO-val képzett komplexeinek Raman spektrumában a $\nu_s\text{CH}$ és $\nu_{as}\text{CH}$ vegyértékrezgési sávok sávhelyei lényegtelen, de a sávseparáció és a sávarányok tekintetében lényeges különbséget mutatnak (36. ábra). A komplexekben a $\nu_s\text{CH}$ vegyértékrezgési sáv két, a $\nu_{as}\text{CH}$ négy sávra hasad fel. 77K-en már 4 szimmetrikus és 6 aszimmetrikus sáv jelenik meg. A degeneráció-csökkenés egy „merev” struktúra kialakulását és a CH csoportok nem egyenértékű minőségét jelenti. A „merev” szerkezet 77 K-en a legjellemzőbb (vagyis: a CH_3 csoport kölcsönhatásban van a sziloxán réteggel és részt vesz a réteg-komplexumot összetartó erők kialakításában). A hasonlóságok és a különbségek arra engednek következtetni, hogy a rendezett és a rendezetlen kaolinit organokomplexeiben több szerkezet egyidejűleg van jelen. Az egyes szerkezetek populációja azonban a rendezettség függvénye. Ezt az állítást a $\nu\text{C-S}$ és a $\nu\text{C-S=O}$ vegyértékrezgési tartomány is megerősíti (37. ábra). Mivel a rendezett kaolinit interkalációs komplexeinek Raman sávjai rendre nagyobb sáv szélesedést illetve aszimmetriát mutatnak, a szerkezet varianciája a rendezettség függvényében növekszik. Továbbá, a folyadékfázisú DMSO Raman spektrumával való összehasonlítás megengedi azt a következtetést, hogy a rendezett szerkezetű kaolinitben nagyobb populációban van jelen a kölcsönhatásban nem lévő, un. térkitöltő szereppel rendelkező reagens (37. ábra (a) DMSO spektrum, összehasonlítva a (c) és (e) jelűekkel: az eltolódás mértéke kisebb).



37. ábra. A kaolinit-DMSO komplexek Raman spektrumai a $775\text{--}275\text{ cm}^{-1}$ spektrális tartományban.

(a) DMSO, (b) rendezetlen kaolinit - DMSO 278 K, (c) rendezett kaolinit - DMSO 279 K, (d) rendezetlen kaolinit - DMSO 77 K, (e) rendezett kaolinit - DMSO 77 K.

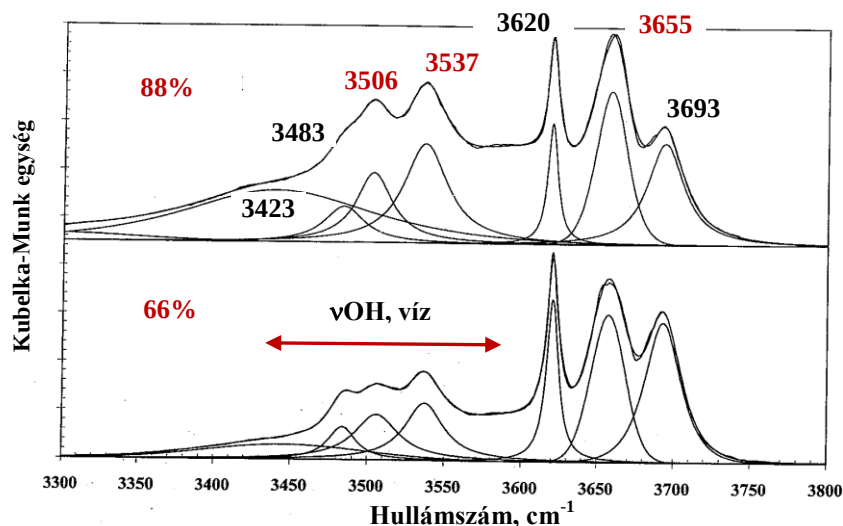
A kaolinit-DMSO interkalációs komplexek a sziloxán réteget nedvesítő víz jelenlétének köszönhetően a deinterkalációt követő hidratált (*halloysit típusú*) agyagásvány struktúrák potenciális előállítási lehetőségei miatt tudományos szempontból rendkívül érdekesek. A rétegek közötti térben elhelyezkedő DMSO alaposabb vizsgálata érdekében az interkalációs reagens spektrális sávjait és esetleges sáveltolódásait is érdemes követni azokban a spektrális tartományokban is, ahol vagy a karakterisztikus sávok, vagy az intermolekuláris kölcsönhatások miatt a spektrális zavarás nagy. Ennek érdekében a rendezett királyhegyi kaolin deuterált DMSO-val (d_6 -DMSO) képzett interkalátumát is megvizsgáltam. Mivel az interkalációs reagens deuterált funkciós csoportjainak ($-CD_3$) karakterisztikus sávjai egyrészt az alacsonyabb frekvenciák felé eltolódnak, másrészt a kölcsönhatásokat jellemző sávok sávszélesedése csökken, így a spektrum értelmezése is könnyebbé válik. Fontos megjegyezni, hogy *(a DMSO-val előállított komplexekhez hasonlóan)* IR és Raman spektroszkópiai módszerekkel a „vízmentes és szárított” d_6 -DMSO-val inert atmoszférában végzett kísérletek ellenére is kimutatható volt a víz jelenléte.

(Megjegyzés: a szegi kaolin d_6 -DMSO-val képzett komplexeit a rendkívül alacsony interkalációs hatásfok miatt nem vizsgáltam).

A kaolinit DMSO-val és d_6 -DMSO-val való interkalációja során a $d(001)$ értéke alig mutat különbséget: DMSO-val a királyhegyi kaolin 11,13 Å-re, míg d_6 -DMSO-val 11,15 Å-re expandál és a kétciklusú interkaláció első ciklusa 66%, míg a második 88%-os expanziót eredményezett. Szükséges hangsúlyozni, hogy az expanzió hatásfoka arra ad eligazítást, hogy legalább két fázis van jelen. Ha az amorf fázis mennyisége elhanyagolható *(az XRD vizsgálatok megengedik ezt a feltételezést)*, akkor a Raman és DRIFT spektrumok két fázis, az interkalátum és a nem interkalálódott kaolinit összegeként értelmezhetők.

A **38. ábrán** bemutatott DRIFT spektrumok mind a nem interkalálódott agyagásvány, mind az interkalációs komplex sávjait tartalmazzák, helyenként erős átfedéssel. A spektrum az **5. táblázatban** összefoglalt sáv-asszignációk szerint értelmezhető: A 3693 cm^{-1} -nél megjelenő ν_1 sáv a d_6 -DMSO-val nem reagáló belső felületi OH-hoz rendelhető, ν_5 sávhoz *(belső OH, 3620 cm^{-1})* viszonyított relatív intenzitása az expanzió/interkaláció hatásfokának növekedésével csökken és ezzel párhuzamosan a d_6 -DMSO-val kötésben lévő sáv relatív intenzitása (3655 cm^{-1}) növekszik. Az expanziós/interkalációs hatásfok növekedésével az interkalációs komplexben lévő vízhez tartozó νOH sávok is relatív sávintenzitás növekedést mutatnak. Raupach és munkatársai [129] a DRIFT spektrumban megjelent sávok közül a

3660, 3538 és a 3502 cm^{-1} sávokat egyértelműen az interkalátumhoz rendelték, feltételezve azt, hogy a három lényegesen különböző frekvenciánál megjelenő OH-sáv csak három különböző OH környezet/hidrogénhid-kötés feltételezésével értelmezhető (*saját mérési eredményeim ettől kismértékben eltérnek, pirossal jelölve a 37. ábrán*).



38. ábra. A királyhegyi kaolin d_6 -DMSO-val képzett interkalációs komplexeinek DRIFT spektrumai a vegyértékrezgési tartományban.

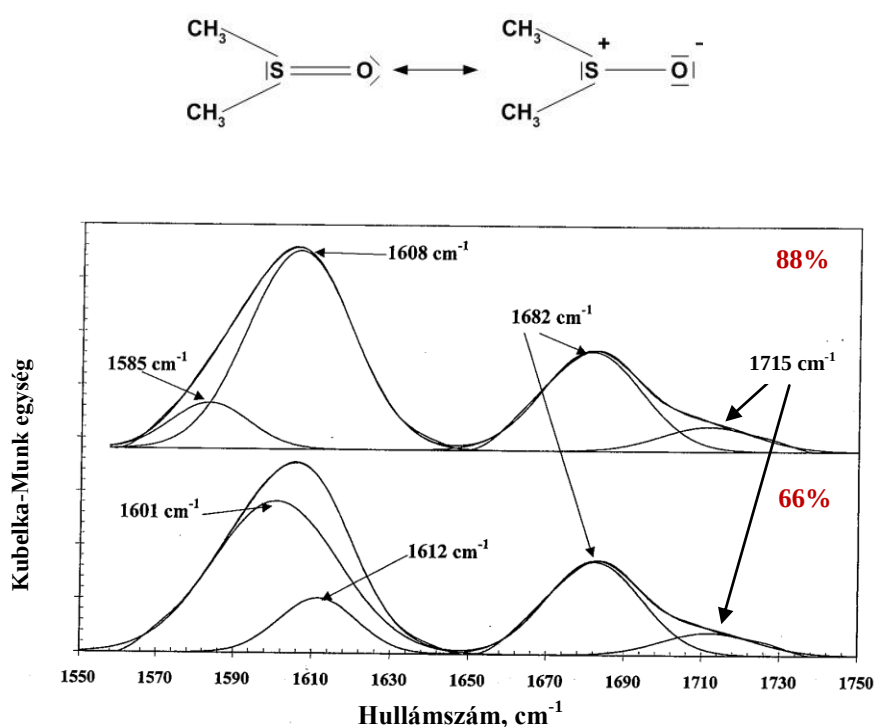
A 3655, 3537 és a 3506 cm^{-1} sávokat Raupach [65] 3660, 3538 és 3502 cm^{-1} sávmaximummal publikálta és 3 különböző hidrogénhid kötést feltételezett.

Az interkalációs reagens S=O csoportja és a belső felületi OH csoport között kialakult H-híd kötést a 3655 cm^{-1} sáv jellemzi, asszignációját illetően az irodalomban is egyetértés van. A 3506 és a 3537 cm^{-1} frekvenciáknál lévő víz OH vegyértékrezgések pedig úgy értelmezhetők, hogy a jelenlévő víz két különböző formában kötődik a d_6 -DMSO molekulához, így az egy „háromdimenziós merev struktúrát” képez: az interkalátum egy ponton a belső felületi OH csoporthoz, 2 ponton a rétegek közti teret nedvesítő vízhez tud kapcsolódni [129,130].

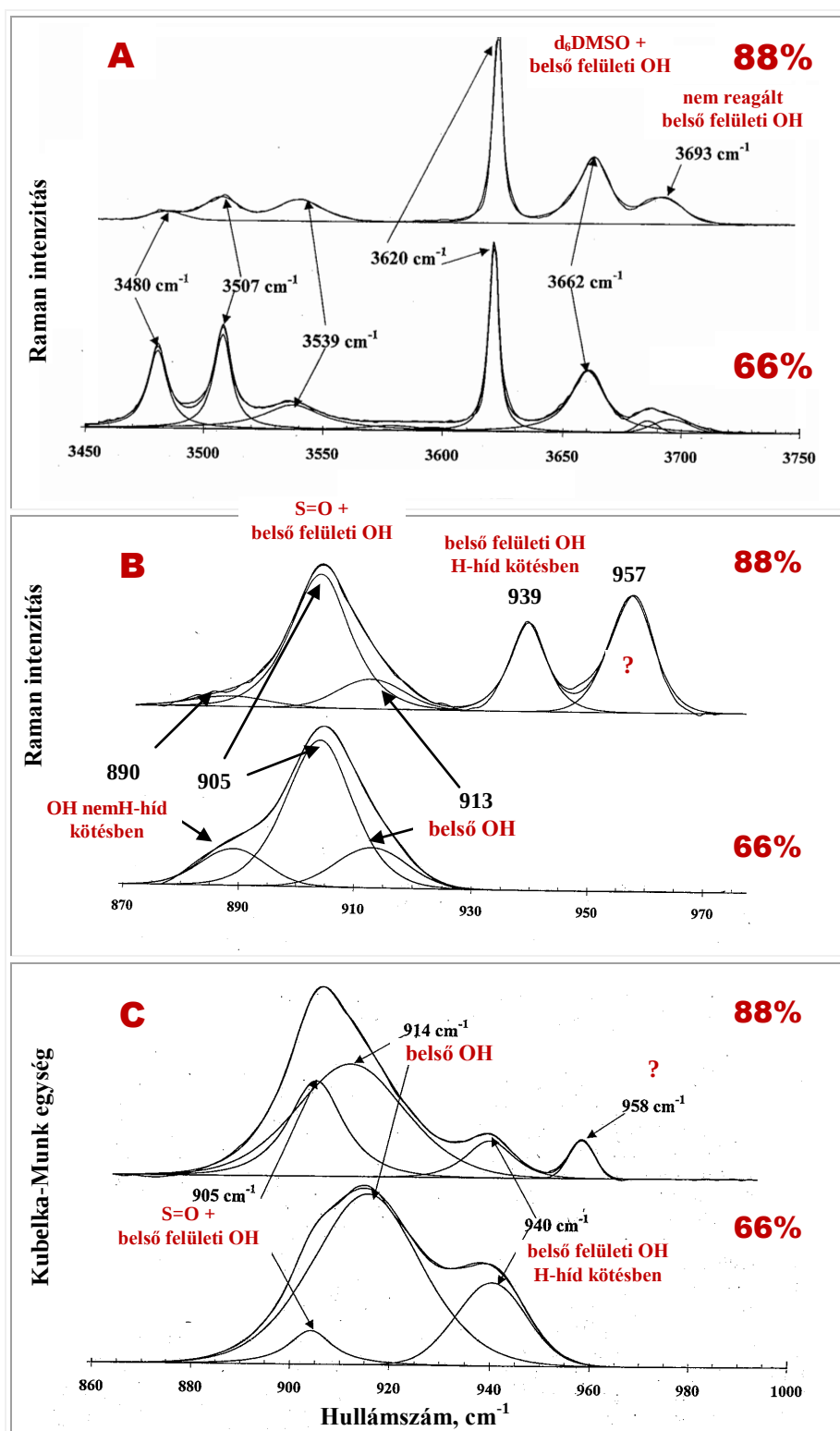
A **39. ábra** az interkalációs komplex DRIFT spektrumait mutatja a HOH deformációs rezgési tartományában. Jól látható, hogy alapvetően két típusú víz van jelen a komplexben, $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ és $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám értékeknél. A relatív sávintenzitások között nincs nagy eltérés az interkalációs határfok növekedésével, de a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ csúcsmaximumnál megjelenő sáv komponensei az alacsonyabb frekvenciák felé tolódnak 88% -os expanzió esetén. Figyelembe véve azt az általános megfigyelést, mely szerint a kémiailag vagy a koordinatív kötött víz deformációs rezgései a magasabb frekvenciák irányába tolódnak,

a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ –nél megjelenő sáv a térkitöltő szereppel rendelkező vízhez, míg a $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ sáv a d_6 -DMSO-val erős kölcsönhatásban lévő vízhez rendelhető [127,128].

A DRIFT spektrum alapján az a feltételezés tűnik helytállónak, hogy egyrészt a szulfonil és a belső felületi OH csoport között hidrogénhid kötés alakul ki. Másrészt kétféle módon, erős koordinációval kötődhet víz a d_6 -DMSO-hoz, amit a HOH deformációs rezgési tartomány $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ sávjának felhasadása (1682 és 1715 cm^{-1}) is alátámaszt. A polarizálható DMSO molekulához az oxigénen illetve a kénen (?) keresztül tud kapcsolódni a víz, így az interkalációs reagens rétegekhez történő kapcsolódása egy-egy víz-hídon keresztül történik.



39. ábra. A királyhegyi kaolin d_6 -DMSO-val képzett interkalációs komplexeinek DRIFT spektrumai a HOH deformációs rezgési tartományban.



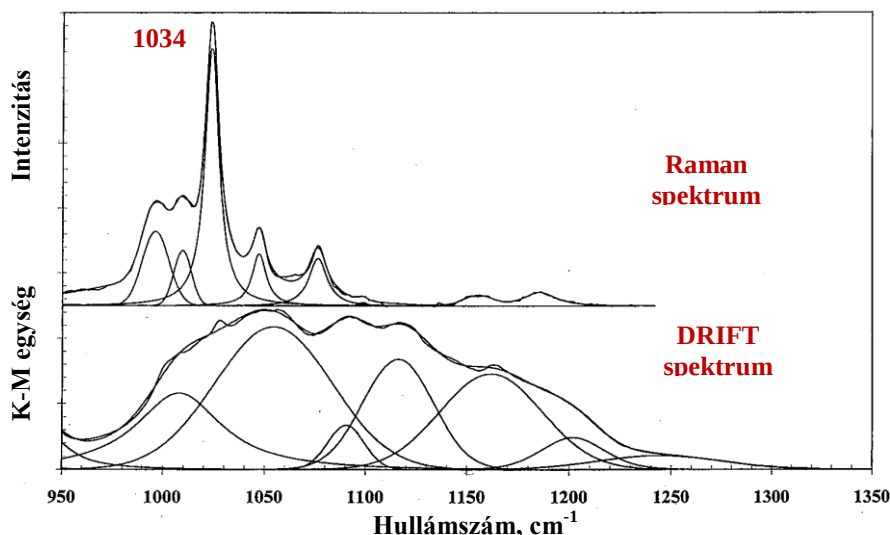
40. ábra. A királyhegyi kaolin d_6 -DMSO-val képzett interkalációs komplexek Raman (A,B) és DRIFT (C) spektrumai az OH vegyérték és deformációs rezgési tartományban.

A **40A. ábra** tanúsága szerint az expanzió növekedésével erős koordináció alakul ki a rétegek közötti térben jelenlévő víz és a DMSO molekula között (3480 , 3507 és 3539 cm^{-1} sávok Raman intenzitása csökken, polarizációjuk nő). Az -OH deformációs rezgési tartományban megjelenő sávok közül a 905 és 914 cm^{-1} sáv asszignációja egyértelmű és különösebb értelmezést nem kíván (**40B,C. ábrák, 6. táblázat**). Ugyanakkor kiemelendő, hogy az interkalációs komplexben lévő reagens karakterisztikus sávjai inkább a folyadék, mint a gőzfázisban lévőkhöz közelítenek alátámasztva azt, hogy a rétegek közötti térben a reagens molekulák egymással is kölcsönhatásban vannak. A 890 cm^{-1} -nél lévő sáv (amely az irodalom szerint un. nem hidrogénhid kötésben lévő belső felületi OH) a belső felületi OH és a szulfonil csoport közötti polarizációs kölcsönhatással értelmezhető. A DRIFT és a Raman spektrum együttes értelmezése alapján a 940 cm^{-1} -nél megjelenő sávot a hidrogénhid kötésben lévő belső felületi OH-hoz lehet rendelni: a hidrogénhid kötés gyengülésével polarizálhatósága nő, így az IR aktivitás/sávintenzitás csökken, míg a Raman aktivitás/sávintenzitás nő. A 958 cm^{-1} -nél megjelenő sáv asszignációja komoly nehézséget okoz, mivel 66%-os expanziónál még nem, de 88%-os expanziónál már megjelenik. Mivel a termikus vizsgálatok alapján nem minden -OH reagál az interkalációs reagenssel, ***megengedhető az a feltételezés, hogy vannak hidrogénhid kötésben nem lévő, un. „szabad” belső felületi OH-k.*** Továbbá tekintettel a DMSO δsCH_3 karakterisztikus frekvenciájára (953 cm^{-1}) az sem kizárt, hogy a $-\text{CD}_3$ H-re cserél és a metil-deformációs rezgés detektálható, bár ennek a feltételezésnek nincs egyértelmű bizonyítéka a vegyértékrezgési tartományban. Ezért inkább ***az a feltételezés helytálló, mely szerint a 958 cm^{-1} sáv a „szabad” (kötésben nem lévő), belső felületi OH csoportok deformációs rezgéséhez rendelhető.***

6. táblázat. A 40B,C és 41. ábrák karakterisztikus sávjainak asszignációi. (f) folyadék, (g) gőz

DMSO(f) [121,126,127]	DMSO(g) [121,126,127]	d ₆ -DMSO	kaolinit-DMSO	kaolinit-d ₆ DMSO	asszignáció [121,126,127]
1058	1102	1057	1056	1056	vs (S=O), monomer
1042		1040	1042	1042	v (S=O), dimer, out-of-phase
1026		1034	1023	1029	v (S=O), dimer, in-phase
	1016 1006		1010	1007 (996+1009)	$\delta\text{as CH}_3/\text{CD}_3$ rocking
953				958	$\delta\text{s CH}_3/\text{CD}_3$ rocking? γOH , belső felületi OH, „szabad”?
	929			940	γOH , belső felületi OH, H- kötésben
	915			914	γOH , belső OH
				905	γOH , belső felületi OH+ S=O, H-híd kötésben
896	898			890	γOH , belső felületi OH, NEM H-híd kötésben

Megjegyzés: Figyelembe véve pl. azt, hogy az expansió során a d(001) réteg 7,1 Å-ről 11,13 illetve 11,15 Å-re tágul, továbbá a S=O csoport mérete 3,38Å, kialakul egy 0,65Å méretű tér a rétegek között. Amennyiben az egyik metil-csoport a ditrigonális térben helyezkedik el, a másik a d(001) síkkal párhuzamos, míg a S=O csoport a gibbsite réteg felé mutat. Ebben az esetben nagyon gyenge vagy elhanyagolható a kölcsönhatás a DMSO és a belső felületi OH csoportok között.



41. ábra. A királyhegyi kaolin-d₆DMSO interkalátumok rezgési spektrumai az 1350-950 cm⁻¹ rezgési tartományban.

A **41. ábra** a királyhegyi kaolin d₆-DMSO-val képzett komplexének rezgési spektrumait mutatja az 1350-950 cm⁻¹ rezgési tartományban. A sávok asszignációit a **6. táblázat** tartalmazza. A DRIFT spektrum a jelentős sávszélesedés miatt még a deuterált interkalációs reagens használata ellenére is nagyon nehezen értelmezhető, de a Raman spektrum 1007-1070 cm⁻¹ tartománya alapján megfigyelhető, hogy a S=O csoport nem egyféle kémiai környezetben van jelen, továbbá a sávszélesedés az S=O csoporton keresztül létrejött kölcsönhatások jelenlétét igazolja.

Ugyanakkor a termikus vizsgálatok alapján megállapítható, hogy **(1)** a DMSO 2 lépcsőben távozik (117 és 173 °C), **(2)** a komplexben lévő víz fő tömege (6,2%) 77°C-on, illetve erős átlapolással az első lépcsőben eltávozó DMSO-val együtt távozik, továbbá **(3)** a DMSO evolúciójának 2. lépcsőjében még detektálhatók víznyomok.

A rezgési spektrumok alapján feltételezett változatos szerkezet alapvetően az S=O csoport oktaéderes síkhoz hidrogénhíddal történő kapcsolódására (esetleg vízmolekulán keresztül), valamint a DMSO-hoz koordinálódott vízen keresztül (dimer vagy polimer szerkezeteket létrehozva) a T ill. O rétegekhez történő kapcsolódására egyszerűsödik. Mivel a komplexben lévő víz fő tömege 117 °C-ig eltávozik, *feltételezhető, hogy az első lépcsőben a*

koordinálódott vízzel kapcsolódó reagens távozik, míg a 2. lépcsőben a hidrogénhidas kölcsönhatásokat kialakító DMSO megy el.

Összefoglalva: *A rezgési spektroszkópiai vizsgálatok alapján igazolható, hogy az interkalációt a kaolinit rendezettsége is befolyásolja. A rendezett szerkezetű kaolinit könnyebben interkalálódik mint a rendezetlen, továbbá a DMSO egy jól definiált szerkezetet alakít ki a rendezett kaolinit rétegek közti terében, míg a rendezetlen szerkezet megakadályozza annak kialakulását.* Megállapítható, hogy a DMSO a rétegek közti térben polarizációs és hidrogén-hidas kölcsönhatásokat alakít ki, de térkitöltő, kölcsönhatásban nem lévő formában is jelen lehet. Továbbá erősen koordinálódó vízmolekulán, mint hídon keresztül is képes összekapcsolni a TO rétegeket. Rendkívül figyelemre méltó a CH₃ csoport belső felülettel való kölcsönhatása, a TO rétegeket összetartó szerepe. Az interkalációs komplexben a belső felületi OH és a DMSO arány < 1, így az eredeti szerkezethez képest a TO rétegeket összetartó hidrogénhidas szerkezet meggyengül. A deinterkaláció során visszamaradó víz a rétegek hidratációját eredményezi, ezért figyelemre méltó prekursor lehet a kaolinit nanostruktúrák/nanocsövek előállítása esetén. Problémát jelent viszont egészség- és környezetkárosító tulajdonsága, ezért a karbamid-agyagásvány prekursor ipari alkalmazás szempontjából előnyösebb.

3.1.7. Szerkezetvizsgálat molekula-mechanikai számításokkal

("The ability to perform a calculation is no guarantee that the results can be trusted" Frank Jensen)

A kaolinit különböző interkalációs reagensekkel képzett komplexeinek szerkezetvizsgálata felveti a kérdést, hogy mely prekursorokra építhetők sikeres és gazdaságos delaminációs folyamatok. A kérdés megválaszolásához elsősorban a kísérleti adatok alapján felállított szerkezeti modellek helytállóságát kell igazolni/validálni, továbbá a kötőerők nagysága/rendszer energia tekintetében legalább egy relatív sorrendet szükséges felállítani. A kémiai szerkezetkutatást jelenleg már olyan informatikai eszközökkel támogatott molekula-modellező eljárások támogatják, amelyek az adott problémára atomi szinten képesek magyarázatot adni. Legnagyobb előnyük az, hogy a kísérletes módszerek mellett bizonyos korlátok között független módszerként is használhatók.

A kaolinit interkalációs komplexek mérete/atomszáma túl nagy ahhoz, hogy a kvantumkémia eszközeivel kísérreljük meg a teljes rendszer geometriai optimalizációját elvégezni. Ha több ezer, tízezer atomból álló rendszer esetében az elektronok jelentős részét el is hanyagoljuk, akkor is túl sok részecske (*mag és elektron*) figyelembe vételével kell számolni ahhoz, hogy a

valóságot jobban leíró kvantummechanika módszereit (*DFT és ab initio számítások*) alkalmazhassuk. Az irodalomban a magas atomszámú rendszerek modellezésére a Monte Carlo szimulációt és a molekulamechanikai modellt (MM) egyaránt használják.

Monte Carlo szimulációval sikeresen írtak le kaolinit-kálium-acetát és kaolinit-karbamid komplexeket. Bár a rétegeközi térben az interkalálószer több rétegben, mintegy kondenzált fázisban való elhelyezkedése saját tapasztalataim alapján erősen megkérdőjelezhető, mivel a rétegeközi térben lévő interkalálószer mennyiségét a szerzők dinamikus körülmények között történt termikus vizsgálatokból határozták meg [131,132]. Az erősen átfedő termikus folyamatok következtében ugyanis az adszorbeált reagens és a távozó víz nem, vagy csak nagyon rossz hatásfokkal különíthető el. Így a rétegeközi térben lévő reagens mennyiségét illetően 3-5-szörös is lehet a túlbecslés. Ugyanakkor az egyedi molekula TO rétegekhez való kapcsolódását illetően saját, elsősorban rezgési spektroszkópiai vizsgálatokra épülő munkámmal megegyező következtetésekre jutottak.

Az MM klasszikus mechanikán alapuló módszerei nagyméretű rendszerek modellezésére, szimulációjára alkalmasak. A módszer a magok helyzetét úgy vizsgálja, hogy az elektronokat csak az általuk létesített erőter révén veszi figyelembe. A rendszer leírása során az erőteret leíró matematikai függvény és a paraméter készlet megválasztása tekintetében nincs legjobb, az minden esetben a pontosság és a gyors számíthatóság közötti kompromisszum eredménye [133-136].

Az MM (számításokat az alkalmazott kutatási szempontból is érdeklődésre számot tartó három rendszerre, a K-acetát, a karbamid és a DMSO kaolinnal képzett interkalációs komplexeire végeztem el a Spartan'02 program PC verziójának segítségével. Alapvető célom a rezgési spektroszkópiai adatokból felállított szerkezeti modellek elvi helytállóságának ellenőrzése volt. Ebből következően korlátozó megfontolásokat tettem az alábbiak szerint:

- ◆ A TO rétegeket nem tekintettem merev szerkezetnek, így egy 2x500 atomból álló réteggkomplexum geometriai optimalizálását is lefuttattam;
- ◆ Az interkalációs komplexekre vonatkozó d(001) távolságokat röntgen-diffrakciós adatok alapján a számolás során rögzítettem;
- ◆ Az interkalációs reagens rétegeközi térben való elhelyezkedésére elsősorban rezgési spektrumok alapján következtettem, a lehetséges konfigurációkra a geometriát optimalizáltam;
- ◆ Az interkalálószer monomolekuláris mennyiségét feltételeztem a rétegeközi térben és eltekintettem az interkalációs reagens molekulái közötti kölcsönhatásoktól;
- ◆ Az interkalálószer és a TO rétegek között csak hidrogénhidas kölcsönhatások kialakulását feltételeztem;
- ◆ A különböző interkalációs komplexek rendszer-energiáinak összehasonlíthatósága érdekében az MM-el meghatározott geometriákra ab initio módszerrel tájékoztató energia-számításokat végeztem. A komplex és az interkalálószer nélküli rendszerekre számolt energiák különbsége alapján ***relatív sorrendet állítottam fel a kötéseerősségek/komplexek stabilitását illetően;***
- ◆ A jelenleg rendelkezésre álló számítógép kapacitás/gépidő korlátozottsága miatt tett egyszerűsítések ***a számolt rendszer-energiák tekintetében csak az egymáshoz való viszonyítást engedik meg, ezért energia értékeket nem közöltem.***

A **42. ábrán** a kaolinit-K-acetát interkalációs komplex MM modellje látható. Energetikailag minden szerkezet egy lokális minimumot jelent, melyek nagyon közel vannak egymáshoz, így a rezgési spektroszkópai adatokhoz hasonlóan legalább háromféle szerkezet egyidejű jelenléte lehetséges. Figyelemre méltó az, hogy a számítások alapján a kálium-ion mind az oktaéderes üreg fölött, mind benne is helyet foglalhat. Saját megfigyeléseim alapján a kation oktaéderes üreg fölötti elhelyezkedése kétféle belső felületi OH-környezetet teremt (v.ö. 29. oldal, megjegyzés), amit K-acetát esetében a rezgési spektroszkópai adatok nem igazolnak vissza. Így a K^+ üregben való elhelyezkedését tartom helytállónak. Továbbá, a karboxilát típusú kötődést az MM szimuláció nem támasztotta alá, ez a szerkezet a rezgési spektroszkópai adatok alapján sem volt egyértelmű. A hidrogénhid kötések kötéstávolságai többnyire 1,9 Å alatti értékek, illetve egy esetben 2,9 Å.

A **43. ábra** alapján a karbamid rétegek közti térben való elhelyezkedését illetően az MM számítások megerősítették a rezgési spektroszkópai adatokból tett következtetéseket. Kiemelendő, hogy a C=O csoport oktaéderes réteghez való kötéstávolságára 2,4-2,8 Å közötti érték adódott, továbbá az NH_2 csoport sziloxán réteghez való kapcsolódása is 1,9-2,7 Å kötéstávolság között változik.

A **44. ábrán** a DMSO-kaolinit komplex MM modellje látható. Az ábrák alapján is érzékelhető, hogy a víz jelenléte rendkívül változatossá teszi a szerkezetet (6% víztartalom esetén 1 molekula vízre 3,6 molekula DMSO jut). Érdekes, hogy az MM számítások nem igazolták azt az irodalomban is meglévő feltételezést, mely szerint a víz a kénhez és az oxigénhez is koordinálódhat [85]. Így a rezgési spektrumban jelentkező kétféle kémiai környezetű koordinációs víz feltételezhetően a hidrogénhid erősségében különbözik egymástól (koordináció a szulfonil csoport oxigénjéhez). A rezgési spektroszkópai adatok alapján az a feltételezés is igazolódott, mely szerint a DMSO „csak” térkitöltő szereppel is rendelkezhet a rétegek közti térben, valamint az egyik metil-csoport a tetraéderes üregben is elhelyezkedhet (**44. ábra**, 4-5. szerkezetek).

A MM módszerrel optimalizált szerkezetekre elvégzett ab initio közelítő energia számítások során a jelenlegi számítógép-kapacitásra tekintettel minden esetben azonos mértékben csökkentettem a TO rétegekben lévő atomok számát. Megvizsgáltam a rétegek közti térben a kötődés erősségét és ezeket egymáshoz viszonyítottam mind az azonos, mind a különböző interkalációs reagensekkel képzett komplexekre vonatkozóan.

K-acetát interkalálószer alkalmazva a vízmolekulán keresztül történő kapcsolódással kialakult komplex stabilitása a legnagyobb ($d(001)=14,2$ Å). A dehidratáció során bekövetkező bázislap-távolság csökkenés a komplex stabilitását is csökkenti. Megjegyzendő, hogy $d(001)=14,2$ Å bázislap távolság esetében a K-ion oktaéderes üregben illetve affölötti elhelyezkedése a jelenlegi számítási módszerrel közel azonos energia-értékeket eredményez ($1/A \sim 1/B \gg 2,3$ ld. **42. ábra**, 1/A szerkezetet a rezgési spektrumok nem igazolják).

A **kaolinit-karbamid interkalációs komplexben** $d(001)=10,7$ Å bázislap távolság esetén energetikailag az a szerkezet a legstabilabb, ahol az egyik $-NH_2$ csoport mindkét H atomja hidrogénhid kötés létesít a sziloxán réteggel. Az amid csoport konjugációja a hidrogénhid kötés kialakulása következtében megszűnik és a $-C=O$ csoport oxigénje 2,6 Å távolságra kerül az oktaéderes rétegtől. Ha mindkét $-NH_2$ csoport egy-egy H-atomja létesít hidrogénhid

kötést a sziloxán réteggel, az előző szerkezethez képest kevesebb, de közel hasonló energiaérték számolható (*vagyis a komplex stabilitása az előzővel közel azonos*). Amennyiben a molekula síkja az ab síkkal közelítőleg párhuzamos pozíciót vesz fel, a két amin és a karboxil csoportok által kialakított hidrogénhidas kötések kötéstávolsága megnő, mely a számítások szerint a komplex stabilitást is jelentősen lecsökkenti ($2 \sim 3 > 1$, ld. **43. ábra**).

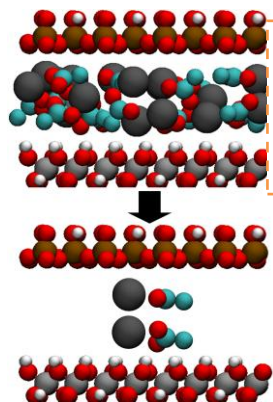
A **DMSO interkalálószer esetében** az energiaszámítások egyértelműen bizonyították, hogy a víz szerepe meghatározó az interkalálószer és a TO rétegek közötti kapcsolódási erősségben. A **44. ábrán** bemutatott szerkezetek közül a legstabilabb a két vízmolekulán keresztül kötődő (1. szerkezet), majd ezt követi a vízen keresztül kapcsolódó DMSO-dimer szerkezet (2. szerkezet). Kisebb stabilitással/gyengébb kötődéssel a szulfonil csoporton keresztül az oktaéderes réteghez kapcsolódó komplex rendelkezik (3. szerkezet), míg a leggyengébb kölcsönhatásokat a 4. és az 5. szerkezetek hozzák létre, így ezeknek a molekuláknak lényegében térkitöltő szerepük van ($1 > 2 > 3 > 4 \sim 5$, ld. **44. ábra**).

A különböző reagensekkel kialakított komplexekre vonatkozó közelítő energiaszámítások alapján a víz jelenléte növeli a komplex stabilitását. Ebből következően a stabilitás (pl. termikus) dehidratációval csökkenthető. Ezt a megfigyelést a nanostruktúrák kialakításának tervezése során érdemes figyelembe venni.

A kaolinit K-acetáttal, karbamiddal és DMSO-val képzett interkalációs komplexeinek stabilitására/kötéserősségre vonatkozóan a számítások alapján az alábbi relatív sorrend állítható fel: A legstabilabb a kaolinit K-acetáttal képzett interkalációs komplexe. Ezt követi a kaolinit-karbamid, míg a legkisebb stabilitása a kaolinit-DMSO komplexnek van.

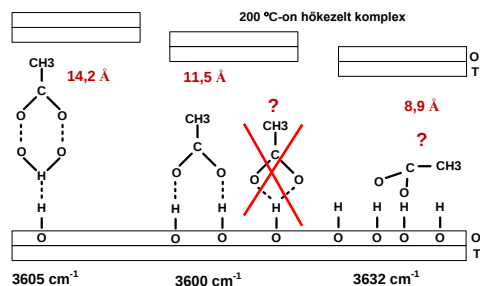
A **42-44. ábrákon** bemutatott szerkezetek jó egyezést mutatnak a rezgési spektroszkópiai adatokból felállított modellekkel, sőt, az egyedi molekulák rétegközi térben való elhelyezkedésére vonatkozóan a Monte Carlo szimuláció eredményeivel is azonosak. Az eredmények relatív összehasonlításra alkalmasak. Annak ellenére, hogy a számítások meglehetősen korlátozott peremfeltételek mellett készültek, visszaigazolják és megerősítik a kísérleti adatokból tett következtetéseket és kijelölik a jövőbeni kutatómunka egyik lehetséges irányát: például a MM módszer a többlépéses interkalációs folyamatok kísérlettervezését jelentősen segíthetné és lerövidíthetné (*reagens kiválasztás, reakció sorrend tervezés*).

dc_20_10

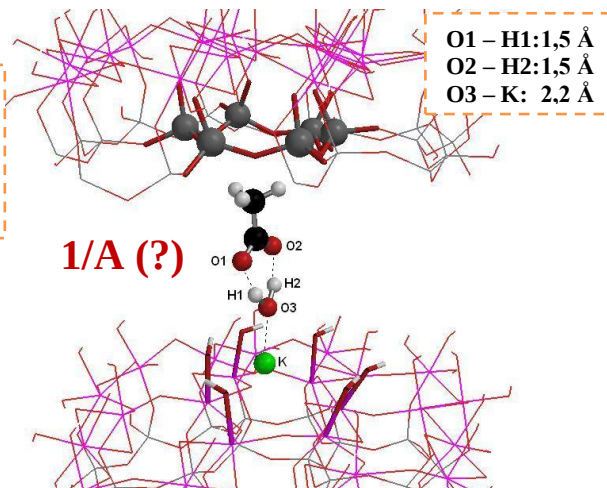


Monte-Carlo szimuláció:
a K-acetát két rétegben
helyezkedik el a
rétegek közti térben
ref. [131,132]

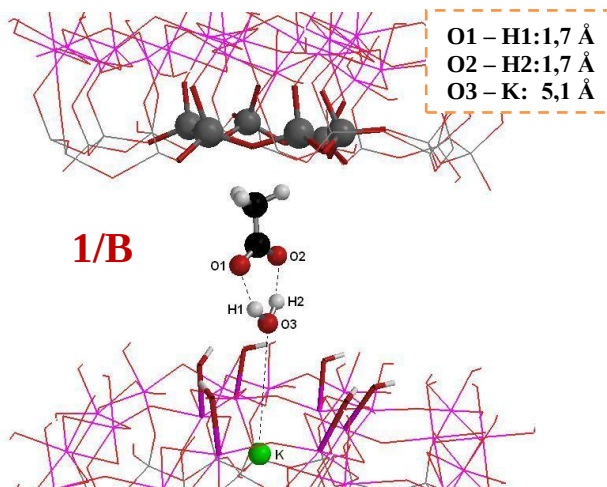
$d(001) = 14,2 \text{ \AA}$



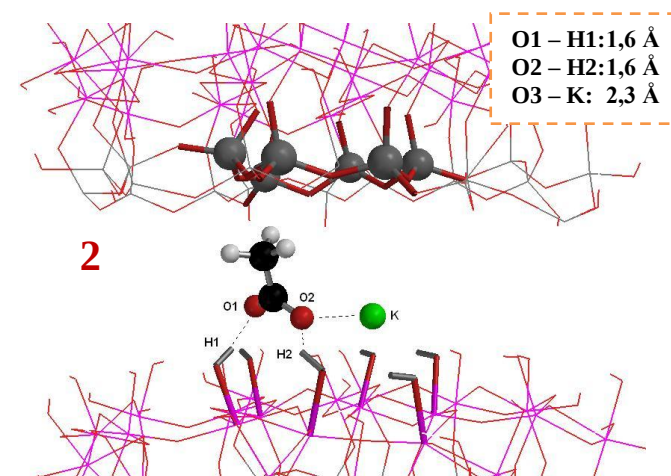
A K-acetát feltételezett elhelyezkedése a
rétegek közti térben, rezgési spektrumok alapján.
(3.1.1. fejezet, 14. ábra)



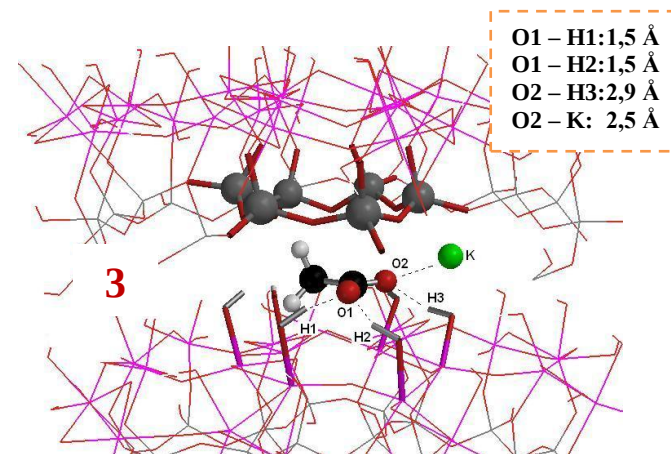
$d(001) = 14,2 \text{ \AA}$



$d(001) = 14,2 \text{ \AA}$

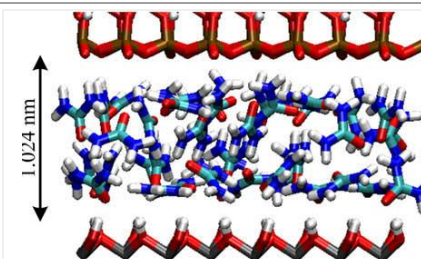
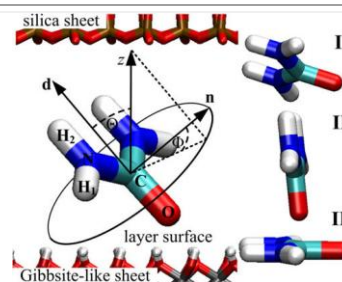
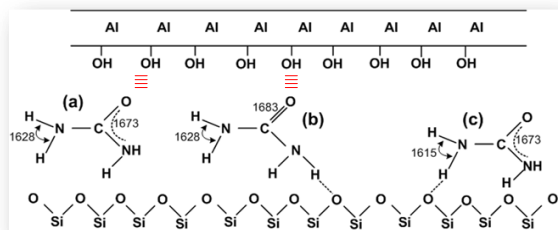


$d(001) = 11,5 \text{ \AA}$



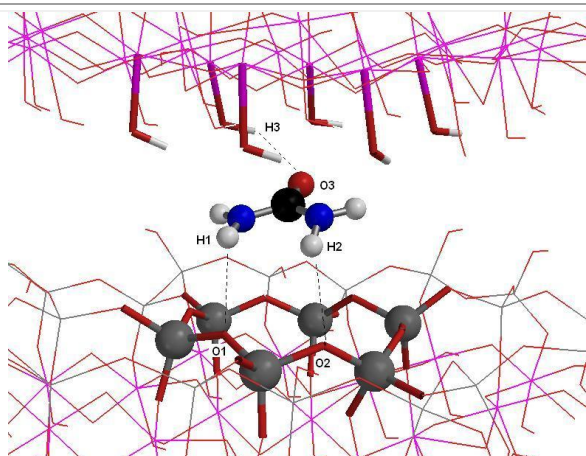
$d(001) = 8,9 \text{ \AA}$

42. ábra. A K-acetát elhelyezkedése a rétegek közti térben, molekula-mechanikai modellel közelítve.
stabilitás: 1/A~1/B >> 2,3



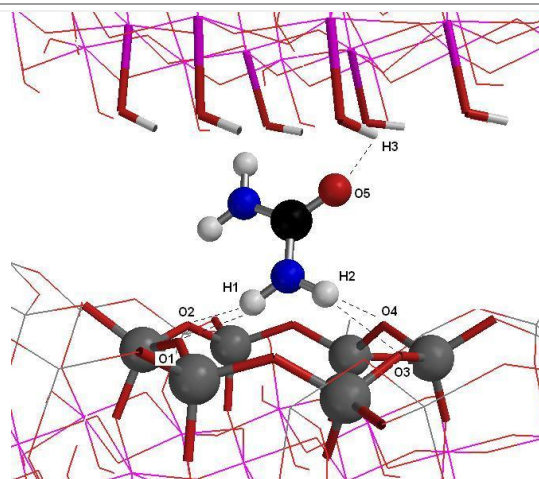
A karbamid feltételezett elhelyezkedése a rétegek közötti térben, rezgési spektrumok alapján. (3.1.5. fejezet, 34. ábra.), valamint Monte Carlo szimulációval, ref. [68]

$$d(001) = 10,7 \text{ \AA}$$



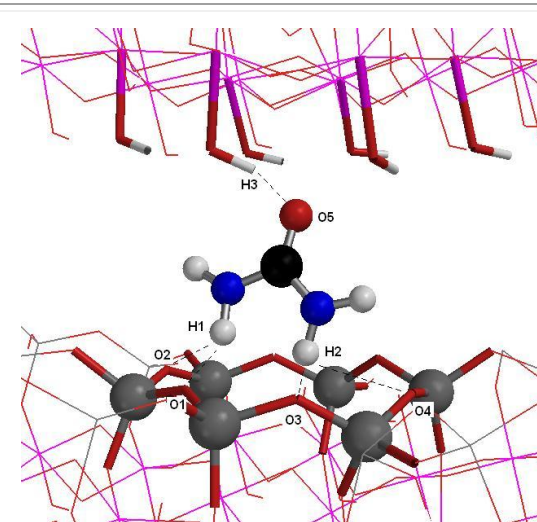
1

H1 – O1: 2,6 Å
H2 – O2: 2,7 Å
O3 – H3: 2,8 Å



2

H1 – O1: 2,0 Å
H1 – O2: 2,4 Å
H2 – O3: 2,2 Å
H2 – O4: 2,3 Å
O5 – H3: 2,6 Å



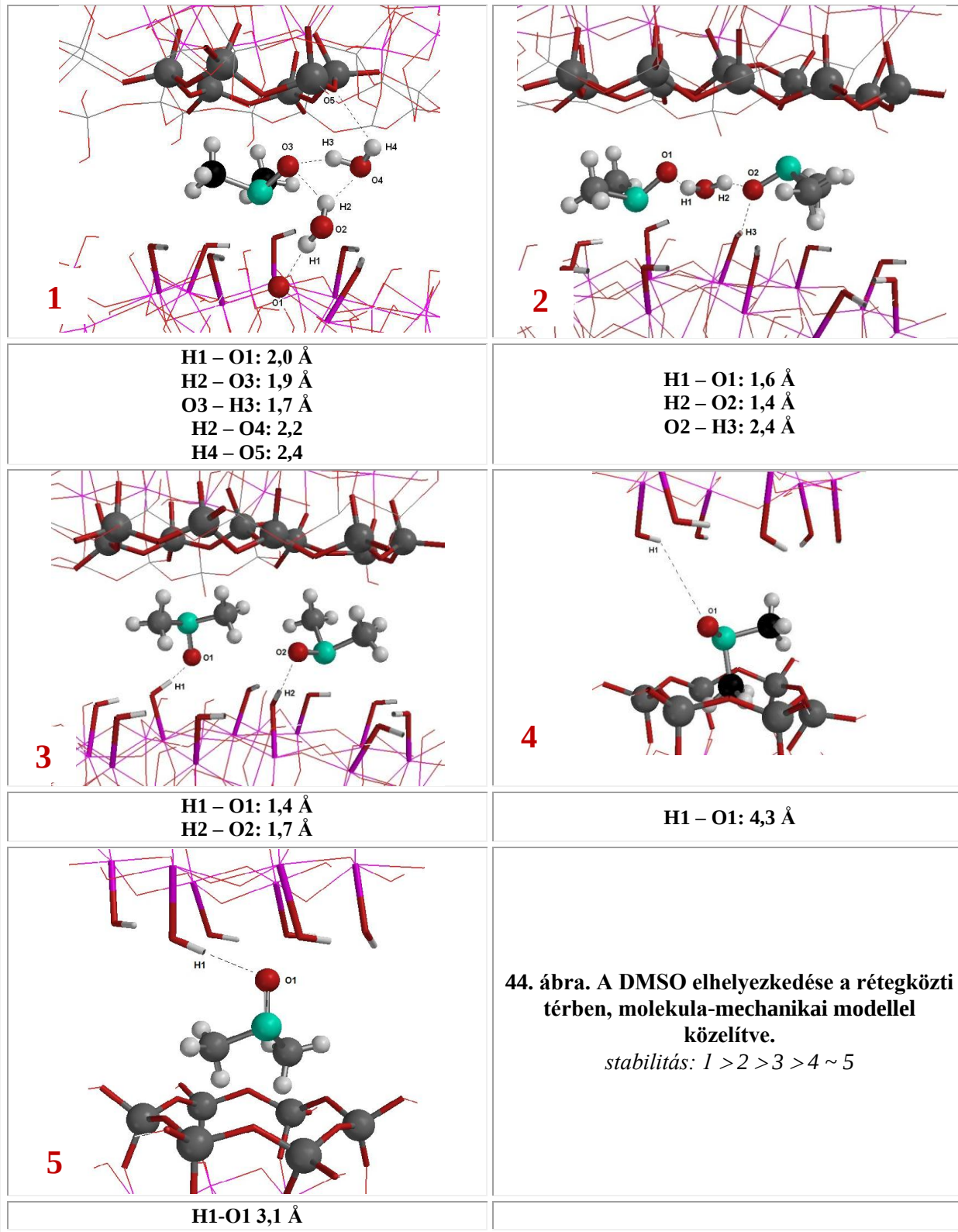
3

H1 – O1: 1,9 Å
H1 – O2: 2,1 Å
H2 – O3: 2,3 Å
H2 – O4: 2,5 Å
O5 – H3: 2,4 Å

43. ábra. A karbamid elhelyezkedése a rétegek közötti térben, molekula-mechanikai modellel közelítve. *stabilitás: 2~3 > 1*,

A rezgési spektrumok alapján feltételezett szerkezetek:

- ◆ A DMSO erősen koordinálódó vizen keresztül kapcsolódik a rétegekhez;
- ◆ Koordinációs vizen keresztül polimer láncot/hálózatot képez;
- ◆ Polarizációs kölcsönhatásokat/H-hidakat alakít ki;
- ◆ Nagyon gyenge kölcsönhatásokkal kapcsolódik a rétegekhez, lényegében térkitöltő szerepe van;



3.1.8. Kísérlet a kaolinit szerkezet teljes delaminációjára

A TO rétegeket összetartó erők meggyengítésére, a teljes delamináció és a nanostruktúra kialakítására alapvetően három módszer kínálkozik: (1) ugyanazon interkalálószerrel végzett interkalációs/deinterkalációs ciklusok sorozatával a kaolinit réteg mind a c tengelyre merőlegesen, mind azzal párhuzamos irányban is felaprózódik és méretét tekintve a nano-tartományba kerül; (2) különböző interkalálószerekkel végzett többlépcsős interkalációval érhető el a nanotartomány; (3) felületi reakciók sorozatával biztosítjuk ugyanezt.

A ciklikus interkaláció/deinterkaláció során pl. a K-acetáttal 30-50 ciklust követően a TO rétegek a c tengely mentén elválnak egymástól és az ab síkban is aprózódás megy végbe (*Horváth E-Makó É: nem publikált eredmények*).

A többlépcsős interkalációs folyamatok lényege az, hogy adott prekursorból kiindulva a TO rétegeket összetartó erők mind számosságukban, mind energiájukban meggyengüljenek azáltal, hogy az interkalációs reagens csak az egyik réteghez (pl. primer alifás amin esetében a sziloxán réteghez) köt. Ebből adódóan az egyes részfolyamatokban használt interkalálószereket és a mosófolyadékot nagy gonddal kell megválasztani. Az egymást követő lépéseknek/sorrendiségnek kulcsszerepe van (*Horváth E-Makó É: nem publikált eredmények*).

A felületi reakciók sorozata nagyobb flexibilitást biztosít, bizonyos mértékig lerövidíti a reakcióidőt (S. Letaief, C. Detellier: *Langmuir*, 2009, 25(18), 10975-10979), de a legtöbb esetben olyan vegyszereket (pl. alkán-halogenidek, karcinogén primer aminok) használ, amelyek környezetvédelmi okok miatt kiküszöbölendők [14]. Használatukra nagyvolumenű termék előállítás nem építhető, helyettesítésüket hatályos környezetvédelmi jogszabályok írják elő.

Mindhárom módszernek vannak előnyei és hátrányai, de jelenleg mindegyik határozott hátrányként említhető az időigény (20-80 órás reakcióidők, 5-7 napos tisztítási folyamatok).

A szegi kaolin DMSO-val történő interkalációs komplexében 3600 cm^{-1} -nél megjelenő sáv (melyet az irodalom a rétegek közti vízhez rendel), továbbá a mechanokémiai aktiválás során tapasztalható dehidroxilációs/dehidratációs folyamatok eredményeként erősen koordinált víz jelenléte (3600 cm^{-1} illetve $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) bátorítást ad arra vonatkozóan, hogy megfelelő felületi reakciókkal vagy ciklikus reakciók sorozatával a TO rétegek teljes mértékben felnyithatók (*exfoliation*), delaminálhatók, esetleg halloysit-szerű struktúrákká alakíthatók.

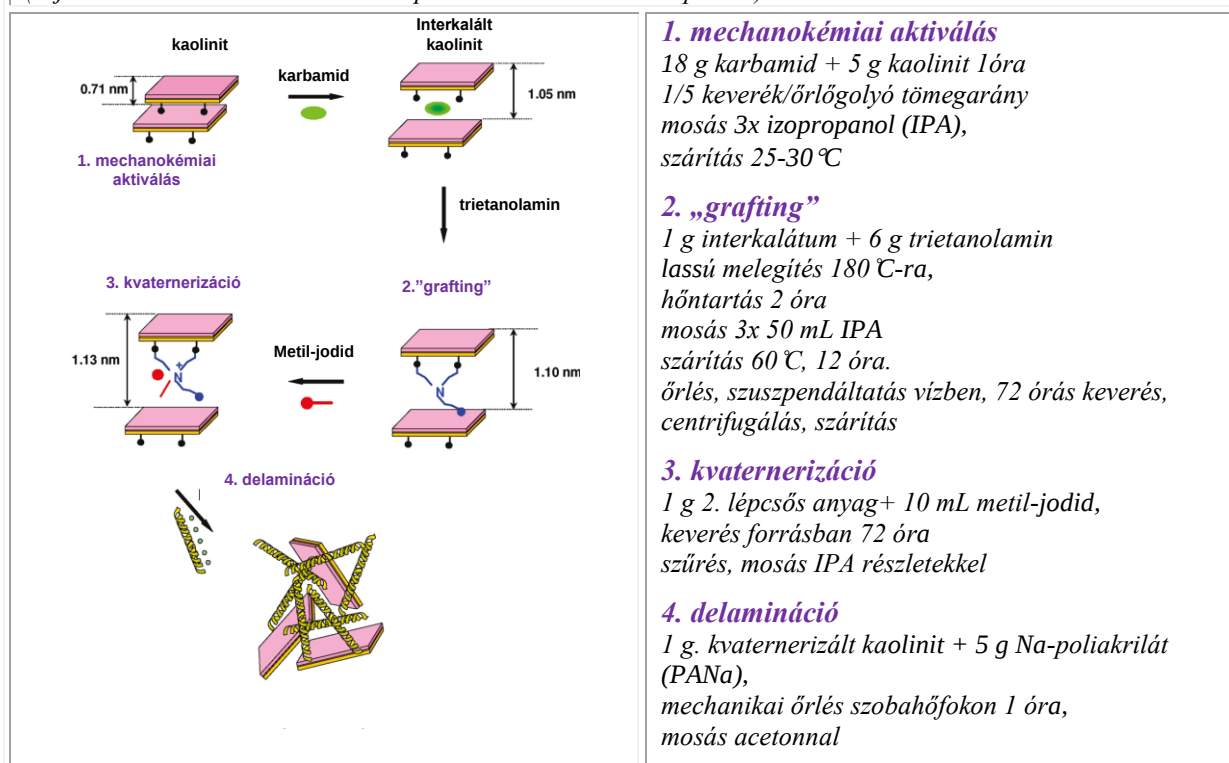
Megjegyzés: Az utóbbi időben az ipar különösen nagy érdeklődéssel fordul a halloysite típusú ásványok felé, csöves elrendezésű morfológiájuk, környezetbarát tulajdonságuk, a karbon szálakhoz viszonyított lényegesen alacsonyabb áruk, valamint tűzbiztonsági okok miatt. Polimer adalékként (már 2%-ban!) a csövecskés morfológia jelentősen javítja a mechanikai tulajdonságokat, többek között a karcállóságot/keménységet, a Si,Al-oxid tartalom pedig a hőállóságot. A halloysit tiszta állapotban viszonylag ritkán fordul elő a Földön, legtöbbször különböző kristályosodottsági fokú kaolinit és egyéb oxidok (kvarc, Fe, Na és K oxidjai) szennyezik. Ezért kaolinitből való előállításuknak ipari felhasználás szempontjából nagy a jelentősége.

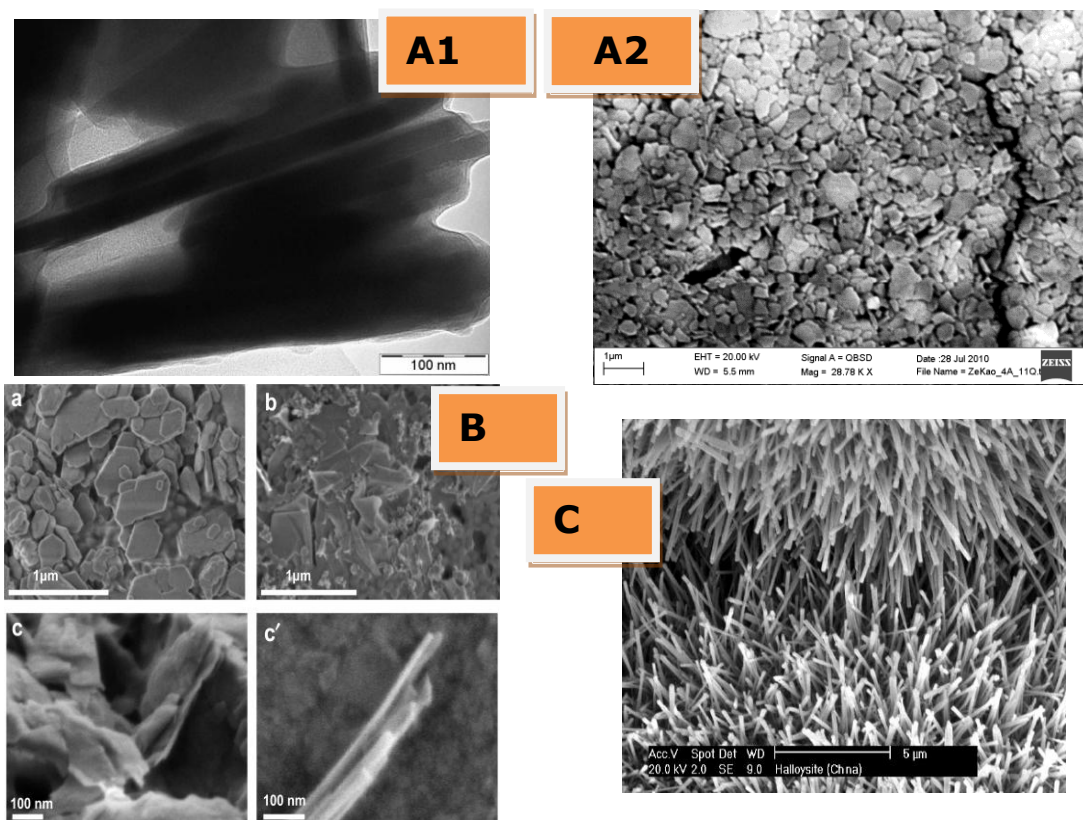
A 3.1.6. fejezetben leírtak szerint a szegi kaolin karbamiddal 1 órán át együtt őrölve 100%-ban interkalálható. Az interkalátum DRIFT spektrumában ugyanúgy megjelenik 3600 cm^{-1} sávmaximummal a rétegek közti víz jelenlétére utaló sáv, mint a kaolinit-DMSO komplex esetében. Figyelembe véve a DMSO környezet- és egészségkárosító tulajdonságait, a felületi reakciókat célszerű kaolinit-karbamid komplex prekursorra építeni.

7. táblázat. A kaolinit felületkezelésének folyamata és körülményei.

forrás: S. Letaief, C. Detellier: Langmuir, 2009, 25(18), 10975-10979

(saját kísérleteim kaolinit-karbamid prekursor használatára épülnek)





45. ábra. A felületkezelt szegi kaolin elektronmikroszkópiai (TEM/SEM) felvételei a többlépcsős interkalációt és a delaminálást követően

(A TEM felvételek az MTA KKI és az MTA MFA Kutatóintézetében készültek).

Morfológia két reakció ciklust követően, (A1/TEM, A2/SEM);

SEM felvételek, forrás: S. Letaief, C. Detellier; *Langmuir*, 2009, 25(18), 10975-10979 (B)

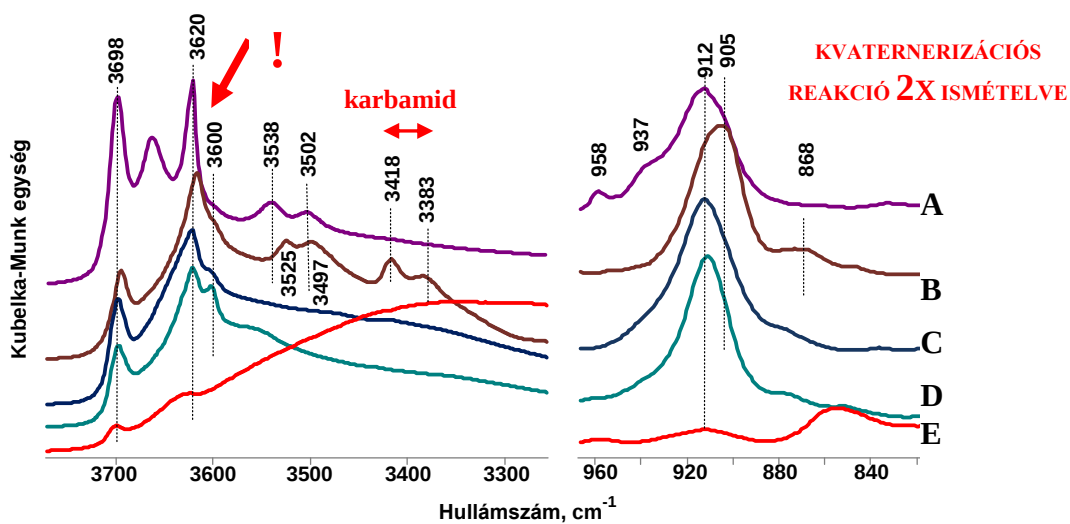
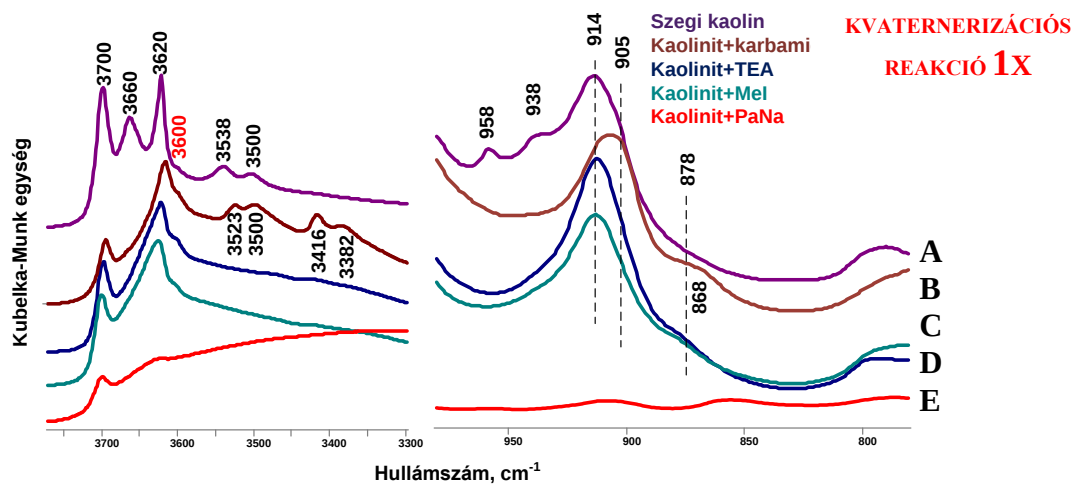
(a B ábra c, c' képe a szerzők által előállított halloysit-struktúra),

Kínából származó tiszta halloysite morfológiája, forrás: Macaulay Institute, Aberdeen, UK (C)

megjegyzés: a TEM/SEM felvételek minőségét a polimer-eltávolítás hatásfoka erősen befolyásolja.

A 7. táblázatban összefoglalt reakció sorozat minden egyes lépését XRD, TEM és DRIFT vizsgálatokkal követtem és dokumentáltam.

A 45. ábrán bemutatott SEM/TEM felvételek alapján látható, hogy a felületi reakciósorozatot morfológiai változások kísérik. A felületkezelés legkritikusabb lépése a trietanolaminből elektrofil ágenssel történő kvaterner ammónium ion (*tetraalkil-ammónium ion*) előállítása. Ha a reakció hatásfoka nem kielégítő, akkor kevés számú kvaterner ammónium ion cserélhető le a polielektrolit kationjára, így a delamináció (illetve a vele járó morfológiai változás) sem megfelelő. Bár a kvaternerizációt kétszer megismételve a reakció hatásfoka 100%-os, azonban a felhasznált vegyszerek környezeti hatásai, valamint a rendkívül hosszú reakció idők miatt a teljes folyamat átgondolásra/áttervezésre szorul. Ugyanakkor a jelenlegi fogyatékok ellenére is megmutatható, hogy kaolinit-karbamid komplexekből felületi **reakciókkal halloysite típusú morfológiát megközelítő struktúrák** állíthatók elő, a csövecskék átmérője közelítőleg azonos az elméletileg lehetséges 25 nm-el (45A1. ábra).



3700	3670	3650	3620	3600	3538	3500	958	938	914/12	905	878/868
belső felületi OH			belső OH	víz			belső felületi OH	belső OH	belső felületi OH kölcsönhatásban		

46. ábra. A szegi kaolin DRIFT spektrumai, különböző felületkezelés után: kezeletlen szegi kaolin (A), mechanokémiai aktiválást követően (B), „grafting” kezelést (C), kvaternerizációs reakciót (D) és a delaminációt követően (E)

A delamináció folyamata a DRIFT spektrumok alapján jól követhető. A **46B. ábra** szerint a TO rétegek karbamidon keresztül történő kapcsolódása változatos ugyan (*sávszélesedés*), de az interkaláció illetve az azt követő izopropanolos (IPA) mosás alapvetően két belső felületi OH környezetet teremt: (1) A belső felületi OH csoportok egyrészt a karbamidon keresztül kötik össze a TO rétegeket. (2) Másrészt a felületen megkötő karbamid eltávolítása azt eredményezi, hogy bizonyos mértékű kimosódás a rétegek közötti térből is bekövetkezik, növelve a kötésben nem lévő belső felületi OH csoportok mennyiségét. A karbamidos kezelés hatására a 3620 cm^{-1} sáv kismértékű eltolódása figyelhető meg az alacsonyabb frekvenciák irányába, míg a kötésben lévő belső felületi OH (3626 cm^{-1}) sáv jelentős sávszélesedése miatt a belső OH (3620 cm^{-1}) sávval teljes átfedést eredményez. A 3700 cm^{-1} -nél lévő sáv a felszakadt, de kötésben nem lévő belső felületi OH csoportok jelenlétére utal (*TO rétegeket összetartó erők helyenként megszűnnek, pl az IPA kezelés hatására is*). A **46C. ábra** tanúsága szerint a belső OH sáv az interkaláció második lépcsőjét követően sávszélesedéssel járó eltolódást szenved a magasabb frekvenciák irányába (*az eltolódás az interkaláció első lépcsőjéhez viszonyítva értendő*), jelezve a TO rétegeket összetartó erők gyengülését, majd a metil-jodidos kezelés (**46. ábra, D**) és a polielektrolittal történt együtt-örlés (**46. ábra, E**) hatására jelentős sávszélesedést és intenzitás csökkenést szenved a hidratációs víz perturbáló hatása miatt. A 3700 cm^{-1} -nél lévő sáv a delaminációt követően is megjelenik a DRIFT spektrumban, jelezve azt, hogy a TO rétegek oktaéderes oldalán kötésben nem lévő OH csoportok vannak jelen (*halloysit struktúra/csövecske belső felülete!*). Figyelemre méltó továbbá, hogy a mechanikai aktiválás hatására a dehidroxilációból származó, belső felülethez erősen kötődő vízre jellemző sáv (3600 cm^{-1}) intenzitása kétciklusú kvaternerizációs reakció után jelentősen nő és számottevő sávszélesedést szenved a d(001) távolság növekedésének és a rétegek teljes delaminációjának előrehaladtával. A belső OH sáv szintén jelentős sávszélesedést és relatív sávintenzitás csökkenést mutat elsősorban a jelenlévő víz perturbáló hatása miatt.

A DRIFT spektrum OH deformációs rezgési tartománya ($950\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) megerősíti a vegyértékrezgési tartomány alapján tett következtetéseket: a 910 cm^{-1} -nél megjelenő sáv szélesedése és a 914 cm^{-1} -nél lévő sávval való teljes átfedése jelzi, hogy az agyagásvány-karbamid interkalációs komplexben többféleképpen, karbamidon keresztül történik a TO rétegek kapcsolódása (v.ö. 3.1.6. fejezet, 33. 34. ábrák). A karbamid TEA-val való helyettesítése után a reagens a sziloxán réteghez kapcsolódik, az O oldalon a kötődés erőssége gyengül, 910 cm^{-1} -es sáv kismértékű kék eltolódást szenved. A kvaternerizációs reakciót követően ionos kölcsönhatások alakulnak ki. A DRIFT spektrumok alapján követhető ugyan a delamináció folyamata, de a nanoszerkezet feltárásához Raman mikrospektroszkópai és TA vizsgálatok is szükségesek.

A **45A1,A2. ábrán** bemutatott nanostruktúrát 5m/m%-ban polikaprolaktám polimerbe ágyazva a karcállóság az alap polimerhez képest 164 MPa-ról 297 MPa-ra javult. Mivel a nanoméretű adalékkal nagy diszperzitás érhető el, a töltőanyag a szerkezetet nem gyengíti, így a szakító- és nyújtószilárdság az eredeti polimerhez képest nem változott, miközben a karcállóság 1,8-szeresére javult.

Jelenlegi munkám az ipar számára is alkalmas anyagok és eljárások felhasználásával különböző polimer mátrixokba ágyazható kaolinit/halloysite nanostruktúrák előállítására irányul. Ebből a szempontból a kaolinit-karbamid interkalációs komplex kulcsfontosságú. A szegi kaolin mellett érdemes kiterjeszteni a vizsgálatokat a zettlizi és a sárisápi kaolinra, továbbá a kaolinnal erősen szennyezett Biela Hora (*Szlovákia*) lelőhelyen található halloysite-ra is (*a királyhegyi kaolin magas kvarctartalma miatt kevésbé figyelemre méltó*). A felületi reakciók reagens vegyületeit pedig a polimer iparban általánosan használt vegyületek között kell megkeresni, figyelembe véve a környezeti szempontokat is.

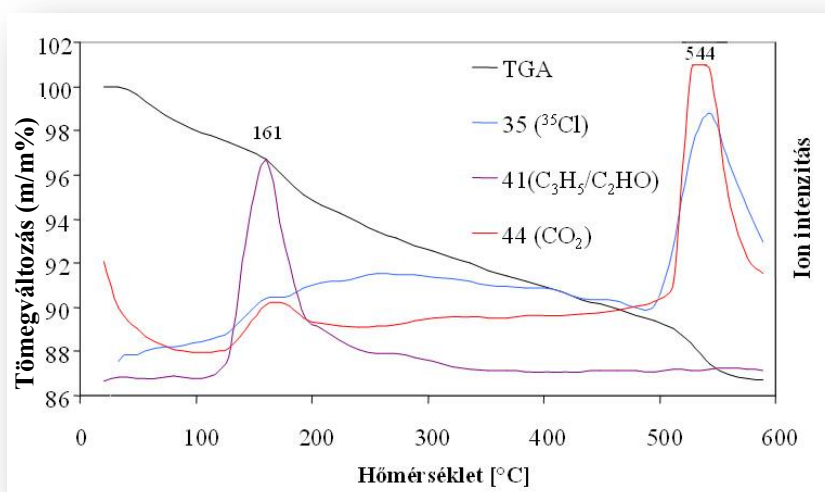
3.2. Katalitikus tulajdonságú vegyesoxid rendszerek képződési mechanizmusának vizsgálata TA-DRIFT/IRES módszerekkel

Felületeken/katalizátor felületeken keletkező speciesek, valamint filmek, vagy 1-2 μm vastagságú bevonatok kialakulásának vizsgálatára az IR spektroszkópia kulcsfontosságú módszer. A transzmissziós optikai elrendezés azonban nem használható fémhordozón kialakított sötét színű (*barna, sötétszürke, fekete*), pórusos bevonatok tanulmányozására. Bizonyos korlátozásokkal azonban (*fehér és világosszürke színű bevonatok*) a DRIFT technika, valamint a rutinszerűen még nem alkalmazott emissziós FTIR (IRES) módszer használatával a hordozókon kialakított aktív bevonatok is tanulmányozhatók.

3.2.1. Vegyesoxid bevonatok képződésének vizsgálata alkoholos oldatokból

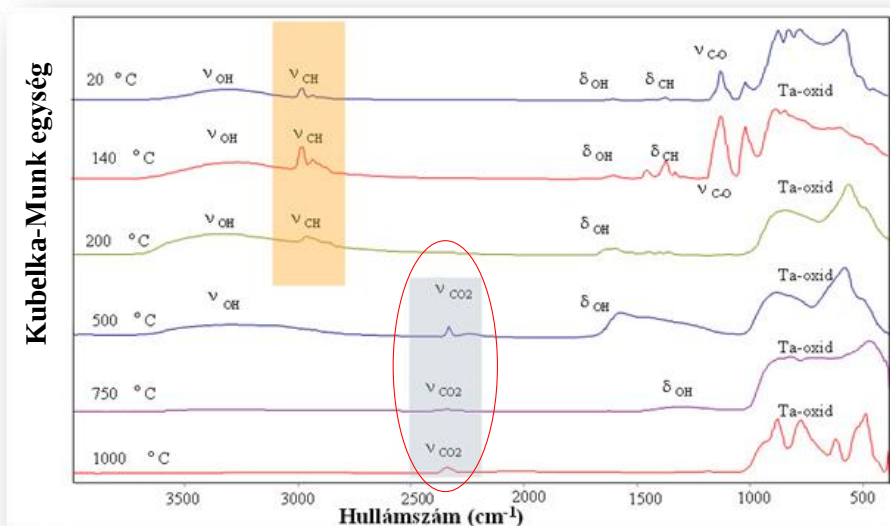
A Ta_2O_5 egykomponensű filmbevonat képződésének vizsgálata izopropanol oldatból

A titánlemez hordozón, TaCl_5 0,05M-os izopropanolos oldatából szol-gél eljárással preparált és termikus úton kialakított Ta_2O_5 bevonat képződési mechanizmusa TG-MS vizsgálatokkal nyomon követhető (**47. ábra**). A preparálás során a gélyszerű bevonatban mintegy 4% oldószer marad vissza, mely oxidatív krakkolódási reakciókban a tömegspektrometriás ionintenzitás görbék tanúsága szerint 120 és 220 $^\circ\text{C}$ között távozik el. Ezt követően – 220 és 500 $^\circ\text{C}$ között – monoton tömegcsökkenés mellett klór eltávozás figyelhető meg, míg az 500 és 600 $^\circ\text{C}$ között lejátszódó intenzív folyamatban a megszilárduló bevonatból klór és a visszamaradt oldószer-bomlástermékek oxidációjából szén-dioxid képződik. Az oldószer visszatartás a TaCl_5 és az oldószer közötti kölcsönhatásnak (*komplekképződés, kemisorpció*) tulajdonítható. A krakkolódás során a bevonatban keletkező szénszerű anyag csak akkor tud CO_2 formájában eltávozni, amikor az intenzív klór eltávozás az oxigénhez való hozzáférést biztosítja. Tekintettel arra, hogy ebben a hőmérséklet tartományban (500 és 600 $^\circ\text{C}$ között) a bevonat megszilárdulása is végbemegy, az eltávozó gázkomponensek egy repedezett, porózus bevonatot alakítanak ki, mely a tényleges felületet jelentősen megnöveli.



47. ábra. Ta_2O_5 film képződésének TG-MS-görbéi.

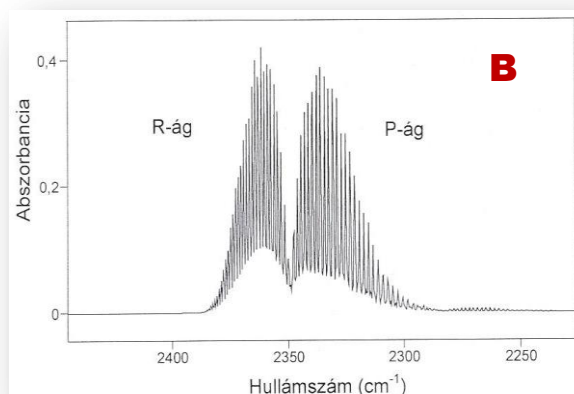
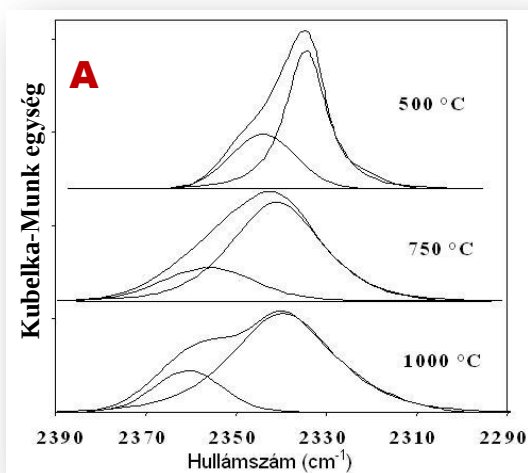
A visszatartott oldószer (illetve bomlástermékeinek) 200 °C-ig történő eltávazása a különböző hőmérsékletekre hevített bevonat infravörös (DRIFT) spektrumában is nyomon követhető (48. ábra). Az 500 °C-ra hevített bevonatban két új sáv jelenik meg, 2345 és 2333 cm^{-1} -nél, melyek felülethez közeli CO_2 gázzárványok kialakulását mutatják. A CO_2 zárványok még 1000 °C-on is megfigyelhetők (600 °C feletti hevítéshez a bevonatot platina lemezre preparáltam).



48. ábra. TaCl_5 film DRIFT spektrumai a hőmérséklet függvényében

(a CO_2 vegyértékrezgési tartomány kinagyítva, a sávkomponensek ábrázolásával a 49. ábrán látható)

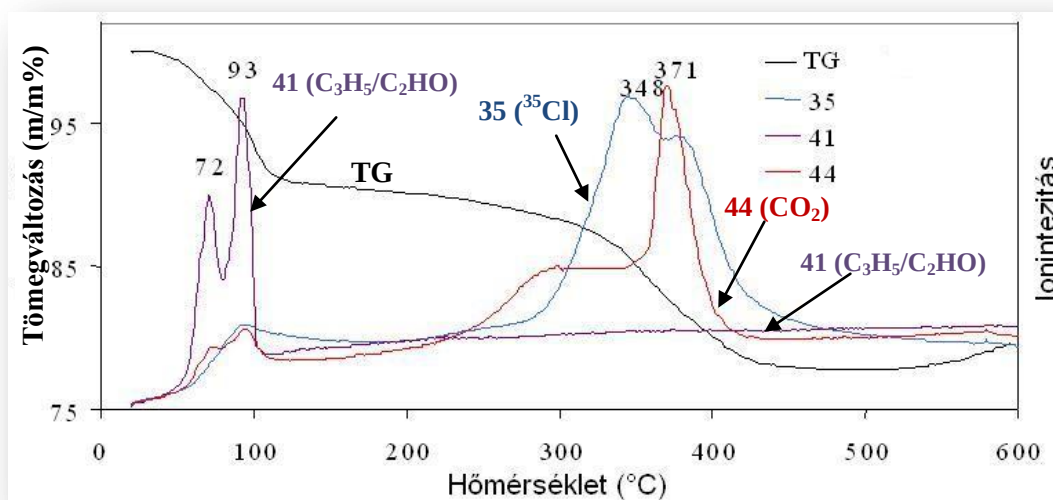
Az a tény, hogy a P és R ágak relatív intenzitása nyomás alatt megfordul, összhangban van a szakirodalommal (49. ábra) [137]. A filmképződési mechanizmus *in situ* spektroszkópiai vizsgálata lehetővé teszi az elektrokémiai tulajdonságokkal közvetlenül összefüggésbe hozható felületi morfológia és a preparálás paraméterei közötti korreláció részletes tanulmányozását.



49. ábra. A kihevített TaCl_5 film CO_2 vegyértékrezgési tartománya különböző hőmérsékleteken (A) DRIFT spektrum; CO_2 gáz transzmissziós IR spektruma (B).

A RuO₂ egykomponensű bevonat képződésének vizsgálata izopropanolos oldatból

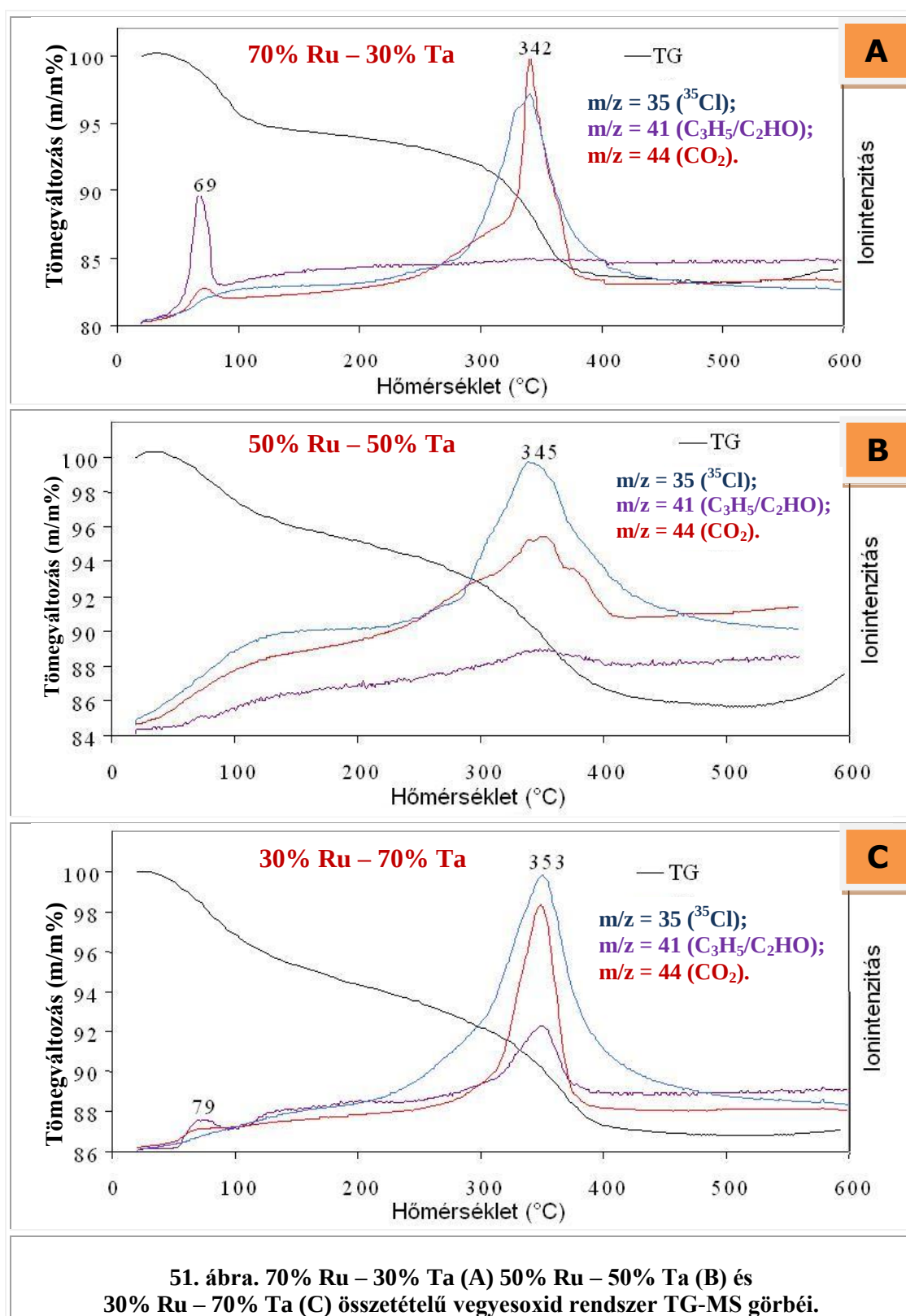
A RuCl₃·3H₂O prekursor izopropanolos oldatából preparált RuO₂ filmbevonat képződési mechanizmusa az **50. ábra** alapján követhető nyomon. A gélrétegben visszatartott alkohol ill. bomlástermékei 110 °C-ig távoznak el. A klór felszabadulása két lépésben, 348 és 380 °C-on megy végbe. Az oxidfázis kialakulása 500 °C-ig befejeződik. A bevonatból CO₂ is távozik, 200 és 350 °C között egy lassú, 350 és 400 °C között egy gyors folyamatban. Kis mennyiségű CO₂ képződés a 100 °C alatti hőmérséklet tartományban is végbemegy. Az alacsony hőmérsékletű CO₂ képződés a visszamaradó oldószer oxidációjához, a magas hőmérsékletű a keletkező szerves felületi speciestek bomlásához rendelhető.



50. ábra. RuCl₃·3H₂O prekursor vizes oldatából preparált RuO₂ filmbevonat TG-MS görbéi.
m/z = 35 (³⁵Cl); m/z = 41 (C₃H₅/C₂HO); m/z = 44 (CO₂).

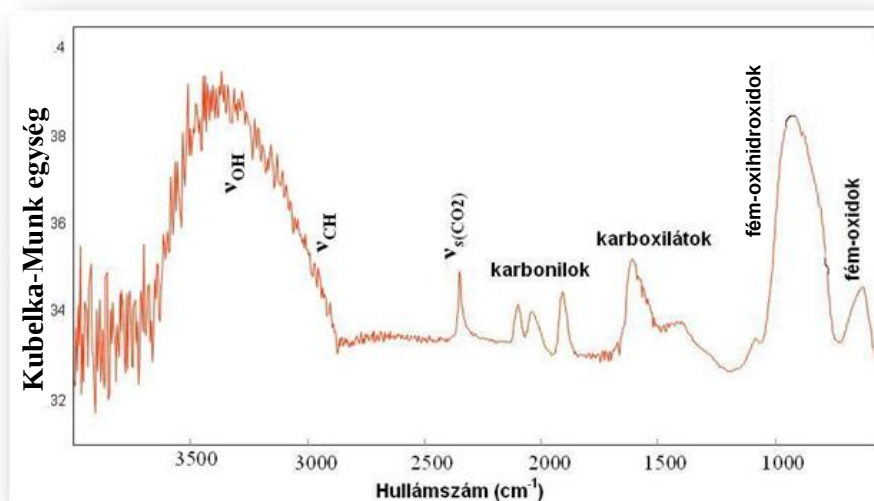
RuO₂ – Ta₂O₅ összetételű bevonat képződésének vizsgálata

A 70% Ru - 30% Ta összetételű vegyesoxid rendszer kialakulása (az előző két bekezdésben leírt prekursor sókból kiindulva) gyakorlatilag egy lépésben, 300 és 400 °C között megy végbe, 100 °C-ig a visszatartott oldószer és kis mennyiségű CO₂ szabadul fel (**51A. ábra**). Az 50%Ru - 50% Ta rendszer kialakulása szélesebb hőmérséklet tartományban (200 - 400 °C között) megy végbe (**51B ábra**). A 30%Ru - 70%Ta rendszer kialakulása hasonló módon, de mintegy 8 °C-kal magasabb csúcshőmérsékletek mellett történik (**51C. ábra**).



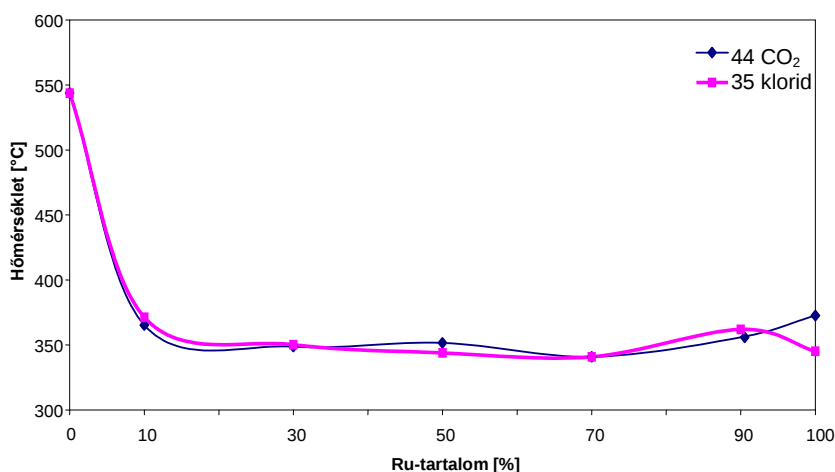
A vegyesoxid bevonat DRIFT vizsgálata a minta sötét színe miatt nem lehetséges. A réteg egy tipikus emissziós infravörös (IRES) spektruma 200 °C hőmérsékleten a **52. ábrán** látható. Ezen a hőmérsékleten kristályvíz és visszatartott oldószer már nincs jelen. A 3500-3000 cm^{-1} tartományban megjelenő OH vegyértékrezgési sáv tantálsavhoz (*tantal-oxihidroxid*) rendelhető. A 2084 és 2000 cm^{-1} -nél lévő sávok ruténium-karbonil, míg az 1590 és 1447 cm^{-1} -nél lévő sávok ruténium-karboxilát jelenlétét igazolják a bevonatban [53,142-145]. Az 1000 cm^{-1} alatti széles sáv elsősorban intramolekuláris hidrolízis során keletkező oxidoknak tulajdonítható [82,83]. A 200-400 °C közötti tartományban eltávozó CO_2 a hőkezelés során keletkező karbonil- és karboxilát-típusú felületi specíesek bomlásából származik. A vegyes-oxid film a két oxid szilárd oldata, a nemesfém-oxid az oxidációs folyamatokat katalizálja [142-145].

Megjegyzés: A kristályvizet tartalmazó fém-klorid prekursorok oxidképződésének folyamata intramolekuláris hidrolízisen keresztül megy végbe: A kristályvíz távozásával egyidőben a fém-klorid reagál a vízgőzzel, fém-oxiklorid és sósav képződik. A második bomláslépcsőt oxid- és klórgáz képződés jellemzi [82,83].

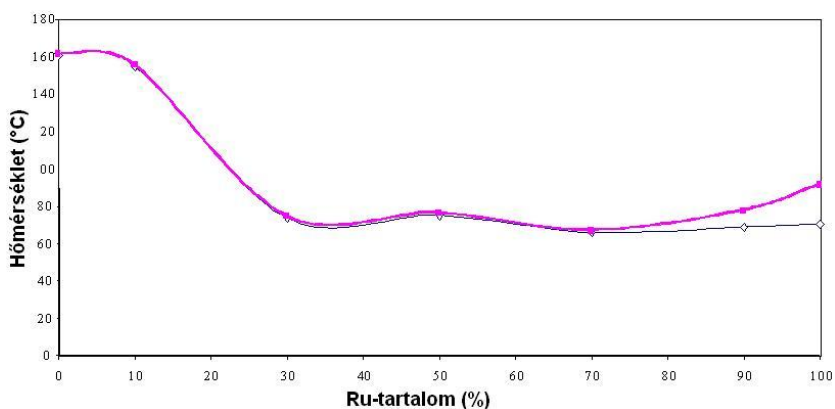


52. ábra. A Ru – Ta összetételű vegyesoxid bevonat tipikus emissziós infravörös (IRES) spektruma 200 °C hőmérsékleten (30%Ru – 70%Ta).

A CO_2 és a klorid felszabadulás hőmérséklete a nemesfém (azaz a Ru) hozzáadásának hatására drasztikusan csökken (**53. ábra**), s ugyanezen katalitikus hatás figyelhető meg az oldószer eltávozás hőmérsékletének vonatkozásában is (**54. ábra**).



53. ábra. A CO₂ és a klórképződés csúcshőmérsékletének változása a nemesfém tartalom függvényében.

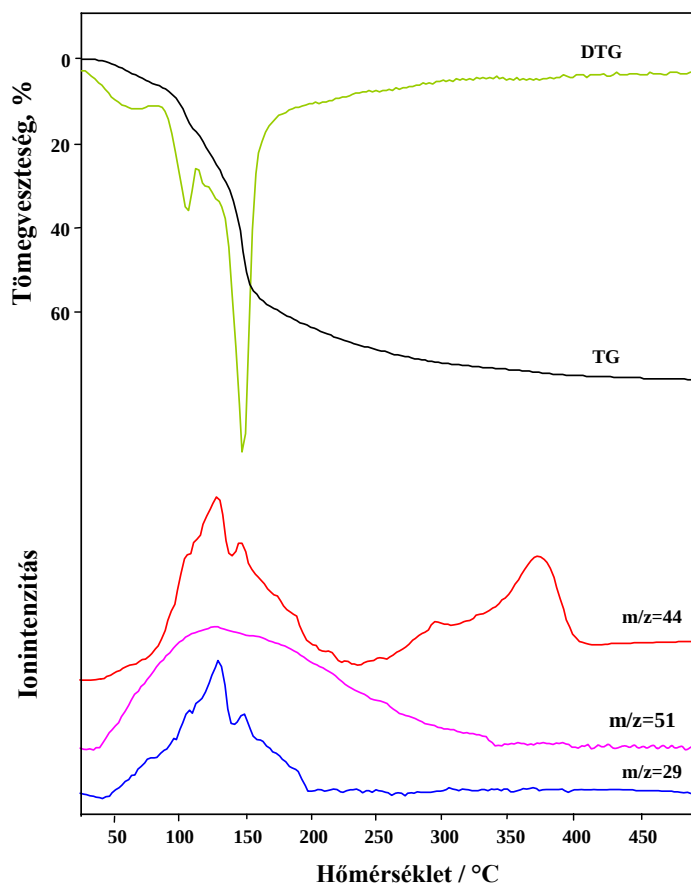


54. ábra. Az oldószer (IPA) eltávozás hőmérsékletének változása a nemesfém tartalom függvényében.
(70% nemesfém-tartalom felett az oldószer 2 lépésben távozik)

A tömegspektrometriás és infravörös spektroszkópiás adatok együttes értékelése alapján a vegyesoxid filmbevonat kialakulásának bonyolult folyamata nyomon követhető. Azonosíthatók a felületen visszamaradt és megkötődő bomlástermékek, a zárványok, valamint kimutatható a vegyesoxid bevonat katalitikus hatása (az eltávozó bomlástermékek felszabadulási hőmérséklete a nemesfém tartalom függvényében csökken).

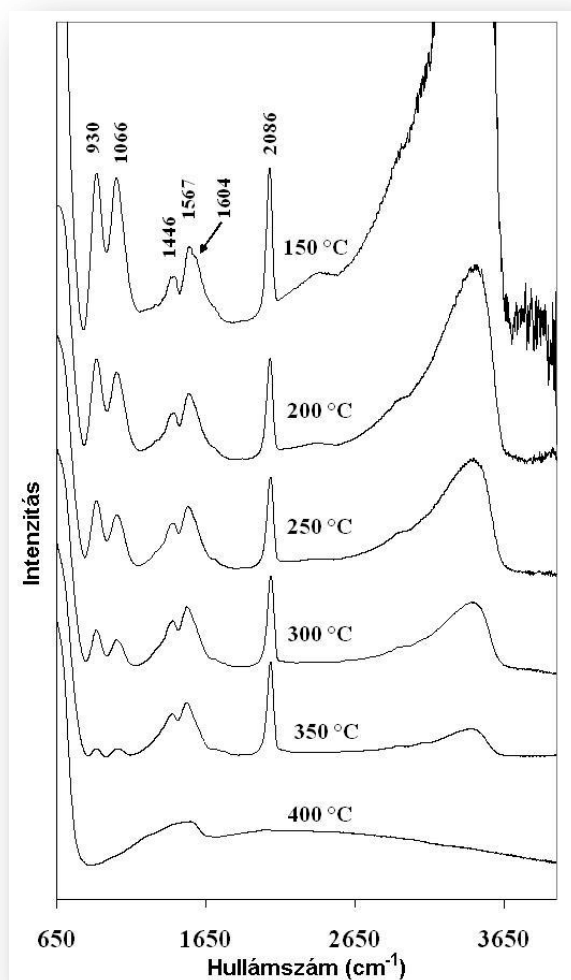
Az SnO₂ bevonat képződésének vizsgálata etanolos oldatból

Az etanolos oldatból titánlemezre preparált SnCl₃·2 H₂O gél TG-MS görbái az **55. ábrán** láthatók. A visszamaradt oldószer 200 °C-ig távozik el a rendszerből. A klórtartalmú specíesek eltávózása 50 és 350 °C (*maximális intenzitással 140 °C-on*) megy végbe. A TG görbén 200 °C felett egy monoton tömegcsökkenés figyelhető meg, az SnO₂ film kialakulása kb. 400 °C-ig befejeződik. Az alacsony hőmérsékletű CO₂ képződés a bevonatban visszamaradt oldószer oxidációjának tulajdonítható, míg a 250 és 400 °C között keletkező CO₂ a hőkezelés során képződő széntartalmú vegyületek oxidációjához/bomlásához rendelhető.

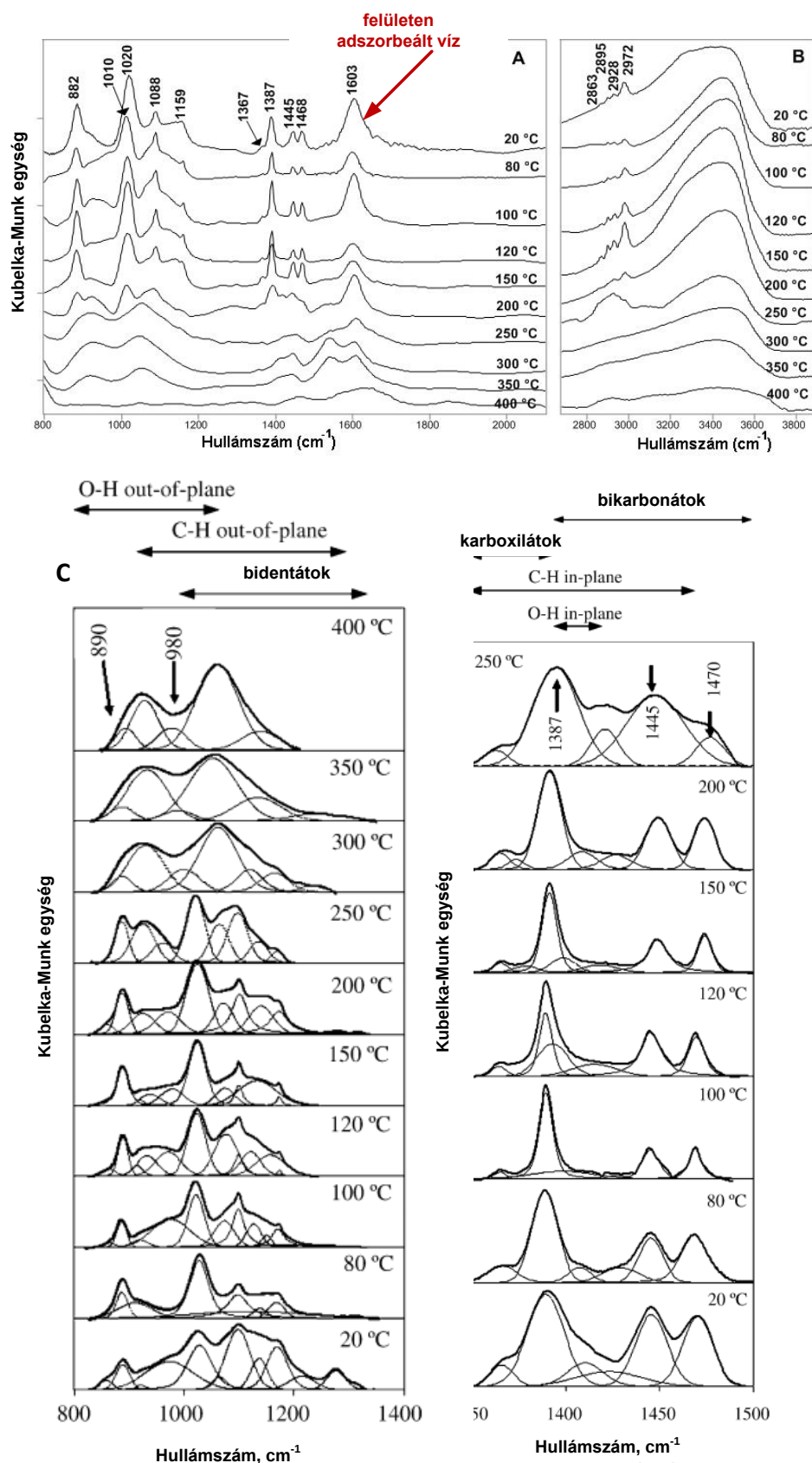


55.ábra. Az etanolos oldatból preparált SnCl₃·2H₂O bevonat TG-MS görbái (m/z = 44: CO₂⁺; m/z = 51: O³⁵Cl⁺; m/z = 29: C₂H₅⁺).

A bevonatok IRES és DRIFT spektrumait az 56-57. ábrákon mutatom be. A különböző hőmérsékletekig hevített bevonat IRES és DRIFT spektrumai alapján megállapítható, hogy kb. 400 °C-ig a bevonatban OH- csoportok vannak jelen (a 3100 – 3700 cm^{-1} közötti széles ν_{OH} -sáv alapján), s a szerves anyag (oldószer) jelenléte (a 2900 és 3000 cm^{-1} közötti ν_{CH} sávok alapján) kb. 250 °C-ig nyomon követhető. **Az a tény, hogy az IRES spektrumban a 2086 cm^{-1} -nél lévő sáv közel 400 °C-ig jelen van, s a DRIFT spektrumban egyáltalán nem észlelhető, a bevonat mélyebb rétegeiben keletkező terminális $-\text{C}\equiv\text{O}$ csoport jelenlétére utal.** Ez részben magyarázattal szolgál a 250 és 400 °C között tömegspektrometriásan észlelt CO_2 eredetére is. Az IRES spektrumban 900 – 1100, illetve 1400 – 1600 cm^{-1} közötti sávok $-\text{C}=\text{O}$, H_2O , OH és $-\text{CH}_2$ speciesek képződését igazolják. A DRIFT spektrumban ezen kívül karbonátos formában kötődő speciesek képződése mutatható ki. **A kb. 400 °C-ig jelen lévő OH-csoportok azt támasztják alá, hogy a bevonatban $-\text{Sn}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_2-$ típusú polimer láncok keletkeznek. Az ön-oxihidroxid láncok képződését irodalmi források is leírják [138-141].**



56.ábra. Etanolos oldatból preparált $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bevonat IRES spektrumai a hőmérséklet függvényében.

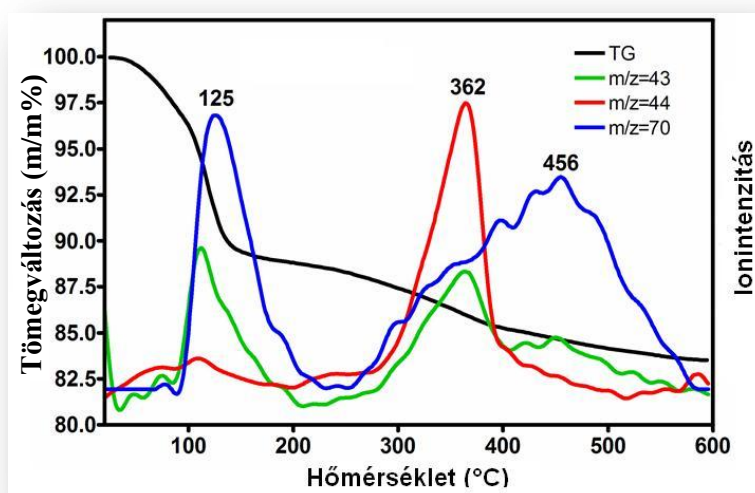


57.ábra. Etanolos oldatból preparált $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bevonat DRIFT spektrumai a hőmérséklet függvényében, A,B) különböző spektrális tartományokban, C) a felületen kötődő karbonátok, C-H és az OH librációs tartomány sávjai felbontva.

3.2.2. Vegyesoxid bevonatok képződésének vizsgálata vizes oldatokból

SnO₂ felületi bevonat kialakulása vizes közegből

Vegyes-oxid bevonatok vizes oldatokból kiindulva is kialakíthatók [53]. Az $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}\text{Cl}_x$ ecetsavas oldatából titán lemezre preparált SnO_2 bevonat képződési mechanizmusa az **58. ábra** alapján vizsgálható. A tömegspektrometriás ionintenzitás görbék ($m/z = 43$ (CH_3CO^+), $m/z = 44$ (CO_2^+), $m/z = 70$ (Cl_2^+)) alapján megállapítható, hogy (víz eltávoztása mellett) 200 °C-ig ecetsav és CH_3COCl távozik el, majd 250 és 500 °C között egy lassú folyamatban klór szabadul fel. A lassú klórfelszabadulástól függetlenül 300 és 400 °C között az acetát ligandum bomlása megy végbe. Az intenzív CO_2 fejlődés az acetát-ionokból keletkező, széntartalmú anyagok oxidációjával magyarázható. A 200 – 500 °C közötti hőmérséklet tartományban felszabaduló víz a prekursor dehidroxilációjához rendelhető. Az SnO_2 bevonat kialakulása 550 °C-ig befejeződik.

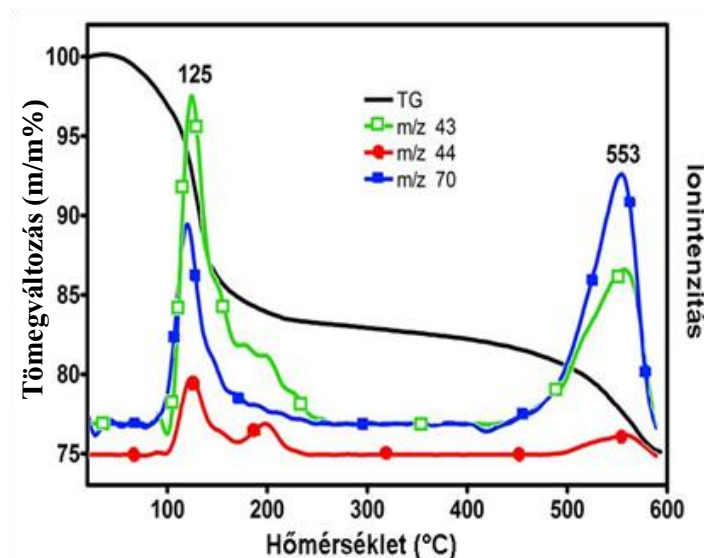


58. ábra. Az $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}\text{Cl}_x$ ecetsavas oldatából titán lemezre preparált SnO_2 bevonat TG-MS görbéi.

Az IrO₂ filmbevonat kialakulása vizes oldatból

Az IrO_2 bevonat kialakulása H_2IrCl_6 ecetsavas oldatából az **59. ábra** alapján követhető nyomon. A hőbomlási folyamat 20 – 250 °C és 450 – 600 °C között, két jól elkülöníthető hőmérséklet tartományban megy végbe. A 100-200 °C között detektálható klórképződés ($m/z=70$) HCl eltávozásával magyarázható. Az ecetsav fragmentumok és CO_2 képződése 125 és 200 °C-on egy olyan égési folyamat eredménye, melyet az irídium katalizál. Az IrO_2 bevonat kialakulása a második bomlásfolyamatban megy végbe, klórfelszabadulás mellett. A

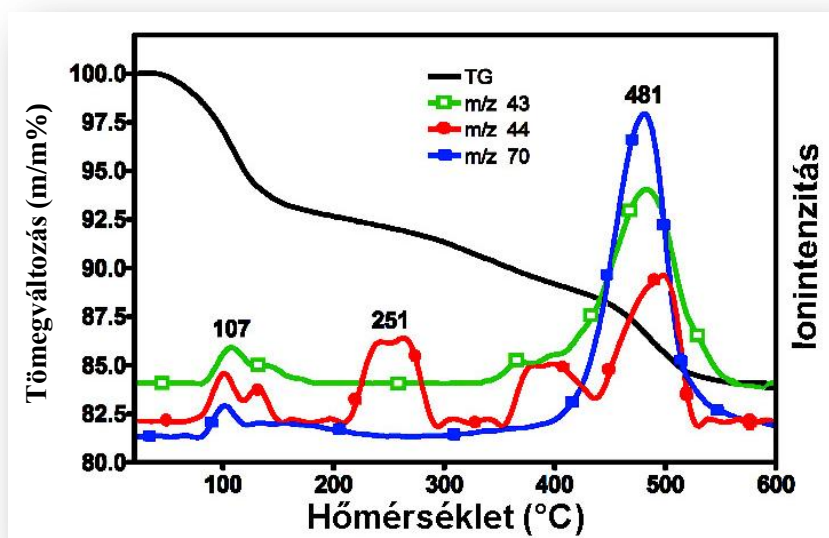
CO₂ és az ecetsav fragmentumok egyidejű felszabadulása az ecetsavból keletkező felületi speciesek (vagy a bevonatban bezáródott ecetsav) rendkívül nagy termikus stabilitásának tulajdonítható.



59. ábra. H₂IrCl₆ ecetsavas oldatából preparált IrO₂ film TG-MS görbéi.

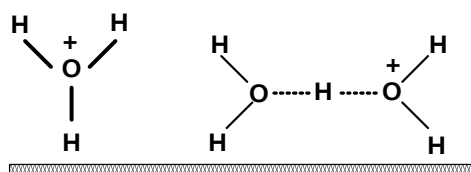
Az IrO₂ – SnO₂ elektrokatalizátor rendszer kialakulása a prekursor sók vizes oldatából

A 30% Ir – 70% Sn összetételű vegyes-oxid film kialakulásának mechanizmusa (H₂IrCl₆ és Sn(OH)₂(CH₃COO)_{2-x}Cl_x prekursor sók keverékéből) az **60. ábra** alapján tanulmányozható. Bár kis mennyiségű klórképződés kb. 100 °C-on is észlelhető (HCl felszabadulásból származóan), a klóreltávozás (és ezzel párhuzamosan az oxid film kialakulása) 400 és 550 °C között megy végbe. Az ecetsav fragmentumok és CO₂ egyidejű felszabadulása a 80 – 150 °C-os hőmérséklet tartományban az irídium-oxid katalizálta oxidációs folyamat eredménye. A 200 – 440 °C közötti hőmérséklet tartományban gyakorlatilag csak CO₂ távozik el, két jól elkülöníthető folyamatban. A CO₂ képződés a nemesfémhez kötődő szerves speciesek bomlásához/oxidációjához rendelhető. A fő bomlási lépcsőben 400 és 550 °C között (klórképződés mellett) ecetsav fragmentumok és CO₂ egyidejű felszabadulása megy végbe. A vegyesoxid bevonat kialakulása 580 °C-on fejeződik be. A lejátszódó folyamatok komplex értelmezése a gázfázis összetételében beálló változások folyamatos követésén túl a különféle felületi speciesek azonosítását is szükségessé teszi a hőmérséklet függvényében.



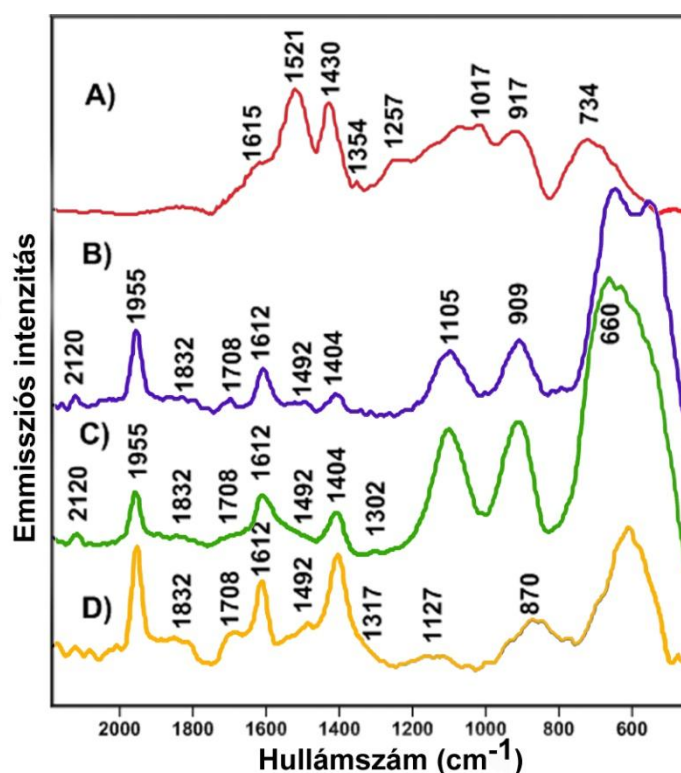
60. ábra. 30% Ir–70% Sn tartalmú bevonat TG-MS görbéi
($m/z = 43$ (CH_3CO^+); $m/z = 44$ (CO_2^+); $m/z = 70$ (Cl_2^+))

Az IRES módszerrel 200 °C-on regisztrált spektrumokat az **61. ábra** mutatja. Az infravörös sávok alapján azonosított felületi specieseket, illetve azok feltételezett szerkezetét a **8. táblázat** tartalmazza. A 2200 – 1300 cm^{-1} tartományban jelentkező sávok karbonil-, karboxilát- és karbonát- típusú speciesek jelenlétét mutatják. Az acetát-ligandum oxidációja során keletkező CO és CO_2 a 200 – 250 °C-ig jelen lévő vízzel reagálhat az alábbiak szerint [48]:



”Zundel ” szerkezet

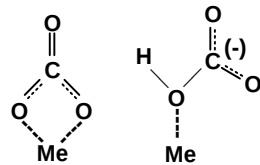
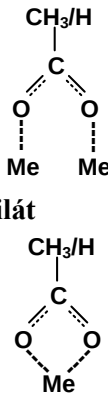
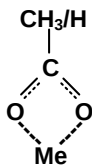
MeO felület



61.ábra. Ir-Sn tartalmú rendszer IRES spektrumai (200°C)
A) 100% Sn, B) 30% Ir-70% Sn, C) 70% Ir-30% Sn, D) 100% Ir

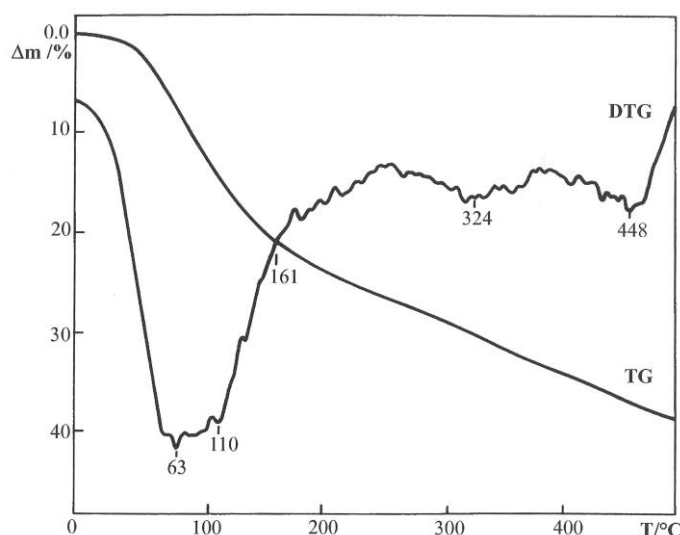
A 30-100% közötti nemesfém tartományban 200 °C-on *a felületi speciesek nagy szerkezeti változatosságot mutatnak a lineáris karboniloktól a különféle karbonátokig*. A lineáris karbonilok rezgési frekvenciája (a $2100 - 1830 \text{ cm}^{-1}$ tartományban) elsősorban a keletkezett krisztallitok méretétől függ. A nagy fajlagos felülettel és felületi többlet energiával rendelkező nagy diszperzitású rendszerekben, vagy „alacsony koordinációjú” helyeken a karbonil-sáv a nagyobb frekvenciák felé tolódik el. Ugyanakkor réteges szerkezetű krisztallitok, vagy „erős koordinációjú” helyek esetén a sávhelyek lefelé tolódnak. A felületi speciesek C-H vegyértékrezgési sávjai gyengék, s a deformációs sávok átlapolnak a karbonát- és karboxilát-sávokkal. A kis mennyiségben jelen lévő víz miatt a Zundel-típusú szerkezetek jelenléte az $1102 - 917 \text{ cm}^{-1}$ tartományban igazolható [142-145].

8. táblázat. Az infravörös sávok alapján azonosított felületi speciesek, illetve azok feltételezett szerkezete. (30% Ir – 70% Sn összetételű rendszer)

Spektrális tartomány	Típus		Szerkezet ref. [142-145]
2120 1955 1832	lineáris	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{Me}-\text{O}\cdots\text{C}\equiv\text{O}$ koordinatív kötött CO
1708		$\nu\text{C}=\text{O}$ $\nu\text{C}_{\text{as}}=\text{O}$	ecetsav híd típusú bidentát
1615 1612 1521	bidentát bikarbonát	$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{C}-\text{O}$	bidentát bikarbonát 
1492 1430	karboxilát		híd típusú kelát formájú bidentát  karboxilát 
1430-1404		$\beta\text{C}-\text{H}$	szerves speciesek
1354 1302		$\delta_s\text{CH}_3$ $\nu_s\text{O}-\text{C}-\text{O}$	ecetsav fragmentumok
1257	bidentát	$\nu\text{C}_s=\text{O}$ C-H hajlítás	híd-típusú bidentát szerves species
1102-917	„Zundel szerkezet”		H_5O_2^+
800-600			Me-oxid

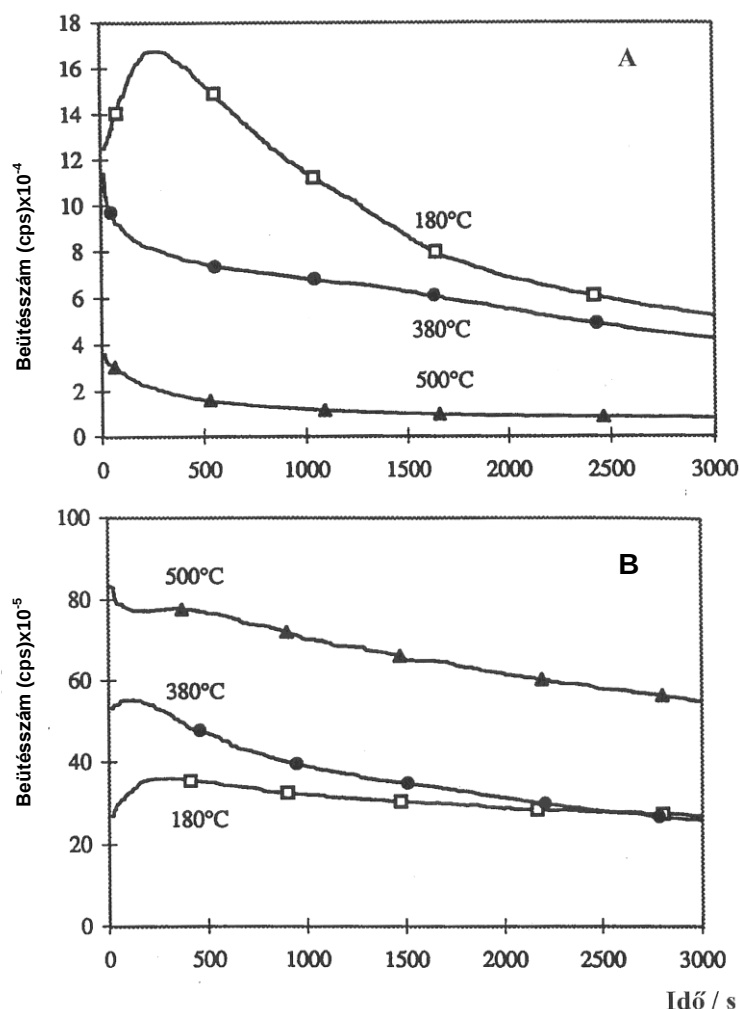
3.2.3. A felületi szegregáció vizsgálata ZrO_2 -al stabilizált vegyesoxid bevonatokban

A TiO_2 stabilizáló ágens ZrO_2 -al való helyettesítését a nemesfém tartalmú vegyesoxid film nagyobb töltéstároló kapacitása és agresszív közegben mutatott nagyobb stabilitása indokolja. A prekursor só ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$) hőbomlása során oxigén atmoszférában a kristályvíz eltávozásával egyidejűleg intramolekuláris hidrolízis következtében HCl is keletkezik, majd magasabb hőmérsékleten oxidációs reakcióban klórgáz szabadul fel (v.ö.83. oldal). Az $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ és $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ prekursor sók 0.05 M-os izopropanolos oldatából titán lemezre preparált 20% Ir – 80% Zr összetételű bevonat termoanalitikai görbéi a **62. ábrán** láthatók. A pH-sztatikus, illetve dead-stop végpontjelzéssel elvégzett termogáztitrimetriás vizsgálatok alapján kb. 250 °C - ig a maradék kristályvíz és intramolekuláris hidrolízis során keletkező HCl szabadul fel a visszamaradó oldószer mellett. A 250-380 °C közötti hőmérséklet tartományban az oxidfilm képződése vegyes (*hidrolitikus és oxidatív*) mechanizmus szerint történik, míg 380 °C felett a filmképződés oxidációs mechanizmus szerint fejeződik be, klórgáz felszabadulása mellett (*Horváth E.-Kristóf J.: nem publikált eredmények*). A nemesfém tartalom növelésével a tisztán oxidációs lépcső a nagyobb hőmérsékletek felé tolódik el.



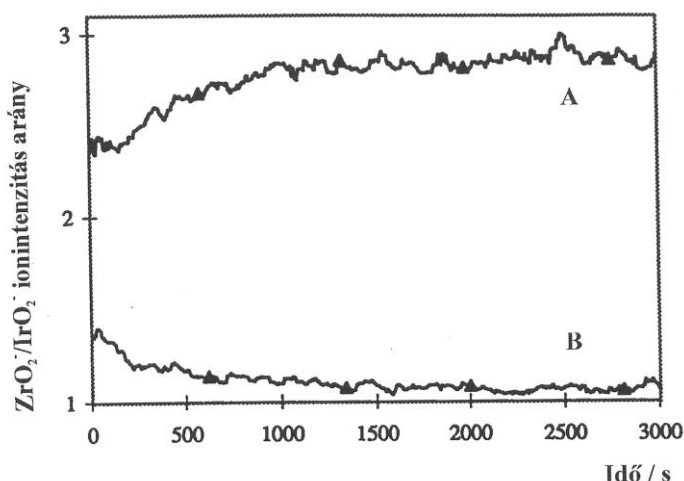
62. ábra. A 20% Ir – 80% Zr összetételű bevonat termoanalitikai görbéi.

A vegyesoxid film kialakulása szekunder-ion tömegspektroszkópiás (SIMS) módszerrel is követhető. A vizsgálatokat egy házilag összeállított (egy DP50B típusú duoplazmatron ionforrásból és egy QMA 400 típusú kvadrupól tömegspektrométerből álló) berendezésben végeztem, 2 keV energiájú O_2^+ primer ionsugár alkalmazásával. A 63. ábrán az O^- és a Cl^- ionintenzitás változása látható a bevonatmélységgel arányos porlasztási idő függvényében, különböző hőmérsékletekre hevített (majd visszahűtött) bevonat esetében. A hőmérséklet 180 C°-ról 380 C°-ra való emelésével a bevonat oxigén-tartalma csak kis mértékben növekszik, míg a klórtartalom jelentősen csökken (hidrolitikus mechanizmus). Ugyanakkor a 380 és 500 C° közötti hőmérséklet tartományban mind az oxigéntartalom növekedés, mind a klórtartalom csökkenés egyformán jelentős (oxidációs mechanizmus). A SIMS módszerrel kapott mélységprofil analízis eredménye tehát összhangban van a termoanalitikai eredményekkel.



63. ábra. A Cl^- (A) és az O^- ionintenzitás (B) változása a különböző hőmérsékleten kezelt 20% Ir – 80% Zr összetételű bevonatokban.

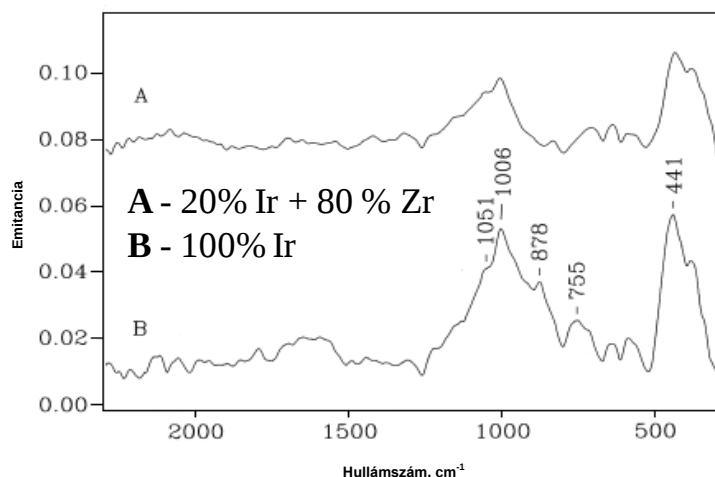
A **64. ábrán** a 20% Ir – 80% Zr és az 50 % Ir – 50 % Zr összetételű bevonatokra vonatkozó $\text{ZrO}_2^-/\text{IrO}_2^-$ ionintenzitás arány látható a bevonatmélységgel arányos porlasztási idő függvényében. Megállapítható, hogy kis nemesfém tartalom mellett a bevonat külső rétege IrO_2 -ban dúsul, míg az 50 % IrO_2 tartalmú bevonat esetében ellentétes irányú szegregációs folyamat megy végbe (*a filmbevonat külső rétege ZrO_2 -ban dúsul*).



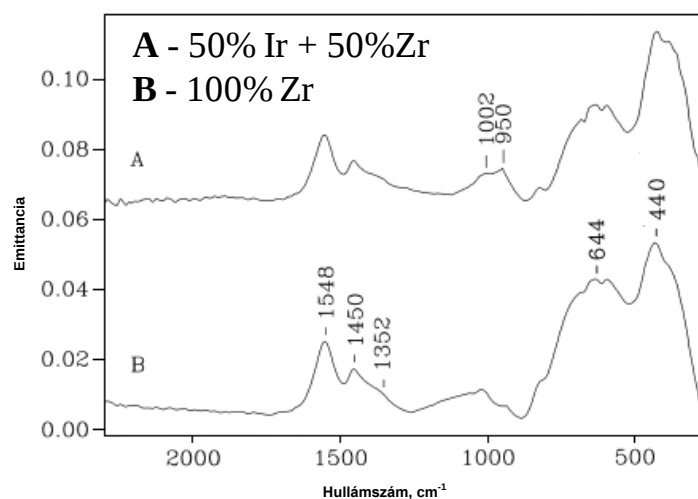
64. ábra. A $\text{ZrO}_2^-/\text{IrO}_2^-$ ionintenzitás arány változása az 500 °C-on hőkezelt 20% Ir – 80% Zr (A) és az 50% Ir – 50% Zr összetételű (B) bevonatokban.

A szegregációs folyamatok tanulmányozására az emissziós infravörös spektroszkópia is alkalmas. A **65A. ábrán** az 500 C°-ig hőkezelt 20% Ir – 80% Zr rendszer, valamint a 100 % Ir rendszer IRES spektrumai láthatók. A spektrumok rendkívüli hasonlósága az IrO_2 felületi feldúsulását egyértelműen igazolja. A **65B. ábrán** az 50 % Ir – 50 % Zr rendszer és a tisztán ZrO_2 -ot tartalmazó bevonatok IRES spektrumai láthatók. Mivel a két spektrum gyakorlatilag azonos, a ZrO_2 felületi feldúsulása (*a SIMS vizsgálatokkal összhangban*) egyértelműen megállapítható. Az 1548, 1450 és 1352 cm^{-1} -nél lévő sávok felülethez kötődő karbonátokhoz, míg a 950-1051 cm^{-1} közötti sávok a felületi OH-csoportok deformációs rezgéseirez rendelhetők. A 441 cm^{-1} -nél lévő sáv az IrO_2 vIr-O, a 644 cm^{-1} -nél lévő a ZrO_2 vZr-O vegyértékrezgésének tulajdonítható. A SIMS vizsgálatok azt mutatták, hogy a pozitív-ion spektrumban mindkét összetétel esetén az O^+ , Ti^+ , TiO^+ , Zr^+ , ZrO_3^+ és ZrO_2^+ ionok dominálnak. A negatív-ion spektrumok lényegesen informatívabbak: alacsonyabb hőmérsékleten a legintenzívebb csúcsok az O^- , Cl^- , ClO^- , Cl_2^- , TiO_2^- , TiO_3^- , ZrO^- , ZrO_2^- , ZrO_3^- , ZrO_2Cl^- , IrO^- , IrO_2^- , IrOCl^- és IrCl_2^- ionokhoz voltak rendelhetők, míg nagyobb hőmérsékleten a klórtartalmú specíesek intenzitása drasztikusan csökkent. A visszatartott oldószerből származó szerves szennyezők (CH_n^- , C_2H_n^- és C_3H_n^- típusú ionok formájában) valamennyi vizsgált hőmérsékleten detektálhatók voltak. Tekintettel arra, hogy irídiumot és

cirkóniumot egyidejűleg tartalmazó klaszter-ionok (*ionos klaszterek*) kiporlasztására nem került sor, megállapítható, hogy a két oxid fázis kialakulása egymástól függetlenül történik (*vagyis szilárd oldat képződés nem következik be*).



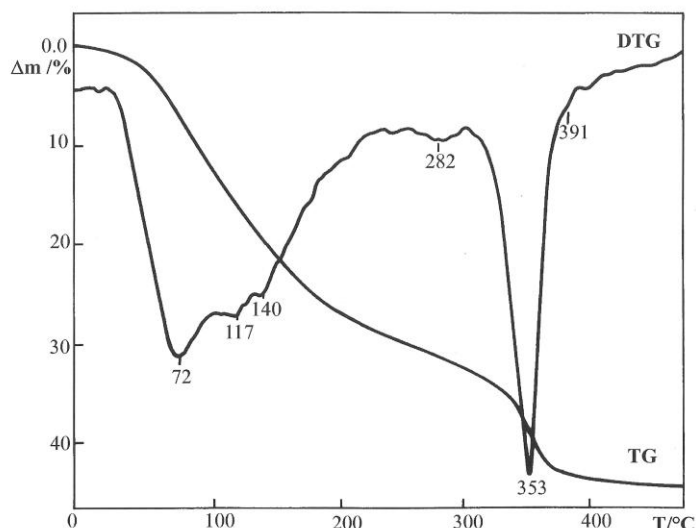
A



B

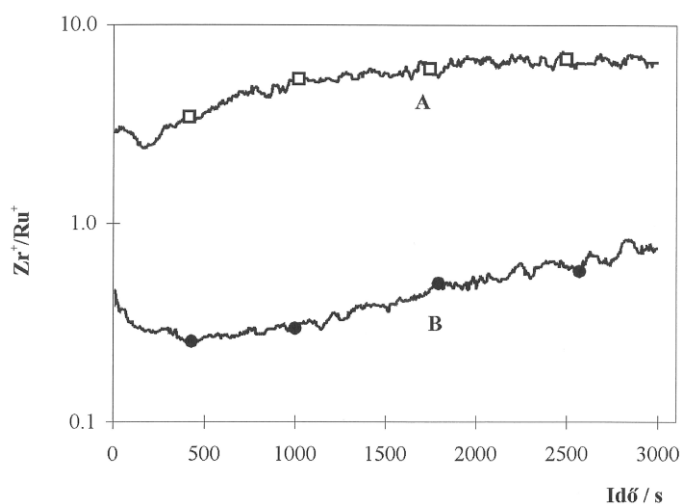
65. ábra. A felületi szegregáció vizsgálata IRES módszerrel.
500 °C-on hőkezelt 20% Ir – 80% Zr (A) és az 50% Ir – 50% Zr összetételű (B) bevonatokban.

Az IrO_2 – ZrO_2 rendszerrel analóg módon preparált, 20% Ru – 80% Zr összetételű filmbevonat termoanalitikai görbéi a **66. áran** láthatók. A bomlásgáz-analitikai vizsgálatok ebben az esetben is azt mutatták, hogy az első lépcsőben, kb. 250 °C-ig a maradék oldószer, kristályvíz és (*intramolekuláris hidrolízis következtében*) HCl távozik a rendszerből. 250 és 300 °C közötti hőmérséklet tartományban a ZrO_2 képződése dominál, míg 300 és 400 °C között a ruténium-klorid oxidációja megy végbe.

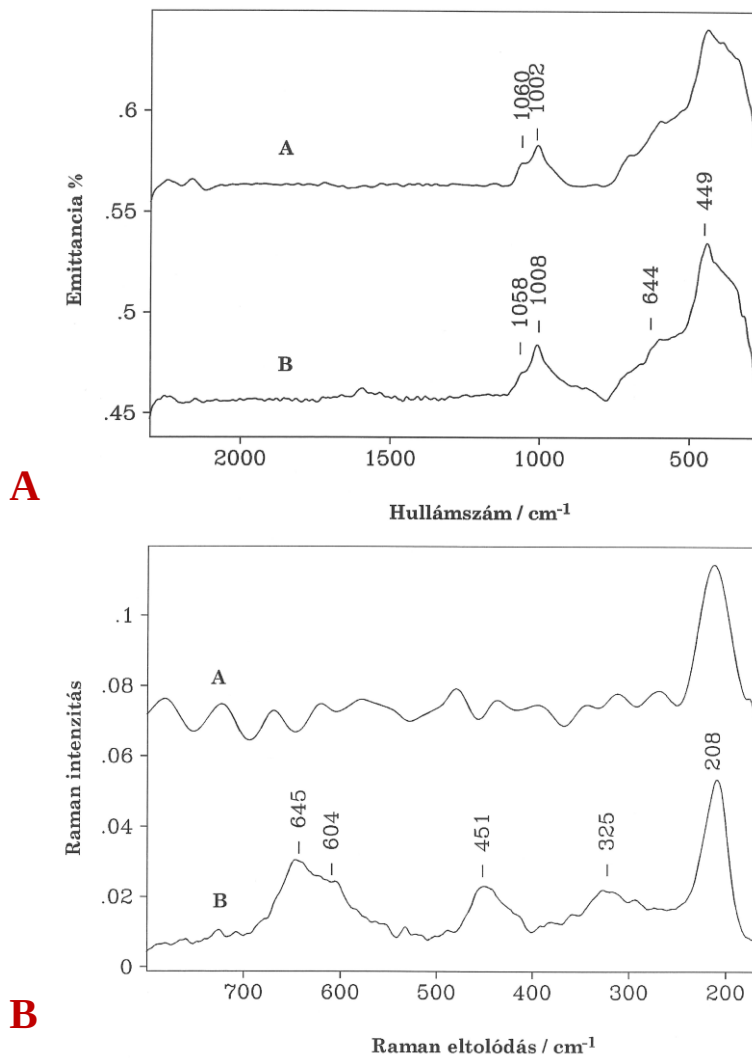


66. ábra. A 20% Ru – 80% Zr összetételű bevonat termoanalitikai görbéi.

A SIMS-módszerrel elvégzett mélységprofil analízis a Cl^- -ion intenzitásának csökkenése mellett annak viszonylag egyenletes eloszlását mutatta a vizsgált hőmérsékleteken (200, 300 és 500 °C). Az 500 °C-ra hevített bevonatban a Zr^+/Ru^+ arány változását a bevonatmélység függvényében a 67. ábra mutatja. Míg a felszínhez közeli régióban a ruténium szelektív dúsulása ment végbe, a bevonat felületén a ZrO_2 kis mértékű akkumulációja volt észlelhető. A nemesfém komponens mennyiségének növekedése – az $\text{IrO}_2 - \text{ZrO}_2$ rendszerrel ellentétben – nem okozott drasztikus változást az oxid komponensek eloszlásában.



67. ábra. A Zr^+/Ru^+ ionintenzitás arány változása az 500 °C-on hőkezelt 20% Ru – 80% Zr (A) és az 50% Ru – 50% Zr (B) bevonatokban.



68. ábra. Az 500 °C-on hőkezelt 20% Ru – 80% Zr (A), az 50% Ru – 50% Zr (B) bevonatok IRES (A), valamint az 500 °C-on hőkezelt 20% Ru – 80% Zr (A) és a 100% Zr (B) FT-Raman spektrumai (B).

A különböző összetételű bevonatok hasonlósága az infravörös spektrumok hasonlóságával is igazolható (**68A. ábra**). Az 1060 (1058) és 1008 (1002) cm^{-1} -nél észlelhető sávok a felületi -OH csoportok deformációs rezgéseikhez rendelhetők. Az alacsonyabb hullámszámú tartományban a ZrO_2 sávok (644 és 440 cm^{-1}) és a RuO_2 karakterisztikus sávjának (449 cm^{-1}) szuperpozíciója észlelhető. Mivel a stabilizáló oxid felületi feldúsulása kis mértékű, jelenléte a bevonat felületén infravörös emissziós mérésekkel nem mutatható ki. A ZrO_2 jó Raman-szóró tulajdonságának, illetve a gerjesztő lézer (Nd:YAG) kis behatolási mélységének köszönhetően azonban a ZrO_2 felületi jelenléte FT-Raman spektroszkópiai vizsgálattal igazolható volt (**68B. ábra**). Az a tény, hogy a ZrO_2 legerősebb Raman sávja (208 cm^{-1}) a vegyesoxid bevonat színeképében is jól azonosítható, a SIMS vizsgálatokkal összhangban a ZrO_2 felületi jelenlétét bizonyítja. Tekintettel arra, hogy az ionporlasztás során ennél a rendszernél sem lehetett Ru és Zr tartalmú ionos klasztereket azonosítani, megállapítható, hogy a két oxid fázis egymástól függetlenül alakul ki, összhangban a ZrO_2 relatív inert tulajdonságával.

Az elvégzett vizsgálatok azt mutatják, hogy a ZrO_2 -al stabilizált vegyesoxid filmek esetében az oxidfilm kialakulásának mechanizmusa, az oxid-komponensek relatív eloszlása megbízható módon csak több nagy hatékonyságú analitikai módszer (SIMS, IRES, TA-EGA, *Raman spektroszkópia*) együttes alkalmazásával lehetséges.

4. Összefoglalás

4.1. Agyagásvány felületek reaktivitásának vizsgálata

A rendezett királyhegyi és a rendezetlen szegi kaolin felületi reaktivitását kálium-acetáttal, hidrazin-hidrátal, formamiddal és karbamiddal képzett interkalációs komplexein keresztül vizsgáltam elsősorban infravörös és Raman spektroszkópiai módszerekkel. Mivel a királyhegyi kaolin kvarccal való szennyezettsége nagyobb, ahol az interkalációs reakció hatásfoka lehetővé tette, elsősorban a szegi kaolin komplexeinek vizsgálatára törekedtem. Általánosan megállapítható, hogy a rendezett és a rendezetlen kaolinit interkalációs komplexei az interkalátum rétegek közti térben való elhelyezkedése tekintetében különbséget nem mutatnak. Lényeges viszont kiemelni, hogy az oldat fázisban bizonyos reagensekkel nehezen interkaláltatható rendezetlen szegi kaolin mechanokémiai úton teljes mértékben expandálható.

A királyhegyi kaolin ***K-acetáttal képzett interkalátumának*** röntgendiffrakciós és Raman mikro-spektroszkópiai vizsgálatai alapján megállapítható, hogy a metil-csoport a tetraéderes oxigén-síkhöz orientálódik, a karboxil-csoport egy vízmolekulán keresztül a belső felületi OH-csoportokhoz kötődik, a K^+ pedig a ditrigonális üregben helyezkedik el. A 200 °C-ig hevített interkalációs komplexben vízvesztéssel járó reverzibilis folyamat 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. A 11,5 Å d-érték a karboxil-csoport belső felületi OH-csoportokhoz való közvetlen kapcsolódásához (*O-C-O sík párhuzamos a c tengellyel*), míg a 8,9 Å d-érték az acetát-ionok rétegekkel szöget bezáró orientációjához rendelhető (*O-C-O sík szöget zár be a c tengellyel*).

Hidrazin-hidrátal a szegi kaolin 100%-ban expandálható, s az expandált szerkezetben valamennyi belső felületi OH-csoport hidrogénhíd-kötésben van jelen. Az interkalációs komplexben a belső felületi OH-csoportok Raman aktivitásukat elveszítik, s a komplex bomlása után a visszarendeződött kaolinit szerkezetben izolált vízmolekulák maradnak vissza. A kontrollált sebességű termoanalitikai vizsgálatok szerint az interkalációs komplexben háromféleképpen 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*). 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. A TG-

MS vizsgálatok alapján a komplexből kb. 100 °C-ig hidrazin és víz, 100 és 150 °C között pedig vízmentes hidrazin távozik el. 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.

Mechanokémiai kezelés (száraz őrlés) hatására a szegi kaolin 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.

A mechanokémiai úton aktivált, formamiddal interkalált, majd termikusan deinterkalált kaolinit felületén ún. „szuperaktív” centrumok alakulnak ki. A szuperaktív felületi centrumokon adszorbeált formamid *in situ* CO-ra és ammóniára bomlik. A DRIFT és TG-MS vizsgálatok alapján a szuperaktív centrumokhoz kötődő felületi speciesek savassága és szerkezeti varianciája az őrlési idő növekedésével csökken, a karbonát-típusú szerkezetek dominanciája a híd-típusú szerkezetek rovására növekszik.

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. Az interkalációs folyamat rezgési spektroszkópiai módszerrel történő vizsgálata alapján megállapítható, hogy a karbamid mindkét NH₂-csoportja részt vehet egy hidrogénhíd-típusú szerkezet kialakításában, a C=O csoport pedig az oktaéderes réteghez kötődik.

A szegi és a királyhegyi kaolin DMSO-val közel 100%-ban, a királyhegyi kaolin ***deuterált DMSO-val*** 2 ciklusú reakcióban kb 88%-ban expandálható. A szegi kaolin interkalációs hatásfoka ennél lényegesen rosszabb, mivel az a rendezettség függvénye. A termikus és a rezgési spektroszkópiai vizsgálatok szerint a DMSO változatos szerkezetben lehet jelen a rétegek közötti térben, de energetikailag alapvetően négyféle szerkezet jelenléte meghatározó. A DMSO erősen koordinálódó vízen keresztül kapcsolódhat a rétegekhez, de koordinációs vízen keresztül polimer láncot/hálózatot képezhet. Polarizációs kölcsönhatásokkal és hidrogénhíd kötésekkel közvetlenül is kapcsolódhat a TO rétegekhez, valamint lokális geometriája miatt nagyon gyenge kölcsönhatásokat alakít ki illetve lényegében csak térkitöltő szerepe van;

A rétegek közötti térben a metil-csoportoknak fontos szerepe van a rétegeket összetartó erők kialakításában. Gyenge kölcsönhatásban illetve térkitöltő szereppel rendelkező reagens-forma a rendezett kaolinit interkalációs komplexében nagyobb. Fontos kiemelni, hogy a DMSO által visszatartott víz hidratálja a TO rétegeket. Az erősen koordinált víz OH vegyértékrezgési sávja (*a halloysite szerkezetéhez hasonlóan*) 3600 cm⁻¹-nél jelenik meg.

A kaolinit ásványok interkalációs komplexei prekuzorként használhatók a módosított felületű kaolinit mikro- és nanostruktúrák előállítására. Az alkalmazott prekuzort és a felületi reakciót vagy reakciók sorozatát az előállítandó mikro/nanostruktúra felhasználási területe szabja meg. Az interkaláció során használt tesztmolekulák közül a K-acetát anionja illetve a só hidrátburka hidrogénhidas kölcsönhatásokat alakít ki a sziloxán réteggel illetve a gibbsit réteg OH csoportjaival, míg a hidrazin, a hidrazin-hidrát, a formamid és a karbamid a sziloxán és az oktaédeses –OH csoportokkal változó erősségű hidrogénhidas kölcsönhatásokat alakít ki. Az amid csoportok jelenléte általában gyengítik a TO rétegeket összetartó erőket. Mivel pl. a karbamid $-(\text{NH}_2)\text{C}=\text{O}$ funkciós csoportjában lévő $\text{C}=\text{O}$ csoport proton-akceptor jellegét az $-\text{NH}_2$ csoport csökkenti, a gibbsit réteggel kialakított H-hidas kölcsönhatások kötése erőssége minden bizonnyal kisebb, mint a TO rétegeket eredetileg összetartó kötőerő. Vagyis a kaolinit ásvány belső felületi reaktivitását felhasználva különböző bázislap távolságú és stabilitású interkalációs komplexek állíthatók elő. Az expanzió és a kötőerők nagyságának és/vagy számának csökkenése segíti egy további felületi reakcióban vagy reakciók sorozatában a belső felülethez való hozzáférést (*exfoliation, grafting*) illetve a teljes delamináció (*szerkezeti rendezetlenség*) elérését. Míg a prekuzorok alapvetően (1) rövid láncú zsírsavak alkáli fémekkel alkotott sóival (K-acetát), (2) a sziloxán réteggel erős hidrogénhid kötést kialakító molekulákkal (*hidrazin, formamid, karbamid*) illetve (3) a sziloxán réteggel erős dipól kölcsönhatást kialakító molekulákkal (*dimetil-szulfoxid*) kialakíthatók, addig a felületi/belső felületi reakciók illetve ezek sorozatai rendkívül változatosak lehetnek. A kaolinit interkalátumaira vonatkozó tisztán alapkutató jellegű vizsgálatok eredményeire célzott alapkutató építhető, ahol a célfeladat meghatározását követően alapvető szempontként kell definiálni az ipar számára is használható vegyületek körét, a reakció paramétereit, különös tekintettel a környezeti terhelésre és az előállítási költségekre.

Az elsősorban rezgési spektroszkópai adatok alapján a kaolinit K-acetát, karbamid és DMSO-val kialakított interkalációs komplexekre vonatkozó szerkezeteket a molekula mechanikai számítások megerősítették. Továbbá megerősítették azt a feltételezést, hogy **a víznek komplex-stabilizáló szerepe van**. Korlátozó feltételek mellett számolt rendszer energiák különbsége alapján relatív sorrendet sikerült felállítani a komplex stabilitásokra vonatkozóan: a legnagyobb stabilitással a kaolinit-K-acetát, míg a legkisebb komplex-stabilitással a kaolinit-DMSO rendszer rendelkezik.

4.2. Katalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid típusú rendszerek képződésének vizsgálata

A katalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid típusú rendszerek képződési folyamatát rezgési spektroszkópai és termikus módszerekkel követtem nyomon.

TaCl₅ prekursor izopropanolos oldatából szol-gél eljárással titánlemez hordozón kialakított **Ta₂O₅ film képződése** során a bevonatban mintegy 4 % oldószer marad vissza, melyből oxidatív krakkolási reakcióban szén/szénszerű anyag is keletkezik. A szén a bevonat megszilárdulásának hőmérséklet tartományában CO₂ formájában távozik, s jelentős mértékben hozzájárul a repedezett, porózus felületi morfológia kialakulásához. DRIFT módszerrel igazolható, hogy a Ta₂O₅ egykomponensű bevonat kialakulása során a bevonatban CO₂ gázzárványok maradnak vissza. A filmképződés *in situ* spektroszkópai vizsgálata potenciálisan lehetővé teszi az elektrokémiai tulajdonságokkal közvetlenül összefüggésbe hozható felületi morfológia és a preparálás paraméterei közötti korreláció részletes tanulmányozását.

A RuO₂-Ta₂O₅ összetételű bevonat képződésének TG-MS vizsgálatai azt mutatták, hogy a vegyes-oxid bevonat kialakulása Ti lemezen RuCl₃·3H₂O és TaCl₅ prekursor sók keverékéből a 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. Az emissziós FTIR vizsgálatok alapján a 200 °C-ig hevített prekursor bevonatban Ru-karbonil és Ru-karboxilát típusú vegyületek, valamint intramolekuláris hidrolitikus reakcióban fém-oxidok keletkeznek. A 200-400 °C közötti hőmérséklet tartományban eltávozó CO₂ a hőkezelés során keletkező karbonil- és karboxilát-típusú felületi speciestek bomlásából származik. A bevonat Ru-tartalma a széntartalmú felületi speciestek oxidatív krakkolódási reakcióiban katalitikus hatást fejt ki, mely a bomlási hőmérséklet jelentős csökkenését eredményezi. Az oxid fázis kialakulása mellett a lejátszódó mellékreakciók fontos szerepet játszanak az elektrokémiai viselkedést részben meghatározó felületi tulajdonságok (*fajlagos felület, érdesség, porozitás*) kialakulásában.

Az SnO₂ filmbevonatot etanolos oldatból Ti-lemezre preparált SnCl₂·2H₂O tartalmú gél hőkezelésével állítottam elő. A folyamat során —Sn(OH)₂-O-Sn(OH)₂— típusú polimer láncok keletkeznek, melyek a bevonatban kb. 400 °C-ig vannak jelen. FTIR spektroszkópai módszerekkel felületi karbonátok, illetve terminális karbonilok jelenlétét igazoltam.

Az $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ vegyes-oxid rendszert a prekursor sók vizes oldatából állítottam elő. TG-MS vizsgálatokkal igazoltam, hogy a H_2IrCl_6 és $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}\text{Cl}_x$ prekursorok vizes oldatából az $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ vegyes-oxid film (*szilárd oldat*) Ti lemezen három fő lépésben alakul ki: 200 °C-ig HCl, ecetsav és víz távozik el; 200 és 400 °C között csak CO_2 képződik, míg 400 és 550 °C között klóreltávozás és az acetát-ligandum bomlása megy végbe. Emissziós FTIR vizsgálatokkal kimutattam, hogy a 200 °C-ra hevített bevonatban a felületi specíesek nagy szerkezeti változatossága figyelhető meg (*karbonátok, karboxilátok, „Zundel-típusú” szerkezetek és fém-oxidok*). A 200 és 400 °C közötti CO_2 képződés a szerves felületi specíesek oxidációjából származik, melyet a nemesfém katalizál.

A titánlemezen kialakított ***$\text{IrO}_2\text{-ZrO}_2$ vegyesoxid bevonat kialakulása*** hidrolitikus és oxidációs folyamatok eredménye. A SIMS mélységprofil vizsgálatok szerint az összetétel befolyásolja az oxid fázis kialakulásának folyamatát. Alacsony nemesfém-tartalom (20% alatt) és hőmérséklet mellett az oxidképződés hidrolitikus mechanizmus szerint, míg magasabb irídium-tartalom mellett (> 50%) és magasabb hőmérsékleten az oxidáció a meghatározó.

Az 500 °C-on hőkezelt bevonatokban a szegregáció az összetétel függvénye. Alacsony nemesfém-tartalom esetén (< 50% Ir) a felületi rétegek IrO_2 -ban, magasabb Ir-tartalom (> 50%) esetén ZrO_2 -ban dúsulnak fel.

$\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ vegyesoxid bevonatok esetében az összetételtől függetlenül a tömbi fázis az elektrokatalitikus aktivitású Ru-komponensben dúsul fel, míg a felületen kismértékű Zr-dúsulás mutatható ki. A SIMS mélységprofil vizsgálatok szerint a Ru-tartalom növekedésével a Ru beépül a titán hordozó anyagába, a hordozó-bevonat határfelület megváltozhat, amely az elektrokatalitikus tulajdonságokat is befolyásolhatja.

A (*bakteriálisan nehezen lebontható*) ipari és városi szennyvizek tisztítására alkalmas elektrokatalitikus aktivitású vegyesoxid bevonatok vizsgálata jelenleg alkalmazott kutatási fázisban van, különös tekintettel az elektrokémiai tulajdonságok tesztelésére. A képződési mechanizmust feltáró rezgési spektroszkópiai módszerek adaptálhatók más preparálási eljárásokra, más oxid típusú bevonatok és filmek képződési mechanizmusának feltárására, továbbá alkalmazhatók egyéb célokra alkalmas (*elsősorban oxid típusú*) katalizátorok képződésének vizsgálatára is (*pl VOC eltávolítására alkalmas Ir és Ru tartalmú katalizátorok képződési mechanizmusának feltárására*).

5. Tézisek

1. A kálium-acetáttal interkalált kaolinit szerkezetvizsgálata

1.1. Röntgendiffrakciós és Raman mikro-spektroszkópai vizsgálatok alapján a kálium-acetáttal interkalált kaolinit új szerkezeti modelljét állítottam fel. Megállapítottam, hogy víz jelenlétében az acetát-ionok ac-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 (~ 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 ~ 100 °C-ig hidrazin és víz, 100 - 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 spektroszkópai 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 spektroszkópai módszerrel való nyomon követésével a karbamid beépülési mechanizmusára tettem javaslatot. A javasolt mechanizmus szerint a karbamid mindkét NH_2 -csoportja részt vehet egy hidrogénhid-típusú szerkezet kialakításában. A $\text{C}=\text{O}$ 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 spektroszkópai 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 hidrogénhid 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 nagyon fontos szerepe van a rétegeket összetartó erők kialakításában.

5.4. Megállapítottam, hogy a 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 spektroszkópai adatok alapján felállított szerkezeti modellek helytállóságát a kaolinit kálium-acetáttal, karbamiddal és DMSO-val képzett interkalációs komplexeire molekula mechanikai (MM/) számításokkal igazoltam.

6.2. Az MM/ modellel optimalizált szerkezetekre egyszerűsítések/atomszám korlátozások után *ab initio* számításokat végeztem. Igazoltam, hogy a reagens vízmolekulán keresztül történő kapcsolódása a komplexet stabilizálja.

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

7. Kaolinit nanostruktúrák előállítása karbamid prekurból

A szegi kaolin karbamiddal képzett komplexében a karbamidot trietanol-aminra cseréltem, majd metil-jodid alkalmazásával a rétegek közti 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 diszperzitás miatt nem változott.

8. A Ta_2O_5 egykomponensű rendszer vizsgálata

8.1. Kimutattam, hogy a TaCl_5 prekursor izopropanolos oldatából szol-gél eljárással titánlemez hordozón kialakított Ta_2O_5 film képződése során a bevonatban mintegy 4 % oldószer marad vissza, melyből krakkolódási reakcióban elemi szén (*elkoksosodott szén-szerű anyag*) is keletkezik, amely a bevonat megszilárdulásának hőmérséklet tartományában CO_2 formájában távozik és jelentős mértékben hozzájárul a repedezett, porózus felületi morfológia kialakulásához.

8.2. DRIFT módszerrel igazoltam, hogy a Ta_2O_5 egykomponensű bevonat kialakulása során a bevonatban CO_2 gáz zárványok maradnak vissza.

9. A RuO_2 - Ta_2O_5 összetételű elektrokatalizátor bevonat képződésének vizsgálata

9.1. TG-MS vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a vegyes-oxid bevonat kialakulása $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és TaCl_5 prekursor sók keverékéből 200 – 400 °C hőmérséklet tartományban egy lépésben megy végbe Cl_2 és CO_2 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, oxi-hidroxidok keletkeznek. Megállapítottam, hogy a 200-400 °C közötti hőmérséklet tartományban eltávozó CO_2 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 krakkolódnási reakcióiban katalitikus hatást fejt ki, mely a bomlási hőmérséklet csökkenését eredményezi.

10. SnO_2 filmbevonat képződésének vizsgálata

10.1. Megállapítottam, hogy az etanolos oldatból Ti-lemezre preparált $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartalmú gél hőkezelése során $-\text{Sn}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Sn}(\text{OH})_2-$ 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 IrO_2 - SnO_2 vegyes-oxid rendszer kialakulása a prekursor sók vizes oldatából

11.1. TG-MS vizsgálatokkal igazoltam, hogy a H_2IrCl_6 és $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}\text{Cl}_x$ prekursorok vizes oldatából az IrO_2 - SnO_2 vegyes-oxid film (*szilárd oldat*) három fő lépésben alakul ki: 200 °C-ig HCl, ecetsav és víz távozik el; 200 - 400 °C között csak CO_2 képződik, míg 400 - 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/oxi-hidroxidok*). A 200 - 400 °C közötti CO_2 képződés a szerves felületi speciestek égéséhez rendelhető, melyet a nemesfém-oxid katalizál.

12. A felületi szegregáció vizsgálata ZrO_2 -al stabilizált bevonatokban

12.1. Termoanalitikai és szekunder-ion tömegspektroszkópiai vizsgálatokkal kimutattam, hogy a titánlemez hordozón kialakított IrO_2 - ZrO_2 vegyesoxid bevonat kialakulása ~380 °C-ig elsősorban hidrolitikus, 380 - 500 °C között pedig oxidációs mechanizmus szerint történik. SIMS mélységprofil analízis és emissziós FTIR vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy kis nemesfém-tartalom esetén (< 50%) a bevonat felülete IrO_2 -ban dúsul, míg 50% feletti nemesfém-tartalomnál ellentétes irányú szegregáció következik be, a bevonat felületén a ZrO_2 feldúsulása észlelhető.

12.2. A RuO_2 - ZrO_2 vegyesoxid filmek kialakulása az IrO_2 - 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.

6. A tézisek alapjául szolgáló közlemények jegyzéke

1. J Kristóf, S Daolio, A De Battisti, C Piccirillo, J Mihály, E Horváth
Investigations on the Formation of RuO₂/ZrO₂ 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
CLAY CLAY MINER 47: 732-741 (1999) IF: 1.411 Független idéző: 7
5. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
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 Klopogge
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 Klopogge
Modification of the kaolinite hydroxyl surfaces through the application of pressure and temperature - Part III
J COLLOID INTERF SCI 214: 380-388 (1999) IF: 1.614 Független idéző:
8. R L Frost, J Kristóf, E Horváth, J T Klopogge
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 Klopogge
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 Klopogge
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 Klopogge
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 Klopogge, 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 Klopogge
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 CALORIM 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) IF: 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 CALORIM 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 CALORIM 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) IF: 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 Vágvolgyi
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 Vágvolgyi
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 Vágvolgyi
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 Vágvolgyi, 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 Vágvolgyi
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*

7. Irodalomjegyzék

1. A.C. Hess, V.R. Saunders, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 4367.
2. Ch.W. Burnham, M.J. Buerger, *Z. Krist.*, 115 (1961) 269.
3. M.J. Buerger, *Fort. Mineral*, 39 (1961) 9.
4. J.B. Jones, W.K. Taylor, *Acta Cryst.*, 14 (1961) 446.
5. L.W. Strock, V.A. Brophy, *Amer. Miner.*, 40 (1955)
6. S.B. Hendricks, *Amer. Miner.*, 23 (1938) 295.
7. V. C. Farmer, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56A (2000) 927.
8. A. C. Hess and V. R. Saunders, *Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 4367.
9. D. Bougeard, K. S. Smirnov and E. Geidel, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 9210.
10. B. J. Teppen, 1994. PhD Thesis Quantum mechanical development of potential energy parameters for molecular dynamics simulations of the clay/solution interface (silicates, phyllosilicates) Univ. of Arkansas, Fayetteville, AR, USA.
11. B. J. Teppen, K. Rasmussen, P. M. Bertsch, D. M. Miller and L. Schaefer, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 1579.
12. A. Weiss, *Angew. Chem.*, 73 (1962) 736.
13. K. Wada, *Amer. Miner.*, 46 (1962) 78.
14. J.E.F.C. Gardolinski, G. Lagaly, *Clay Minerals*, 40 (2005) 537-546.; 547-556.
15. A. Weiss, J.H. Choy, H. Meyer, O.H. Becker, *Proc. Int. Clay Conf., Bologna*, 1981, 331
16. A. Weiss, A.O. Becker, H. Orth, G. Mai, H. Lechner, K.J. Range, *Proc. Int. Clay Conf., Tokyo*, 1969, 180.
17. J.A. Raussell-Colom, J.M. Serratosa, *Chemistry of Clays and Clay Minerals* 6, A.C.D. Newman (Ed.), Wiley, New York, 1987, p. 480.
18. R.F. Giese, Jr., *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)* 19, S.W. Bailey (Ed.), Mineralogical Society of America, Chelsea, MI, 1988.
19. C.T. Johnston, J. Elzea-Kogel, D.L. Bish, 37th Annual (Wy-2-K⁺) Clay Mineral Society Meeting, Clay Mineral Society, Aurora, IO, 2000, 69
20. R. Prost, A. Dameme, E. Huard, J. Driard, J.P. Leydecker, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 464.
21. C.S.F. Gomes, *Bol. Soc. Geol. Port.*, 23 (1983) 55.
22. Y. Deng, G.N. White, J.B. Dixon, *J. Coll. Interf. Sci.*, 250 (2002) 379.
23. W.I. Mitchell, *Pillared Layered Structures*, Elsevier, London, 1990.
24. Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato, *Clays Clay Miner.*, 36 (1988) 343
25. Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato, *Clays Clay Miner.*, 38 (1990) 137
26. T.A. Elbokl, C. Detellier, *J. Coll. Interf. Sci.*, 323 (2008) 338-348.
27. Juhász Z., *MTA Kémiai Közlemények*, 31 (1969) 227.
28. S. Yariv, H. Cross, *Geochemistry of Colloid Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
29. J.G. Miller, T.D. Oulton, *Clays Clay Miner.*, 18 (1970) 313.
30. H.F. Murphy, *Hilgardia* 12 (1939) 243.
31. W.P. Kelley, H. Jenney, *Soil Sci.*, 4 (1936) 367.
32. Z. Juhász, *Acta Mineralogica-Petrographica XXIV/1980, Supplementum, Proc. 10th Kaolin Symp., Budapest*, 1979, 123.
33. R. Ramesh, S. Aggarwal, O. Auciello, *Material Science and Engineering*, 32 (2001) 191-236
34. D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2363-2376
35. T. Ushikubo, *Catalysis Today*, 57 (2000) 331-338
36. H-K. Liao, J-Ch. Chou, W-Y. Chung, T-P. Sun, Sh-K. Hsiung, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) 23-25
37. S: Ezhilvalavan, T-Y. Tseng, *Materials Chemistry and Physics*, 65 (2000) 227-248
38. Y. S. Yoon, W. I. Cho, J. H. Lim, D. J. Choi, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 126-129

39. C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 60 (2000) 201-262
40. J. Livage, D. Ganguli, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68 (2001) 365-381
41. N. Setter, *Journal of European Ceramic Society*, 21 (2001) 1279-1293
42. N. Setter, R. Waser, *Acta Materialia*, 48 (2000) 151-178
43. Mao, A. Y.; Son, K. A.; Hess, D. A.; Brown, L. A.; White, J. M.; Kwong, D. L.; Roberts, D. A.; Vrtis, R. N. *Thin Solid Films* 349 (1999) 230-233.
44. R.K. Kawar, P.S.Chigare, P.S.Patil, *Applied Surface Science*, 206 (2003) 90-101
45. T. Takaga, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Catalysis Today*, 44 (1998) 17-26
46. C. Marcel, J-M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 89-101
47. G. S. Sandhu, *Thin Solid Films*, 320 (1998) 1-9
48. P.Bergveld, *Sensors and Actuator B*, 88 (2003) 1-20
49. K. Kim, *Microelectronics Reliability*, 40 (2000) 191-206
50. O.R. Camara, S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, 41 3 (1996) 419-427
51. A. de Oliveira-Sousa, M. A. S. da Silva, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, P. de Lima-Neto, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4467-4473
52. S. Nijjer, J. Thonsad, G. M. Haarberg, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3503-3508
53. A. Morozov, A. De Battisti, S. Ferro, G.N. Martelli, European Patent No. WO2005/014885 A1, 2005.
54. Y. Takasu, Y. Murakami, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4135-4141
55. J.O'M. Bokris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Publishing Co., New York, 1970.
56. H.B. Beer, U.S. Patent, 3711385, 1973.
57. G. Bianchi, V. De Nora, P. Gallone, A. Nidola, U.S. Patent, 3616445, 1971.
58. G. Bianchi, V. De Nora, P. Gallone, U.S. Patent, 3948751, 1976.
59. K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2575.
60. H. Bergmann, S. Koparal, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5218.
61. G.B. Biletkov, Proc. 2nd Intern. Symp. on Electrochemical Activation in Medicine, Agriculture and Industry, Moscow, 1999, p. 486.
61. V.M. Bakhir, J.G. Zadorozhny, J.A. Rakhmanin, I.N. Naida, N.V. Dzheiranishvili, B.I. Leonov, S.K. Butin, V.G. Vedankov, U.S. Patent, 5427667, 1995.
63. V.M. Bachir, J.G. Zadorozhny, T. Barabash, U.S. Patent, 5628888, 1997
64. V.M. Bachir, J.G. Zadorozhny, U.S. Patent, 5635040, 1997
65. V.M. Bachir, J.G. Zadorozhny, T. Barabash, U.S. Patent, 5985110, 1999
66. S. Andrews, *Int. J. Food Microbiol.*, 29 (1996) 177.
67. S. Trasatti (Ed.), *Electrodes of Conductive Metal Oxides*, Part A, Elsevier, Amsterdam, 1980 (Part B, 1981).
68. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, B. Sandt, F. Schröder, J. Rennan, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 861.
69. C.A. Martinez-Huitle, M.A. Quiroz, Ch. Comninellis, S. Ferro, A. De Battisti, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 949.
70. L. Nanni, S. Polizzi, A. Benedetti, A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 220.
71. A. De Battisti, G. Battaglin, A. Benedetti, J. Kristóf, J. Liszi, *Chimia* 49 (1995) 17.
72. S. Pizzini, G. Buzzanca, C. Mari, L. Rossi, G. Torchio, *Mater. Res. Bull.*, 7,(1972) 448.
73. A. De battisti, G. Lodi, M. Cappadonia, G.Battaglin, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2596.
74. A. E. Newkirk, D. W. Mckee, *J. Catal.*, 11 (1968) 370.
75. S. Ardizzone, A. Carugatti, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) 287.
76. G. W. Jang, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1987) 830.
77. G. Lodi, A. De Battisti, G. Bordin, C. De Asmundis, A. Benedetti, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1990) 139.
78. J. Rolewicz, Ch. Comniellis, E. Plattner, J. Hinden, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 573.
79. J. Rolewicz, Ch. Comniellis, E. Plattner, J. Hinden, *Chimia*, 42 (1988) 75.

80. F. Hine, M. Yasuda, T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 500.
81. Ch Comniellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335.
82. J. Kristóf, J. Liszi, P. Szabó, A. Barbieri, A. De Battisti, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 615.
83. J. Kristóf, J. Liszi, A. De Battisti, A. Barbieri, P. Szabó, *Mater. Chem. Phys.*, 37 (1994) 23.
84. Ch. Comniellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 136.
85. A. De Battisti, A. Barbieri, A. Giatti, G. Battaglin, S. Daolio, A Boscolo-Boscoletti, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 191.
86. M. Giuglielmi, P. Colombo, V. Rigato, G. Battaglin, A Boscolo-Boscoletti, A. De Battisti, *J. Electrochem Soc.*, 139 (1992) 1655.
87. S. Daolio, B. Facchin, C. Pagura, A De Battisti, A. Barbieri, *Rapid. Comm. Mass Spectrom.*, 8 (1994) 659.
88. J. Kristóf, S. Daolio, C. Piccirillo, B. Facchin, C. Pagura, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 9 (1995) 1475.
89. S. Daolio, B. Facchin, C. Pagura, A. De Battisti, J. Kristóf, *J. Mater Chem.*, 4 (1994) 1255.
90. A. De Battisti, G. Battaglin, A. Banedetti, J. Kristóf, J. Liszi, *Chimia*, 49 (1995) 17.
91. I. D. Belova, T. V. Varlamova, B. Sh. Galyamov, Yu. E. Roginskaya, R. R. Shifrina, S. G. Prutchenko, G. I. Kaplan, M. A. Sevastyanov, *Mater. Chem. Phys.*, 20 (1991) 39.
92. G. P. Vercesi, J.-Y. Salamin, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 991.
93. Yu. E. Roginskaya, O. V. Morozova, E. N. Loubnin, A. V. Popov, Yu. I. Ulitina, V. V. Zhurov, S. A. Ivanov, S. Trasatti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 1707.
94. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 225.
95. A. Benedetti, P. Riello, G. Battaglin, A. De Battisti, A. Barbieri, *J. Electroanal. Chem.*, 376 (1994) 195.
96. O. R. Camara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 29 (1996) 211.
97. G. Lodi, C. De Asmundis, S. Ardizzzone, E. Sivieri, S. Trasatti, *Surf. Technol.*, 14 (1981) 335.
98. B.J. Bates, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (J.Ferrero ed.), Academic Press, New York, Vol. 1. (1978).
99. P.V.Huong, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy (R.J.H. Clark and R.E. Hester eds.), Heyden, London, Vol. 4, (1978).
100. J.M. Chalmers, M.W. Mackenzie, Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy (M.W. Mackenzie ed), Wiley (1988).
101. B. Schraeder (ed), Infrared and Raman Spectroscopy – Method and Application, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995).
102. P.C.M. van Woerkom, R.L. de Groot, *Appl. Opt.*, 21 (1982) 3114.
103. F.J. DeBlase, S. Compton, *Appl. Spectrosc.*, 45 (1991) 611.
104. G. Keresztury, J. Mink, J. Kristóf, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3782.
105. J. Mink, G. Keresztury, Encyclopedia of Pharmaceutical Technology (J. Swarbrick, J.C. Boylan, eds) Marcel Dekker, Inc., New York (1996).
106. D.B. Chase, *Appl. Spectroscopy*, 26 (1981) 73.
107. J.Mink, T. Szilágyi, S. Wachholz, D. Kunath, *J. Mol. Structure*, 141 (1986) 398.
108. R.G. Tobin, P.L. Richards, *Surf. Sci.*, 179 (1987) 387.
109. P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.*, 26 (1972) 73.
110. G. Busca, *Catal. Today*, 27 (1996) 323.
111. D.H. Sullivan, W.C. Corner, M.P. Harold, *Appl. Spectrosc.*, 46 (1992) 811.
112. S. Emiroglu, N. Bârsan, U. Weimar, V. Hoffmann: In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂, *Thin Solid Films* 391 (2001) 17
113. C. Morterra, C. Emanuel, G. Cerrato, G. Magnacca: Infrared Study of Some Surface Properties of Boehmite (γ -AlO₂H), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88* (1992) 339
114. R. Barth, R. Pitchai, L. R. Anderson, X. E. Verykios: Thermal-desorption infrared study of carbon-monoxide adsorption by alumina-supported platinum, *J. Catal.* 116 (1989) 61.

115. J. C. Lavalley: Infrared spectroscopic studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal. Today* 27 (1996) 377
116. A. M. Turek, I. E. Wachs: Acidic Properties of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Study, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000
117. J. G. Miller, T. D. Oulton: Prototypy in kaolinite during percussive grinding, *Clays Clay Miner.* 18 (1970) 313
118. Knötzinger, H.; Ratnasamy, P. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 17 (1978)31.
119. Morterra, C.; Magnacca, G. *Catalysis Today*, 27 (1996) 497-532.
120. V. Vágvölgyi, J. Kovács, E. Horváth, J. Kristóf, Makó É.: Investigation of mechanochemically modified kaolinite surfaces by thermoanalytical and spectroscopic methods, *Journal of Colloid and Interface Science* 317 (2008) 523-529
121. Johnston, C.T.; Sposito, G.; Bocian, D.F.; Birge, R.R. *J. Phys. Chem.* 88, (1984) 5959.
122. Gonzalez Garcia, Salvador; Sanchez Camazano, M. *Clay Miner.* 7 (1968) 447.
123. Yariv, S. *J.Chem. Soc. Faraday* 71 (1975) 674.
124. van der Marel H.W. and Beutelspacher H. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, 1976, The Netherlands.
125. S. Olejnik, L.A.G. Aylmore, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J.Phys. Chem.*, 72 (1968) 241
126. Costanzo, P. M.; Giese, R. F., Jr.; Clemency, C. V. *Clays Clay Miner.* 32 (1984) 29.
127. Costanzo, P. M.; Giese, R. F., Jr. *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 105.
128. Costanzo, P. M.; Giese, R. F., Jr. *Clays Clay Miner.* 38 (1990) 160.
129. M. Raupach, P.F. Barron, J.G. Thompson: *Clays and Clay Miner.* 35 (1987) 208.
130. J.G. Thompson, C. Cuff: *Clays and Clay Miner.* 33 (1985) 490.
131. É. Makó, G. Rutkai, T. Kristóf, *J. Colloid and Interface Sci.*, 349 (2010) 442.
132. G. Rutkai, É. Makó, T. Kristóf, *J. Colloid and Interface Sci.*, 334 (2009) 65.
133. Keserű Gy. M., Náray-Szabó G., *Molekulamechanika, A kémia újabb eredményei*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1995.
134. U. Burkert, N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington DC. 1982
135. A. K. Rappe, C. J. Casewit, *Molecular Mechanics Across Chemistry*, University Science Books, 1997
136. K. Machida, *Principles of Molecular Mechanics*, John Willey & Sons Inc., 1999
137. Keresztury, G., Incze, M., Solti, F., Imre, L.: *Spectrochimica Acta* 36 (1980) 1007.
138. N. Chiondini, F. Meinardi, A. Paleari, R. Scotti, G. Spinolo, *Solid State Commun.*, 109 (1999) 145.
139. H. Yunpu, L. Yadong, Y. Juan, Q. Yitai, *Mater. Lett.*, 40 (1999) 823.
140. B. Thangaraju, *Thin Solid Films*, 402 (2002).
141. A. Cabot, A. Diezguéz, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morate, N. Barsan, *Sens. Actuators B: Chem.*, 79 (2001)98.
142. K. Tanaka, K.L. Watters, R.F. Howe, *J. Catal.* 75 (1982) 23
143. G.B. McVicker, R.L. Baker, R.L. Garten, E.L. Kugler, *J. Catal.* 65 (1980) 207
144. A. Erdőhelyi, K. Fodor, G. Suru, *Appl. Catal. A: Gen.* 139 (1996) 131
145. P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975, p. 202.

8. Fogalmak és magyarázatok

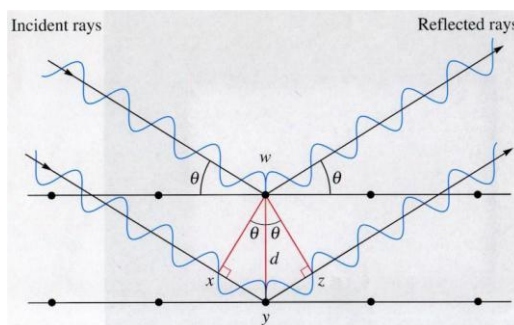
Bragg egyenlet

A Bragg-egyenlet a röntgenkristallográfia alapvető összefüggése, mellyel a rácscsók közötti távolságok határozhatók meg. Ha a vizsgált reflexióhoz tartozó θ szög ismert (ezt mérjük), akkor d az egyenlethől kiszámolható.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

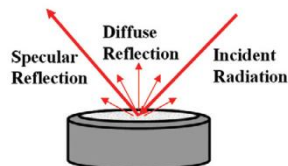
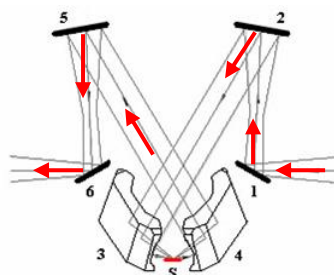
ahol θ a szóródás szöge, λ a röntgensugárzás hullámhossza, n a mérési gyakorlatban általában 1. A dolgozatban használt értékek:

$n=1$ és $\lambda=1,54056\text{\AA}$



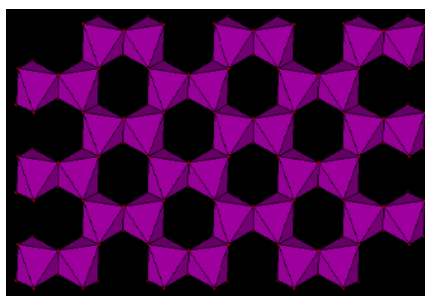
DRIFT cella, “praying monk” optikai elrendezés

Ha a minta nem pasztillázható (pl. a KBr nyomás hatására bejuthat a kaolinit rétegek közé), a KBr csak mint mátrix és hígító anyag van jelen. Mivel a rendszer nem transzparens a felületi szemcsék diffúz reflexiója miatt, az infravörös spektrum felvétele csak megfelelően kialakított optikai egységben (DRIFT cella) lehetséges. A speciális tükör elrendezésnek köszönhetően (1-2 és 5-6 számú siktükörpár, valamint a 3,4 parabola tükrök) a mintáról (S) diffúzan szóródó fény ~ 50%-os hatásfokkal gyűjthető össze.



gibbsit réteg

Dioktaédres elrendezésű szerkezet, az oktaéder központi atomja $\text{Al}^{(\text{VI})}$. Mivel ezt a szerkezetet a gibbsite esetében $(\text{Al}_2(\text{OH})_6)$ ideálisan érvényesül, ezért a dioktaédres réteget az ásványtanban gibbsite rétegnek is nevezik.

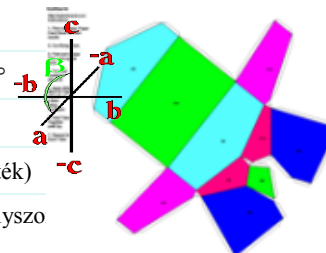


halloysit

A kaolinit csoportba tartozó 1:1 (vagy TO) típusú rétegszilikát. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ összegképlet jellemzi. Kristálytani jellemzői a következők:

forrás: www.webmineral.com/data/kaolinite.shtml

kritály típusa:	Monoklin, pontcsoport. Cc
cellaparaméterek:	$a = 5.14\text{\AA}$, $b = 8.9\text{\AA}$, $c = 7.214\text{\AA}$, $\beta = 99.7^\circ$
cellaélek aránya:	$a:b:c = 0.578 : 1 : 0.811$
cellatérfogat:	$V 325.29 \text{\AA}^3$ (az elemi cellából számolt érték)
Z:	2 (az elemi cell-ban lévő ismétlődések hányszó adják ki a kristálykémi képletet)



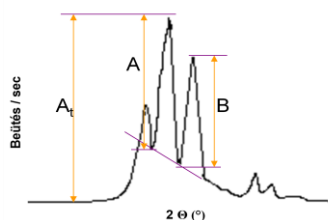
Hinckley index (HI)

Az agyagásványok rendezettségére vonatkozó egyik legszélesebb körben alkalmazott mutató, amely a röntgendiffraktogramból számolható:

Az $1\bar{1}0$ (A) és $11\bar{1}$ (B) reflexiók az alapvonalától mért magasságainak valamint a 20-23 $2\theta^\circ$ közötti tartományra illesztett alapvonalától mért $1\bar{1}0$ (A_t) reflexió magasságának aránya:

$$\text{INDEX} = (A+B)/A_t$$

Értéke 1,5 körül rendezett, míg a 0,5 alatti HI rendezetlen kaolinit struktúrára utal.

kaolinit_d (fire-clay) szerkezet

A kaolinithez kémiai összetétel tekintetében igen hasonló ásványok gyakran olyan röntgendiffraktogramot adnak, amelyen a kaolinit sok vonala gyengül vagy eltűnik, mások diffúzzá válnak. E diffrakciós jelenségek a kristályszerkezet szabályosságának változó mértékű csökkenésére, rendezetlenségére vezethetők vissza.

Ilyen fajta eltérést az úgynevezett fire-clay ásványnak is nevezett kaolinit_d produkál, ahol az indexben lévő kis d az angol *disordered* szóból ered.

Az 1:1 típusú ásványok rendezetlensége két különböző tényezőtől fakad: az egyes rétegek belső rendezetlenségéből és a rétegek halmozódásának szabálytalanságából. A rendezettség illetve rendezetlenség mértéke mesterséges úton megváltoztatható, pl. jókristályos kaolinitből hosszabb ideig tartó nedves őrlés vagy nagy nyomás, γ -sugárzás vagy több ciklusú interkaláció/deinterkaláció után kaolinit_d szerkezetet kapunk. Másrészt az is tapasztalható, hogy a rendezetlenség hő hatására csökken, pl. a szegi kaolinit_d meglehetősen diffúz (001) vonala 150°C-ig történő hevítés vagy hidrotermális kezelés hatására fokozatosan élesebbé válik.

Kubelka-Munk függvény

A K-M modell egy közeg reflexióját több réteg reflexió, transzmisszió és abszorpciós tulajdonságaiból vezeti le. A K-M függvény szerint a szórt sugárzás intenzitása arányos a mintakoncentrációval, bár az érdes felület miatt a kvantitatív analízis szórása 3-5% fölötti érték is lehet:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

ahol R reflektancia, k abszorpciós koefficiens, s szórási koefficiens.

Miller index

A kristálytani síkok és irányok egyszerű megadási módja a Miller index, (h,k,l) William H. Miller után (1839). Meghatározása az alábbi elvi szabályok szerint történik:

A kérdéses sík (amennyiben szükséges) párhuzamos eltolással elmozdítva) ne menjen át a koordináta-rendszer origóján.

1. A síkok tengelymetszeteinek a meghatározása, rendre a, b, c ;

2. A tengelymetszetek reciprocai: $h' = 1/a, k' = 1/b, l' = 1/c$

általában tört értékek;

3. Megfelelően választott egész számmal (*a nevezők legkisebb közös többszörösével*) q -val szorozva az indexekre tovább nem egyszerűsíthető egész számok adódnak, $h=qh', k=qk', l=ql'$, amit Miller indexeknek nevez a szakirodalom és gömbölyű zárójellel jelöl: (h, k, l) .

A Miller index nem egy síkra, hanem egymással párhuzamos síksereghez vonatkozik. A negatív jel megadása $(h \bar{k} l)$, a normális jellegből adódóan $(hkl) = -1 \cdot (h\bar{k}l)$.

Kristálytanilag egyenértékű síksereg család jelölésére kapcsos zárójelet használatos: $\{hkl\}$

$\{100\} = (100) + (010) + (001)$

polimorfizmus, politipizmus

Az agyagásványok körében gyakran fellépő szerkezeti variációk. Mivel a szerkezetet felépítő rétegek (*különös tekintettel a semleges réteggkomplexumokra*) igen gyenge erővel kapcsolódnak egymáshoz, elég magas saját szimmetriájuk következtében a szomszédos rétegekhez változó nagyságú transzlációs vagy rotációs elmozdulásokon keresztül kapcsolódhatnak. Ezáltal egy meghatározott összetételű agyagásvány un. polimorf módosulatai jönnek létre.

Tekintettel azonban a szerkezet alapegységek változatlanságára, a tetszőleges eltérést magában foglaló polimorfizmus helyett ezekben az esetekben célszerűbb a politipizmus fogalom használata. A réteggkomplexumok transzlációja vagy rotációja értelemszerűen módosítja a teljes szerkezet szimmetriáját is. Ez az agyagásványok körében gyakran észlelhető jelenség homopolitipizmusnak fogható fel, mert az elmozdulásban részt vevő rétegek összetétel és szerkezet tekintetében azonosak. Mivel a politipizmus befolyással van az agyagásvány jelzésére, elnevezésére, illetve azok tulajdonságaira, viselkedésükre, ezért szükség van a politípusok pontos jellemzésére, amelyhez homopolitipizmus esetén három adat szükséges:

1. az ismétlődő identikus távolságban lévő szerkezeti egységek, réteggkomplexumok száma,
2. a teljes szerkezet szimmetriája,
3. a szerkezet „szabálytalanságának” mértéke.

A dolgozat az 1:1 vagy TO szerkezetű, kaolinit-T kaolinnal foglalkozik.

**szerkezeti
deformáció(k)**

Az oktaédes és tetraédes rétegek méretkülönbségei miatt a rétegek kapcsolódása során deformáció lép fel. Az agyagásványok nem tekinthetők egyszerű tömör anion illeszkedésű szerkezeteknek, melyek üregeiben megfelelő töltésű kationok foglalnak helyet, biztosítva a neutralitást. A valóságos helyzetnek jobban megfelel, ha az ásványban a változatos típusú kötőerőket úgy tekintjük, mint amit a legkisebb belső energia elérésére irányuló dinamikus egyensúly alakít ki. Az agyagásványok szerkezetét az alábbi szabályszerűségek jellemzik:

- A kötőerők nagyobb része – a Si-O és O-H kötéstől eltekintve – nem irányított.
- A kötéstávolságok fordítottan arányosak az elektrosztatikus kötéserősséggel (*amely általában érvényesül*), de különleges szterikus hatások az alacsony kötéserősség ellenére is eredményezhetnek rövid kötéstávolságokat.
- A kötésszögek a kötéstávolságokhoz viszonyítva kevésbé változnak, továbbá az O-T-O szög kevésbé változik, mint a T-O-T szög.
- Az anionok taszító hatása nagymértékben növekszik a közöttük lévő távolság csökkenésével.
- A kationok taszító hatása jelentős, többértékű ionok esetén nagyságrendje elérheti a legerősebb kötőerőkét is. Ezért a csúcsokon érintkező oktaéderek háromértékű kationjainak taszító hatása az egyik legfontosabb fellépő erő a rétegszilikátokban.
- A szilikát-rétegben a kötésfelesleg helye és a rétegek közötti kation a szabadenergia növekedés elkerülése miatt nem lehet túlságosan távol egymástól.

A szabályszerűségek miatt a tetraédes rétegben a nem perturbált tetraéderek T-O kötéstávolsága megfelel az ionsugár alapján várható értéknek, ha azonban oxigén-ionok nem minden vegyértéke van lekötve, a kötéstávolság csökkenhet.

A SiO_4 -tetraéder O-T-O szöge a Si-O kötés részben kovalens jellege ellenére is gyakran eltér az ideálistól, ezért a SiO_4 -tetraéder többnyire deformált. A T-O-T szög nagyságának ingadozása a tetraéderek csúcsokon történő kapcsolódására és az alacsony Si/O sugárárányra vezethető vissza és együttes hatásuk a Si atomokra árnyékoló hatást fejt ki.

Az oktaéder paramétereit a kation-anion vonzás, a kation-kation taszítás és az anion-anion taszítás alakítja, melyek együtt rendszerint az oktaéder deformációjához vezetnek. A kation-kation taszító hatás azért figyelemre méltó, mert az élek menti érintkezés miatt ezek nincsenek megfelelően árnyékolva, továbbá az oktaéder központi kationjainak változó átmérője, töltése és a kation-anion kötés nem irányított jellege nagymértékben hozzájárul az oktaéder deformációjához. Az oktaéder deformáció legfontosabb következményei: (a) a dioktaédes szerkezetben az üres kation-pozíció körül szabályos hexagonális elrendeződés alakul ki (b) az oktaédes réteg paramétereit a kation-anion kötéserősség és a lehetséges O-O távolság szabja meg (c) az oktaéder központi kationjainak helyettesítése (*rácshiba*) a kapcsolódó élek rövidülését okozza.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm segítségüket, figyelmüket és bátorításukat mindazoknak a kollégáknak, akikkel az elmúlt években együtt dolgoztam és munkámat nagymértékben segítették. **Kristóf Tamásné Makó Éva egyetemi docens** (PE, Szilikátkémiai és Anyagmérnöki Intézet) a mechanikai aktiválás és az XRD diffrakciós felvételek elkészítésében nyújtott segítséget.

R. L. Frost professzort (Queensland University, School of Physical and Chemical Sciences) a Raman mikrospektroszkópiái, **S. Daolio professzort** (C.N.R. Istituto di Polarografia ed Elettrochimica Preparativa, Padova) a SIMS, **Jakab Emma tudományos főmunkatársat** (MTA, KKI) a speciális TG-MS vizsgálatok elvégzésében nyújtott segítségért illeti köszönet.

Köszönöm a Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet munkahelyi kollektívájának mindazt a segítséget és figyelmet, amellyel megkönnyítették és szeretettel segítették munkámat. Külön köszönöm **Domokos Endre egyetemi adjunktus**, **Tatiana Yuzhakova egyetemi adjunktus** és **Szücs Tamásné technikus** megbízható munkáját. **Kurdi Róbert egyetemi adjunktusnak** a molekula mechanikai számításokban nyújtott segítségért tartozom hálás köszönettel.

Köszönöm senior kollégáimnak a segítő kritikákat. **Billes Ferenc egyetemi tanárnak** (BME, Fizikai Kémia Tanszék), **Kalló Dénes tudományos tanácsadónak** (MTA, KKI) és **Tétényi Pál akadémikus Úrnak** (MTA Izotópkutató Intézet) hálásan köszönöm a dolgozat munkapéldányának rendkívül gondos áttekintését. Kiegészítéseik, megjegyzéseik és észrevételeik nagyon sokat segítettek és a munka minőségét emelték.

Köszönöm hallgatóimnak, hogy tanítva tanulhattam. Szeretettel gondolok magyar, ausztrál, olasz és mexikói hallgatókra, akikkel igazi szakmai, érzelmi közösséget sikerült kialakítani.

Hálásan köszönöm munkahelyi főnököm, **Prof. Rédey Ákos egyetemi tanár** (Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet) bátorítását, biztatását, baráti figyelmét, az infrastruktúrális háttérrel, a szakmai és a pénzügyi lehetőségek feltárásában nyújtott segítségét, amely nélkül a dolgozat nem készülhetett volna el.

Végezetül hálás köszönettel tartozom férjemnek, barátomnak és munkatársamnak, **Kristóf János egyetemi tanárnak** (Pannon Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék), aki őszinte kritikusom, önzetlen segítőm és türelmes társam volt.

A dolgozat pénzügyi háttérét a T034355, 2001-2003, a K062175, 2005-2009 jelű OTKA, valamint a TÁMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 (2009-2011) számú programok biztosították.