

kristofne.mako.eva\_445\_26

# MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

## **Mechanokémiai és interkalációs kutatások**

Kristófné Makó Éva



Pannon Egyetem

Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ

Veszprém

2026

## 1. Bevezetés

Napjainkra a különféle szerkezetmódosító eljárások, köztük a mechanokémiai, illetve az interkalációs eljárások, igen sokat fejlődtek, és az anyagtudományban széles körben alkalmazható módszerekké váltak. Ezek tisztább és hatékonyabb fizikai-kémiai átalakításokat tesznek lehetővé, valamint új lehetőségeket teremtenek különböző vegyületek, nanoszerkezetű anyagok és nanohibridek előállítására (Bergaya és Lagaly, 2013; Do és Friščić, 2017). A mechanokémiai eljárásokban mechanikai erőhatásokkal (pl. nagyenergiájú őrléssel) szilárd anyagokban váltanak ki anyagszerkezeti és fizikai-kémiai átalakulásokat, valamint kémiai reakciókat (Juhász és Opoczky, 1982). Az interkalációs eljárások alkalmazásának egyik fontos területe az egyik leggyakoribb kétrétegű rétegszilikát, a kaolinit szerkezetének célzott módosítására irányul, ahol a lemezes alakú kaolinitből többek között nanoszerkezetű anyagrendszerekben jól alkalmazható nanotekercsek alakíthatók ki (Bergaya és Lagaly, 2013).

Kutatásaim egyik része a mechanikailag anizotróp, réteges felépítésű kaolinitben (továbbá kisebb részben a dolomitban) nagyenergiájú őrléssel kiváltott mechanokémiai folyamatok tanulmányozására irányult, ahol a kristályszerkezeti átalakulás és amorfizáció jellemzése mellett nagy hangsúlyt fektettem az őrlési paraméterek, az aktiválás hatékonysága és az aktivált anyag tulajdonságai (pl. puccolános reaktivitása) közötti kapcsolatok feltárására. Kutatásaim másik részében tanulmányoztam a kaolinit többlépcsős interkalációját, ahol a célom a kaolinit organokomplexek és nanotekercsek szerkezetének jellemzése mellett az előállításukhoz szükséges vegyszerek mennyiségének, a kezelési lépések számának és idejének a csökkentése volt.

## 2. Irodalmi áttekintés

### *A dolomit és mechanokémiai aktiválása*

A dolomitot, amely karbonátkőzetként sok helyen nagy mennyiségben előfordul, széles körben alkalmazzák, pl. az üveg- és a tűzállóanyag-gyártás, a kohászat és a vegyipar területén (Tamás, 1982; Reeder, 1983). Ipari alkalmazhatósága jelentős mértékben függ a fizikai, kémiai, szerkezeti és termikus tulajdonságaitól. Mechanokémiai aktiválással nagymértékben megváltoztathatjuk a tulajdonságait (Bradley és munkatársai, 1953; Juhász, 1982). A mechanokémiai aktiválás alatt bekövetkező változásokat kezdetben többnyire termoanalitikai vizsgálatokkal jellemezték, mivel röntgendiffrakciós vizsgálattal általában nem tudtak érdemi szerkezeti változásokat kimutatni.

Megállapították, hogy a dolomit hevítése során a kétlépes bomlási folyamatban az első endoterm bomlási folyamat hőmérséklete csökkent, miközben a második bomlási folyamat hőmérséklete változatlan maradt. Ezen kívül kimutatták a dolomit szerkezetének nagymértékű mechanikai deformációját, amelynek vizsgálatában magam is részt vettem (Kristóf és Juhász, 1993).

#### *A kaolinit és mechanokémiai aktiválása*

A kaolinit a kaolin fehér agyag fő ásványi összetevője, mely fontos nyersanyag, többek között a papír-, a kerámia- és a műanyagiparban (Bailey, 1988). A kaolinit fizikai, kémiai, termikus és felületi tulajdonságai, valamint kristályszerkezete és morfológiája mind nagyon fontos az ipari felhasználása szempontjából (Murray, 1993).

A mechanokémiai aktiválás jelentős változásokat okoz a kaolinit kristályszerkezetében, felületi energiájában és kémiai reaktivitásában (Kelley és Jenney, 1936; Juhász és Opoczky, 1990). Az őrlés során a kaolinit szerkezete elsősorban a *c* tengely irányában deformálódik (Schrader, 1970). Rövidebb őrlésnél az amorfizációval párhuzamosan a krisztallitméret erőteljes csökkenését mutatták ki (Aglietti és munkatársai, 1986). Közepes őrlési időknél egy köztes, rendezetlen szerkezetű kaolinit alakul ki. Hosszabb őrlés hatására a mechanokémiai amorfizáció az O–H, Al–OH, Al–O–Si és Si–O kötések felszakadásához vezet (Miller és Oulton, 1970). Az OH csoportok rácspontjukat elhagyják, és kondenzációs reakcióban a szerkezetben gyengébben kötődő vízzé (gélvízzé) alakulnak át. A kaolinit mechanokémiai amorfizációjakor keletkező kvázikristályos állapot kedvező a mullit-típusú kristályok kisebb hőmérsékletű, 1000°C körüli képződéséhez (Kristóf és munkatársai, 1993b). A mechanokémiai kezeléssel a kaolin savas oldhatóságát is jelentős mértékben tudták növelni (Aglietti és munkatársai, 1986; Temuujin és munkatársai, 2001). Mindemellett a mechanokémiaailag aktivált kaolin puccolános reaktivitása is versenyképesnek mutatkozott a termikusan aktivált kaolinéval (Vizcayno és munkatársai, 2010; Souri és munkatársai, 2015).

#### *A kaolinit interkalációja*

A kaolinit bizonyos kisméretű szerves vegyületekkel (pl. dimetil-szulfoxid (DMSO), N-metil-formamid (NMF)) közvetlenül interkalálható (Bergaya és Lagaly, 2013). Az interkalációkor, a vendégmolekulák belépésével a rétegek közötti térbe, a kaolinit eredeti, 0,72 nm-es bázislaptávolsága jellegzetesen megnő. Az interkalációhoz többnyire a vendégmolekulákat tartalmazó folyadékkal vagy telített oldattal kezelik a kaolint. A

kaolinit interkalációs reakciójának jellemzésére leggyakrabban az interkalálódott és nem interkalálódott kaolinit röntgendiffrakcióval mért 001 reflexiójának integrált intenzitásából meghatározott interkalációfokot használják. A reakció sebessége különböző paramétereiktől függ: pl. a vendégmolekulák típusától, a hőmérséklettől, a koncentrációtól, a kaolinit rendezettségétől és szemcseméretétől, valamint a kaolinit és az interkalálószer tömegarányától.

A kaolinit közvetlen interkalációja után különböző egyéb vendégmolekulák (amelyek közvetlenül nem interkalálhatók) juttathatók be a rétegek közé, helyettesítéssel, belépéssel, illetve ojtásos reakciókkal (Bergaya és Lagaly, 2013). Közvetlenül nem interkalálható vendégmolekulák pl. a metanol és a 3-aminopropil-trietoxi-szilán (APTES). A metanol a helyettesítéssel végzett interkalációt követően reakcióba lép a kaolinit oktaéderes rétegével és kovalens kötéssel kötődő metoxi-csoportokat alakít ki (ojtás) (Tunney és Detellier, 1996). A 3-aminopropil-trietoxi-szilán (APTES), amit hatékonyan alkalmaznak a kaolínrétegek felületének szilanizálására, etoxi-csoportjaival szintén ojtásos reakcióba tud lépni, kovalens kötést kialakítva a kaolínrétegek belső felületének hidroxil-csoportjaival (Tonlé és munkatársai, 2007; He és munkatársai, 2013).

A kaolinit többlépéses interkalációjánál megkülönböztetik a delamináció és az exfoliáció jelenségét. Bergaya és Lagaly (2013) definíciójának megfelelően, a delamináció során a nagyobb lemezkötegekből álló kaolinit szemcséket kisebb kötegekre választjuk szét, de a szemcsék megtartják lemezes morfológiájukat. Az exfoliációnál a kaolinit szemcséket egyedi kaolínrétegekre bontjuk szét, amelyek egymagukban már meggörbülnek, feltekerednek és pl. nanotekercseket alkothatnak. A nanotekercsek kialakítására használt egyik leghatékonyabb reakcióút az, ahol az elsődleges interkaláló reagenseket (DMSO (Yuan és munkatársai, 2013) vagy NMF (Kuroda és munkatársai, 2011)) metanollal helyettesítik, majd ezt pl. cetil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) interkalációja és deinterkalációja követi. A kezelést leggyakrabban a nagy vegyszer-, illetve időigényű keveréses módszerrel végezték.

### **3. Alkalmazott anyagok, módszerek és eszközök**

#### *Alkalmazott anyagok*

A kísérletekhez a cseh Zettlitz-i, a magyar királyhegyi és szegi, a lengyel Surmin-i, az ausztrál Birdwood-i kaolínokat, valamint az új-zélandi halloysitot használtuk. A mechanokémiai kísérletekben használtunk még jól kristályosodott dolomitot (Pilisvörösvár, Magyarország), kvarchomokot (Fehérvár, Magyarország), puccolános tulajdonságú szilikaport (SikaFume,

Sika Hungária Kft.), diatomaföldet (Erdőbénye, Magyarország) és trasszt (Pálháza, Magyarország). Végeztünk ellenőrző méréseket a MESELIA Hungária Kft. Metaver-R típusú metakaolinjával is. A reaktivitás jellemzéséhez CEM I. 42,5 N portlandcementet (Duna-Dráva Kft., Beremend), a szabványnak megfelelő homokot (LB-Knauf Kft., Veszprém), nátrium-szilikát-oldatot (vízüveg; Kemikál Építőanyagipari Zrt.), valamint analitikai tisztaságú kénsav-oldatot és szilárd szemcsés nátrium-hidroxidot (Scharlab) használtunk. Az interkalációs kísérleteknél alkalmazott analitikai tisztaságú vegyszerek: DMSO és karbamid (Sigma Aldrich), formamid és ammónium-acetát (Spektrum-3D), kálium-acetát (Reanal), NMF és CTAC (Alfa Aesar), metanol (Scharlab), APTES (Sigma Aldrich) és toluol (Reanal).

#### *Alkalmazott anyagvizsgálati módszerek*

A kutatásokban korszerű anyagvizsgálati módszereket, röntgendiffrakciót, termogravimetriát, differenciális termoanalízist, Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát, CHNS elemanalízist, pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiát, induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriát alkalmaztunk, valamint a fajlagos felület és a lézeres szemcseméret-eloszlás elemzését, illetve a nyomószilárdság vizsgálatát végeztük el. A mechanokémiai aktiválás energiaigényét EM 03 villamosenergia-mérővel mértük.

#### *Mechanokémiai aktiválás és az aktivált minták reaktivitásának vizsgálata*

A mechanokémiai aktiválást Fritsch Pulverisette 5/2, Pulverisette 6 vagy Pulverisette 5/4 típusú bolygómalommal végeztük. Jellemzőik: 80 cm<sup>3</sup>-es vagy 500 cm<sup>3</sup>-es korund, cirkónium-dioxid vagy rozsdamentes acél őrlőtégely; Ø 10 mm korund, cirkónium-dioxid vagy rozsdamentes acél golyók. A mechanokémiai aktiválások paraméterei: 15 perc és 10 óra közötti őrlési idő, 290 és 600 rpm közötti fordulatszám; 1:2, 1:3, 1:6, 1:8, 1:11, 1:14 vagy 1:23 minta:őrlőtest tömegarány. Összehasonlításként termikus aktiválást is végeztünk, 500, 550, 600 és 700°C-on, 1 és 3 órás hőkezeléssel. Az aktiválást követően vizsgáltuk a kaolinit interkalációs és szelektív kénsavas oldási reaktivitását. Az aktivált anyagokat a puccolános reaktivitás jellemzéséhez geopolimerben, illetve cement részleges helyettesítésére (metakaolin helyett) alkalmaztuk.

#### *Interkalációs kísérleti módszerek*

A kaolinit különböző reagensekkel végzett első közvetlen interkalációs kísérleteinél az irodalomban leggyakrabban használt oldatos módszer (Bergaya és Lagaly, 2013) mellett, részletesen vizsgáltuk és fejlesztettük a kevésbé használt mechanokémiai (Wada, 1961) és homogenizációs (Janek és munkatársai, 2007) módszereket. A kaolinit-metanol, a kaolinit-CTAC és a kaolinit-APTES organokomplexek előállításakor a széles körben használt hagyományos keveréses (Kuroda és munkatársai, 2011; He és munkatársai, 2013; Yuan és munkatársai, 2013), és a ritkán alkalmazott, korszerű szolvotermális eljárással dolgoztunk (Xu és munkatársai, 2015).

A nanotekercsek előállításához a CTAC-vel kezelt mintákat minden esetben hatszor mostuk etanollal. Az APTES-sel végzett kezelések után a mintákat a mérések előtt háromszor mostuk toluollal.

#### 4. Új tudományos eredmények

##### 4.1. Mechanokémiai aktiválás

###### *A dolomit mechanokémiai aktiválása*

1. A dolomit mechanokémiai átalakulásának tanulmányozását kiterjesztettük a nagy hőmérsékleteken létrejövő fázisok in situ vizsgálatára, valamint a dolomit kvarccal képzett keverékeinek intenzív száraz együttes őrléskor bekövetkező változásainak jellemzésére [1, 2].

1A. Megállapítottuk, hogy hevítés hatására a mechanokémiailag aktivált dolomitkristályok a CO<sub>2</sub> nemcsak nagy, hanem kis parciális nyomásánál is két jól elkülöníthető lépésben bomlanak, valamint in situ vizsgálatokkal meghatározható volt a szerkezetileg nem deformált dolomitkristályok mennyisége [1].

1B. Meghatároztam, hogy a dolomitszerkezet amorfizációja és deformációja az (104), (006), (015), (110) és (113) rácssíkok szerint eltérő. Az amorfizáció legerőteljesebben a (015) rácssíkban jelentkezik, míg a deformációhoz kapcsolódó mikro feszültség növekedés az (104) rácssíkban a legnagyobb. [2]

1C. Igazoltam, hogy az abrazív kvarchomok adagolása gyorsítja a dolomit mechanokémiai átalakulását, és a szokásosnál kisebb hőmérsékleten teszi lehetővé kalcium-magnézium-szilikát fázisok keletkezését [2].

###### *A kaolinit mechanokémiai aktiválása és interkalációja, valamint szelektív savas kioldása*

2. A kaolinit mechanokémiai aktiválásának tanulmányozásánál mélyrehatóbban foglalkoztunk a különböző kristályosodottságú kaolinitekben kiváltott átalakulások pontosabb jellemzésével, valamint az interkalációs reakciókra és a szelektív savas kioldásra gyakorolt hatásukkal [3-6].

2A. Megállapítottuk, hogy az aktiválás során a kaolinrétegek szétválásával, a rácshibák számának növekedésével és a krisztallitméret csökkenésével párhuzamosan egy új, gyenge diffrakciót mutató hidratált felületű alumínium-szilikát fázis alakul ki [3].

2B. Kimutattuk, hogy a kaolinit kristályosodottsága jelentős mértékben befolyásolja a mechanokémiai kristályszerkezeti átalakulást: a jól kristályosodottnál nagy, a közepesen kristályosodottnál közepes szerkezeti deformáció lép fel, míg a rosszul kristályosodottnál szinte változatlan marad a rácshibák mennyisége. Ugyanakkor, a kristályosodottság kevésbé hat a diszperzitásfok időbeli változására. [4]

2C. Meghatároztuk, hogy a mechanokémiai aktiválás a kaolinit szerkezetének jelentős deformációja és amorfizációja miatt (a fajlagos felület növekedése ellenére) rontotta az interkalációs reaktivitást [5].

2D. Igazoltuk, hogy különböző kristályosodottságú kaoliniteknél egy rövid idejű mechanokémiai aktiválással kiváltott szerkezeti átalakulás (részleges amorfizáció) már jelentősen növeli a szelektív kénsavas kioldás hatékonyságát (a termikus aktiváláshoz képest), és szinte a teljes  $Al_2O_3$  tartalmat oldatba lehet vinni. A szelektív savas kioldás a kaolinitfázis rendezetlen, jelentős mértékben deformált és amorfizált részének az oldódását eredményezi. A részleges amorfizációnál a rosszul kristályosodott kaolinit, míg a teljes amorfizációnál a jobban kristályosodott kaolinit szelektív kioldása bizonyult hatékonyabbnak. A savas kezeléssel előállított pórusos  $SiO_2$  a termikusan aktiváltéhoz hasonló rendezetlen szerkezetet mutat, de a mechanokémiai aktiválás esetén nagyobb fajlagos felületű nanopórusos  $SiO_2$  képződik, és a pórustérfogat is nagyobb. [6]

#### *A mechanokémiailag aktivált kaolin puccolános reaktivitása*

3. Az új környezetbarát kötőanyagok fejleszthetőségének vizsgálata céljából részletesen jellemeztük a kaolinit mechanokémiai átalakulásának puccolános reaktivitásra gyakorolt hatását [7-9].

3A. A kaolinitra bevezettük az amorfizációfokot, mint hasznos jellemzőt a szerkezet leépülésének leírására és a kaolinit puccolános reaktivitásának predikciójára. Igazoltuk, hogy az őrlés előrehaladtával a kaolinit amorfizációja lassul, az aggregáció és agglomeráció fokozódik, ami jelentős mértékben befolyásolja a puccolános reaktivitást. [7-9]

3B. Kimutattuk, hogy a megfelelő őrlési körülményekkel aktivált kaolinnal a geopolimer kötőanyag olyan nagy nyomószilárdságát tudjuk elérni, ami meghaladja a termikus aktiválással elért legjobb szilárdsáértéket [7].

3C. Megállapítottuk, hogy a portlandcement kismértékű helyettesítése mellett a teljes mértékben mechanokémiailag amorfizált kaolinit a kereskedelmi metakaolinnál kb. 5%-kal jobban növeli meg a kötőanyag nyomószilárdságát. A mechanokémiailag amorfizált kaolinit megnövekedett puccolános reaktivitása az aktiválás hatására keletkezett, 600 nm-nél kisebb méretű gömbölyded primer szemcsék nagy mennyiségű reaktív  $\text{SiO}_2$ - és  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalmának köszönhető. [8, 9]

3D. A mechanokémiai aktiválás a termikus aktiválásnál hatékonyabbnak bizonyult a kaolin puccolános reaktivitásának növelésére (a mechanokémiailag aktivált kaolint a geopolimer és cement kötőanyagoknál is jól lehet alkalmazni a metakaolin helyett) [7, 8].

*Az abrazív anyagok és az őrlési paraméterek hatása a kaolinit mechanokémiai aktiválására*

4. A kaolinit mechanokémiai aktiválásával kapcsolatban részletesen leírtuk az abrazív inaktív (kvarc) és puccolánosan aktív (diatomaföld, szilikapor és trassz) anyagok adagolásának, valamint az őrlési paraméterek változtatásának a hatását [8, 10-12].

4A. Az abrazív inaktív és puccolánosan aktív anyagok alkalmazására vonatkozóan megállapítottuk, hogy ezeknek az anyagoknak az adagolása jelentős mértékben csökkenti a kaolinit teljes amorfizációjához szükséges őrlési időt, mivel őrlőtestként működve felgyorsítják az amorfizációt [8, 10-12].

4B. Kimutattuk, hogy a puccolános adalékokkal történő együttes mechanokémiai aktiválás a majdnem teljes, 90%-os amorfizációs szinten a legkedvezőbb nagy reaktivitású (a kereskedelmi metakaolinnál jobb) puccolános cement-kiegészítőanyagok előállítására (jelentős mértékben csökkentett energiafelhasználás mellett). A 90%-os amorfizációs szinten a kaolinit kristályszerkezetében levő O–H, Al–OH, Al–O–Si és Si–O kötések nagymértékű felszakadásával és az OH csoportok gélvízzé történő átalakulásával már jelentős mennyiségű puccolánosan aktív  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  képződik, miközben a keletkezett aggregátumok és agglomerátumok elsődleges szemcséi közötti kötések erőssége kisebb lesz, mint a 100%-os amorfizációs szinten. [8]

4C. Megmutattuk, hogy a minta:őrlőtest tömegarány és a malomfordulatszám nagymértékben, míg a különböző anyagú tégelyek és őrlőtestek használata (bár velük jobban változtatható az aktivált minta mennyisége) alapvetően nem befolyásolja a kaolinit amorfizációjának kinetikáját, illetve ezekkel a paraméterekkel érdemben

befolyásolható az aktiválás energiafelhasználása. Az egytégelyes helyett a négytégelyes malom használatával számottevően csökkenthető a kaolinit amorfizációjának fajlagos energiaigénye; a trassz adagolásakor találtunk olyan hasznos adagolási arányt, minta:örlőtest tömegarányt és malomfordulatszámot, amelynél a kb. 90%-os amorfizációfoknál összességében 94%-os csökkenést tudunk elérni a kaolin mechanokémiai aktiválásához szükséges fajlagos energiaigényben. [12]

#### **4.2. A kaolinit és halloysit szerkezetének módosítása interkalációval**

##### *A kaolinit és halloysit közvetlen interkalációja*

5. A kaolinit közvetlen interkalációs lépésénél, KAc, karbamid, AAc, DMSO, formamid és NMF reagenseket használva, eltérő kristályosodottságú kaolinitok és halloysit esetében részletesen jellemeztük a hagyományos oldatos, az újfajta mechanokémiai és homogenizációs interkalációs módszerek alkalmazását [13-24].

5A. A KAc reagens esetében mindhárom interkalációs módszert alkalmazva megállapítottuk, hogy mindig 1,16 nm illetve 1,4 nm a vízmentes illetve víztartalmú komplexnek tulajdonítható bázislaptávolság. Meghatároztuk a legjobb interkalációfok eléréséhez használható interkalációs módszert (mechanokémiai) és paramétereiket, de az egyéb gyakorlati előnyökkel bíró homogenizációs interkalációs módszert is optimaltunk. [13-18]

5B. A karbamid reagens esetében kimutattuk, hogy a mechanokémiai módszerrel különböző kristályosodottságú kaolinitoknál is teljes (100%-os) interkalációt lehet elérni, miközben az oldatos módszerrel csak részleges interkaláció érhető el. Megállapítottuk, hogy a mechanokémiai módszer jobb hatékonysága a kaolínrétegek megnövekedett rugalmas deformációjának, a rétegek közötti tér nagyobb mértékű megnyílásának, illetve a felületi rosszul kristályosodott réteg eltávolításának köszönhető. Az így előállított, kisebb kristallitmérettel rendelkező kaolinit-karbamid komplexeknek azonban az oldatos módszerrel készültékénél jelentősebb a szerkezeti leépülése. [19-21]

5C. Az AAc reagens esetében meghatároztuk, hogy szobahőmérsékleten az 1,4 nm-es és 1,7 nm-es komplex interkalációfoka a pihentetési idővel növekvő tendenciát mutat, de míg az előbbi a hosszú pihentetés első részében, addig az utóbbi a pihentetés egy későbbi időpontjában van jelen. Bizonyítottuk, hogy az 1,7 nm-es komplex a többlet-víztartalom eltávolításával átalakítható az 1,4 nm-es komplexszé. Igazoltuk, hogy a

0°C alá történő hűtés jelentős mértékben növeli az interkaláció sebességét, az elérhető legnagyobb interkalációfokot, valamint csökkenti a halloysittartalomnak és a kaolinit kristályosodottságának interkalációra gyakorolt hatását. [22, 23]

5D. Igazoltuk, hogy a homogenizációs módszer a kaolinit karbamiddal, DMSO-val, formamiddal és NMF-dal kialakítható komplexeinek előállításánál is jól alkalmazható. Megállapítottuk, hogy a karbamid, DMSO és NMF interkalációja erőteljesen függ az érlelési hőmérséklettől, és a mintákat enyhén melegítve, a kiindulási keverékekkel rövid idő alatt teljes interkalációt érhetünk el. [24]

5E. Összességében bizonyítottuk, hogy az általunk továbbfejlesztett egyszerű és költségtakarékos homogenizációs módszerrel a különböző kaolinitkomplexek közvetlen előállítása széles körben hatékonyan megvalósítható (nagy mennyiségeknél is), és ennek használatával kiküszöbölhetők az oldatos és mechanokémiai módszerek gyengeségei [17, 22-24].

#### *A kaolinitkomplexek előállítása helyettesítéssel és ojtással*

6. A kaolinit második interkalációs lépésénél a hagyományos keveréses, valamint az újfajta szolvotermális módszer alkalmazásával meghatároztuk a kaolinit-metanol és kaolinit-APTES komplexek előállításának viszonyait [25-27].

6A. Megmutattuk, hogy a kaolinit-metanol és kaolinit-APTES komplexek előállítására az általában használt DMSO-val készült prekuzoron kívül a karbamiddal készült is jól használható [25-27].

6B. Megállapítottuk, hogy az 1,12 nm-es nedves metanolos komplexet 150°C-on szárítva a bázislaptávolság 0,83 nm-re csökken, a szárított metoxilált kaolinitkomplex kémiai összetételét az  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}$  képlettel le tudtuk írni, és kimutattuk, hogy az metanollal egyszerűen újrainterkalálható az 1,12 nm-es komplexszé. Meghatároztuk, hogy a metanolos komplex előállítására a hagyományos keveréses módszernél sokkal hatékonyabb a rövidebb idejű szolvotermális módszer, ami a kaolinit-karbamid prekuzor esetében tovább egyszerűsíthető és gyorsítható. [25, 26]

6C. A kaolinit-APTES komplex előállításánál igazoltuk, hogy a szolvotermális és a keveréses módszer használatával a kaolínrétegek közötti térben szinte teljes mértékben helyettesíthetők a DMSO vagy a karbamid molekulái. Meghatároztuk, hogy a szolvotermális kezeléssel (mindkét helyettesítés esetén) 0,9-1,0 nm bázislaptávolságú kaolinit-APTES komplex állítható elő, amelyben az ojtással kapcsolódó APTES

molekulák egyetlen rétegben helyezkednek el. Igazoltuk, hogy a keveréses módszerrel a karbamidos komplexből egyrétegű elrendeződésnek megfelelő kaolinit-APTES komplex alakítható ki, míg a DMSO-val készített komplexből az ~1,7 nm bázislaptávolságú pszeudo-kétrétegű kaolinit-APTES komplex is létrehozható. [27]

#### *Kaolinit-CTAC komplex és kaolinit-nanotekercsek előállítása*

7. Részletesen tanulmányoztuk a kaolinit-CTAC komplexek és kaolinit-nanotekercsek előállítását, különböző prekursorokkal jellemezve a kezelési lépések paramétereinek (vagy a lépések esetleges összevonásának) hatását [26, 28, 29].

7A. Igazoltuk, hogy a CTAC-vel végzett kezelés után a metoxilált kaolínrétegek exfoliációja még nem következett be, és megállapítottuk, hogy a stabil kaolinit-CTAC komplex bázislaptávolsága 3,82 nm, továbbá ennek elemi összetételét az  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}(\text{CTAC})_{1,6}(\text{Me})_{1,6}$  képlet írja le [28].

7B. A kaolinit-CTAC komplex előállítására karbamidos prekursor használatával kidolgoztunk egy hatékony kétlépéses szolvotermális eljárást, amelyben a kaolinit-CTAC komplexet a prekursor előzetes metanolos kezelése nélkül lehet kialakítani. Meghatároztuk azt is, hogy ez a kétlépéses eljárás a DMSO-val készített prekuzornál nem alkalmazható, mivel 100°C-on a DMSO a karbamidnál nagyobb energiákkal kapcsolódik a kaolínrétegekhez. [26]

7C. Kimutattuk, hogy a kaolinit-karbamid, kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekursorokból előállított nanotekercsek termelékenysége, valamint tömbi kristályos és morfológiai tulajdonságai elegendően jól hasonlítanak egymásra, és részletesen leírtuk a kialakított nanotekercsek tulajdonságait (a nanotekercsek között teljesen feltekeredett csövek, lemezes alakú, és meggörbült szélű kristályok is voltak, a végtermékben 53-66% arányban alakultak ki metoxilált, 218-2287 nm hosszúságú, 3-8 nm falvastagságú nanotekercsek, amelyek külső illetve belső átmérője 22-75 nm illetve 10-33 nm volt). Meghatároztuk, hogy az ezekből a különböző prekursorokból előállított nanotekercsek átlagos bázislaptávolsága a rendezett kaoliniténél (0,72 nm) nagyobb lett (0,761 nm-től 0,896 nm-ig terjedően), és az egyedi tekercsek falában mért értékek széles eloszlást mutatnak. A nanotekercsek domináns tengelyeként átlagosan a *b* tengelyt azonosítottuk, de egyes tekercsekben az *a*, vagy az *a* és *b* és tengely közötti nem specifikus tengelyirányok is előfordultak. [29]

### Irodalomjegyzék

- Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M., Pereira, E., 1986. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. Part I. Textural and physicochemical aspects. Part II. Structural aspects. *Int. J. Miner. Process.* 16, 125-146.
- Bailey, S.W., 1988. Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). Reviews in Mineralogy, Volume 19, Mineral Society of America, Washington.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Handbook of Clay Science. 5 Elsevier, Developments in Clay Science, Amsterdam.
- Bradley, W.F., Burst, J.F., Graf, D.L., 1953. Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite. Ill. State Geol. Surv., Rept. of Investigations No. 167.
- Do, J.-L., Frišćić, T., 2017. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Cent. Sci.* 3, 13-19.
- He, H., Tao, Q., Zhu, J., Yuan, P., Shen, W., Yang, S., 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Appl. Clay Sci.* 71, 15-20.
- Juhász, A. Z., 1982. Mechanochemical reaction of carbonate minerals. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 25, 247-270.
- Juhász, A. Z., Opoczky, L., 1982. Szilikátok mechanikai aktiválása finomőrléssel. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Juhász, A.Z., Opoczky, L., 1990. Mechanical Activation of Minerals by Grinding, Pulverizing and Morphology of Particles. Ellis Horwood, Chichester.
- Kelley, W.P., Jenny, H., 1936. The relation of crystal structure to base exchange and its bearing on base exchange in soils. *Soil Sci.* 41, 367-382.
- Kristóf, É., Juhász, A.Z., Vassányi, I., 1993b. The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 41, 608-612.
- Kristóf, É., Juhász, A.Z., 1993. The effect of intensive grinding on the crystal structure of dolomite. *Powder Technol.* 75, 145-152.
- Kuroda, Y., Ito, K., Itabashi, K., Kuroda, K., 2011. One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls. *Langmuir* 27, 2028-2035.
- Miller, J.G., Oulton, T.D., 1970. Prototropy in kaolinite during percussive grinding. *Clays Clay Miner.* 18, 313-323.
- Murray, H.H., 1993. Kaolin Genesis and Utilization. Specialist Publication No. 1, The Clay Minerals Society, Boulder, CO.

- Reeder, R.J., 1983. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy, Volume 11, Mineral Society of America, Washington.
- Schrader, R., 1970. Einfluss der Schwingmahlung auf die Eigenschaften von geschlämmten Kaolin. *Silikatechnik* 21, 196-201.
- Souri, A., Kazemi-Kamyab, H., Snellings, R., Naghizadeh, R., Golestani-Fard, F., Scrivener, K., 2015. Pozzolanic activity of mechanically and thermally activated kaolins in cement. *Cem. Concr. Res.* 77, 47-59.
- Tamás, F., 1982. Szilikátipari kézikönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- Temuujin, J., Burmaa, G., Amgalan, J., Okada, K., Jadambaa, Ts., MacKenzie, K.J.D., 2001. Preparation of Porous Silica from Mechanically Activated Kaolinite. *J. Porous Mater.* 8, 233-238.
- Tonlé, I.K., Diaco, T., Ngameni, E., Detellier, C., 2007. Nanohybrid kaolinite-based materials obtained from the interlayer grafting of 3-aminopropyl triethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors. *Chem. Mater.* 19, 6629-6636.
- Tunney, J.J., Detellier, C., 1996. Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite. *J. Mater. Chem.* 6, 1679-1685.
- Vizcayno, C., Gutiérrez, R.M., Castello, R., Rodriguez, E., Guerrero, C.E., 2010. Pozzolan obtained by mechanical and thermal treatments of kaolin. *Appl. Clay Sci.* 49, 405-413.
- Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., Yan, W., Liu, D., Liu, Z., 2013. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation. *Appl. Clay Sci.* 83-84, 68-76.

### **Publikációk, amelyekre a dolgozat épül**

1. Kristóf-Makó, É., Juhász, A.Z.: The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal decomposition of dolomite. *Thermochim. Acta* 342 (1999) 105-114.
2. Makó, É.: The effect of quartz content on the mechanical activation of dolomite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 535-540.
3. Frost, R.L., Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., Klopogge, J.T.: Mechanochemical treatment of kaolinite. *J. Colloid Interf. Sci.* 239 (2001) 458-466.
4. Frost, R.L., Horváth, E., Makó, É., Kristóf, J.: Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *J. Colloid Interf. Sci.* 270 (2004) 337-346.
5. Frost, R.L., Horváth, E., Makó, É., Kristóf, J., Cseh, T.: The effect of mechanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide. *J. Colloid Interf. Sci.* 265 (2003) 386-395.

6. Makó, É., Senkár, Zs., Kristóf, J., Vágvölgyi, V.: Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. *J. Colloid Interf. Sci.* 294 (2006) 362-370.
7. Balczár, I., Kovács, A., Korim, T., Makó, É.: Mechanochemical and thermal activation of kaolin clay mineral for manufacturing geopolymer mortars – Comparative study. *Ceram. Int.* 42 (2016) 15367-15375.
8. Makó, É., Óze, Cs.: The effects of silica fume and diatomaceous earth on the mechanochemical activation and pozzolanic activity of kaolin. *Appl. Clay Sci.* 228 (2022) 106636.
9. Makó, É., Óze, Cs., Kovács, M., Pekker, P.: Microstructural and morphological properties of mechanochemically activated kaolinite in the light of pozzolanic reactivity. *Appl. Clay Sci.* 286 (2026) 108183.
10. Frost, R.L., Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., Klopogge, J.T.: Modification of kaolinite surfaces by mechanochemical treatment. *Langmuir.* 17 (2001) 4731-4738.
11. Makó, É., Frost, R.L., Kristóf, J., Horváth, E.: The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite. *J. Colloid Interf. Sci.* 244 (2001) 359-364.
12. Óze, Cs., Makó, É.: Optimization of grinding parameters for the mechanochemical activation of kaolin with the addition of trass. *Minerals* 13 (2023) 915.
13. Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, É., Klopogge, J.T.: Modification of the hydroxyl surface in potassium-acetate-intercalated kaolinite between 25 and 300°C. *Langmuir* 16 (2000) 7421-7428.
14. Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, É., Klopogge, J.T.: Modification of the hydroxyl surface of potassium acetate intercalated halloysite between 25 and 300°C. *Am. Mineral.* 85 (2000) 1735-1743.
15. Makó, É., Rutkai, G., Kristóf, T.: Simulation-assisted evidence for the existence of two stable kaolinite/potassium acetate intercalate complexes. *J. Colloid Interf. Sci.* 349 (2010) 442-445.
16. Ható, Z., Makó, É., Kristóf, T.: Water-mediated potassium acetate intercalation in kaolinite as revealed by molecular simulation. *J. Mol. Model.* (2014) 20:2140.
17. Makó, É., Kovács, A., Horváth, E., Kristóf, J.: Kaolinite-potassium acetate and halloysite-potassium acetate complexes prepared by mechanochemical, solution and homogenization techniques: A comparative study. *Clay Miner.* 49 (2014) 457-471.
18. Zsirka, B., Horváth, E., Makó, É., Kurdi, R., Kristóf, J.: Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order. *Clay Miner.* 50 (2015) 329-340.
19. Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., Vágvölgyi, V.: Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—A comparative study. *J. Colloid Interf. Sci.* 330 (2009) 367-373.
20. Rutkai, G., Makó, É., Kristóf, T.: Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite. *J. Colloid Interf. Sci.* 334 (2009) 65-69.
21. Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., Vágvölgyi, V.: Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 24–31.

22. Makó, É., Kovács, A., Ható, Z., Zsirka, B., Kristóf, T.: Characterization of kaolinite-ammonium acetate complexes prepared by one-step homogenization method. *J. Colloid Interf. Sci.* 431 (2014) 25-131.
23. Kovács, A., Makó, É.: Cooling as the key parameter in formation of kaolinite-ammonium acetate and halloysite-ammonium acetate complexes using homogenization method. *Colloid. Surface. A.* 508 (2016) 70-78.
24. Makó, É., Kovács, A., Kristóf, T.: Influencing parameters of direct homogenization intercalation of kaolinite with urea, dimethyl sulfoxide, formamide, and N-methylformamide. *Appl. Clay Sci.* 182 (2019) 105287.
25. Makó, É., Kovács, A., Ható, Z., Kristóf, T.: Simulation assisted characterization of kaolinite-methanol intercalation complexes synthesized using cost-efficient homogenization method. *Appl. Surface Sci.* 357 (2015) 626-634.
26. Makó, É., Kovács, A., Antal, V., Kristóf, T.: One-pot exfoliation of kaolinite by solvothermal cointercalation. *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 131-139.
27. Makó, É., Sarkadi, Zs., Ható, Z., Kristóf, T.: Characterization of kaolinite-3-aminopropyltriethoxysilane intercalation complexes. *Appl. Clay Sci.* 231 (2023) 106753.
28. Makó, É., Kovács, A., Katona, R., Kristóf, T.: Characterization of kaolinite-cetyltrimethylammonium chloride intercalation complex synthesized through eco-friendly kaolinite-urea pre-intercalation complex. *Colloid. Surface. A.* 508 (2016) 265-273.
29. Makó, É., Dódy, I., Pekker, P., Pósfai, M., Kovács, A., Ható, Z., Kristóf, T.: Nanoscale structural and morphological features of kaolinite nanoscrolls. *Appl. Clay Sci.* 198 (2020) 105800.

**A dolgozat témaköreihez kapcsolódó további publikációim a tudományos fokozat megszerzése óta**

Juhász, A.Z., Kristófné, M.É.: A kaolin savoldhatóságának változása mechanikai aktiválás után. *Építőanyag* 51 (1999) 104.

Kristóf-Makó, É., Juhász, A.Z.: In situ XRD study of the thermal decomposition of mechanically treated dolomite. *Materials Sci. Forum* 321-324 (2000) 380-385.

Juhász, A.Z., Kristóf-Makó, É.: Selective solubility of aluminum and iron as a function of mechanical activation of kaolin. *Hung. J. Ind. Chem.* 28 (2000) 135-138.

Frost, R.L., Makó, É., Kristóf, J., Klopogge, J.T.: Modification of Kaolinite Surfaces through Mechanochemical Treatment – a mid-IR and near-IR spectroscopic study. *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 2849-2859.

Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, É., Martens, W.N.: Modification of the Hydroxyl Surface of Kaolinite through Mechanochemical Treatment Followed by Intercalation with Potassium Acetate. *Langmuir* 18 (2002) 6491-6498.

- Kristóf, J., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Horváth, E., Makó, É.: Detection of four different OH-groups in ground kaolinite with Controlled-Rate Thermal analysis. *J. Therm. Anal. Cal.* 69 (2002) 77-83.
- Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, É., Martens, W.N.: Modification of the Hydroxyl Surface of Kaolinite through Mechanochemical Treatment Followed by Intercalation with Potassium Acetate. *Langmuir* 18 (2002) 6491-6498.
- Frost, R.L., Makó, É., Kristóf, J., Klopogge, J.T.: Modification of Kaolinite Surfaces through Mechanochemical Treatment –a mid-IR and near-IR spectroscopic study. *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 2849-2859.
- Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, É., Horváth, E.: A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite. *Spectrochim. Acta A* 59 (2003) 1183-1194.
- Horváth, E., Frost, R. L., Makó, É., Kristóf, J., Cseh, T.: Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite. *Thermochim. Acta* 404 (2003) 227-234.
- Frost, R. L., Horváth, E., Makó, É., Kristóf, J., Rédey, Á.: Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite - an aged mechanochemically activated formamide-intercalated kaolinite study. *Thermochim. Acta* 408 (2003) 103-113.
- Carmody, O., Kristóf, J., Frost, R. L., Makó, É., Klopogge, J. Th., Kokot, S.: A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics. *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 43-56.
- Horváth, E., Kristóf, J., Frost, R. L., Jakab, E., Makó, É., Vágvölgyi, V.: Identification of superactive centers in thermally treated formamide-intercalated kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005) 132-138.
- Carmody, O., Frost, R. L., Kristóf, J., Kokot, S., Klopogge, J. Th., Makó, É.: Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical activation with quartz: a diffuse reflectance infrared fourier transform and chemometrics study. *Applied Spectroscopy* 60 (2006) 1414-1422.
- Vágvölgyi, V., Kovács, J., Horváth, E., Kristóf, J., Makó, É.: Investigation of mechanochemically modified kaolinite surfaces by thermoanalytical and spectroscopic methods. *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2008) 523-529.
- Horváth, E., Kristóf, J., Kurdi, R., Makó, É., Khunová, V.: Study of urea intercalation into halloysite by thermoanalytical and spectroscopic techniques. *J. Therm. Anal. Cal.* 105 (2011) 53-59.
- Zsirka, B., Horváth, E., Járvas, Zs., Dallos, A., Makó, É., Kristóf, J.: Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. *Appl. Clay Sci.* 124-125 (2016) 54-61.

Zsirka B., Horváth, E., Szabó, P., Juzsakova, T., Szilágyi, R.K., Fertig, D., Makó, É., Varga, T., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Kristóf J.: Thin-walled nanoscrolls by multi-step intercalation from tubular halloysite-10 Å and its rearrangement upon peroxide treatment. *Appl. Surface Sci.* 399 (2017) 245-254.

Balczár, I., Korim, T., Hullár, H., Boros, A., Makó, É.: Manufacture of air-cooled slag-based alkali-activated cements using mechanochemical activation. *Constr. Build. Mater.* 137 (2017) 216-223.

Eniszné Bódogh, M., Hegedűs-Dobrádi, A., Jakab, M., Korim, T., Soósné Balczár, I., Boros, A., Kovács, A., Kristófné Makó, É.: Nemfémes szervesetlen funkcionális anyagok és nanoszerkezetek fejlesztése a Pannon Egyetemen. *Magyar Kémiai Folyóirat* 127 (2021) 153-159.

Óze, C., Badacsonyi, N., Makó, É.: Mechanochemical Activation of Waste Clay Brick Powder with Addition of Waste Glass Powder and Its Influence on Pozzolanic Reactivity. *Molecules* 29 (2024) 5740.

Soósné Balczár, I., Kristófné Makó, É., Eniszné Bódogh, M., Korim, T., Fitosné Boros, A., Jakab, M., Szabó, R.: Barangolás a magyar szilikátkémiai kutatás fejlődésében: múlt, jelen, jövő. *Magyar Tudomány* 186 (2025) 1513-1528.

Ndikuryayo, J.D., Óze, Cs., Makó, É.: Development of supplementary cementitious materials by mechanochemical activation using raw materials from Hungary. *Hung. J. Ind. Chem.* 54 (2026) 13-20.