kristofne.mako.eva_445_26

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Mechanokémiai és interkalációs kutatások

Kristófné Makó Éva



Pannon Egyetem
Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ
Veszprém
2026

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés ……...……...…....1

2. Irodalmi áttekintés ……...….4

2.1. Mechanokémiai aktiválás és berendezései……...……...……4

2.2. A dolomit és mechanokémiai aktiválása……7

2.3. A kaolinit és mechanokémiai aktiválása……9

2.4. A kaolinit interkalációja ……..…….....14

3. Alkalmazott anyagok, módszerek és eszközök ……...…...22

3.1. Alkalmazott anyagok……...…….……..…..23

3.2. Alkalmazott anyagvizsgálati módszerek .....……26

3.3. Mechanokémiai aktiválás és az aktivált minták reaktivitásának vizsgálata 27

3.4. Interkalációs kísérleti módszerek ……29

4. Kutatási eredmények ……...……...31

4.1. Mechanokémiai aktiválás ……...…….31

4.1.1. A dolomit mechanokémiai aktiválása ……...31

4.1.2. A kaolinit mechanokémiai aktiválása és interkalációja…….34

4.1.3. A mechanokémiailag aktivált kaolin szelektív savas kioldása ….38

4.1.4. A mechanokémiailag aktivált kaolin puccolános reaktivitása …..40

4.1.5. Az őrlési paraméterek és abrazív anyagok hatása a kaolinit mechanokémiai aktiválására ……..44

4.2. A kaolinit és halloysit szerkezetének módosítása interkalációval ……...51

4.2.1. A kaolinit és halloysit közvetlen interkalációja…….51

4.2.2. A kaolinitkomplexek előállítása helyettesítéssel és ojtással …….67

4.2.3. Kaolinit-CTAC komplex és kaolinit-nanotekercsek előállítása….71

5. Összefoglalás ……..77

6. Köszönetnyilvánítás……....82

7. Irodalomjegyzék ……83

8. Publikációk, amelyekre a dolgozat épül……..92

9. A dolgozat témaköreihez kapcsolódó további publikációk a tudományos fokozat megszerzése óta……...94

1. Bevezetés

Napjainkra a különféle szerkezetmódosító eljárások köztük a mechanokémiai, illetve az interkalációs eljárások, igen sokat fejlődtek, és a laboratóriumi érdekességekből az anyagtudományban széles körben alkalmazható módszerekké váltak (Bergaya és Lagaly, 2013; Do és Friščić, 2017). Ezek egyrészt tisztább és hatékonyabb fizikai-kémiai átalakításokat tesznek lehetővé, másrészt új lehetőségeket teremtenek különböző vegyületek, nanoszerkezetű anyagok, nanokompozitok és nanohibridek előállítására.

A mechanokémiai eljárásokban mechanikai erőhatásokkal (pl. nagyenergiájú őrléssel) szilárd anyagokban váltanak ki anyagszerkezeti és fizikai-kémiai átalakulásokat, valamint kémiai reakciókat (Juhász és Opoczky, 1982, 1990). A mechanokémiai eljárások első dokumentált alkalmazása Theophrasztosz nevéhez köthető, és az ókori időkbe (kb. Kr. e. 315) nyúlik vissza, azonban az első átfogó, a mechanikai behatások kémiai hatását tanulmányozó vizsgálatokat csak a 19. század végén végezték el (Takács, 2013). Ostwald (1919) használta elsőként a „mechanokémia" kifejezést, amit a kémia egy önálló fejezetének tekintett, és Thiessen (1967) a mechanokémiai jelenségek magyarázatára már egy ún. „magma-plazma" modellt javasolt. Az 1960-as években egyre több (az ásványok, a szervetlen vegyületek és a polimerek vizsgálatával foglalkozó) mechanokémiai kutatócsoport alakult a világ különböző részén. Fémek mechanikai ötvözése először 1966-ban jelent meg önálló kutatási területként (Benjamin, 1976), majd az 1990-es években létrejött a kapcsolata a mechanokémiai területtel. Magyarországon elsőként a szilikátok őrlésekor végbemenő mechanokémiai átalakulásokat tanulmányozták (Juhász és Opoczky, 1982), és az 1980-as években elkezdődtek a fémek mechanikai ötvözésével kapcsolatos kutatások is (Csanády és munkatársai, 2009). Napjainkban ezek korszerű szilárdfázisú eljárásoknak számítanak, amelyekkel hatékonyan, oldószer nélkül tudnak nagy hozzáadott értékű termékeket előállítani (Baláž és munkatársai, 2013; Suryanarayana és Al-Aqeeli, 2013; Mucsi, 2019); így ezek zöld kémiai módszereknek is tekinthetők.

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 korszerű polimer nanokompozitok, vagy a nanoszerkezetű anyagrendszerekben jól alkalmazható nanocsövek (nanotekercsek) alakíthatók ki (Bergaya és Lagaly, 2013). Elsőként Kínában a Szung-dinasztia idején (960-1279) használták az interkalációt karbamiddal, a kaolinit

tulajdonságainak megváltoztatására, vékony falú, „tojáshéj” porcelán előállítása céljából (Weiss, 1963). Először Wada (1961) és Weiss (1961) bizonyította, hogy a kaolinrétegek közötti térbe bizonyos poláris vendégmolekulák bevihetők (interkalálhatók). Ezt követően, a kaolinit számos interkalációs komplexét tudták előállítani úgy, hogy az először bevitt molekulát más poláros molekulával helyettesítették (Olejnik és munkatársai, 1970). Sugahara és munkatársai (1988) interkalált kaolinit-polimer nanokompozitot állítottak elő úgy, hogy a kiindulási kaolinit-ammónium-acetát komplexet helyettesítés útján akrilnitrillel interkalálták, majd az interkalált monomert polimerizálták. Tunney és Detellier (1993) különböző OH csoportot tartalmazó szerves vegyület és a kaolinréteg között alakított ki kovalens (Al–O–C) kötést (grafting reakció vagy ojtás). Kaolinit nanocsöveket elsőként Gardolinski és Lagaly (2005a, b) állított elő, olyan többlépéses interkalációval, ahol a kaolinitszemcséket egyedi kaolinrétegekre bontották, és a rétegek a közöttük levő hidrogénkötések megszűnésével feltekeredtek, nanocsöveket képeztek (exfoliáció). Letaief és Detellier (2009) olyan exfoliált nanokompozitot tudott létrehozni, amelyben a polimerláncok behatoltak a kaolinrétegek közé és a lemezek egymástól elkülönülve diszpergálódtak a polimer mátrixban. Veszprémben Kristóf és munkatársai (1993a) tanulmányozták először a kaolinit interkalációját, amit számos hasonló kutatás követett. Míg kezdetben a kaolincsoport ásványainak interkalációját többnyire az egyes ásványok azonosítására, a kaolinit-szemcsék és szuszpenziók felületi vagy kolloidkémiai tulajdonságainak módosítására használták (Bergaya és Lagaly, 2013), napjainkban a kaolinit többlépéses interkalációjával előállítható adszorbensek, katalizátorhordozók és nanohibrid anyagrendszerek kapnak nagy figyelmet az anyagtudomány területén (Dedzo és Detellier, 2016; Abukhadra és munkatársai, 2021).

Az elmúlt évtizedekben kiváló munkatársakkal végzett kutatásaim jelentős része a mechanokémiai és az interkalációs eljárások fejlesztésére és hatékonyságának növelésére, valamint az általuk kiváltott anyagszerkezeti változások jellemzésére irányult. Kutatásaim egyik része a mechanikailag anizotróp, réteges felépítésű kaolinitben és 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 többlépéses 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.

A dolgozatban elsőként (2. fejezet) egy rövid irodalmi áttekintést nyújtok (a teljesség igénye nélkül), ahol a kutatási eredmények szakirodalmi előzményeit foglalom össze, utalva azokra a fel nem tárt kérdésekre, melyekhez a dolgozatban bemutatandó kutatási eredmények szolgáltattak válaszokat. Ebben a részben szükségesnek tartom a vizsgált ásványok (dolomit és kaolinit) rövid leírását egy kevés irodalmi háttér beillesztésével. Az irodalmi hivatkozásokat a szövegben a szerzői nevek és a publikáció évszámával adom meg.

Az irodalmi áttekintés után, a 3. fejezetben, a kutatási eredményeknél vizsgált konkrét anyagokról, alkalmazott anyagvizsgálati, mechanokémiai és interkalációs módszerekről és eszközökről adok egy tömör összefoglalót.

Dolgozatomban a kutatási eredményeket bemutató részt két fő fejezetre bontom. Először a dolomit és a kaolinit mechanokémiai aktiválásához, majd a kaolinit szerkezetének többlépéses interkalációval végzett módosításához kapcsolódó eredményeket mutatom be tömören. Az értekezésben hivatkozott, a kutatási eredményeket közlő saját publikációk listája, amelyekre a dolgozat épül, a dolgozat végén található. Ezeket a szövegben az egyes alfejezetekhez (témakörökhöz) kapcsolódó sorrendben sorszámokkal jelölöm, ami nem feltétlenül egyezik időbeli megjelenésükkel.

Dolgozatomban az eredmények bemutatásánál sokszor többes szám első személyt használok, mivel az eredmények az esetek többségében közös munka során keletkeztek. Törekszem azonban arra, hogy az eredmények azon részét mutassam be, melyeket egyértelműen a saját munkámnak tartok. Amennyiben a bemutatott közös eredmények bizonyos része egyedül munkatársaim érdeme, azt igyekszem a szövegben jelezni. Törekedtem a rövidebb, tényszerű leírásra, de bizonyos esetekben részletesebb ismertetést tartottam szükségesnek, az eredmény fontossága vagy az érthetőség miatt. Az összehasonlíthatóság végett esetenként célszerű volt a kísérleti körülmények pontosítása közvetlenül az eredmények bemutatása előtt is.

A szakirodalomban ezen a területen elterjedten használják az Å és a nm mértékegységeket. Úgy döntöttem, hogy egységesen mindenhol a nm-t használom.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Mechanokémiai aktiválás és berendezései

A mechanokémia tárgykörébe tartoznak az anyagok mechanikai és kémiai tulajdonságai közötti kapcsolatok, valamint azok az anyagszerkezeti, fizikai-kémiai változások és kémiai reakciók leírásai, melyek a szilárd anyagokban mechanikai energiával kiváltott deformáció, törés és diszpergálás alatt, vagy ezek következtében játszódnak le (Juhász és Opoczky, 1982). A mechanokémia témakörén belül nagy jelentősége van a szilárdfázisú módszerek közé tartozó nagyenergiájú mechanikai diszpregálásnak, az őrlésnek.

A nagyenergiájú őrlés alatt elsődleges és másodlagos mechanokémiai folyamatok mehetnek végbe (Juhász és Opoczky, 1982). Az elsődleges mechanokémiai folyamatok növelik a rendszer szabadenergiáját, reakcióképességét és aktivitását. Amennyiben az elsődleges folyamatok számottevően megváltoztatják a szilárd anyag eredeti tulajdonságait, akkor azt mechanikai (mechanokémiai) aktiválásnak nevezzük. Az elsődleges mechanokémiai folyamatok közé tartozik a diszperz rendszer részecskéinek a mechanikai igénybevétel okozta deformációja és törése, a töréskor jelentkező belső felmelegedés, rácshibák és diszlokációk keletkezése, a kristályszerkezet amorfizációja, stb. Mechanokémiai amorfizációról beszélünk, ha a szilárd testben a terhelés megszűntetése után a kristályszerkezeti rendezettség olyan mértékig csökken, hogy az már az amorf anyagok rendezetlenségének felel meg. A mechanokémiai amorfizáció kialakulásához maradó alakváltozás, mikroplasztikus deformáció, diszlokációk keletkezése, áramlása és kölcsönhatása szükséges. A másodlagos mechanokémiai folyamatok az őrlés alatt spontán végbemenő azon átalakulások, melyek a szabadenergia és a reaktivitás csökkenését okozzák. Másodlagos mechanokémiai folyamatok közé tartozik a rendezetlenné vált kristályszerkezet önként végbemenő visszarendeződése, a szilárd részecskék kölcsönhatásával a rendszer durvulása, stb., és ide sorolhatók az esetleges kémiai reakciók az őrlemény szemcséi között. A mechanokémiai aktiválással az a célunk, hogy az elsődleges folyamatok segítségével az anyagot minél aktívabb állapotba hozzuk, miközben a másodlagos folyamatokat visszaszorítjuk.

Juhász és Opoczky (1982) a diszperzitásfok őrlési idővel való változása alapján az őrlés három szakaszát különbözteti meg. Az őrlés kezdeti, első szakasza a Rittinger-szakasz, ahol a diszperzitásfok közel egyenesen arányosan nő az őrlési idővel. A második az aggregáció szakasza, ahol a diszperzitásfok növekedése folytatódik, de az egyenes

arányosság fokozatosan megszűnik. Itt a részecskék között gyenge adhéziós erők lépnek fel. Az utolsó az agglomeráció szakasza, ahol a diszperzitásfok már nem nő tovább, sőt csökkenhet. Itt következhet be a részecskék „irreverzibilis" összetapadása nagyon tömör agglomerátumokká. A részecskeméret-növekedéssel járó részecske-kölcsönhatási jelenségek között megkülönböztetjük az aggregációt és az agglomerációt. Az aggregáció (a részecskék gyenge fizikai van der Waals-féle adhéziós erőkkel történő összetapadása) viszonylag rövid őrlés után már fellép, és főleg a finomodási folyamatot lassítja. Az agglomeráció (a részecskék kémiai kötésekkel történő erőteljes összetapadása) hosszabb finomőrlés után léphet fel, és az őrlemény minőségét (pl. hidraulikus aktivitását, oldhatóságát stb.) általában rontja.

A finomőrléssel végzett mechanokémiai aktiválás alatt a szilárd anyagok szabadenergiájának változását a következő folyamatok okozzák: a szilárd test törése és kémiai kötések felszakítása; a töréshez, súrlódáshoz és képlékeny deformációhoz köthető felmelegedés; a mechanikai és hőhatásokhoz kötődő kristályszerkezeti deformáció (Juhász és Opoczky, 1982). A felmelegedést tekintve egyrészt az őrlemény teljes hőmérséklete nő, illetve a törés, súrlódás és dörzsölés miatt helyi hőmérsékleti impulzusok mutatkoznak, melyek fokozzák a rácshibák keletkezését, vándorlását és kölcsönhatását, többnyire kedvezően befolyásolva ezzel a mechanokémiai reakciókat (Weichert és Schönert, 1974).

A finomőrlés alkalmas a szilárd anyagok felületi aktiválására, ahol az anyag diszperzitásfokát kívánjuk növelni a szemcseméret csökkentésével és a fajlagos felület növelésével (Juhász és Opoczky, 1990). Ugyanakkor, hangsúlyozni kell, hogy pusztán a fajlagos felület és a szemcseméret-eloszlás változásával nem indokolható a reakcióképesség gyakran tekintélyes növekedése. A felületi aktiválásnál egyértelműen megváltozik a szemcsék felületi szerkezete és nagyobb diszlokációsűrűségű felületi elemek keletkeznek.

A mechanokémiai aktiválás hatására a szilárd anyagoban kristályszerkezeti változások (kristályrács torzulása, polimorf átalakulás és amorfizáció) mehetnek végbe (Juhász és Opoczky, 1982). A kristályrács torzulásához többek között rácshibák keletkezése és számuk növekedése, az atomok (ionok) átrendeződése a rácsszerkezetben és a rácssík-távolság változása sorolható. Polimorf átalakulás bizonyos szilárd anyagokban mehet végbe, ahol a stabil módosulatok instabilakká, valamint az instabil

módosulatok stabilakká alakulhatnak át (Jamieson és Goldsmith, 1960; Erdei-Grúz és Schay, 1962). A mechanokémiai folyamatokban képződő stabil módosulatok egyrészt a nagyobb hőmérsékleten, másrészt a nagy nyomáson stabil módosulatok lehetnek, vagy olyan termékek melyeket csak mechanokémiai aktiválással lehet előállítani. A stabil módosulatok instabillá történő átalakulásakor az átalakuláshoz szükséges energiát az elnyelt mechanikai energia biztosítja. Az instabil módosulatok kialakulásának egyik lehetséges magyarázata, hogy az alakváltozás alatt fellépő belső feszültségek a stabil módosulatok egy lépcsőben történő átalakulását okozzák. A másik magyarázat az, hogy a deformáció, törés és felmelegedés hatására létrejövő amorf szerkezet visszarendeződése fokozatosan, a már rendezett, viszont még instabil köztes termékek közbeépülésével történik. Ha a köztes folyamatok bármelyikének nagyon kicsi a sebessége, akkor az instabil módosulat hosszú ideig megmaradhat. A mechanokémiai amorfizációt jellemezve végül elmondhatjuk, hogy ez alapjában véve módosulatváltozásnak tekinthető. Ebben a reakcióban a stabil (kristályos) módosulatból instabil, amorf szerkezetű, főként szubmikroszkópikus méretű szemcsék aggregátumából álló diszperz rendszer (xerogél) jön létre. A szilikátok xerogél állapotának konzerválásában fontos szerepe van a kristályszerkezet OH csoportjaiból képződő vízmolekuláknak, amelyek a deformált szerkezetből nem tudnak kilépni, de abban eloszlatva, a laza szerkezetet beékelődéses rácshibák alakjában megőrzik. Az így keletkezett xerogélek stabilizálásában fontos szerepe lehet olyan kationoknak is, amelyek az eredeti szilikátszerkezetben nem voltak jelen, viszont a helyettesítésnél keletkezett szabad negatív töltéseket közömbösítik.

A mechanokémiai aktiváláshoz különböző berendezéseket használnak, amelyek finomőrlésre és ultrafinom őrlésre alkalmasak (Juhász és Opoczky, 1990; Baláž és munkatársai, 2013; Mucsi, 2019). Kezdetben az ásványelőkészítésben széles körben használt dobmalmokat és golyósmalmokat alkalmazták, de ezek a berendezések az ultrafinom őrlésnél már nem voltak elég hatékonynak. Ezért egyre inkább olyan őrlőberendezéseket kezdtek alkalmazni, amelyek a mechanokémiai aktiváláshoz megfelelően nagy energiát tudtak átadni. Ezek az őrlőberendezések eltérnek felépítésükben, méretükben és az energiaközlés módjában. Az energiaközlés módja alapján két fő típus különböztethető meg. Az első típusnál az egymáshoz képest elmozduló őrlőtestek az őrleményre nyíró, nyomó igénybevételt gyakorolnak, vagy ezek kombinációját (pl. golyós-, rezgő- és görgősmalom). A második típusnál az aprításhoz

szükséges mechanikai energiát az aprítandó szemcse mozgási energiája adja (pl. sugármalom). A mechanokémiai aktiváláshoz leggyakrabban használt őrlőberendezések közé tartozik a bolygómalom, a rezgőmalom, a keverőmalom és a sugármalom. Laboratóriumi kísérletekben főként a bolygómalmokat alkalmazzák nagy energiasűrűségük, egyszerű kezelésük és tisztíthatóságuk miatt. Ezek olyan őrlőberendezések, amelyekben a gravitációs gyorsulás helyett a centrifugális gyorsulást alkalmazva aránylag rövid idő alatt nagy diszperzitásfok és aktivitás érhető el. Ma már kereskedelmi forgalomban is léteznek ipari, folyamatos működésű bolygómalmok, amelyek termelékenysége akár 3-5 tonna/óra is lehet. A mechanokémiai aktiválás alkalmazhatóságára napjainkban egy figyelemre méltó példa, hogy a Thyssenkrupp Polysius cég a SCHWENK Zement céggel együttműködve ipari méretű keverőmalomban valósította meg az agyagok mechanokémiai aktiválását (Wilczek és Maier, 2024), és jelenleg ilyen (ún. „meca-clay") technológiát alkalmazó bemutató üzemet építenek klinker helyettesítőanyag előállítására.

2.2. A dolomit és mechanokémiai aktiválása

A dolomitot széleskörben alkalmazzák, pl. az üveg- és a tűzállóanyag-gyártás, a kohászat és a vegyipar területén (Tamás, 1982; Reeder, 1983). A dolomit karbonátkőzetként világszerte sok helyen előfordul, nagy mennyiségben hegységeket alkotva (pl. a Bakonyban). A trigonális rendszerbe tartozó dolomit ásvány kristályszerkezetében a bázislappal párhuzamos síkokon felváltva helyezkednek el csak Ca^{2+} ionok, vagy csak Mg^{2+} ionok. A CO_3^{2-} ionok síkháromszögeket képeznek, ahol a C–O kötések hossza egyforma, és megegyezik a kalcit-típusú szerkezetben levő C–O távolsággal. Ugyanakkor, a Ca–O és Mg–O kötések hossza 0,238 nm és 0,208 nm, szemben a kalcitban levő 0,236 nm-el és a magnezitben levő 0,210 nm-el. A dolomit ipari alkalmazhatósága jelentős mértékben függ a fizikai, kémiai, szerkezeti és termikus tulajdonságaitól. Ezek közül az egyik legfontosabb a termikus tulajdonság és az ahhoz kapcsolódó hevítés közben végbemenő átalakulások. Termikus bomlását levegőben, vagy szén-dioxidban különböző kutatók (Liptay, 1971; Otsuka, 1986; Engler és munkatársai, 1989) vizsgálták. Ha a szén-dioxid parciális nyomása elég nagy volt, akkor a dolomit két lépésben bomlott:

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2 \quad (1)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2. \quad (2)$$

Ha a szén-dioxid parciális nyomása kicsi volt, akkor ez a két bomlási lépés összeolvadt:

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2\ CO_2. \quad (3)$$

Engler és munkatársai (1989) a termoanalitikai kutatásukat kiterjesztették a nagyhőmérsékletű fázisok in situ röntgendiffrakciós vizsgálatára. Megállapították, hogy szén-dioxid-atmoszférában a dolomit 550°C és 765°C között kalcitra és periklászra bomlik, majd 900°C és 960°C között a kalcitból CaO képződik. Ugyanakkor levegőben, 700°C és 780°C között, kalcit, CaO és periklász egyidejű képződése kíséri a dolomit bomlását.

A mechanokémiai aktiválással nagymértékben megváltoztathatjuk a dolomit tulajdonságait (Bradley és munkatársai, 1953; Juhász, 1982; Kristóf és Juhász, 1993). A mechanokémiai aktiválás alatt bekövetkező változásokat kezdetben többnyire termoanalitikai vizsgálatokkal jellemezték, mivel többségében a röntgendiffrakciós vizsgálattal nem tudtak érdemi szerkezeti változásokat kimutatni. A termoanalitikai vizsgálatokkal megállapították, hogy ekkor a kétlépéses bomlási folyamatban az első endoterm bomlási folyamat hőmérséklete csökkent, miközben a második bomlási folyamat hőmérséklete változatlan maradt. Molchanov és munkatársai (1971) a mechanokémiai aktiválás során a dolomit egyszerű karbonátokká történő átalakulását írták le, míg más kutatók ezt hosszútávú őrlésnél sem tapasztalták (Gammage és munkatársai, 1983). Ugyanakkor megállapították a dolomit szerkezetének nagymértékű mechanikai deformációját, ami az elemi cella tágulásában és mikrofeszültségek keletkezésében mutatkozott meg. PhD fokozatszerzéshez kapcsolódó kutatásomban (Kristóf és Juhász, 1993) kimutattuk, hogy a dolomitszerkezet deformációja a legerőteljesebb a Mg^{2+} ionokat tartalmazó rácssíkokban, és ez meggyengíti az O–Mg–O kötéseket. Ekkoriban (1999. előtt) a termikus elemzésen túl a mechanokémiai hatásvizsgálatok nem terjedtek ki a nagyhőmérsékleten létrejövő fázisok in situ vizsgálatára, ezért in situ nagyhőmérsékletű röntgendiffrakciós vizsgálatokkal tanulmányoztuk a mechanokémiailag aktivált dolomit termikus bomlását.

A gyártási folyamatokhoz gyakran szükségesek őrölt alapanyagok, amelyek nyersanyagok keverékéből készülnek, és előállításukhoz az egyik lehetséges módszer az együtt végzett őrlés (Beke, 1981). Az együttes őrlésnél az összetevők hatással vannak egymásra, ami elősegítheti vagy gátolhatja az egyes összetevők aprítását. Ugyanakkor,

az együttes őrlés homogénebb terméket eredményez, és elősegíti a reakciópartnerek aggregációját (Juhász és Opoczky, 1990). Számos tanulmány készült a dolomit (Bradley és munkatársai, 1953; Kristóf és Juhász, 1993; Criado és munkatársai, 2004) és a kvarc (Demster és Ritchie, 1953; Lin és Somasundaran, 1972; Hofman és Schönert, 1984) egyedi száraz őrléséről, de 2007-ig (tudomásunk szerint) nem tanulmányozták a dolomit és kvarc keverékeinek viselkedését intenzív száraz együttes őrléskor. Tekintettel az együttes őrlés ipari jelentőségére, kutatásaimban foglalkoztam azzal a kérdéssel, hogy a kvarctartalom milyen változást eredményez a dolomit mechanokémiai aktiválásában.

2.3. 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; Murray, 1993). A triklin rendszerbe sorolható kaolinit a kanditok közé tartozó agyagásvány, és szerkezeti építőeleme a kettősrétegekből álló kaolinréteg, melyben [SiO_4]-tetraéderekből és [$Al(O,OH)_6$]-oktaéderekből álló rétegek közös oxigéneken keresztül kapcsolódnak egymáshoz (Nemecz, 1973; Bailey, 1988). Az egymást követő kettősrétegek hidrogénkötéssel kapcsolódnak egymáshoz úgy, hogy az egyik kettősréteg tetraéderes rétegének oxigénjei és a másik kettősréteg oktaéderes rétegének belső felületi OH csoportjai között hidrogénhidak jönnek létre. A kaolinit egyik érdekes politípusa a halloysit(1 nm), amit voltaképpen a kaolinit hidratált változatának tekinthetünk. Enyhe szárítással (kb. 100°C) a halloysit(1 nm) kettősrétegei közé beépült vízmolekulák eltávolíthatók, miközben a dehidrált halloysit(0,7 nm) vagy metahalloysit keletkezik. A kaolinitek származási helyüktől függően eltérő rendezettségűek lehetnek, melynek számszerű jellemzésére különböző indexeket használnak (Hinckley, 1963; Aparicio és Galán, 1999). A kaolinit fizikai, kémiai, termikus és felületi tulajdonságai, valamint kristályszerkezete és morfológiája nagyon fontos az ipari felhasználása szempontjából (Bailey, 1988; Murray, 1993). Ezek közül igen lényeges a termikus tulajdonsága és átalakulása. A hevítés alatt végbemenő átalakulásokat elsőként részletesen Brindley és Nakahira (1959) írták le. A szerkezeti OH csoportok 600°C körül endoterm folyamatban lépnek ki a szerkezetből, metakaolinit képződése közben:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2\ H_2O. \qquad (4)$$

A rendezetlen szerkezetű metakaolinit 950°C körül szilíciumspinell fázissá alakul át, amorf SiO_2 keletkezése mellett:

$$2\ Al_2Si_2O_7 \rightarrow Al_4Si_3O_{12} + SiO_2. \quad (5)$$

Ezt követően 1200°C, majd 1400°C körül 1:1, majd 3:2 összetételű mullitfázis és kristályos cristobalit képződik:

$$Al_4Si_3O_{12} \rightarrow 2\ Al_2SiO_5 + SiO_2 \quad (6)$$

$$3\ Al_2SiO_5 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + SiO_2. \quad (7)$$

A mechanokémiai aktiválás jelentős változásokat okoz a kaolinit kristályszerkezetében, felületi energiájában és kémiai reaktivitásában (Juhász és Opoczky, 1990). Elsőként, Kelley és Jenney (1936) írták le a kaolinit őrlés okozta deformációját és amorfizációját. Schrader (1970) megállapította, hogy az őrlés során a kaolinit szerkezete elsősorban a *c* tengely irányában deformálódik. 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, ami hasonló a természetben megtalálható, szabálytalan rétegsorakozású „fireclay" típushoz. Hosszabb őrlés hatására a mechanokémiai amorfizációnál az O–H, Al–OH, Al–O–Si és Si–O kötések felszakadnak (Miller és Oulton, 1970), amit elsősorban infravörös spektroszkópiával tudnak vizsgálni. Az OH csoportok rácspontjukat elhagyják, és kondenzációs reakcióban a szerkezetben gyengébben kötődő vízmolekulákká (gélvízzé) alakulnak át (Juhász és Opoczky, 1982). PhD fokozatszerzéssel kapcsolatos munkámban (Kristóf és munkatársai, 1993b) megállapítottuk, hogy az amorfizációs folyamatban keletkező kvázikristályos állapot kedvező a mullit-típusú kristályok kisebb hőmérsékletű, 1000°C körüli képződéséhez. További kutatásokban (Gonzalez Garcia és munkatársai, 1991; Sánchez-Soto és munkatársai, 2000) kimutatták, hogy a jól és a rosszul kristályosodott kaolinitek mechanokémiai amorfizációs folyamata nem mutat lényeges eltérést, bár az eredeti kaolinit szilárdfázisú reakciójához szükséges hőmérséklet alatt főleg az amorfizált rosszul kristályosodott kaolinit alakult át rosszul kristályosodott mullittá. Összességében tehát, a kaolinit kristályszerkezetének mechanokémiai átalakulása nem tulajdonítható csupán a részecskeméret csökkenéséhez és a kisméretű részecskék rendezetlen másodlagos halmozódásához köthető látszólagos amorf állapot kialakulásának, hanem jelentős mértékben a szerkezet valódi amorfizációjának, ahol a szerkezetet összetartó kötések

felbomlanak, az atomcsoportok eredeti helyükről elmozdulnak, és a külső terhelés megszűnését követően sem tudnak visszatérni a kiindulási helyükre (Juhász és Opoczky, 1982).

A kaolinit mechanokémiai átalakulásának jellemzésére különböző vizsgálati módszereket használtak (Aglietti és munkatársai, 1986; Sánchez-Soto és munkatársai, 2000), amelyek az utóbbi 30 évben jelentős fejlődésen mentek keresztül. Leggyakrabban a röntgendiffrakciós vizsgálatot alkalmazták, ahol nehézséget okozott az, hogy a mechanokémiai aktiválás végül egy egyre rendezetlenebb szerkezetet eredményezett. Ebben az esetben az infravörös spektroszkópia az, ami lehetővé tette a rendezetlenebb szerkezetben levő atomcsoportok és kötések vizsgálatát. Kimutatták (Miller és Oulton, 1970; Aglietti és munkatársai, 1986), hogy a kaolinit OH vegyérték- és deformációs rezgési sávjainak intenzitása rohamosan csökken, míg az adszorpciós vízre és gélvízre jellemző széles rezgési sáv intenzitása növekszik. A kaolinitrács tetraéderes és oktaéderes rétegében végbemenő változásokat mutatta az Al–O–Si rezgési sávok megszűnése és az Si–O vegyérték- és deformációs rezgési sávok jellegének alapvető átalakulása. A termikus elemzést is gyakran alkalmazták a tömbfázisú kémiai tulajdonságok (ld. nagyhőmérsékletű reakciók) változásának követésére, amely jól láttatja a kaolinit dehidroxilációs hőmérsékletének és a hozzá tartozó tömegveszteségnek a csökkenését, valamint a jellegzetes első exoterm fázisátalakulás kisebb hőmérsékletre tolódását (Juhász és Opoczky, 1982; Sánchez-Soto és munkatársai, 2000). Tekintettel az anyagvizsgálati módszerek nagymértékű fejlődésére, kutatásainkban mélyrehatóbban foglalkoztunk a különböző kristályosodottságú kaolinitek mechanokémiai aktiválással kiváltott átalakulásainak pontosabb jellemzésével.

A mechanokémiai aktiválás a kaolinit felületi szerkezetének és fajlagos felületének nagymértékű változását eredményezi (Aglietti és munkatársai, 1986; Kristóf és munkatársai, 1993b). A kaolinit felületi tulajdonságainak vizsgálatára nagyon hasznos módszer az interkalációval történő módosítás (Ledoux és White, 1966; Kristóf és munkatársai, 1993a, 1999), ezért kutatásainkban részletesen tanulmányoztuk azt a kérdést, hogy a mechanokémiai aktiválás milyen hatást gyakorol a kaolinit interkalációs reakciójára.

A kaolinit egyik leggyakoribb kémiai módosítása, amelyet ipari és tudományos célokra egyaránt használnak, a savas kioldás (Grim, 1953). Gyakorlati szempontból az

oldhatósági jellemzők meghatározása fontos, hogy a kaolinokat alumíniumforrásként és porózus anyagok előállítására tudják használni (Okada és munkatársai, 1998; Temuujin és munkatársai, 2001). A kaolinit savakban való oldhatósága a sav típusától és koncentrációjától, a sav és a kaolinit arányától, a hőmérséklettől és a kezelés időtartamától függ (Aglietti és munkatársai, 1986; Temuujin és munkatársai, 2001). Grim (1953) megjelentetett több a kaolinit és savak reakcióival kapcsolatos tanulmányt, amelyekben megállapították pl., hogy a kaolinit kénsavban jobban oldódik, mint sósavban. Hasonló kénsavas kezelési körülmények között, de hevítéssel vagy őrléssel történő amorfizálás után a kaolinit alumínium-oxidjának szinte teljes mennyisége oldódott (Okada és munkatársai, 1998; Temuujin és munkatársai, 2001). A kénsavas kioldás után keletkezett pórusos szilícium-dioxid egyenletes pórusméret-eloszlást mutatott a mezopórusok tartományában és alapvetően megőrizte az eredeti réteges szerkezetet, ami eltért a szilikagél vázszerkezetétől. Feltételezhető volt, hogy a mechanokémiai aktiválással és savas kezeléssel előállított pórusos anyagok tulajdonságait befolyásolja a kiindulási kaolin típusa és a mechanokémiai kezelés időtartama. Ezért kutatásainkban tanulmányoztuk a különböző időtartamú őrlések utáni savas kezelés hatására a különböző kristályosodottságú kaoliniteknél bekövetkező változásokat is.

A kaolin 500°C és 900°C közötti hőkezelésével (termikus aktiválásával) metakaolint lehet előállítani, melyben a kaolinit dehidroxilációjával amorf metakaolinit képződik (4), megőrizve a kaolinit eredeti lemezes morfológiáját (Bergaya és Lagaly, 2013). Ez a természetes kalcinált puccolán erős reakcióba lép a portlandcement hidratációjakor keletkező kalcium-hidroxiddal, szilárd kalcium-szilikát-hidrátokat és kalcium-aluminát-hidrátokat képezve, melyek hasonlók a hidraulikus anyagok szilárdulása során képződő vegyületekhez (Siddique és Klaus, 2009). Az elmúlt két évtizedben a metakaolin puccolános cement-kiegészítőanyagként történő alkalmazása nagy figyelmet kapott. Ezen kívül kimutatták, hogy a metakaolin, alkálifém- és alkáliföldfém-tartalmú oldat jelenlétében mutatott nagy reaktivitásának köszönhetően, alkalmas alkáli aktivált kötőanyagok (geopolimer) előállítására is (Davidovits, 1991; Palomo és munkatársai, 1999). A termikusan aktivált metakaolin mellett a mechanokémiailag aktivált kaolin is ígéretes alternatív puccolános anyagnak bizonyult, ahol a mechanokémiailag aktivált anyag reaktivitása versenyképesnek mutatkozott a termikusan aktiváltéval (Vizcayno és munkatársai, 2010; Fitos és munkatársai, 2015;

Souri és munkatársai, 2015). Kérdés volt azonban, hogyan lehet a kaolin mechanokémiai aktiválásával nagy aktivitású puccolános anyagot energiahatékony módon előállítani, hogy az a geopolimer és cement kötőanyagoknál is jól alkalmazható legyen a metakaolin helyett.

Általában a mechanokémiai vizsgálatokhoz használt kaolinok több-kevesebb kvarcot tartalmaztak (Juhász és Opoczky, 1982). A kutatások azonban 2001. előtt nem terjedtek ki a kvarctartalomnak a kaolinit mechanokémiai átalakulására gyakorolt hatásának jellemzésére, pedig a gyártási folyamatokhoz gyakran szükség van kaolinit és kvarc őrleményeinek keverékeire, valamint a természetes nyers kaolinok sokszor jelentősebb mennyiségű kvarcot tartalmaznak (Bailey, 1988; Murray, 1993). Tekintettel a kaolinit és kvarc együttes őrlésének ipari jelentőségére, kutatásunkban vizsgáltuk a kaolinit és kvarc keverékeinek, valamint természetes nagy kvarctartalmú kaolinnak intenzív száraz őrlés során tanúsított viselkedését, továbbá az őrlemények tulajdonságait. A kvarchoz hasonlóan nagy keménységű abrazív anyagok a szilikapor, a diatomaföld és a trassz, melyeket puccolános cement-kiegészítőanyagokként használnak (Nehme, 2015; Black, 2016). Ezek az anyagok is, a metakaolinhoz hasonlóan, nagyobb mennyiségű reakcióképes szilícium-dioxidot tartalmaznak, ami puccolános reakcióba lép a kalcium-hidroxiddal és kalcium-szilikát-hidrátokat képez. Kutatásainkban ezért együttes őrlést alkalmazva vizsgáltuk a szilikapor, a diatomaföld és a trassz adagolásának hatását is a kaolinit mechanokémiai amorfizációjára és puccolános reaktivitására.

A kaolin mechanokémiai aktiválására leggyakrabban bolygómalmot használtak (Vizcayno és munkatársai, 2010; Fitos és munkatársai, 2015; Souri és munkatársai, 2015), amelyben a gyorsító erő az őrlőtégely tengelye körüli és a malom főtengelye körüli forgómozgás kombinációjából adódik. Itt az aktiválás hatékonysága az aktiválandó anyag tulajdonságain kívül számos egyéb tényezőtől függ (pl. az alaplemez és a tégely forgási sebességétől, az őrlőtest mennyiségétől és anyagától, az őrlőtest és a minta tömegarányától, valamint a kezelés időtartamától) (Urakaev és Boldyrev, 2000; Suryanarayana, 2001). A forgási sebességek és az őrlőtest mennyiségének növelése növeli az ütközések gyakoriságát és erősségét, ami az őrlőtest gyorsabb kopásához és a minta esetleges szennyeződéséhez vezet. Megfigyelhető továbbá, hogy az őrlőtest energiájának növekedése a súrlódás révén keletkező hő mennyiségének növekedését eredményezi, ami csökkenti az aktiválási folyamat hatékonyságát a minta fokozott tapadása, aggregációja és agglomerációja miatt. A különböző anyagú őrlőtestek ütközési

energiája a sűrűségük növekedésével nő, ami lehetővé teszi az őrlőtest és a tégely kopásának mérséklését, valamint az őrlési hőmérséklet csökkentését. Az anyaggal közölt energiát leíró matematikai modellek alapján az alaplemez és a tégely forgási sebessége arányának, azaz az áttételnek a növekedése az ütközések számának és energiájának növekedését eredményezi, adott fordulatszám mellett (Burgio és munkatársai, 1990; Kakuk és munkatársai, 2009; Martinez-Garcia és munkatársai, 2019). Ez felvetette annak a lehetőségét, hogy azonos mértékű aktiválás eléréséhez érdemes a fordulatszám csökkentését és az áttétel növelését alkalmazni, és hatását vizsgálni, ami előnyös lehet a mechanokémiai aktiválás alatt lejátszódó kedvezőtlen folyamatok (pl. agglomeráció) visszaszorításában.

2.4. A kaolinit interkalációja

A kaolinit bizonyos kisméretű szerves vegyületekkel (pl. formamid, dimetil-szulfoxid, kálium-acetát) közvetlenül interkalálható (Bergaya és Lagaly, 2013). Az interkaláció hatására (a vendégmolekulák belépésével a rétegek közé) a kaolinit eredeti 0,72 nm-es bázislaptávolsága megnő (1. táblázat). Ezeket a szerves vendégmolekulákat három fő csoportba sorolták (Wada, 1961; Weiss és munkatársai, 1963, 1966; Olejnik és munkatársai, 1970). Az első csoportba tartoznak azok a vegyületek, melyek hidrogénkötéseket alakítanak ki a kaolinréteggel (pl. a karbamid és a formamid), a második csoportot a nagy dipólusmomentummal rendelkező vegyületek (pl. a dimetil-szulfoxid, DMSO), és a harmadik csoportot a rövid láncú zsírsavak kálium-, rubídium-, cézium- és ammóniumsói (pl. acetátok, propionátok, izovalerátok) alkotják. Az interkalációs komplexek előállításához leggyakrabban a vendégmolekulákat tartalmazó folyadékkal vagy telített oldattal (az 1. táblázatban megadott körülmények mellett) kezelik a kaolint (Bergaya és Lagaly, 2013).

Az interkalációs reakció jellemzésére az egyik legfontosabb tulajdonság az interkalációfok (Bergaya és Lagaly, 2013), amit az interkalálódott és nem interkalálódott kaolinit röntgendiffrakcióval mért 001 reflexiójának integrált intenzitásából (területéből) határoznak meg (pl. százalékban). Az interkalációfok az idő függvényében gyakran S-alakú görbe szerint növekszik (Fenoll Hach-Ali és Weiss, 1969). Először az interkalálószer adszorbeálódik a szemcsék külső felületén, és a kettősrétegek rugalmas deformációjával megnyitja a rétegközi teret, ahova ezután a vendégmolekulák be tudnak

lépni. Az interkalációs reakció sebessége különböző paraméterektől függ: pl. a vendégmolekulák típusától, a hőmérséklettől, a koncentrációtól, a kaolinit rendezettségétől és szemcseméretétől, valamint a kaolinit és az interkalálószer tömegarányától. A kaolinitszemcsék kis mérete erőteljesen csökkenti az interkaláció sebességét (Uwins és munkatársai, 1993), mert a kis szemcséknél a vendégmolekulák általában csak egy oldalról, míg a nagyobb szemcséknél különböző irányokból tudnak belépni a rétegközi térbe. A kaolinit szerkezeti rendezettsége szintén befolyásolja az interkalációt, mert a pontszerű rácshibák és diszlokációk megállítják az interkalációs reakciófront terjedését. Az interkalációs reakció sebességét többnyire a kétdimenziós határfelületi (bizonyos esetekben diffúzióvezérelt) reakciókra alkalmazható Avrami-Erofeev-egyenlettel írták le (Fenoll Hach-Ali és Weiss, 1969).

1. táblázat Jellemző bázislaptávolságok és kezelési körülmények néhány kaolinitkomplexnél (Bergaya és Lagaly, 2013)

Interkalálószer	Jellemző bázislaptávolság (nm)	Kezelési körülmények
Formamid^{+}	1,01	4 nap, 60°C
Karbamid*	1,07	8 nap, 60-110°C
N-metil-formamid^{+}	1,08	2 nap, 60°C
Dimetil-szulfoxid^{+*}	1,12	30 óra, 50°C^{+}, vagy 20 perc, 150°C*
Kálium-acetát*	1,40	1 nap, 65°C, pH 8
Ammónium-acetát*	1,41	20 nap, 20°C, pH 8-9

*Telített vizes oldat. $^{+}$Folyadék.

Az interkaláció alkalmas a különböző kristályosodottsági fokú kaolinitek reaktivitásának jellemzésére (Fernandez-Gonzales és munkatársai, 1976). Sok kaolinit nem interkalálódik teljes (100%) mértékben, még nagy reaktivitású vendégmolekulákkal (pl. DMSO-val), hosszú idő után sem. Az interkalációval három típusba sorolhatjuk a kaoliniteket. A legreaktívabb az A típus, amelyik DMSO-val, karbamiddal és sok más vegyülettel is interkalálható. A B típusba sorolhatók azok a kaolinitek, melyek a DMSO-val igen, de karbamiddal nem interkalálható. A C típushoz tartoznak a nem reaktív

kaolinitek. A DMSO-val és karbamiddal végzett interkaláció lehetővé teszi a vizsgált kaolint alkotó három típus tömegarányának meghatározását.

A kálium-acetát a rövid láncú zsírsavak sói közé tartozik, és az interkalációnál a kaolinit eredeti bázislaptávolságát 1,4 nm-re növeli (1. táblázat), ami kismértékű hevítés (~110°C) hatására 1,14 nm-re csökken, a komplexben jelenlévő vízmolekulák kilépése miatt (Wada, 1961; Ledoux és White, 1966). Kristóf és munkatársai (1997) különböző kristályosodottságú magyarországi kaoliniteket vizsgálva tanulmányozták az előzetesen szárított kálium-acetátos komplex viselkedését szabad levegőn tárolva, és megállapították, hogy a szárított komplexnél kialakult 1,2 nm-es röntgendiffrakciós reflexió fokozatosan a nedves levegőnek köszönhetően 1,4 nm-re tolódott. E kutatásokban (2000. előtt) nem vizsgálták in situ a hevítés és hűtés közben végbemenő változásokat, illetve a képződő komplexek pontos bázislaptávolságát. Ezért kutatásainkban in situ programozott hőkezelésű röntgendiffrakciós vizsgálatokkal tanulmányoztuk kálium-acetátos komplexek átalakulását is, valamint belső standard segítségével meghatároztuk a pontos bázislaptávolságokat. Részletesebben vizsgáltuk a kétféle bázislaptávolsághoz tartozó komplex szerkezetét, melyet kollégáink molekuláris szimulációs vizsgálatai támogattak. Az interkaláció során az acetátionok kölcsönhatásba lépnek a kaolinit belső felületi OH csoportjaival, amit jól mutat az infravörös spektrumon az OH csoportok vegyértékrezgési tartományában a kaolinit (pl. a 3695 cm^{-1} és a 3620 cm^{-1}) rezgési sávjainak intenzitásarány-változása (Ledoux és White, 1966; Kristóf és munkatársai, 1993a). A kálium-acetát közvetlenül oldatos, homogenizációs és mechanokémiai (együttőrlés) módszerrel interkalálható a kaolinrétegek közé (Wada, 1961; Maxwell és Malla, 1997; Kristóf és munkatársai, 1997). Korábban leggyakrabban az oldatos módszert használták, ahol telített oldatban kevertetve, centrifugálva és szárítva, kb. két hét után 82-96% interkalációfokot értek el. Ritkábban alkalmazták a homogenizációs technikát, ahol a kaolint kálium-acetáttal és desztillált vízzel keverték össze, éppen csak megnedvesítve a keveréket. Ezzel a módszerrel is hasonlóan nagy interkalációfokot tudtak elérni, úgy, hogy nagymértékben csökkentették a szükséges vegyszer mennyiségét. A legritkábban használt módszer az együttőrléses volt, ahol ugyancsak kevés vegyszert használva, rövid, kíméletes őrléssel és pihentetéssel kapták a legjobb eredményt. Mivel az oldatos módszerrel összehasonlítva még nem vizsgálták a mechanokémiai és homogenizációs (keveréses) módszerekkel, különböző kristályosodottságú kaolinitekből és halloysitból készült kálium-acetátos komplexek

kialakulását (különböző őrlési paraméterek és relatív nedvességtartalom mellett) ezért kutatásainkban ezzel is foglalkoztunk.

A karbamid a kaolinréteggel hidrogénkötéseket alakít ki, amelyekben a karbonilcsoportja akceptorként, míg az amidcsoportja donorként viselkedik (Lagaly, 1984). Az interkaláció során a kaolinit eredeti bázislaptávolsága 1,07 nm-re nő (1. táblázat). A kaolinit-karbamid komplexek hevítésekor a karbamid 134°C-os olvadását követően 350°C-ig a karbamidmolekulák bomlása következett be (Kristóf és munkatársai, 1998). Ezenkívül az interkaláció kb. 100°C-kal csökkentette a kaolinit dehidroxilációjának hőmérsékletét. Az infravörös spektrumon itt is jellemző változást mutat pl. a kaolinit OH vegyértékrezgési sávjainak intenzitásaránya, amit a belső felületi OH csoportok és a karbamidmolekulák között létrejövő hidrogénkötések okoznak (Ledoux és White, 1966). A karbamid közvetlen interkalációjánál korábban többnyire oldatos (Weiss, 1961, 1963; Kristóf és munkatársai, 1998), vagy mechanokémiai (Tsunematsu és Tateyama, 1999; Valášková és munkatársai, 2007) módszert használtak. Az oldatos módszernél a kaolint telített vizes karbamid-oldattal, 60-110°C közötti hőmérsékleten 3-8 napig kevertették. A mechanokémiai módszer esetében a kaolint és a szilárd karbamidot gépi mozsárral 1 óráig, vagy bolygómalommal 10 percig együttőrölték, majd 95°C-on 48 óráig érlelték. Mindkét módszerrel nagy interkalációfokot értek el, azonban a mechanokémiai eljáráshoz kevesebb időre és egy nagyságrenddel kevesebb vegyszerre volt szükség. Mivel az oldatos módszert még nem hasonlították össze a mechanokémiai módszerrel, és nem vizsgálták a különböző kristályosodottságú kaolinitekből készült karbamidos komplexek tulajdonságait (eltérő őrlési időknél), ezért kutatásainkban ezt is tanulmányoztuk. A karbamidos komplexek kísérletileg meghatározott szerkezetét munkatársaink molekuláris szimulációs vizsgálatai egészítették ki.

Az ammónium-acetát a rövid láncú zsírsavak sói közé tartozik, és interkalációjánál a kaolinit eredeti bázislaptávolsága 1,41 nm-re növekszik (1. táblázat). Az ammónium-acetát közvetlen interkalációját oldatos módszerrel nehezebben tudták elvégezni, mint a kálium-acetátét, mivel az az interkalációs paraméterek változására igen érzékeny volt (Weiss és munkatársai, 1963; Cheng és munkatársai, 2010). Az ammónium-acetátos komplexek előállítására (70-85% interkalációfokkal) a homogenizációs módszert használták még (Hauser-Fuhlberg, 2005), ahol 60-80%(m/m) kaolinitet, 10-30%(m/m) ammónium-acetáttal és 10%(m/m) vízzel homogenizáltak, majd

48-520 órán keresztül szobahőmérsékleten pihentetették. Ez a módszer egyszerűsége és hatékonysága ellenére csekély figyelmet kapott az elmúlt évtizedekben. Hauser-Fuhlberg (2005) hosszabb pihentetés után egy további, 1,7 nm bázislaptávolságú komplex kialakulását is megfigyelte, de az új komplex szerkezetét és tulajdonságait a szerző és más szakirodalmi források sem vizsgálták. Sugahara és társai (1988) elemezték az 1,4 nm bázislaptávolságú komplexek termikus stabilitását. A komplexeket 220°C-on és 400°C-on 1 órán keresztül hevítve azt tapasztalták, hogy a komplex bomlása 220°C-on megkezdődött és 400°C-on már befejeződött. Az infravörös spektrumon az interkaláció hatására az ammónium-acetát (1574 és 1400 cm^{-1}) jellemző rezgési sávjai nagyobb hullámszámra tolódtak el (Sugahara és társai, 1988), míg a kaolinit belső felületi OH csoportjainak (3693, 3670 és 3653 cm^{-1}) vegyértékrezgési sávjai gyengültek. Figyelembe véve az irodalmi előzményeket, az ammónium-acetát esetében kutatásunkat a homogenizációs módszer vizsgálatára és fejlesztésére irányítottuk, különböző kristályosodottságú kaoliniteket és halloysitokat alkalmazva, és munkatársaink molekuláris szimulációs elemzést is végeztek.

A DMSO a nagy dipólusmomentummal rendelkező vegyületek csoportjába tartozik, amit széles körben használnak közvetlen interkalációra, mert viszonylag rövid idő alatt alkalmas nagy interkalációfok elérésére, és a kaolinit-DMSO komplex helyettesítéssel vagy ojtással jól alkalmazható további komplexek előállítására (Gardolinski és Lagaly, 2005; Bergaya és Lagaly, 2013). A kaolinit-DMSO komplex kialakulásakor a kaolinit eredeti bázislaptávolsága 1,12 nm-re növekszik (1. táblázat), és hevítés során 300°C-ig három tömegvesztési lépést határoztak meg (Frost és munkatársai, 1999; Kristóf és munkatársai, 1999). Először, 77°C körül az adszorbeált víz, majd a komplexben két különböző formában jelenlévő DMSO két lépésben, 117°C és 173°C körül távozott. A DMSO interkalációjával az infravörös spektrumon pl. a kaolinit belső felületi OH csoportjainak vegyértékrezgési sávjai ugyancsak gyengültek, és új rezgési sávok jelentek meg, melyek a DMSO molekulákkal létrejött hidrogénkötéseknek és a komplexekben jelenlevő vízmolekuláknak tulajdoníthatók (Horváth és munkatársai, 2010). A DMSO közvetlen interkalációját oldatos módszerrel végezték, ahol a kaolint 2-10-szer nagyobb tömegű DMSO és 0-9%(V/V) víz keverékében kezelték, 50-150°C-on, 1 órától 2 hétig (Olejnik és munkatársai, 1968; Vempati és munkatársai, 1996; Kristóf és munkatársai, 1999; Gardolinski, 2005). A szakirodalomban a DMSO homogenizációs

módszerrel végzett interkalációját nem említik, ezért kutatásainkban vizsgáltuk e módszer alkalmazhatóságát is.

A formamid és az N-metil-formamid (NMF) a kaolinréteggel hidrogénkötéseket kialakító vegyületek csoportjába tartozik, és jól alkalmazhatók az agyagok kaolinit- és halloysit(0,7 nm)-tartalmának gyors meghatározásához (Churchman és munkatársai, 1984). A kaolinit-formamid és kaolinit-NMF komplexek keletkezésekor a kaolinit kiindulási bázislaptávolsága 1,01 nm-re és 1,08 nm-re tágul (1. táblázat). A komplexek hevítésénél 100°C-ig az adszorpciós víz távozott el, majd 100°C és 300°C között a formamid két lépésben (amit a víztartalom jelentős mértékben befolyásolt), míg az NMF 167°C körül egylépésben távozott (Kristóf és munkatársai, 1999, 2001; Li és munkatársai, 2017). A formamid interkalációja az infravörös spektrumon a kaolinit belső felületi OH csoportjainak vegyértékrezgési sávjait erőteljesen gyengítette, amit a C=O csoportokkal kialakult hidrogénkötéseknek tulajdoníttottak (Ledoux és White, 1966; Frost és munkatársai, 2000). Az NMF interkalációját az infravörös spektrumon a 3419 és 3678 cm^{-1} hullámszámnál megfigyelt sávok jelezték, melyeket a hidrogénkötésben levő NH és OH vegyértékrezgéseknek tulajdonítottak (Cheng és munkatársai, 2015). A formamid és az NMF közvetlen interkalációjánál az oldatos módszert alkalmazták, ahol a kaolint 2-10-szer nagyobb tömegű interkalálószer és 0-50%(V/V) víz keverékével kezelték 20-60°C-on, 12 órától 2 hétig (Weiss és munkatársai, 1966; Olejnik és munkatársai, 1970; Kristóf és munkatársai, 1999; Gardolinski, 2005). A szakirodalomban a formamidnál és az NMF-nél a homogenizációs módszerrel végzett interkalációt nem használták, ezért kutatásainkban ennek a módszernek az alkalmazhatóságát is tanulmányoztuk.

A kaolinit közvetlen interkalációja után különböző vendégmolekulák (amelyek közvetlenül nem interkalálhatók) juttathatók be a rétegek közé helyettesítéssel, belépéses, illetve ojtásos reakciókkal (Bergaya és Lagaly, 2013). Az egyik közvetlenül nem interkalálható (de a későbbi alkalmazások szempontjából ígéretes) vendégmolekula a metanol, melynél először Tunney és Detellier (1996) írták le a helyettesítéssel végzett interkalációt 190-270°C hőmérsékletű szolvotermális módszert és kaolinit-DMSO, illetve kaolinit-NMF prekurzorokat használva. A metanol reakcióba lépett a kaolinit oktaéderes rétegével és kovalens kötéssel kötődő metoxi-csoportokat alakított ki (ojtás). Komori és társai (1998) bemutatták, hogy a kaolinit-metanol komplexeket szobahőmérsékleten, a korábban (Tunney és Detellier, 1996) alkalmazott nagy hőmérséklet és nyomás nélkül, is elő lehet állítani a prekurzor metanolos diszperziójának

egyszerű kevertetésével (keveréses módszer). Különböző kutatások (Gardolinski, 2005; Kuroda és munkatársai, 2011; Matusik és munkatársai, 2011; Yuan és munkatársai, 2013) bizonyították a szobahőmérsékletű enyhe körülmények hatékonyságát, a kaolinit-metanol komplex előállításánál. Ezeknél a keveréses módszereknél a kaolinit-DMSO vagy kaolinit-NMF előinterkalátumot metanolban, szobahőmérsékleten 24 órán át kevertették, a diszperziót centrifugálták, és az elválasztott szilárd anyagot friss metanolban újra diszpergálták. Ezeket a lépéseket 5-15 alkalommal megismételték. Metanolos nedves állapotban 1,11-1,13 nm bázislaptávolságú interkalációs komplex kialakulását figyelték meg, ahol Komori és munkatársai (2000) azt feltételezték, hogy a metoxi-csoportokkal módosított kaolinrétegek közötti térben metanol- és vízmolekulák találhatók. Szobahőmérsékletű szárítás után a komplex bázislaptávolsága 0,96 nm-re és 0,86 nm-re csökkent a kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF komplexek származékainál (Komori és munkatársai, 2000; Cheng és munkatársai, 2015). Ezek a komplexek feltehetően metoxi-csoportokkal módosított kaolinrétegek között beékelődött vízmolekulákat tartalmaztak, amelyeket 150°C-os szárítással tudtak eltávolítani, a metoxi-csoportok elvesztése nélkül, miközben a bázislaptávolság 0,82 nm-re csökkent (Tunney és Detellier, 1996; Gardolinski, 2005). A kaolinit-metanol komplex kémiai összetételét az $Al_2Si_2O_5(OH)_{4-x}(OCH_3)_x$ képlettel írták le (Tunney és Detellier, 1996; Komori és munkatársai, 2000; Matusik és Kłapyta, 2013), ahol az elemzések alapján *x* értéke nagyon különböző volt: 0,87, 0,36 és 0,48. Érdekes módon a környezetbarát kaolinit-karbamid prekurzort nagyon ritkán használták a kaolinit-metanol komplexek előállításához (Cheng és munkatársai, 2015). A metanolos komplex ellőállításában előrelépést jelentett az, hogy Xu és munkatársainak (2015) sikerült egy kisebb hőmérsékletű (100°C-os) gyorsabb (24 órás) szolvotermális módszert kidolgozni kaolinit-DMSO prekurzorból kiindulva (6 óránként frissre cserélve a metanolt). Az irodalmi előzményeket figyelembe véve kutatásainkban a kaolinit-metanol komplex hagyományos keveréses és újszerű szolvotermális előállítási eljárásának alkalmazhatóságával és fejlesztésével foglalkoztunk, homogenizációs módszerrel előállított kaolinit-karbamid és kaolinit-DMSO prekurzorokból kiindulva. Tanulmányoztuk továbbá a nedves és száraz metanolos komplexek szerkezetét, amit kollégáink korszerű molekuláris szimulációs vizsgálatokkal is támogattak. Gyakorlati szempontból azt is fontos kérdésnek tartottuk, hogy a kaolinit-metanol komplexek szárítása és nedvesítése reverzibilis-e vagy sem.

A metanol interkalációja mellett szintén lényeges reakció a 3-aminopropil-trietoxi-szilán (APTES) interkalációja, amit hatékonyan alkalmaznak a kaolinrétegek felületének szilanizálására (Tonlé és munkatársai, 2007; Avila és munkatársai, 2010; Yang és munkatársai, 2012; He és munkatársai, 2013). Ebben az ojtásos reakcióban az APTES molekulák etoxi-csoportjai és a kaolinrétegek belső felületének hidroxil csoportjai között kialakult kovalens kötés biztosítja a szerves molekula biztos rögzítését, és megakadályozza annak kibocsátását a környező oldatba. Az első interkalációs kísérleteket APTES-sel Tonlé és munkatársai (2007) írták le, ahol a kaolinit-DMSO előinterkalátumot APTES-ben kevertették, száraz nitrogénatmoszféra alatt, 195°C-on (kissé az APTES forráspontja alatt), 48 órán keresztül. Az APTES sikeres interkalációját az bizonyította, hogy a kaolinit-DMSO komplex 1,12 nm-es röntgendiffrakciós reflexiója helyébe egy új, 1,64 nm-es reflexió lépett. Ugyancsak kaolinit-DMSO előinterkalátumot használva, Avila és munkatársai (2010) is sikeres APTES-sel végzett szilanizálásról számoltak be (200°C-on), és a kapott 1,84 nm-es és 1,00 nm-es röntgendiffrakciós reflexiókat a kaolinit-APTES interkalációs komplexeknek tulajdonították. Ezt követően, Yang és munkatársai (2012) tanulmányozták a hőmérséklet (175, 185, 195 és 220°C) hatását a kaolinit-DMSO komplex és az APTES közötti reakcióra. Megállapították, hogy 220°C-on az APTES-sel módosított kaolinitben az ojtott APTES egyrétegű szerkezetet alakított ki (1,00 nm-es bázislaptávolsággal), míg kisebb hőmérsékleten egy másik, pszeudo-kétrétegű szerkezet alakult ki (1,73-1,89 nm közötti bázislaptávolsággal), amely az ojtott és hidrogénkötéses APTES-ből és/vagy DMSO molekulákból állt. Ezekben a kaolinit-APTES komplexek előállításához kapcsolódó kutatásokban nem számoltak be a kaolinit-karbamid komplex és a szolvotermális kezelés sikeres használatáról, ezért kutatásainkat ezek vizsgálatára irányítottuk, kiegészítve molekuláris szimulációs vizsgálatokkal.

A kaolinit többlépéses interkalációjánál megkülönböztetik a delaminációt és az exfoliáció jelenségét. Bergaya és Lagaly (2013) definíciójának megfelelően delaminációnak nevezzük azt a folyamatot, ahol a nagyobb lemezkötegekből álló kaolinitszemcséket kisebb kötegekre választjuk szét, de a szemcsék megtartják lemezes morfológiájukat. Az exfoliációnál a kaolinitszemcséket egyedi kaolinrétegekre bontjuk szét, amelyek egymagukban már meggörbülnek, feltekerednek és pl. nanotekercseket alkothatnak. Az egyedi rétegek önkéntes feltekeredését Singh and Mackinnon (1996) a kálium-acetát 30-szor ismételt interkalációjával és vizes mosásával tudta kísérletileg

bizonyítani. Ezt követően a kutatók többféle reakcióutat dolgoztak ki a kaolinites nanotekercsek előállítására. Az első lehetséges reakcióutat Gardolinski és Lagaly (2005) adta meg: kaolinit-DMSO komplexből kialakított kaolinit-metanol komplexet N-oktadecil-aminnal interkaláltak, és toluollal deinterkaláltak (exfoliáltak). Letaief és Detellier (2009) kaolinit-karbamid komplexet trietanol-aminnal, metil-jodiddal, majd nátrium-poliakriláttal kezelve készített nanotekercset. Matusik és munkatársai (2011) a kiindulási kaolinit-DMSO komplexet 1,3-bután-diollal kezelték, majd hexil-aminnal interkalálták, és a nanotekercsek előállításához toluollal deinterkalálták. Kuroda és munkatársai (2011) kaolinit-NMF előinterkalátumból kaolinit-metanol komplexet hoztak létre, amiből a nanotekercseket kétféle módon alakították ki. Az egyik esetben a kaolinit-metanol komplexet cetil-trimetil-ammónium-kloriddal (CTAC) interkalálták és etanollal mosva deinterkalálták, a másik esetben a kaolinit-metanol komplexet 3-aminopropil-trimetoxi-szilánnal vagy APTES-sel interkalálták, és toluollal mosták. A nanotekercsek kialakítására használt egyik leghatékonyabb reakcióút az, ahol az elsődleges interkaláló reagenseket (DMSO (Yuan és munkatársai, 2013; Xu és munkatársai, 2015) vagy NMF (Kuroda és munkatársai, 2011)) metanollal helyettesítik, majd ezt CTAC vagy más kvaterner ammóniumsó interkalációja és deinterkalációja követi. A kezelést leggyakrabban a nagy vegyszer-, illetve időigényű keveréses módszerrel végezték, míg a hatékonyabb szolvotermális eljárást ritkán (kizárólag a kaolinit-DMSO előinterkalátummal) alkalmazták. A CTAC interkalációjához csak a kaolinit-DMSO, illetve kaolinit-NMF prekurzorokból előállított nedves metanolos komplexeket használták, ahol a kevésbé hatékony keveréses módszert részesítették előnyben a szolvotermálissal szemben. A kezelési lépések összevonhatóságát nem vizsgálták. Ezért a CTAC komplexek és a nanotekercsek előállításához kapcsolódó kutatásainkban tanulmányoztuk a kaolinit-karbamid előinterkalátum és a szolvotermális kezelés alkalmazhatóságát, valamint a kezelési lépések összevonásának lehetőségét. Vizsgáltuk még az előállított CTAC komplexek szerkezetét, amit munkatársaink modern molekuláris szimulációs vizsgálatokkal támogattak.

A különböző eljárásokkal kialakított kaolinit-nanotekercsek szerkezetét több kutató is vizsgálta (Singh és Mackinnon, 1996; Kuroda és munkatársai, 2011; Matusik és munkatársai, 2011; Yuan és munkatársai, 2013; Xu és munkatársai, 2015; Liu és munkatársai, 2016). A legtöbb nanotekercs külső átmérője 20-100 nm és hossza pedig 100-2000 nm. Singh és Mackinnon (1996) kísérleti eredményei szerint a többszörös

kálium-acetátos interkalációval és vizes mosással előállított nanotekercsek tengelye főleg az eredeti kaolinitszerkezet *b* kristálytani tengelyével párhuzamos. Kuroda és munkatársai (2011) ugyanezt a tekeredési irányt figyelték meg a köztes metanolos kezeléssel előállított nanotekercseknél. Ezek az eredmények összhangban voltak a kaolinitszerkezetre számított rugalmassági állandókkal (Sato és munkatársai, 2005), melyek azt mutatták, hogy a szerkezet az *a* tengely mentén kissé rugalmasabb, mint a *b* tengely mentén. Ezekben a kutatásokban nem vizsgálták, hogy az előinterkalátumok befolyásolják-e a nanotekercsek tulajdonságait. A tanulmányok bár különböző felbontásokban jellemezték a nanotekercsek morfológiáját, de szerkezetük és kristálytani tulajdonságaik nagy felbontású jellemzése még hiányos volt. Nem volt világos, hogy a tekercsek tengelye mindig párhuzamos-e a *b* tengellyel, és a nanotekercsek hengeres csövek-e, vagy bonyolultabb morfológiával rendelkeznek. Kérdéses volt, hogy kísérletileg igazolható-e külső tetraéderes és belső oktaéderes szerkezetű nanotekercsek létezése, aminek lehetőségét elméleti molekuláris dinamikai szimulációkkal felvetették (Prishchenko és munkatársai, 2018). Kutatásainkban ezekre a kérdésekre is kerestük a választ, együttműködve a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiát és pásztázó sugaras transzmissziós elektrontomográfiát végző munkatársakkal. A kísérleti eredményeink értelmezését munkatársaink közreműködésével végzett molekuláris szimulációk is kiegészítették.

3. Alkalmazott anyagok, módszerek és eszközök

3.1. Alkalmazott anyagok

A kísérletekhez különböző kaolinokat és halloysitot használtunk (2. táblázat): ezek a cseh Zettlitz-i, a magyar királyhegyi és szegi, a lengyel Surmin-i, az ausztrál Birdwood-i kaolin, valamint az új-zélandi halloysit. A halloysit(0,7 nm)-tartalom meghatározásához formamidos módszert alkalmaztunk (Churchman és társai, 1984). A kaolinit kristályosodottságát a Hinckley-indexszel (HI) jellemeztük (Hinckley, 1963). A kaolinit jól kristályosodott, ha a HI 0,9-nél nagyobb, rosszul kristályosodott, ha a HI 0,5-nél kisebb, és közepesen kristályosodott, ha a HI a két érték közötti.

2. táblázat A vizsgált agyagok oxidos és fázisösszetétele, valamint a Hinckley-index

	Agyag (%(m/m))					
Összetevő	Zettlitz-i	királyhegyi	szegi	Surmin-i	Birdwood-i	új-zélandi
SiO_2	46,97	81,59	46,89	52,1	46,97	49,65
Al_2O_3	36,32	12,1	33,51	34,1	38,12	33,57
K_2O	1,21	0,05	0,35	0,6	0,21	0,84
Na_2O	-	0,16	0,16	0,1		0,37
CaO	0,54	0,35	0,53	0,1	0,14	0,48
MgO	0,26	0,51	0,71	0,1	0,07	0,41
Fe_2O_3	0,37	0,07	3,1	0,60	0,17	0,78
TiO_2	0,05	0,001	0,06	0,60	<0,01	0,15
Izzítási veszteség	12,85	5,09	14,33	11,8	15,27	13,76
kaolinit	92	30	46	83	99	9
halloysit	-	-	49	-	-	76
kvarc	4	70	2	12	-	7
egyéb ásványok	4	-	3	5	1	8
HI	0,8	1,4	0,3	1,4	1,4	-

A mechanokémiai kísérletekben az agyagok mellett használtunk még jól kristályosodott dolomitot (Pilisvörösvár, Magyarország), koptató hatású kvarchomokot (Fehérvárcsurgó, Magyarország), kemény és puccolános tulajdonságú szilikaport (SikaFume, Sika Hungária Kft.), diatomaföldet (Erdőbénye, Magyarország) és trasszt (Pálháza, Magyarország). Ellenőrző méréseket végeztünk a MESELIA Hungária Kft. Metaver-R típusú metakaolinjával is (3. táblázat).

3. táblázat A vizsgált dolomit, kvarchomok, szilikapor, diatomaföld, trassz és metakaolin oxidos és fázisösszetétele

	vizsgált minta (%(m/m))					
Összetevő	dolomit	kvarchomok	szilikapor	diatomaföld	trassz	Metaver-R
SiO_2	1,87	93,05	92,15	79,28	72,69	66,58
Al_2O_3	-	1,29	0,31	3,48	13,78	21,09
K_2O	-	0,27	0,61	0,26	3,79	0,43
Na_2O	-	0,24	0,37	0,20	3,42	-
CaO	29,82	1,75	1,55	3,37	1,40	2,08
MgO	21,43	0,72	0,57	0,55	0,13	0,49
Fe_2O_3	0,07	0,45	0,65	0,84	1,41	4,37
TiO_2	-	-	-	-	0,10	1,03
SO_3	-	0,26	0,64	-	<0,01	-
Izzítási veszteség	46,81	1,44	3,11	12,02	3,23	3,76
dolomit	99	3	-	-	-	-
kvarc	-	92	-	-	<1	40
amorf	-	-	97	87	92	57
egyéb ásványok	1	5	3	13	7	3

A mechanokémiai kísérleteknél a reaktivitás jellemzéséhez az MSZ EN 197-1 szabványnak megfelelő CEM I. 42,5 N (Duna-Dráva Kft., Beremend) portlandcementet, az MSZ EN 196-1 szabványnak megfelelő homokot (LB-Knauf Kft., Veszprém), kereskedelmi forgalomban kapható nátrium-szilikát-oldatot (vízüveg; Kemikál

Építőanyagipari Zrt., Be°: 35,7-38,0), valamint analitikai tisztaságú kénsavat, sósavat, kálium- és nátrium-hidroxidot (Scharlab), kálium-szulfátot, kalcium-hidroxidot és -karbonátot (Reanal) használtunk.

Az interkalációs kísérleteknél alkalmazott analitikai tisztaságú vegyszerek: dimetil-szulfoxid (Sigma Aldrich), formamid (Spektrum-3D), kálium-acetát (Reanal), ammónium-acetát (Spektrum 3D), karbamid (Sigma Aldrich), N-metil-formamid (Alfa Aesar), metanol (Scharlab), cetil-trimetil-ammónium-klorid (Alfa Aesar), 3-aminopropil-trietoxi-szilán (Sigma Aldrich) és toluol (Reanal).

3.2. Alkalmazott anyagvizsgálati módszerek

A kutatásokban korszerű anyagvizsgálati módszereket, röntgendiffrakciót (XRD), termogravimetriát (TG/DTG), differenciális termoanalízist (DTA), Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát (FT-IR), CHNS elemanalízist, pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiát (SEM, TEM), induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriát (ICP-OES) alkalmaztunk, valamint a fajlagos felület és a lézeres szemcseméret-eloszlás elemzését, illetve a nyomószilárdság vizsgálatát végeztük el.

Az XRD vizsgálatokat Philips PW3710 típusú röntgendiffraktométerrel és CuKα sugárzással (50 kV, 40 mA) végeztük. Az adatgyűjtéshez a PC-APD 3.6 vagy az X'Pert Data Collector 2.0e szoftvert alkalmaztuk. A csúcspozíciók, a félértékszélesség (FWHM), illetve az amorfizációfok és az interkalációfok számításához szükséges integrált intenzitások (területek) meghatározásához a PC-APD 3.6, a PC-IDENTIFY 1.0, az X'Pert High Score Plus, a HighScore Plus 5.0, vagy az X'Pert Data Viewer szoftvert használtuk. (Három vizsgálat alapján az amorfizációfok és az interkalációfok átlagos szórása ±2% és ±0,5% volt.) Az in situ programozott fűtésű és hűtésű XRD vizsgálatokat egy Anton Paar HTK 16 kamrával végeztük. A minőségi és mennyiségi fázisösszetétel meghatározáshoz az ICDD PDF-2 referencia adatbázist (PDF) használtuk.

A termikus analízist (TG/DTG, DTA) MOM Derivatograph Q-1500D, MOM Derivatograph PC vagy Netzsch TG 209 típusú berendezéssel végeztük, statikus levegő vagy statikus 80% Ar és 20% O_2 atmoszférában, illetve folyamatos Ar (Messer Griesheim, 99,995% tisztaságú) gázöblítéssel, korund tégelyben, korund inert anyaggal, 5, 10 és 15°C/min fűtési sebességgel. A maximális hőmérséklet 1000°C, illetve 1200°C volt. A mért eredményeket a MOM WINDER szoftverrel értékeltük ki.

Az FT-IR vizsgálatok Bio-Rad FTS 60A és Bruker Equinox 55 spektrométerrel és diffúz reflexiós feltéttel, valamint Bruker Vertex 70 spektrométerrel és Bruker Platinum ATR feltéttel, 512 felvétel összegzésével és 2 cm^{-1} felbontással folytak.

Raman vizsgálatok egy Linkam-típusú fűthető mintatartóval felszerelhető Renishaw 1000 Raman-mikroszkóp rendszerrel történtek.

A minták szén-, hidrogén-, nitrogén- és kéntartalmát egy Carlo Erba EA1108 típusú CHNS analizátorral, 1000°C-os mérési hőmérséklettel határoztuk meg.

A SEM felvételek egy ESEM Philips XL31 vagy egy Thermo Fisher Apreo S pásztázó elektronmikroszkóppal, szekunder vagy visszaszórt elektron detektorral, 20 és 25 kV gyorsító-feszültséggel készültek. A lokális feltöltődések elkerülése érdekében, bizonyos vizsgálatoknál, a minták felületét BALZERS SCD 020 típusú katódporlasztó berendezéssel, elektromosan vezető, platina-palládium bevonattal láttuk el.

A TEM vizsgálatokhoz egy Philips CM20 vagy egy Talos F200X G2 (Thermo Fisher) típusú, 200 kV gyorsítófeszültséggel üzemelő elektronmikroszkópot használtunk.

A minták fajlagos felületét kis hőmérsékleten (-196°C) nitrogénadszorpcióval (Messer, 99,995% tisztaság), BET módszerrel (Brunauer és munkatársai, 1938), Micrometrics ASAP 2000 vagy 3Flex készülékkel lettek meghatározva.

A szemcseméret-eloszlást (PSD) Fritsch Analysette 22 típusú lézeres szemcseméret analizátorral vizsgáltuk, úgy, hogy a pormintát előzetesen desztillált vízben 30 s-ig ultrahanggal diszpergáltuk.

Az ICP-OES mérések GBC Integra XM és SPECTROFLAME MODULA E típusú készülékkel történtek.

A mechanokémiailag aktivált mintákkal készített próbatestek nyomószilárdságát Controls Automax 5 típusú készülékkel, az MSZ EN 196-1 szabvány szerint 7 és 28 napos korban vizsgáltuk. Hat párhuzamos mérés alapján a nyomószilárdság vizsgálati eredmények átlagos szórása ±1,6 MPa volt.

A különböző őrlési paraméterekkel végzett, mechanokémiai aktiválás energiaigényét EM 03 villamosenergia-mérővel mértük (a fogyasztást a kaolinitfázis teljes amorfizációjának eléréséig 15 percenként feljegyeztük). Ahhoz, hogy az őrlési paraméterek változtatásának a hatását helyesen tudjuk megítélni, a fajlagos (tömegegységre vonatkoztatott) energiaigényt vizsgáltuk.

3.3. Mechanokémiai aktiválás és az aktivált minták reaktivitásának vizsgálata

A mechanokémiai aktiválást Fritsch Pulverisette 5/2, Pulverisette 6 vagy Pulverisette 5/4 típusú bolygómalommal végeztük. Az őrléshez 80 cm^3-es vagy 500 cm^3-es korund, cirkónium-dioxid vagy rozsdamentes acél őrlőtégelyt, valamint 10 mm átmérőjű korund, cirkónium-dioxid vagy rozsdamentes acél golyókat használtunk. Az aktiválásnál különböző őrlési időt (15 perc és 10 óra között), fordulatszámot (290 és 600 rpm között) és minta:őrlőtest tömegarányt (1:2, 1:3, 1:6, 1:8, 1:11, 1:14, 1:23) alkalmaztunk. Összehasonlításként termikus aktiválást is végeztünk, ahol a kaolint 500, 550, 600 és 700°C-on 1 és 3 óráig hőkezeltük.

A mechanokémiai aktiválásnál vizsgáltuk (tudomásunk szerint elsőként) a kemény és koptató tulajdonságú kvarc, szilikapor, diatomaföld és trassz (25, 50 és 75%(m/m)) adagolásának hatását, amelyek közül a szilikapor, a diatomaföld és a trassz puccolánosan aktív, míg a kvarc inaktív.

A mechanokémiailag aktivált kaolin interkalációs reaktivitásának jellemzéséhez tömény formamiddal (oldatos módszerrel) interkaláltuk. 300 mg aktivált kaolint 30 cm^3 interkalálószerben, szobahőmérsékleten, 80 óráig kevertettünk, a szilárd részt centrifugáltuk, és levegőn szárítottuk.

A mechanokémiailag aktivált kaolin szelektív savas oldási reaktivitását is vizsgáltuk, ahol 6 g mechanokémiailag aktivált kaolint 300 cm^3 20%(m/m) kénsav-oldattal 2 óráig 90°C-on kevertettünk (Temuujin és munkatársai, 2001). A kezelt kaolint G4-es üvegszűrőn szűrtük, háromszor desztillált vízzel mostuk, és 110°C-on egy éjszakát szárítottuk. Összehasonlításként vizsgáltuk a 600°C-on 24 óráig hőkezelt kaolin savas kioldását is.

A mechanokémiailag aktivált kaolin puccolános reaktivitásának első vizsgálatánál geopolimerben használtuk (metakaolin helyett), melynek összetétele megfelelt a következőknek: SiO_2/Al_2O_3=3,6; Na_2O/Al_2O_3=1,0; H_2O/Al_2O_3=14,4 (Duxson és munkatársai, 2007; Balczár és munkatársai, 2015). A geopolimer kötőanyaga 39,5 g mechanokémiailag aktivált kaolint (vagy 35 g termikusan aktivált kaolint és 4,5 g desztillált vizet), 48,9 g vízüveg-oldatot és 7,3 g szemcsés NaOH-ot tartalmazott. Először elkészítettük az aktiváló oldatot: a NaOH-ot feloldottuk vízüveg és desztillált víz oldatában. A szobahőmérsékletre hűtött aktiváló oldatot az aktivált kaolinnal 1 percig,

800 rpm fordulatszámon, elektromos kézi keverővel homogenizáltuk. A habarcs előállítására az így kapott kötőanyaghoz szabványos homokot (1:2 kaolin:homok tömegarányban) kevertünk (1 perc, 800 rpm). A habarcsot 30 mm átmérőjű és 30 mm magas műanyag hengerekbe töltöttük. A friss habarcsot szobahőmérsékleten 45 percig pihentettük, majd 65°C-on 2 óráig hőkezeltük (Aredes és munkatársai, 2015), 1 napos korban kizsaluztuk, és 28 napig levegőn tároltuk (~21°C-on és ~62% relatív nedvességtartalomnál). A habarcs nyomószilárdságát 28 napos korban vizsgáltuk.

A puccolános reaktivitás második vizsgálatánál a mechanokémiailag aktivált mintával (kiegészítőanyaggal) a CEM I 42,5 N portlandcementet 10%(m/m)-ban helyettesítettük, és a kötőanyag szilárdságának jellemzéséhez az MSZ EN 196-1 szabványnak megfelelően habarcs próbatesteket készítettünk. A habarcs elkészítéséhez 450 g kötőanyagot (cementet és kiegészítőanyagot), 1350 g szabványos homokot és 225 g vizet használtunk. A habarcsot Controls AUTOMIX típusú, programozható automata keverővel kevertük. Minden habarcsból a 7 és 28 napos szilárdság meghatározásához 3-3 db szabványos, 40 mm x 40 mm x 160 mm-es hasáb alakú próbatestet készítettünk. Referencia próbatesteket is készítettünk a CEM I 42,5 N cementből. A nyomószilárdságot 7 és 28 napos korban az MSZ EN 196-1 szabványnak megfelelően határoztuk meg.

A puccolános reaktivitást jellemeztük még a reakcióképes szilícium-dioxid mennyiségével (MSZ EN 197-1:2011) és a hidratált (aktivált kaolint, kalcium-hidroxidot, kalcium-karbonátot, kálium-szulfátot és kálium-hidroxidot tartalmazó) pép kémiailag kötött víztartalmával (EN 196-12:2024).

3.4. 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.

Az oldatos módszernél a kaolint nagy mennyiségű reagens és desztillált víz telített oldatában kevertetik 25°C és 150°C közötti hőmérsékleten, 20 perctől 20 napig terjedő ideig (Bergaya és Lagaly, 2013). A keverést követően a szilárd részt centrifugálással választják el és szárítják. A mi esetünkben, pl. 1 g kaolint 100 cm^3 telített (7,2 M) kálium-acetát-oldattal (amihez 78,6 g szilárd kálium-acetát szükséges), szobahőmérsékleten 80

óráig kevertettünk, majd a centrifugálást követően a szilárd részt (mintát) kb. 1 hónapig levegőn szárítottuk (Kristóf és munkatársai, 1997).

A mechanokémiai módszernél a kaolint a szilárd interkalálószerrel, kis mennyiségű desztillált vízzel vagy a nélkül, kézzel vagy géppel őrlik (Wada, 1961). Kísérleteinkben, a mechanokémiai interkalációt a mechanokémiai aktiválásnál leírt módon (3.3 fejezet) Fritsch Pulverisette 5/2 vagy Pulverisette 6 bolygómalommal végeztük. Pl. 1 g kaolint 0,43 g kálium-acetáttal őröltünk 1/4 óráig (Fritsch Pulverisette 6 típusú bolygómalommal, 1:2 minta:őrlőtest tömegaránnyal, 300 rpm fordulatszámon).

A homogenizációs módszernél a kaolint kis mennyiségű reagens és víz keverékével, kézzel homogenizáltuk, majd különböző hőmérsékleten, nyitott vagy zárt mintatartóban, eltérő ideig érleltük. Pl. nagy interkalációfok eléréséhez, 1 g kaolint 0,41 g kálium-kálium acetát és 0,17 g desztillált víz keverékével achátmozsárban homogenizáltunk, majd 24 óráig zárt mintatartóban érleltünk (Maxwell és Malla, 1997).

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). Az irodalmak többségében használt kaolinit-DMSO prekurzoron kívül a ritkábban alkalmazott kaolinit-karbamid és kaolinit-NMF prekurzort is vizsgáltuk.

Keveréses módszer alkalmazásával a kaolinit-metanol komplexnél 3 g prekurzort 40 cm^3 metanolban 24 órán keresztül, szobahőmérsékleten kevertettünk, centrifugáltunk, és ezt a kezelési ciklust 12-18 alkalommal friss metanollal megismételtük. A kaolinit-CTAC komplexnél 1 g metanollal kezelt nedves prekurzort 24 óráig 40 cm^3 1 M-os metanolos CTAC oldatában 80°C-on kevertettünk, majd a mintát centrifugáltuk. A kaolinit-APTES komplexnél 1 g prekurzort 48 óráig 50 cm^3 APTES-sel, Ar atmoszférában, 175-230°C-on kevertettünk, majd a mintát centrifugáltuk.

A szolvotermális módszernél 1 g prekurzort 75 cm^3 tiszta metanolban, vagy 1 M-os metanolos CTAC oldatában, illetve 20 cm^3 APTES-ben, 100 cm^3-es teflonbetétes autoklávban (reaktorban) kezeltünk, és a mintákat centrifugáltuk. A tiszta metanol és a metanolos CTAC oldatánál 8-48 órás, 75-125°C-os kezeléseket végeztünk. Az APTES esetében Ar atmoszférában 48 órás, 130-185°C-os kezeléseket használtunk.

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. Kutatási eredmények

4.1. Mechanokémiai aktiválás

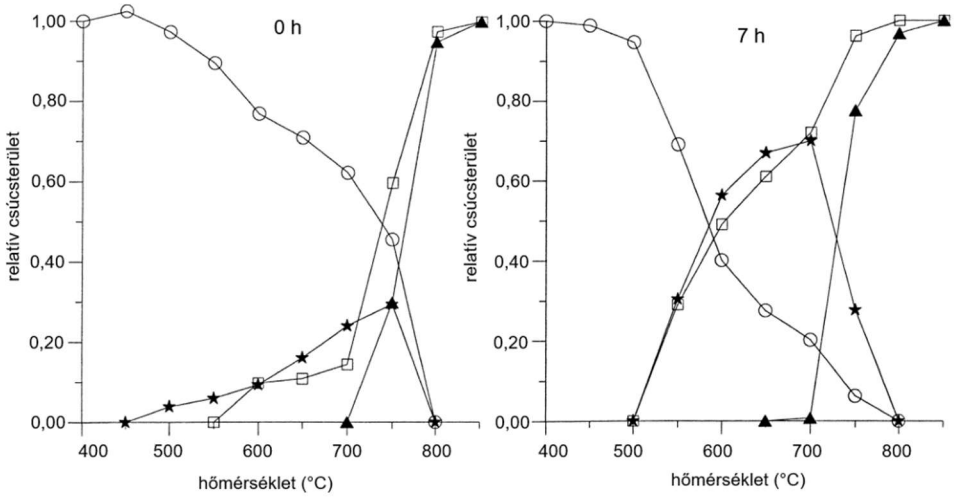
Először a mechanokémiai aktiválás témakörében elért meghatározóbb kutatási eredményeinket ismertetem, melyek a mechanikailag anizotróp szerkezetű dolomitban és kaolinitben kiváltott mechanokémiai átalakulások és az így megváltoztatott anyagok felhasználási szempontból fontos tulajdonságainak (termikus átalakulás, interkaláció, szelektív savas kioldás és puccolános reaktivitás) tanulmányozására irányultak. Mindezek mellett kutatásainkban lényegesnek tartottuk a mechanokémiai aktiválás (a nagyenergiájú őrlés) hatékonyságának növelését az őrlési paraméterek (őrlési idő, fordulatszám, malom típus, minta:őrlőtest tömegarány, őrlőtest és tégely anyag) változtatásával, valamint abrazív nyersanyagok és ipari melléktermék alkalmazásával. Az e területen végzett kutatásaim PhD munkám folytatásának tekinthetők, amelyben Juhász A. Zoltán professzor, a magyarországi mechanokémiai kutatások egyik alapítója volt a témavezetőm.

4.1.1. A dolomit mechanokémiai aktiválása [1, 2]

A dolomit mechanokémiai aktiválása alatt bekövetkező kristályszerkezeti deformációt és amorfizációt, valamint azok hatását a dolomit felhasználás szempontjából fontos termikus bomlási folyamatára nagyhőmérsékletű XRD, TG és DTA módszerrel vizsgáltuk [1]. A mechanokémiai aktiválást Fritsch Pulverisette 5/2 bolygómalommal, 80 cm^3-es rozsdamentes acél őrlőtégellyel, 10 mm átmérőjű rozsdamentes acél golyókkal és 374 rpm fordulatszámmal végeztem. Az őrölt dolomit nagy hőmérsékleten kialakult fázisainak vizsgálata fontosnak tűnt a mechanokémiai átalakulásának tisztázása szempontjából, ezért újfajta kísérleti megközelítésként a mintákkal részletes in situ nagyhőmérsékletű XRD elemzést végeztem.

Az irodalomban (Liptay, 1971; Otsuka, 1986; Engler és munkatársai, 1989) a kis mennyiségű őrletlen dolomit bemérésével (130 mg) készült DTA görbéken egy erőteljes endoterm csúcs (810°C) jelezte a dolomit egy lépéses bomlását (a szén-dioxid kis parciális nyomása mellett, a (3) egyenlet szerint). Intenzív (1, 5 és 7 órás) száraz őrlés hatására (1:6 minta:őrlőtest tömegarány mellett) vizsgálatainkban kisebb hőmérsékleten (540°C) egy másik endoterm csúcs jelent meg, és a kisebb hőmérsékleten kilépő szén-

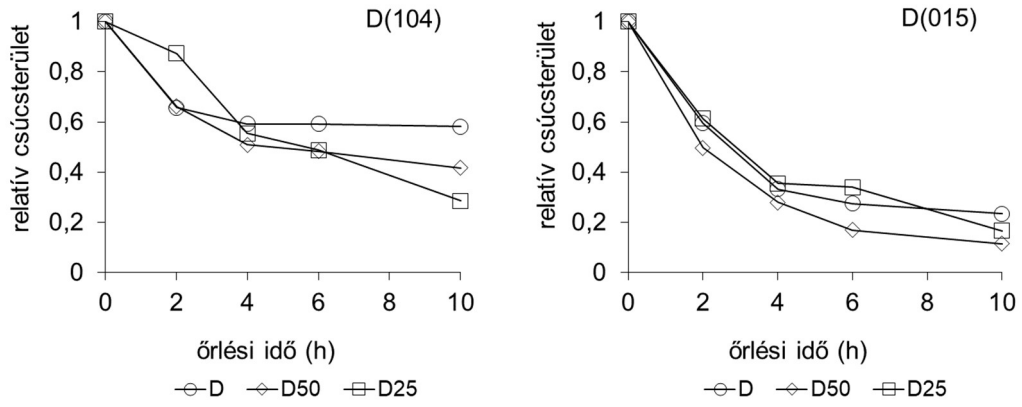
dioxid mennyisége az őrlési idővel növekedett [1]. Megállapítottam, hogy a mechanokémiailag aktivált dolomitkristályok hevítés hatására a CO_2 nemcsak nagy, hanem kis parciális nyomásánál is két jól elkülöníthető lépésben bomlanak. Nagyhőmérsékletű in situ XRD vizsgálatokkal meghatároztam, hogy a mechanokémiailag aktivált dolomitnál az első lépésben 500°C és 600°C között kalcit és periklász keletkezik, majd 650°C és 750°C között a kalcit CaO-ra és szén-dioxidra bomlik. A nagyhőmérsékletű XRD felvételeken megfigyeltem, hogy az őrlési idő növelésével 550°C és 700°C között növekvő mennyiségű $CaCO_3$ és MgO képződött, míg egyidejűleg a dolomit mennyisége csökkent. Ezt követően, 750°C-on a képződött $CaCO_3$ CaO-ra és a megmaradt dolomit CaO-ra és MgO-ra bomlott, CO_2 kilépése közben. Ezek alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a szerkezetileg deformált dolomit termikus bomlása, a CO_2 kis parciális nyomása ellenére, két lépésre vált szét: 500-600°C között $CaCO_3$ és MgO keletkezett, majd 650-750°C között a képződött $CaCO_3$ CaO-ra bomlott. Ugyanezen feltételek mellett a nem deformált dolomit termikus bomlása egy lépésben történt: 600-800°C között CaO-ra és MgO-ra bomlott, miközben némi $CaCO_3$ is képződött és elbomlott.



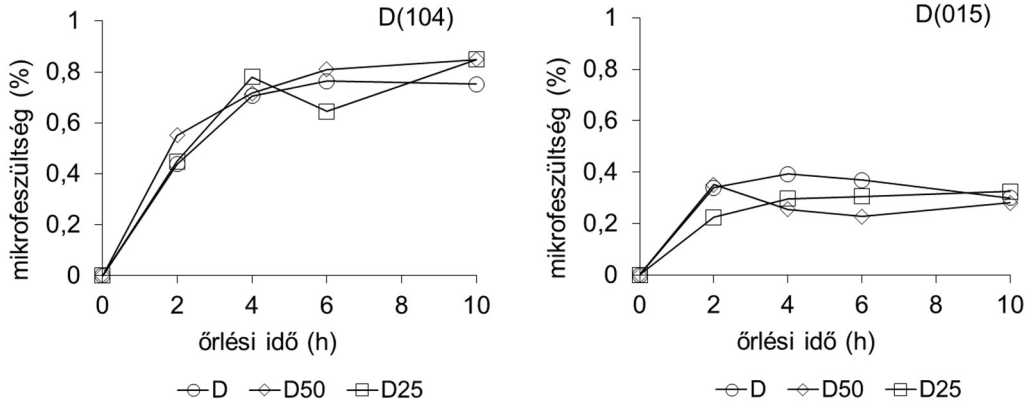
1. ábra A dolomit 104 (O), a kalcit 104 (*), a mész 111 (▲) és a periklász 200 (□) reflexióinál a relatív csúcsterületek változása 400°C és 850°C között a 0 és 7 óráig őrölt dolomitban, hőntartás nélkül

A különböző ideig őrölt minták nagyhőmérsékletű XRD felvételein meghatároztam a kimutatott fázisok jellemző reflexióinak relatív csúcsterületeit, hőntartás nélkül (1. ábra).

A DTA görbéket is figyelembe véve megállapítottam, hogy a 600°C-on jelenlevő dolomitcsúcsok képviselik a szerkezetileg nem deformált részét a dolomitnak. Ahhoz, hogy megbecsüljem a fázisok mennyiségének változását, 2 órás hőntartással is készítettem nagyhőmérsékletű XRD felvételeket. Összehasonlítva az eredményeket, az 550°C-on, 2 órás hőntartás után mért dolomitreflexiók relatív csúcsterületeitből tudtam meghatározni a nem deformált dolomit százalékos részarányát, ami az alkalmazott őrléseknél 92%-ról 23%-ra csökkent. Ezzel párhuzamosan az aktiválás hatására kialakult, szerkezetileg deformált dolomit képződését is le tudtam írni, melynek mennyisége az alkalmazott őrléseknél 8%-ról 77%-ra nőtt (tehát a kezdeményei már a kezeletlen dolomitban is megvoltak). [1]



2. ábra A dolomit 104 és 015 reflexióira vonatkozó relatív területek változása az őrlési idő függvényében a 100, 50 és 25%(m/m) dolomitot tartalmazó (D, D50 és D25) mintáknál



3. ábra A dolomit 104 és 015 reflexióira vonatkozó mikrofeszültség változása az őrlési idő függvényében a 100, 50 és 25%(m/m) dolomitot tartalmazó (D, D50 és D25) mintáknál

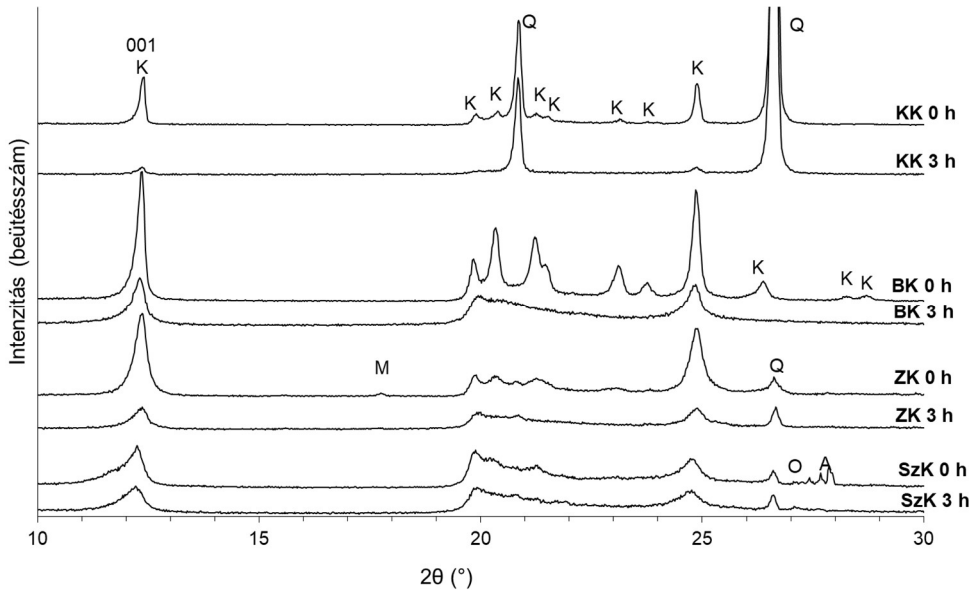
XRD, TG/DTG, DTA, SEM és PSD vizsgálattal tanulmányoztam, hogy a dolomit egyenletesebben változó mechanokémiai aktiválására (2, 4, 6 és 10 órás őrléssel, az előzőnél kisebb (1:3) minta:őrlőtest tömegaránnyal) a különböző (<1, 49 és 72%(m/m)) kvarctartalom milyen hatást gyakorol [2]. Kimutattam, hogy a kemény és koptató hatású kvarc (Mohs-féle keménység: 7) adagolása a dolomit (Mohs-féle keménység: 3,5-4) mechanokémiai amorfizációját és deformációját gyorsítani tudta. Ugyanakkor a dolomit jelenléte gátolta a kvarc amorfizációját. A dolomitszerkezet amorfizációja (a relatív XRD csúcsterület csökkenése alapján) legerőteljesebben a (015) rácssíkban jelentkezett (2. ábra), míg a deformációhoz kapcsolódó mikrofeszültség növekedése az (104) rácssíkban volt a legnagyobb (3. ábra). A számítások azt mutatták, hogy a dolomit szerkezetének leépülése (amorfizációja) rácssíkok szerint a következő sorrendben történt: (015) > (006) > (104) > (113) és (110). Fontos megemlíteni azt is, hogy a 015 reflexió a dolomit egyik "rendeződéses" reflexiója, amelynek a csökkenése (eltűnése) a természetes dolomitokban a rendezetlenség növekedését jelzi (Gregg és munkatársai, 2015; Meister és munkatársai, 2023). Tehát az, hogy az őrlés során a 015 reflexió területének a legerőteljesebb a csökkenése, jelezheti a dolomit rácsszerkezetének egyre fokozódó rendezetlenségét is. Ezen kívül megállapítottam, hogy a dolomit és kvarc együttes őrlésével a dolomit termikus bomlása (az eredeti egy és két lépés helyett) három és négy lépésre vált szét, valamint a bomlási folyamatok kb. 100-200°C-kal kisebb hőmérsékletek felé tolódtak. A mechanokémiai szerkezeti változások, valamint a dolomit- és kvarcszemcsék agglomerációja és összetapadása kedvezőnek bizonyult kalcium-magnézium-szilikát fázisok képződéséhez már 880°C körül (szilárd fázisú reakciók révén). Az eredmények szerint tehát a dolomit mechanokémiai aktiválásának hatékonyságát növelni tudtam az abrazív kvarchomok adagolásával, ami egyúttal lehetővé tette kalcium-magnézium-szilikát fázisok kialakulását a szokásosnál kisebb hőmérsékleten. [2]

4.1.2. A kaolinit mechanokémiai aktiválása és interkalációja [3-5]

Különböző kristályosodottságú (Zettlitz-i, szegi, Birdwood-i) kaolinitnél tanulmányoztuk a mechanokémiai aktiválással kiváltott szerkezeti és termikus tulajdonságokban bekövetkező változásokat (XRD, TG, FT-IR mérésekkel és fajlagos felület meghatározásával) [3, 4]. A mechanokémiai kutatásokat kiegészítettük a kaolinit alkalmazhatósága szempontjából lényeges és a felületi tulajdonságainak jellemzésére is

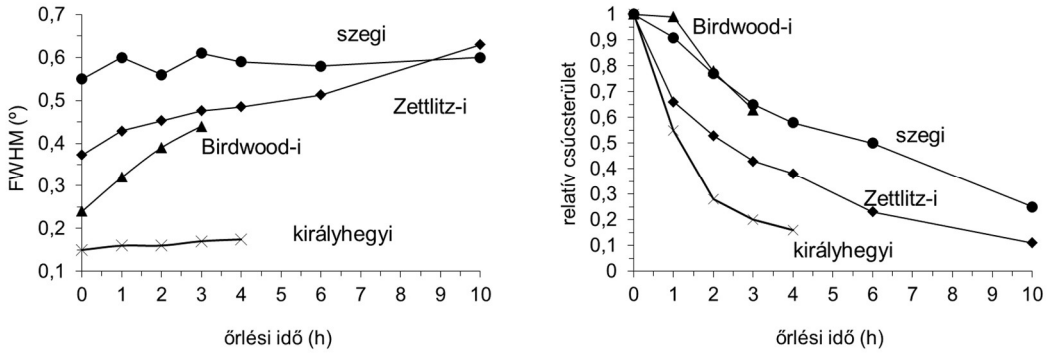
jól használható formamidos interkalációs reakció tanulmányozásával [5]. Ezekben a kísérletekben a lassabb ütemű mechanokémiai aktiváláshoz Fritsch Pulverisette 5/2 típusú bolygómalmot, 80 cm^3-es rozsdamentes acél őrlőtégelyt, 10 mm átmérőjű rozsdamentes acélgolyókat, 374 rpm fordulatszámot, 1, 2, 3, 4, 6 és 10 órás őrlési időt, valamint 1:3 minta:őrlőtest tömegarányt használtam.

Először a közepesen kristályosodott Zettlitz-i kaolinit mechanokémiai szerkezeti átalakulását jellemeztem részletesen XRD módszerrel, miközben az őrölt anyag egyre jelentősebb része röntgenamorf szerkezetűvé vált [3]. A mechanokémiailag amorfizált anyag jellemzésére a TG és FT-IR mérések bizonyultak alkalmasnak, amelyeket munkatársaim végeztek. Az XRD vizsgálatokból megállapítottam, 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 alakult ki. Az FT-IR módszerrel meghatároztuk, hogy a hidratált felületű fázisban a kaolinit kémiailag kötött OH csoportjai helyett az oktaéderes rétegek felületén elhelyezkedő gyengébben kötődő koordinációs víz (gélvíz) volt jelen. A TG elemzéssel megmutattuk, hogy a mechanokémiai aktiválással a kaolinit szerkezeti OH csoportjainak mennyisége fokozatosan csökkent, a dehidroxilációs folyamat kisebb hőmérsékletek felé tolódott, és a koordinációs víz mennyisége egyre jobban nőtt. [3]



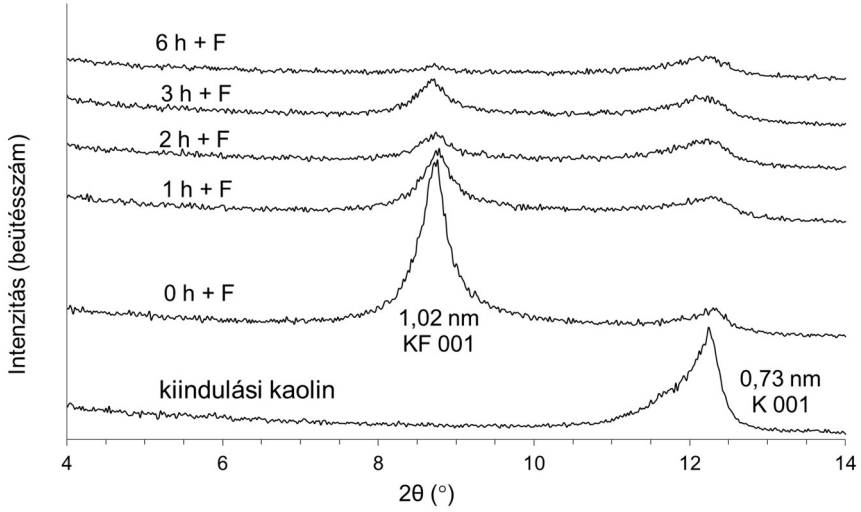
4. ábra Az őrletlen (0 h) és a 3 órig őrölt királyhegyi (KK), Birdwood-i (BK), Zettlitz-i (ZK) és szegi (SzK) kaolin XRD felvétele (K: kaolinit PDF 00-014-0164, Q: kvarc PDF 00-033-1161, M: muszkovit PDF 00-007-0025, O: ortoklász PDF 00-031-0966, A: albit PDF 00-009-0966)

Ezt követően, különböző kristályosodottságú kaoliniteket tanulmányozva, az XRD vizsgálatokkal kimutattam, hogy a kaolinit kristályosodottsága jelentős mértékben befolyásolta a mechanokémiai átalakulást, amit a 4. ábrán látható XRD felvételeken a 3 órás őrlést követően a kaolinitreflexiók (K) különböző mértékű gyengülése, kiszélesedése és összeolvadása mutat [4]. A számszerű jellemzéshez meghatároztam a kaolinit 001 reflexiójának FWHM értékét és relatív csúcsterületét (5. ábra).



5. ábra A kaolinit 001 reflexiójának az FWHM értéke és relatív csúcsterülete az őrlési idő függvényében a szegi, a Zettlitz-i, a Birdwood-i és a királyhegyi kaolinnál (a PC-APD 3.6 programmal meghatározva)

Az FWHM értékek növekedése alapján a jól kristályosodott Birdwood-i kaolinitnél nagy, a közepesen kristályosodott Zettlitzi-i kaolinitnél közepes szerkezeti deformáció lépett fel, míg a rosszul kristályosodott szeginél szinte változatlan maradt a rácshibák mennyisége. Ugyanakkor, az őrlés kezdeti szakaszában a Zettlitz-i kaolinit 001 reflexiójának területe csökkent a legerőteljesebben, ami főként a kaolinrétegek nagyobb mértékű szétválását és elcsúszását jelzi a (001) rácssík mentén (Aglietti és munkatársai, 1986). A TG és FT-IR módszerrel végzett vizsgálatok kimutatták, hogy a kaolinitek szerkezeti OH csoportjai a mechanokémiai aktiválással egyre nagyobb mértékben átalakultak az aktivált rétegek felületén gyengébben kötődő koordinációs vízzé (gélvízzé). Megállapítottam, hogy a kaolinit kristályosodottsága kevésbé befolyásolta a diszperzitásfok időbeli változását, mert egységesen 2 órás őrlésig a Rittinger-szakasznak megfelelően közel egyenesen arányosan nőtt a fajlagos felület az őrlési idővel, majd ezt követően 3, 4 és 6 órás őrlésnél már az aggregáció szakaszához illeszkedően lassult a fajlagos felület növekedési üteme, és végül a 10 órás őrlésnél az agglomeráció szakaszának megfelelően csökkent a fajlagos felület. [4]



6. ábra A kiindulási és a különböző ideig őrölt és formamiddal (F) interkalált szegi kaolin XRD felvétele (K: kaolinit PDF 00-014-0164, KF: kaolinit-formamid komplex)

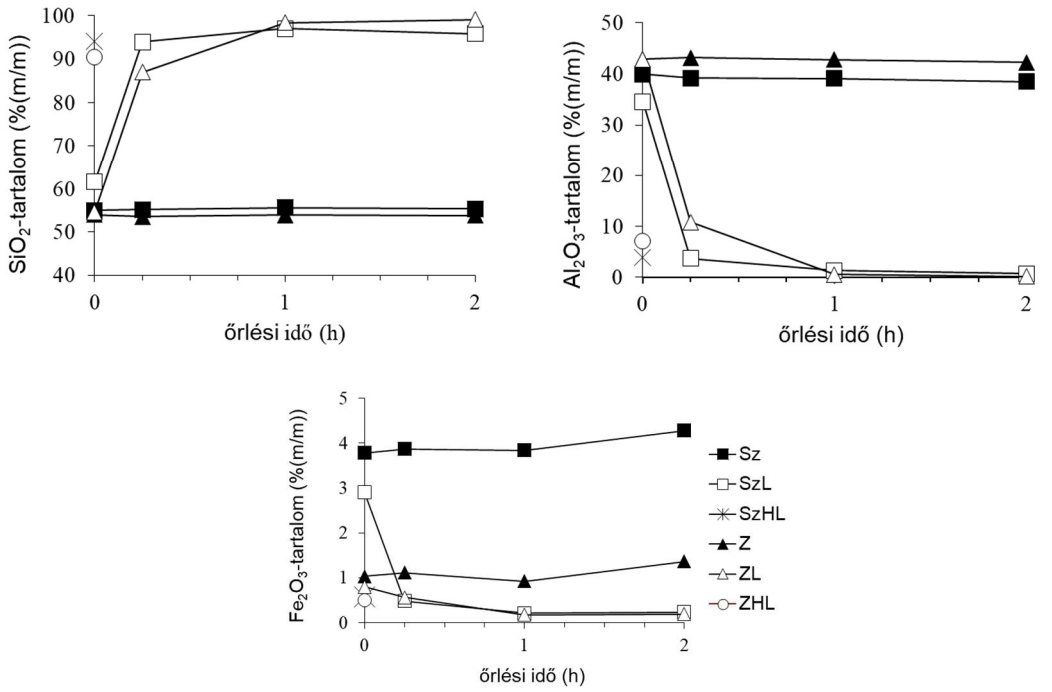
Ezek után, az aktivált kaolinit reaktivitásának jellemzéséhez, a rosszul kristályosodott szegi kaolinitnél tanulmányoztuk a formamidos interkalációt mechanokémiai aktiválást követően [5]. Az XRD vizsgálatokból megállapítottam, hogy a mechanokémiailag aktivált kaolinnál is kialakult a kaolinit-formamid komplex, és a rá jellemző bázislaptávolság 1,02 nm volt, ami megegyezett a nem aktivált kaolinitből képzett komplex bázislaptávolságával (6. ábra). Fontos volt, hogy az alkalmazott mechanokémiai aktiválás során a 0, 1, 2, 3 és 6 órás őrléseknél a kaolin fajlagos felülete (33, 39, 43, 47 és 53 m^2/g) fokozatosan növekedett. Ez a kaolinit interkalációját segíthette volna, de a mechanokémiai aktiválás olyan jelentős változást eredményezett a kaolinréteg szerkezetében, ami az XRD vizsgálatok alapján (6. ábra) egyre jobban csökkentette az interkalációfokot. (Az intekalációfokot az interkalálódott kaolinit (1,02 nm-nél található) és a nem interkalálódott kaolinit (0,73 nm-nél található) 001 reflexiójának területéből határoztam meg.) A kezdeti (0 h + F) 84% interkalációfok az őrlési idővel egyre jobban csökkent, és a 6 órás őrlést követően már csak 15% volt. Az XRD vizsgálatok eredményeit megerősítették a munkatársaim által végezett FT-IR vizsgálatok. TG módszerrel továbbá meghatározták, hogy a mechanokémiai aktiválással növekedett az adszorbeált és interkalálódott formamid termikus bomlásának hőmérséklete, ami azt bizonyította, hogy a mechanokémiai aktiválással a kaolinit külső és belső felülete erőteljesebb kapcsolatokat alakított ki a formamid molekuláival. Összességében azonban

megállapítottuk, hogy a mechanokémiai aktiválás a kaolinit szerkezetének jelentős deformációja és amorfizációja miatt rontotta az interkalációs reaktivitást. [5]

4.1.3. A mechanokémiailag aktivált kaolin szelektív savas kioldása [6]

Tanulmányoztuk (XRD, FT-IR, TG, SEM, ICP-OES módszerekkel, valamint a fajlagos felület és pórusméret-eloszlás mérésével) a mechanokémiai aktiválás hatását a kaolin szelektív kénsavas kioldási reaktivitására is [6], ami az Al_2O_3-tartalom kinyerése, valamint a felületi és katalitikus tulajdonságok javítása szempontjából lehet érdekes (Bergaya és Lagaly, 2013). A kutatómunka kísérleti részében az FT-IR és TG méréseket munkatársam és PhD hallgatója végezték. Az irodalmi előzményeket (Okada és munkatársai, 1998; Temuujin és munkatársai, 2001) figyelembe véve, ebben a kutatásban arra kerestem a választ, hogy a nyers kaolinit kristályosodottsága és az őrlési idő milyen hatást gyakorol a mechanokémiai aktiválással és savas kezeléssel előállított pórusos anyag tulajdonságaira [6]. A jobban és rosszabbul kristályosodott (Zettlitz-i és szegi) kaoliniteket 1/4, 1 és 2 óráig őröltük, szintén Fritsch Pulverisette 5/2 bolygómalomban, rozsdamentes acél őrlőtégellyel és golyókkal, de a kaolinit amorfizációjának gyorsításához nagyobb, 1:23 minta:őrlőtest tömegarányt alkalmaztunk. A mechanokémiai aktiválás után vizsgáltuk a kaolinok szelektív kénsavas kioldását, amelyet korábban Temuujin és munkatársai (2001) kissé más peremfeltételekkel és kevésbé részletesen tanulmányoztak. Először a kaolinitek mechanokémiai amorfizációjának összehasonlításához XRD vizsgálattal meghatároztuk, hogy az 1/4 órás intenzív száraz őrlés a kaolinit 001 reflexiójának gyors kiszélesedését (az FWHM értékek megnövekedtek 0,37 és 0,45° 2θ-val) és területének jelentős (53 és 70%-os) csökkenését okozta, míg az 1 és 2 órás őrlés után a kaolinitreflexiók teljes mértékben eltűntek. A kiszélesedés és a terület csökkenése erőteljesebb volt a jobban kristályosodott kaolinitnél, ami a kaolinit szerkezetének nagyobb mértékű deformációját és amorfizációját jelezte. A savas kezelés hatására az 1/4 óráig őrölt kaolinit reflexiói kisebb területűek és keskenyebbek lettek, mivel a kellőképpen deformált része a kristályos kaolinitfázisnak (ami a rosszul kristályosodott kaolinitnél nagyobb mennyiségű volt) reakcióba lépett a kénsavval. Általánosságban elmondható, hogy az eredeti és a mechanokémiailag aktivált kaolinok savas kezelése a kaolinitfázis rendezetlen, jelentős mértékben deformált és amorfizált részének szelektív oldódását eredményezte. A savas kezelés jelentős

mértékben megváltoztatta a mechanokémiailag aktivált minták Al_2O_3 és SiO_2 tartalmát (7. ábra).



7. ábra A különböző ideig mechanokémiailag aktivált és kalcinált (H) szegi (Sz) és Zettlitz-i (Z) kaolinok SiO_2, Al_2O_3 és Fe_2O_3 tartalma a savas kezelés előtt és után (L)

A részlegesen amorfizált (1/4 óráig őrölt) mintáknál a savas kezeléssel az Al_2O_3 jelentős mennyiségét már ki tudtuk oldani, és a visszamaradt szilárd anyag a szegi mintánál (SzL) 94%-ban és a Zettlitz-i mintánál (ZL) 87%-ban SiO_2-t tartalmazott. A teljesen amorfizált (1 és 2 óráig őrölt) minták savas kezelésével az Al_2O_3-tartalom szinte teljes egésze kioldhatóvá vált (meghaladva a 600°C-os 24 órás termikus aktiválás után kioldható mennyiséget), és a megmaradt szilárd anyag SiO_2-tartalma a szegi mintánál 97%-ra, a Zettlitz-i mintánál 99%-ra növekedett. Ez azt jelentette, hogy a részleges mechanokémiai amorfizációnál a rosszul kristályosodott kaolinit, míg a teljes amorfizációnál a jobban kristályosodott kaolinit szelektív kioldása volt hatékonyabb. A mechanokémiai aktiválást követő savas kezelés a termikus aktiválásnál kedvezőbbnek bizonyult nagyobb fajlagos felületű (>400 m^2/g) nanopórusos SiO_2 előállítására is. A részleges mechanokémiai amorfizációt (1/4 órás őrlést) és savas kezelést követően mindkét kaolin fajlagos felülete jelentős mértékben növekedett, de a szegi mintáé kissé nagyobb volt, mint a Zettlitz-i

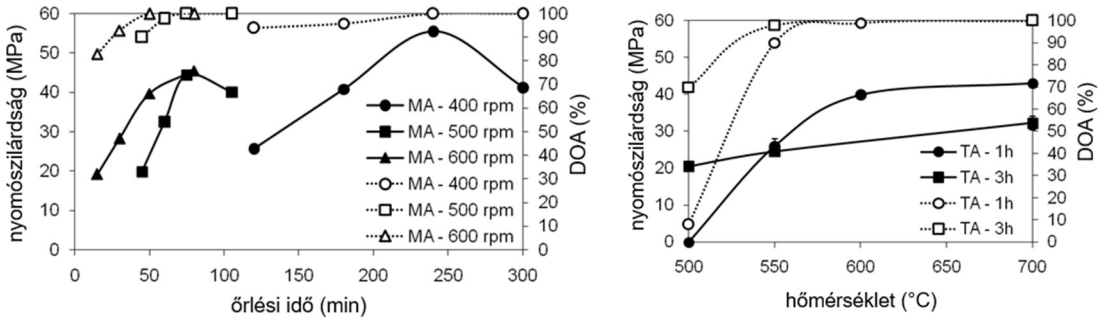
mintáé, majd a teljes amorfizációt (2 órás őrlés) és savas kezelést követően éppen fordított lett a sorrend. Tehát, a savval kezelt anyag tulajdonságait a mechanokémiai aktiválás időtartama mellett befolyásolta a kaolinit kristályosodottsága, így a részleges amorfizáció kedvezőbbnek bizonyult a rosszul kristályosodott kaolinit felületi tulajdonságainak savas kezeléssel történő módosítására. A savas kezeléssel előállított pórusos SiO_2 a mechanokémiai és termikus aktiválás esetén is hasonlóan rendezetlen szerkezetet mutatott, de mechanokémiai aktiválás esetén a fajlagos felületnek megfelelően a pórustérfogat is nagyobb volt. A legnagyobb teljes pórustérfogatot a mechanokémiailag részlegesen amorfizált (1/4 óráig őrölt) és savval kezelt kaolinoknál értük el, ahol nagy 2-10 nm tartományba eső mezopórusos részarányt kaptunk. Mindezen eredmények alapján megállapítottam, hogy egy viszonylag rövid idejű mechanokémiai aktiválással (részleges és teljes amorfizációval) már jelentősen javítani tudtuk a kaolinok szelektív savas kioldási reaktivitását, amellyel gyakorlatilag a teljes Al_2O_3 tartalmat oldatba tudtuk vinni, és egyúttal nagy fajlagos felületű nanopórusos anyagot tudtunk előállítani. [6]

4.1.4. A mechanokémiailag aktivált kaolin puccolános reaktivitása [7-9]

Az elmúlt években kutatásainkat bővítettük a mechanokémiailag aktivált kaolin puccolános reaktivitásának tanulmányozásával [7, 8], ami napjainkban igen lényeges lehet az új környezetbarát kötőanyagok fejlesztése szempontjából. A mechanokémiai szerkezeti és morfológiai változásokat XRD, TG, SEM, FT-IR, PSD mérésekkel és a fajlagos felület meghatározásával jellemeztük és az eredmények értékelésében a korábbi mechanokémiai kutatásaim meghatározók voltak.

A puccolános reaktivitás jellemzésére felmerült bennem, hogy a mechanokémiailag aktivált kaolint geopolimer kötőanyag előállításához lehetne használni, a termikusan aktivált metakaolin alternatívájaként. Ebben a kutatásban együttműködtem a geopolimerek készítésében tapasztalattal rendelkező kollégámmal és PhD hallgatójával [7]. A mechanokémiai aktiváláshoz Fritsch Pulverisette 6 típusú bolygómalmot, 500 cm^3-es cirkónium-dioxid őrlőtégelyt, valamint 10 mm átmérőjű ZrO_2 golyókat használtunk. Különböző őrlési időt (15 perc és 300 perc között), 400, 500 és 600 rpm fordulatszámot, valamint 1:8, 1:11 és 1:14 minta:őrlőtest tömegarányt alkalmaztunk, és a kaolin mechanokémiai aktiválásának hatását összehasonlítottuk a termikus aktiválásával is. A mechanokémiai és termikus aktiválás számszerű jellemzésére

felhasználtuk a kaolinit amorfizációfokát (a 001 reflexió területének százalékos csökkenését), ami hasznos jellemzőnek mutatkozott a kaolinit szerkezeti leépülésének leírására és a kaolin reaktivitásának predikciójára. XRD módszerrel meghatároztuk a leghatékonyabb mechanokémiai aktiváláshoz szükséges őrlési paramétereket (amelyek rövid idő alatt nagy amorfizációfokot eredményeztek). Az 1:11 tömegarányt választottuk, mert 15 perc őrléssel a különböző arányoknál sorrendben 57%, 68% és 72% amorfizációfokot értünk el, tehát az őrlőtest tömegének nagyobb mértékű növelése már nem növeli jelentősebb mértékben az amorfizációfokot.

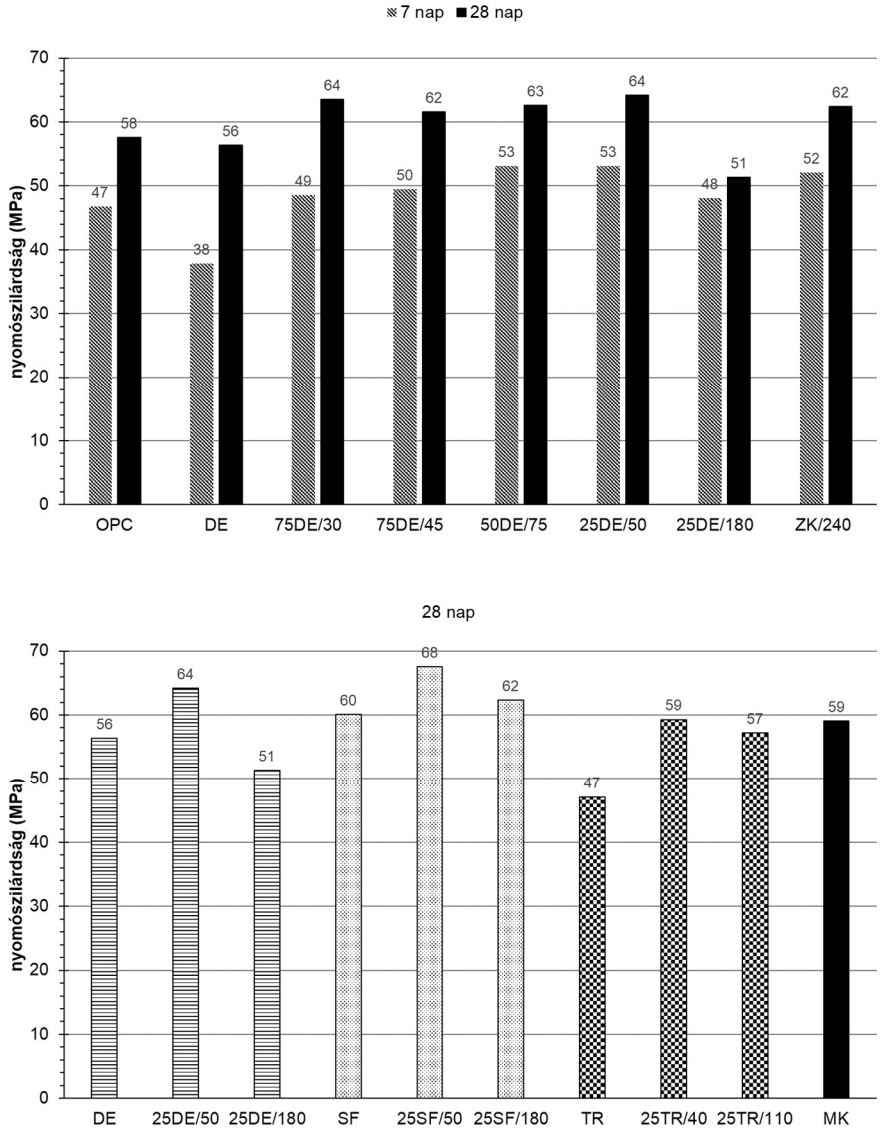


8. ábra A különböző ideig 400, 500 és 600 rpm forulatszámon mechanokémiailag (MA) és az eltérő hőmérsékleten 1 és 3 óráig termikusan (TA) aktivált kaolinminták amorfizációfokai (DOA, üres jelölő), illetve az őket tartalmazó geopolimer kötőanyag 28 napos nyomószilárdsága (kitöltött jelölő)

A fordulatszám növelése nagymértékben gyorsította a kaolinit amorfizációját (100% amorfizációfokhoz 400 rpm-nél 240 perces, 500 rpm-nél 75 perces és 600 rpm-nél 40 perces őrlés volt szükséges (8. ábra)), de a 600 rpm fordulatszám már az őrlőtégelyek gyors felmelegedését okozta. A kaolinit teljes mértékű dehidroxilációjához a 700°C-os 1 órás hőkezelés elegendőnek bizonyult, amit a TG és FT-IR vizsgálatok is megerősítettek (meg kell jegyezni, hogy ehhez a hőkezeléshez 2,5 órás felfűtésre és több mint fél napos lehűlésre volt szükség). A puccolános reaktivitás vizsgálatánál alkalmazott geopolimer kötőanyaggal készült habarcs összetétele megfelelt a kollégám és PhD hallgatója korábbi munkájában alkalmazottaknak (Balczár és munkatársai, 2015). A vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a mechanokémiai aktiválás (a többnyire alkalmazott termikus aktiválás mellett) kedvező módszer lehet geopolimer kötőanyagok előállítására. A geopolimer kötőanyagok nyomószilárdsága (8. ábra) a kaolinit amorfizációfokával növekedett, és 100%-nál kaptuk a maximális értéket. (Tovább őrölve a kaolint, bár az

amorfizációfok 100% volt, a nyomószilárdság csökkent, ami jelezte, hogy a kaolin minták elveszíthetik reaktivitásukat az erőteljesebb agglomeráció miatt.) Az őrlés fordulatszámát növelve, jóval rövidebb idő alatt értük el a 100% amorfizációfokot, de az ezekből a mintákból készült geopolimer kötőanyagok nyomószilárdsága kisebb lett. A nagyobb fordulatszámnál ugyanis erősebb agglomeráció lépett fel, amit a fajlagos felület kisebb értékei és a szemcseméret-eloszlásából meghatározott nagyobb medián szemcseméretek (D_{50}) tanúsítottak. Kimutattuk, hogy a megfelelő őrlési körülményekkel (240 percig, 400 rpm fordulatszámon és 1:11 minta:őrlőtest tömegaránnyal) aktivált kaolinnal a geopolimer kötőanyag olyan nagy nyomószilárdságát (56 MPa) tudjuk elérni, ami meghaladja a termikus aktiválással (700°C, 1 óra) elért legjobb szilárdságértéket (43 MPa) is. Azonban érdemes megjegyezni azt is, hogy az 500 rpm fordulatszámon rövidebb ideig (75 percig) őrölt mintával elért 44 MPa nyomószilárdság hasonló volt a termikus aktiválásos legnagyobb szilárdságértékhez. [7]

A továbbiakban PhD hallgatómmal a napjainkban széles körben és nagy mennyiségben alkalmazott kötőanyag, a portlandcement szabványos vizsgálattal (MSZ EN 196-1 szabvány) meghatározott nyomószilárdságát használtuk a puccolános reaktivitás vizsgálatára [8]. Itt az előzőleg [7] megfelelőnek talált őrlési paraméterek mellett (400 rpm fordulatszámmal, 1:11 minta:őrlőtest tömegaránnyal, 240 perc őrlési idővel) létrehozott 100%-ban amorfizált kaolint kiegészítőanyagként 10%(m/m)-ban kevertük a portlandcementhez. Míg a csak portlandcementet (9. ábra, OPC) tartalmazó kötőanyag 7 és 28 napos nyomószilárdsága 47 és 58 MPa volt, addig a 100%-ban amorfizált kaolinitet tartalmazóé 52 és 62 MPa (ZK/240), és a kereskedelmi metakaolint (Metaver-R, MK) tartalmazóé 46 és 59 MPa volt. Tehát kismértékű (10%(m/m)) helyettesítés mellett a 100%-ban amorfizált kaolinit a kereskedelmi metakaolinnál is kb. 5%-kal nagyobb mértékben növelte meg a kötőanyag nyomószilárdságát. A 100%-ban amorfizált kaolinit megnövekedett puccolános reaktivitása a vizsgálatok szerint a mechanokémiai aktiválás hatására kialakult (a SEM felvételeken látható) 600 nm-nél kisebb méretű gömbölyded primer szemcsék nagy mennyiségű reaktív SiO_2- és Al_2O_3-tartalmának volt köszönhető. Az XRD felvételek és FT-IR spektrumok tanúsága szerint ezek a tetraéderes és oktaéderes rétegek radikális szerkezeti átalakulásával képződtek. Ettől eltérően, a termikus aktiválással előállított kereskedelmi metakaolinnál a rendezetlen metakaolinit-szerkezet kialakulása során a kaolinitre jellemző jellegzetes lemezes alak megmaradt.



9. ábra A portlandcementet (OPC) és 10%(m/m) kiegészítőanyagot tartalmazó próbatestek 7 és 28 napos nyomószilárdsága. (DE: diatomaföld; 75DE/30 és /45: 30 és 45 percig őrölt 25%(m/m) Zettliz-i kaolin és 75%(m/m) DE keveréke; 50DE/75: 75 percig őrölt 50%(m/m) kaolin és 50%(m/m) DE keveréke; 25DE/50 és /180: 50 és 180 percig őrölt 75%(m/m) kaolin és 25%(m/m) DE keveréke; ZK/240: 240 percig őrölt kaolin; SF: szilikapor; TR: trassz; MK: metakaolin.)

A kétféle aktiválás összehasonlítására érdekesek a Fitos és munkatársai (2015) munkájában megjelent adatok is, miszerint a kaolin termikus aktiválásának energiaigénye ipari környezetben 1600 kWh/t, míg mechanokémiai aktiválásának energiaigénye csak maximum 1000 kWh/t, de lehet akár 200 kWh/t. Mindezeket figyelembe véve, a mechanokémiai aktiválás a termikus aktiválásnál ténylegesen hatékonyabbnak tekinthető a kaolin puccolános reaktivitásának növelésére. Összességében megállapítottuk, hogy a

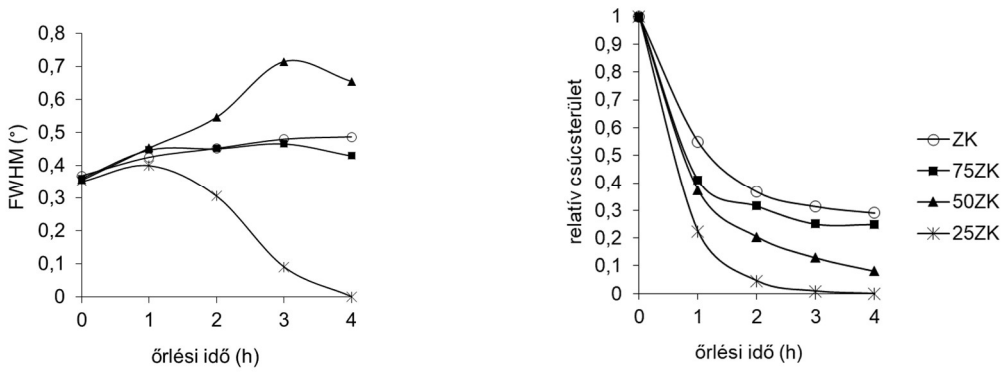
mechanokémiailag aktivált kaolint a geopolimer és cement kötőanyagoknál egyaránt jól lehet alkalmazni a metakaolin helyett. Ugyanakkor, a mechanokémiai aktiválás kinetikai vizsgálata kimutatta [8], hogy az őrlés előrehaladtával a kaolinit amorfizációja lassul, az aggregáció és agglomeráció fokozódik, ami jelentős mértékben befolyásolhatja a puccolános reaktivitást. Ezért egy nemrég megjelent munkánkban [9] cement kötőanyagok esetében szisztematikusan vizsgáltuk a mechanokémiai aktivációs folyamatot, annak érdekében, hogy meghatározzuk és jellemezzük az aktivált kaolinit kellően reaktív állapotát, minimalizálva az őrlési időt és energiafogyasztást. A kellően reaktív állapot szerkezeti leírásához a megadott méréseken kívül szilárdfázisú mágneses magrezonancia spektroszkópiát, nagy felbontású TEM (HRTEM) és a határolt területű elektrondiffrakciós (SAED) vizsgálatot is alkalmaztunk, valamint a puccolános reaktivitás jellemzésére a nyomószilárdság vizsgálata mellett meghatároztuk a reakcióképes szilícium-dioxid mennyiségét (MSZ EN 197-1:2011) és a hidratált pép kémiailag kötött víztartalmát (EN 196-12:2024). A vizsgálat fontos eredménye, hogy a 100%-ban amorfizált kaolinit előállításához szükséges őrlési időnek és energiafogyasztásnak csupán a 33%-a elegendőnek bizonyult − a kémiailag kötött víztartalom alapján − nagy puccolános reaktivitásúnak minősíthető aktivált kaolinit készítéséhez. Itt az aktivált kaolinitet a belső rétegszerkezet közel teljes mértékű amorfizálódása (~90% amorfizációfok), a teljes SiO_2-tartalom csaknem 90%-át elérő reakcióképes SiO_2-tartalom, valamint a négyes és ötös koordinációs számú alumínium számottevő aránya jellemezte.

4.1.5. Az őrlési paraméterek és az abrazív anyagok hatása a kaolinit mechanokémiai aktiválására [4, 8, 10-12]

Tanulmányoztuk (XRD, TG, SEM, FT-IR, PSD méréssel, illetve a fajlagos felület meghatározásával), hogy a kaolinit mechanokémiai aktiválására milyen hatást gyakorol az abrazív inaktív (kvarc) és puccolánosan aktív (diatomaföld, szilikapor és trassz) anyagok adagolása, valamint az őrlési paraméterek változtatása [8, 10-12].

A kvarc adagolásának hatását Fritsch Pulverisette 5/2 típusú bolygómalommal tanulmányoztuk (80 cm^3-es rozsdamentes acél őrlőtégely, 10 mm átmérőjű rozsdamentes acél golyók, 374 rpm fordulatszám, 1, 2, 3 és 4 órás őrlések, 1:3 minta:őrlőtest tömegarány), 100, 75, 50 és 25%(m/m) Zettlitz-i kaolint és fehérvárcsurgói

kvarchomokot tartalmazó keverékekkel (ZK, 75ZK, 50ZK és 25ZK). Megállapítottuk, hogy a kristályos kvarc, ami a természetes kaolinok gyakori összetevője, a kaolinit mechanokémiai amorfizációját nagymértékben gyorsítja [10, 11]. A kvarccal kevert kaolin mechanokémiai kezelésekor a kaolinitben igen gyorsan jelentős szerkezeti változások mentek végbe, és egy új, módosított felületű, kis krisztallitokat tartalmazó anyag képződött [10]. A kaolinit szerkezetének leépülését jelentős mértékben befolyásolta a kaolinit és a kvarc tömegaránya [11]. Az XRD vizsgálattal a 001 kaolinitreflexióra meghatározott FWHM értékek (10. ábra) a tiszta kaolin és a 75%(m/m) kaolint tartalmazó keverék között nem mutattak különösebb eltérést (tehát a krisztallitméret és/vagy a mikrofeszültség nem változott lényegesen), de nagyobb kvarctartalmaknál (50ZK és 25ZK) már jelentős volt a változás. 50%(m/m) kvarctartalomnál 3 órás őrlés után (a csökkenő fajlagos felülettel jellemezhető agglomeráció szakaszában) pl. kétszeresére növekedett az FWHM érték, amit egy nagymértékben deformált rácsszerkezet kialakulásnak tulajdonítottam. A 75%(m/m) kvarctartalmú mintánál (25ZK) 1 órás őrlést követően (szintén az agglomeráció szakaszában) viszont csökkent az FWHM érték, amit a 001 reflexió erőteljes (amorfizációval összefüggő) gyengülésével magyaráztam. A 001 kaolinitreflexió relatív csúcsterületei a 10. ábrán látható módon csökkentek az őrlési idő növekedésével. Minden keveréknél az őrlés kezdeti szakaszában (2 óráig) egy nagyobb mértékű, gyors csökkenés volt tapasztalható, amit egy lassabb csökkenés követett. A csökkenés mértéke azonos őrlési időknél egyre nagyobb volt a kvarctartalom növekedésével.

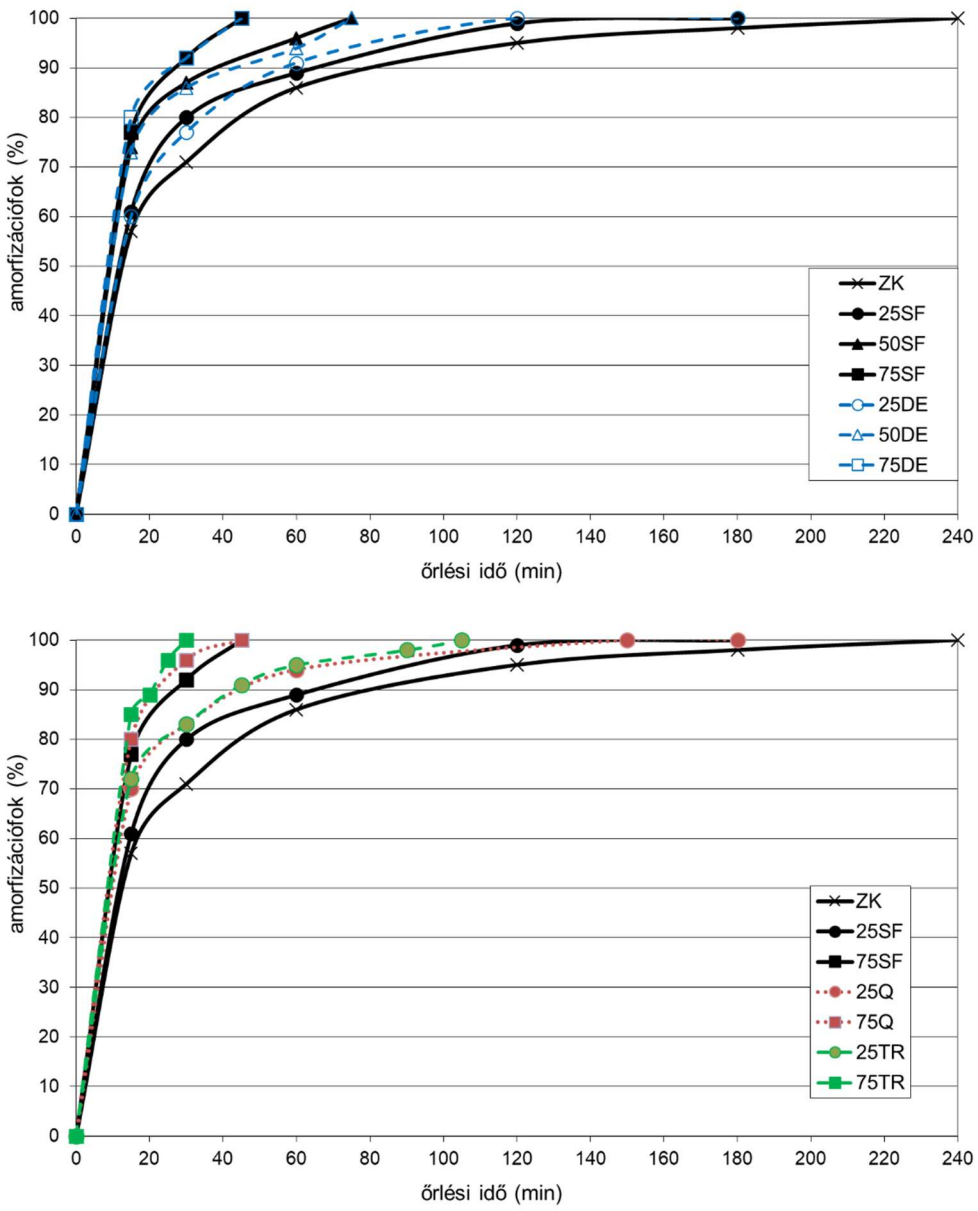


10. ábra A 001 kaolinitreflexió FWHM értékének és relatív területének változása az őrlési idő függvényében: Zettlitz-i kaolin (ZK), 75%(m/m), 50%(m/m) és 25%(m/m) ZK-t és kvarchomokot tartalmazó keverék (a PC-APD 3.6 programmal meghatározva)

Az XRD vizsgálatok adatai, a TG/DTG és FT-IR mérési eredményekkel kiegészítve, a kaolinit szerkezetének a kvarctartalom növekedésével egyre fokozódó amorfizációját jelezték, az OH csoportok gélvízzé alakulásával, valamint a tetraéderes és oktaéderes rétegek szerkezetének erőteljes átalakulásával. Ez az eredmény azért volt jelentős, mert megmutatta, hogy a kaolinit amorfizációja nagymértékben felgyorsult, ha a kemény és abrazív kvarchomok mennyisége 50 vagy 75%(m/m)-ra nő. A kvarctartalom növekedésének a hatása hasonlónak mutatkozott az őrlőtestek tömegének növeléséhez. A természetes nagy (70%) kvarctartalommal rendelkező és jól kristályosodott kaolinitet tartalmazó királyhegyi kaolinnál hasonló jelenséget figyeltünk meg (4. és 5. ábra) [4]. A királyhegyi kaolinit 001 reflexiójának a relatív csúcsterülete a többi, 4%(m/m) vagy kevesebb kvarctartalommal rendelkező kaolinithez viszonyítva jóval erőteljesebb csökkenést mutatott (miközben az FWHM érték csak kismértékben nőtt), ami a királyhegyi kaolinit gyorsabb amorfizációját jelezte a kvarcszemcsék mikrométeres méretű őrlőtestekként való viselkedése miatt.

Az inert kvarchoz hasonló nagy keménységű (Mohs-féle keménység: 6-7), de puccolánosan aktív anyag a szilikapor, a diatomaföld és a trassz (Nehme, 2015; Black, 2016), melyeknél felmerült, hogy az együttes őrlés gyorsíthatja a kaolinit mechanokémiai amorfizációját, és egyúttal javíthatja a puccolános reaktivitását [8, 12]. Ezt az ötletemet PhD hallgatómmal teszteltük, és a mechanokémiai aktiváláshoz a korábbi munkánkban [7] kedvezőnek talált őrlési paramétereket használtuk (Fritsch Pulverisette 6 típusú bolygómalom, 500 cm^3-es cirkónium-dioxid őrlőtégely, 10 mm átmérőjű ZrO_2 golyók, 400 rpm fordulatszám, 1:11 minta:őrlőtest tömegarány). XRD módszerrel meghatározva a kaolinit amorfizációfokát az őrlési idő függvényében, tanulmányoztuk a Zettlitz-i kaolinit amorfizációjának kinetikáját, a puccolánosan aktív anyagokkal különböző mértékben adalékolt keverékek esetén (11. ábra). Az őrlés kezdeti szakaszában (30 percig) az amorfizációfok minden keveréknél erőteljesen növekedett, majd az amofizáció növekedési üteme egyre lassabbá vált, amit az aggregációs és agglomerációs folyamatoknak tulajdoníthatunk. A diatomaföld, szilikapor vagy trassz mennyiségének növekedésével gyorsult az amorfizációfok kezdeti növekedése, és a diatomaföldnél illetve szilikapornál megközelítette, míg a trasszná el is érte a kvarctartalom növelésének hatását. Ez bizonyította, hogy ezek az eltérő tulajdonságú, de alapvetően amorf vagy üveges fázisból álló, kemény anyagok a kristályos kvarchoz hasonlóan, őrlőtestként viselkedve gyorsítják a kaolinit amorfizációját. Kimutattuk, hogy ezen anyagok

adagolásával (75%(m/m)-ra növelve a mennyiségüket) kevesebb, mint ötödére (240 percről 45 és 30 percre) csökkenthető a kaolinit teljes amorfizációjához szükséges őrlési idő. Megállapítottuk azt is, hogy már kis mennyiségű (25%(m/m)) diatomaföld, szilikapor vagy trassz adagolása is jelentős mértékben (pl. 1,7-szeresére) növelte az amorfizáció sebességét, és a kaolinit teljes amorfizációjához szükséges őrlési időt nagymértékben (pl. 240 percről 110 percre) csökkentette, ami közel 50%-kal mérsékelhette a szükséges fajlagos energiaigényt. [8, 12]



11. ábra A kaolinit amorfizációfokának változása az őrlési idő függvényében a Zettlitz-i kaolinnál (ZK) és a 25, 50 és 75 %(m/m) szilikaport (SF) vagy diatomalföldet (DE), valamint 25 és 75 %(m/m) kvarchomokot (Q) vagy trasszt (TR) tartalmazó keverékeknél

Az őrlési időt és energiát jelentős mértékben tovább tudtuk csökkenteni (pl. 110 percről 40 percre, vagy 180 percről 50 percre) azzal, hogy az aktiválást a kaolinit kb. 90%-os amorfizációjáig végeztük (11. ábra) [8, 12]. FT-IR és TG/DTG vizsgálat megmutatta, hogy míg a 100%-ban amorfizált keverékeknél a kaolinit OH csoportjai rácspontjukat elhagyva, kondenzációs reakcióban, teljes mértékben a szerkezetben gyengébben kötődő gélvízzé alakultak át (Miller és Oulton, 1970), addig a 90%-ban amorfizált mintáknál nagyon kevés, de gyengén kötődő maradványa az OH csoportoknak még jelen volt. Az FT-IR elemzés továbbá bizonyította a 100%-ban amorfizált keverékeknél a kaolinit Al–O–Si és Si–O kötéseire jellemző rezgési sávok teljes átalakulását egy-két széles/lapos rezgési sávvá, míg a 90%-ban amorfizált mintáknál még a kaolinit jellemző rezgési sávjainak a maradványai láthatók voltak. Összességében azonban a 90%-ban és 100%-ban amorfizált kaolinit belső szerkezete igen hasonlónak mutatkozott. Ezekben a keverékekben a kaolinit, a szilikapor, a diatomaföld és és a trassz jellegzetes alakú szemcséi egységesen 600 nm átmérő alatti gömb alakú szemcsékké alakultak át. Ezek az elsődleges szemcsék többnyire fizikailag kötött aggregátumokat képeztek a rövidebb őrlési idejű, 90%-os amorfizációnál, és kémiailag kötött agglomerátumokat a hosszabb őrlési idejű, teljes amorfizációnál. [8, 12]

A puccolános reaktivitást az MSZ EN 196-1 szabványnak megfelelően végzett nyomószilárdság-vizsgálattal jellemeztük, ahol a portlandcementet 10%(m/m)-ban helyettesítettük az aktivált keverékekkel (9. ábra) [8]. A puccolános reaktivitást illetően megállapítottuk, hogy a 90%-ban és 100%-ban amorfizált minták jelentős része cement-kiegészítőanyagként kis (10%(m/m)-os) helyettesítésnél javította a kötőanyag 28 napos nyomószilárdságát. A szilárdságvizsgálati eredmények azt is megmutatták, hogy a 90%-ban amorfizált minták (9. ábra, pl. 25SF/50, 25DE/50 és 25TR/40) egyértelműen nagyobb szilárdságnövekedést eredményeztek, mint a 100%-ban amorfizáltak (pl. 25SF/180, 25DE/180 és 25TR/110). Ez azt jelenti, hogy a 90%-os amorfizációnál 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 SiO_2 és Al_2O_3 képződik, miközben a keletkezett aggregátumok és agglomerátumok elsődleges szemcséi közötti kötések erőssége kedvezőbb, mint a 100%-ban amorfizált minták esetében. Összességében megállapítottuk, hogy a kaolin együttes mechanokémiai aktiválása puccolános abrazív adalékokkal a majdnem teljes (90%) amorfizációs szinten kedvező a nagy reaktivitású (a kereskedelmi metakaolinnál jobb) puccolános cement-kiegészítőanyagok előállításában,

jelentős mértékben csökkentett energiafelhasználás mellett. Az eredmények felvetik annak a lehetőségét, hogy rosszabb minőségű, de helyi szinten megtalálható nyersanyagokat vagy hulladékanyagokat alternatív kiegészítőanyagként tudjunk felhasználni olyan gyakran alkalmazott kiegészítőanyagok (pl. pernye vagy granulált kohósalak) helyett, melyek egyre korlátozottabban állnak rendelkezésre. [8, 12]

A mechanokémiai aktiválás hatékonyságának további növelése céljából részletesen elemeztük az őrlési paraméterek változtatásának hatását a 75%(m/m) Zettlitz-i kaolint és 25%(m/m) trasszt tartalmazó keveréknél [12]. 1:8, 1:11, 1:14 minta:őrlőtest tömegarány mellett összehasonlítottuk a cirkónium-dioxid és rozsdamentes acél anyagú tégelyekkel és golyókkal végzett aktiválást. Ezenkívül egy- és négytégelyes malmokban (Fritsch Pulverisette 6 és Pulverisette 5/4) végzett őrlésekkel vizsgáltuk az őrlemény mennyiségének növelési lehetőségét, különböző fordulatszámokon (350, 400, 450 rpm, és 290, 330, 380 rpm). Itt a készülék paramétereinek pontos ismeretében, a módosított Burgio-féle matematikai modell (Burgio és munkatársai, 1991; Schlem és munkatársai, 2021) segítségével (a kumulált ütközési energia számításával) jól tudtuk tervezni a kaolinit amorfizálódásának mértékét. A kaolinit amorfizációfokát az őrlési idő függvényében vizsgálva, az Avrami-Erofeev-féle csökkenő sebességű modellel (Khawam és Flanagan, 2006) jól tudtuk jellemezni a szilárdfázisú amorfizációs reakció kinetikáját. A számszerűsített amorfizációs sebességi állandó alkalmasnak bizonyult a különböző őrlési paraméterek hatásának összehasonlítására. [12]

Az őrlési paraméterek közül először a ZrO_2 és rozsdamentes acél anyagú tégelyek és őrlőtestek, valamint a különböző minta:őrlőtest tömegarány használatának a hatását vizsgáltuk 400 rpm fordulatszámon [12]. Ugyanakkora minta:őrlőtest tömegarány esetén a kétféle tégellyel és őrlőtestekkel a kaolinit amorfizációfoka és a 001 reflexió FWHM értéke közel azonos volt az őrlési idő függvényében, tehát a rozsdamentes acél tégelyek és őrlőtestek használata a ZrO_2 helyett alapvetően nem befolyásolta a kaolinit amorfizációjának kinetikáját (mindkét anyag esetén közel azonos volt az amorfizációs sebességi állandó). A kétféle tégely és őrlőtest között az egyedüli különbség az volt, hogy a rozsdamentes acél használatával 30%-kal több mintát tudtunk aktiválni, ami a hatékonyság szempontjából lényeges. A minta:őrlőtest tömegarány 1:8-ról 1:14-re változtatásával az amorfizáció jelentős mértékben gyorsult (az amorfizációs sebességi állandó 2,5-szeresére növekedett). Ezt követően rozsdamentes acél tégelyeket és őrlőtesteket használva, 1:14 minta:őrlőtest tömegaránynál az egy- és négytégelyes malmokat (34,6 g és 138,4 g mintát aktiválva) hasonlítottuk össze. A 15 percig aktivált

minták XRD felvételeiből számított amorfizációfokok alapján ellenőriztük, hogy a számított kumulált ütközési energiák alapján helyesen választottuk-e meg a fordulatszámokat. Az eredmények megerősítették az egy- és négytégelyes malmoknál, hogy a 350, 400 és 450 rpm, valamint a 290, 330 és 380 rpm választott fordulatszámon őrölt minták az amorfizációfok és az FWHM értékek szempontjából megfeleltethetők egymásnak. A különböző fordulatszámon őrölt mintákat vizsgálva meghatároztuk még, hogy a fordulatszám növelésével nőtt az amorfizáció sebessége és a legnagyobb sebességet a négytégelyes malommal, 380 rpm-nél értük el. [12]

A különböző paraméterekkel aktivált minták morfológiájának, primer és szekunder szemcseméret-eloszlásának a változását SEM vizsgálattal jellemeztük [12]. Az aktivált minták általános morfológiája hasonlóan változott az őrlési idő növekedésével: a kaolinit eredeti lemezes szemcséi egyre jobban lebomlottak, nanométeres méretű gömb alakú primer szemcsék és mikrométeres méretű szekunder szemcsék (aggregátumok és agglomerátumok) alakultak ki. Az elsődleges és másodlagos szemcseméret-eloszlás, az áthullási görbékből meghatározott 10%, 50% és 90% áthullási értékhez tartozó jellemző szemcseméretek (D_{10}, D_{50} és D_{90}), illetve a fajlagos felület még részletesebben jellemezte az aktiválás alatt bekövetkező változásokat. Rövidebb (15 perc) őrlési időnél, a Rittinger-szakasznak megfelelően, a primer és szekunder jellemző szemcseméretek is jelentős mértékben csökkentek (pl. a D_{50} a primernél 705 nm-ről 160 nm-re, a szekundernél 19 μm-ről 8,3 μm-re csökkent), és a fajlagos felület erőteljesen növekedett. Ezt közepes őrlési időnél (30 és 45 percnél, kb. 80 és 90% amorfizációfoknál) a szekunder jellemző szemcseméretek kismértékű növekedése, míg a primer jellemző szemcseméretek enyhe csökkenése, továbbá a fajlagos felület gyenge növekedése vagy csökkenése követte (ez az aggregáció szakasza, illetve az agglomeráció szakaszának kezdete). Végül hosszú őrlési időnél (105 percnél, 100% amorfizációfoknál) az erőteljes agglomeráció miatt a szekunder és primer jellemző szemcseméretek is növekedtek, a fajlagos felület jelentős csökkenése mellett. Ezt követően azt is meghatároztuk, hogy a rozsdamentes acél tégelyek és őrlőtestek használata a ZrO_2 helyett (1:14 minta:őrlőtest tömegarány mellett) mérsékeltebb aggregációt és agglomerációt eredményez a nagyobb minta-mennyiségnek köszönhetően. Végül a négytégelyes malomnál összehasonlítva a 330 rpm és 380 rpm fordulatszámokon végzett őrléseket, kimutattuk, hogy a kisebb fordulatszám előnyösebb az aggregáció és agglomeráció csökkentése szempontjából (kellően nagy amorfizáció mellett). [12]

A fajlagos energiaigényt meghatározva kimutattuk, hogy a négytégelyes malom használatával (az egytégelyes helyett) számottevően (kb. 10%-kal) csökkenthető volt a kaolinit amorfizációjának fajlagos energiaigénye (kisebb fordulatszámok használatával) [12]. Megállapítottuk, hogy ha 25%(m/m)-ban trasszt adagoltunk, kb. 90%-os amorfizációfoknál összességében 94%-os csökkenést tudtunk elérni a kaolin mechanokémiai aktiválásához szükséges fajlagos energiaigényben, acél őrlőtest és tégely, 1:14 minta:őrlőtest tömegarány, négytégelyes malom és 330 rpm fordulatszám alkalmazásával. [12]

4.2. A kaolinit és halloysit szerkezetének módosítása interkalációval

Tudományos eredményeim másik nagyobb csoportja a kaolinit interkalációjához kapcsolódik. Kutatásaim fontos célja volt a kaolinit nanoszerkezetek előállítására a vonatkozó irodalmakban (Bergaya és Lagaly, 2013) általában eredményesen használt, hosszú idejű, nagy mennyiségű vegyszert igénylő interkalációs eljárások fejlesztése vagy kiváltása. Részletesen tanulmányoztuk a kaolinit első közvetlen interkalációs (prekurzor-előállítási) lépését, az ezt követő helyettesítési és ojtási (grafting) lépéseket, végül nagyméretű molekulák (pl. CTAC) interkalációjával és deinterkalációjával az egyedi kaolinrétegekre bontás (exfoliáció) lehetőségét. Az interkalációs kutatásaim kiindulási pontja az volt, hogy a mechanokémiához kapcsolódó PhD munkámban foglalkoztam az interkalációs kutatások egyik fontos ásványával, a kaolinittel, és azt követően érdekesnek találtam tanulmányozni a mechanokémiai és interkalációs eljárások együttes alkalmazását. Ezen a területen olyan nagy tapasztalatú kutatókkal dolgozhattam együtt, mint Kristóf János és Ray L. Frost professzorok.

4.2.1. A kaolinit és halloysit közvetlen interkalációja [13-24]

A közvetlen interkalációs (prekurzor-előállítási) lépések esetén tanulmányoztuk (XRD, TG, FT-IR és SEM módszerrel, valamint Raman-mikroszkóppal) a hagyományos oldatos, valamint az újfajta mechanokémiai és homogenizációs interkalációs módszerek hatását a kaolinit interkalációjára. Az interkalációs eljárásokat a 3.4. fejezetben leírtak szerint hajtottuk végre.

Oldatos módszerrel kaolinit-kálium-acetát (kaolinit-KAc) és halloysit-kálium-acetát (halloysit-KAc) komplexeket készítettünk jól kristályosodott királyhegyi kaolinittel és halloysitot is tartalmazó szegi kaolinnal. Statikus levegőben és áramló nitrogénatmoszférában vizsgáltuk a komplexek kialakulását, szerkezetük változását, fűtés és hűtés közben, szobahőmérséklet és 300°C között, in situ programozott hőkezelésű XRD vizsgálatokkal (2000. előtt ilyen méréseket még nem végeztek) [13, 14]. A királyhegyi kaolinit, a szegi kaolinit és halloysit interkalációját, a kaolinit-KAc és halloysit-KAc komplex kialakulását az XRD felvételeken a kaolinit kiindulási (0,71 és 0,73 nm-es) bázislaptávolságának 1,4 nm-re növekedése jelezte, 90% körüli interkalációfok mellett (az intekalációfokot az interkalálódott és nem interkalálódott kaolinit 001 reflexiójának integrált intenzitásából határoztam meg). A szobahőmérséklet és 300°C között végzett fűtés során, levegőn és nitrogénatmoszférában is, 50°C-on a kaolinit-KAc és halloysit-KAc komplex 1,4 nm-es bázislaptávolsága változatlan maradt, majd 100°C-on ez 1,15 nm-re csökkent, ami a továbbiakban 300°C-ig megmaradt. Ezt követően, a 300°C-tól 25°C-ig végzett hűtés során az 1,15 nm körüli bázislaptávolság mindkét atmoszférában megmaradt. Ha ezt a mintát nedves levegőn állni hagytam 1 óráig, a bázislaptávolság újra az 1,4 nm körüli értékre növekedett, ami bizonyította a vízmolekulák beépülését a rétegközi térbe. Ezt a változást nem befolyásolta a kaolinit kristályosodottsága és a halloysit jelenléte. Megállapítottuk, hogy az 1,15 nm illetve 1,4 nm a vízmentes illetve a víztartalmú kaolinit-KAc és halloysit-KAc komplexnek tulajdonítható bázislaptávolság. Az in situ programozott hőkezelésű XRD vizsgálatok eredményei összhangban voltak a kollégáim által végzett, fűthető mintatartóval felszerelt Raman-mikroszkópos és termoanalitikai vizsgálatokkal. [13, 14]

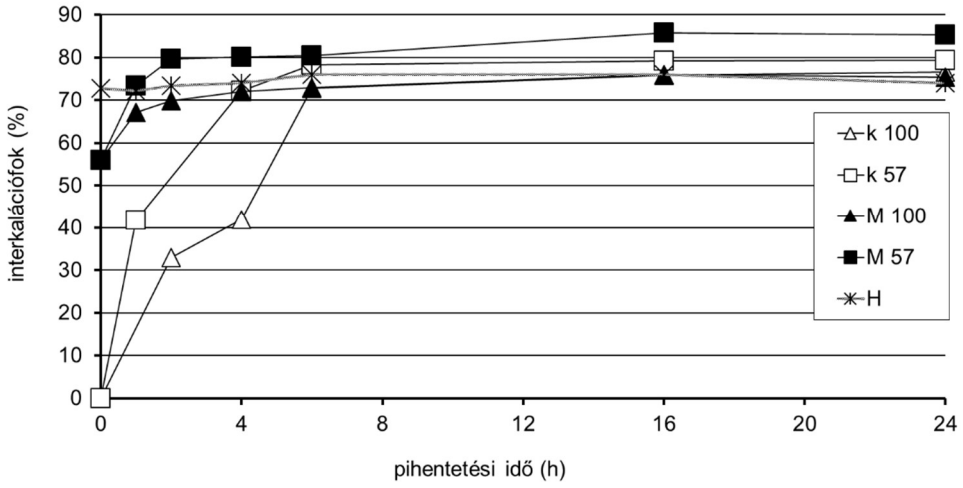
A szegi kaolin esetében az XRD módszerrel fluorflogopit, mint belső standard segítségével meghatároztam a képződő komplexek pontosabb bázislaptávolságát (0,005° 2θ lépésközzel és 2,5 s lépésenkénti idővel) [15]. A kiindulási kaolinnál jól meghatározható 001 reflexió 0,723 nm-nél jelentkezett, majd a vizes oldatos kálium-acetátos interkalációt követően a kaolinit-KAc és halloysit-KAc komplex kialakulásával megjelent új reflexió 1,403 nm-nek adódott (82%-os interkalációfokkal). A kálium-acetáttal kezelt kaolint 110°C-on hőkezelve, az 1,403 nm-es reflexió eltűnt, és helyette egy másik csúcs jelent meg 1,168 nm-nél. A hőkezelés után 0,898 nm-nél is megjelent egy csúcs, amiről megállapítottam, hogy a vízmentes kálium-acetát kristályos fázisához tartozik, mivel a tiszta kálium-acetát esetében azonos hőkezelés után hasonló, 0,893 nm-es csúcspozícót mértem (és ez értelemszerűen megfelelt a kálium-acetát PDF 00-046-

0898 röntgenkártyája adatának is). Amikor a hevített mintákat exszikkátorokban tároltam, mindkét reflexió több nap elteltével is változatlan maradt. A mintákat nedves levegőbe helyezve, az 1,168 nm-es reflexió órákig stabil maradt, míg a 0,898 nm-es reflexió egy óra után eltűnt, ami a víznek a kálium-acetát mobilitásában betöltött szerepére utalt. A komplex 1,168 nm-es bázislaptávolsága a nedves levegőn később 1,403 nm-re tágul, majd 110°C-os hőkezeléssel (többször ismételve, mindig) 1,168 nm-re csökkent. Kísérleti eredményeimet kollégáim molekuláris szimulációs vizsgálatokkal egészítették ki. [15]

A kaolinit-KAc komplex szerkezetét és abban a vízmolekulák szerepét tovább vizsgáltuk a mechanokémiai módszerrel (1/4 órás őrléssel és 57% relatív nedvességtartalmú térben 16 órás érleléssel) interkalált Zettlitz-i kaolinitnél [16]. A levegő atmoszférában végzett őrlési eljárásnál a kaolinit és kálium-acetát interkalációja az XRD vizsgálatok alapján itt is 1,41 nm-es bázislaptávolságú komplex kialakulását eredményezte (kb. 90%-os interkalációfokkal). A 110°C-os hőkezelés után az XRD felvételen az 1,41 nm-es csúcs helyett megjelent az 1,16 nm-es és 0,90 nm-es, a vízmentes kaolinit-KAc komplexhez és a vízmentes kálium-acetáthoz tartozó csúcs. Összességében tehát megbizonyosodtunk arról, hogy az 1,40 nm bázislaptávolságú komplex csak úgy tud létrejönni, ha a kálium-acetát molekulái mellett vízmolekulák is beépülnek a kaolinrétegek közötti térbe. A komplexek szerkezetének jellemzését kollégáim molekuláris szimulációs vizsgálatokkal támasztották alá. [16]

A szegi kaolin esetében a mechanokémiai interkalációs módszernek a kaolinit-KAc és halloysit-KAc komplex képződésére gyakorolt hatását összehasonlítottuk az oldatos és a homogenizációs módszerekével (XRD, SEM, TG és FT-IR mérésekkel; az utóbbi két vizsgálatot kollégák végezték) [17]. Tanulmányoztuk az őrlési paraméterek (őrlési idő, minta:őrlőtest tömegarány, fordulatszám), valamint az érlelési idő és relatív nedvességtartalom hatását az interkalációra. Először a 1/4 és 1/2 óráig 1:2 és 1:1 tömegaránnyal, 300 rpm fordulatszámon őrölt mintákat vizsgáltuk, közvetlenül az őrlés után, illetve két hónapig zárt mintatartóban tartva őket. Közvetlenül az őrlés után az XRD felvételeken már megjelent az 1,41 nm-es reflexió, jelezve a kálium-acetát interkalációját, de az interkalációfok hosszabb őrlési időnél csökkent a kaolinit és halloysit szerkezetének deformációja és amorfizációja miatt. Két hónapos érlelés után sokkal nagyobb mértékű interkalációt tapasztaltunk, ahol a legnagyobb interkalációfokot (88%) 1/4 órás 1:2 tömegarányú együttes őrléssel értük el. Az érlelési idő hatásának tanulmányozásához így az 1/4 óráig őrölt keveréket használtuk, 1, 2, 3, 4 és 8 napig elemezve a változásokat.

Őrlés nélkül 4 nap után is egy mérséklet szinten maradt az interkalációfok (43%), míg az őrölt minta ekkor már elérte a maximális, 88%-os interkalációfokot. A relatív nedvességtartalom hatásának vizsgálatához ugyanezeket a keverékeket 57% és 100% relatív nedvességtartalmú térben 24 óráig pihentettük, illetve összehasonlítottuk ezeket a 24 óráig exszikkátorban tárolt szárított kaolin és szárított kálium-acetát keverékével, továbbá a homogenizációs módszerrel készült és 24 óráig zárt mintatartóban pihentetett mintával. Az exszikkátorban tárolt keveréknél nem alakult ki interkalációs komplex, míg a vizes homogenizációs módszerrel kapott mintánál, illetve az 57% és 100% relatív nedvességtartalmú térben pihentetett őrölt és őrletlen keverékeknél kialakult az 1,41 nm-es bázislaptávolságú komplex, ez utóbbiaknál jóval nagyobb interkalációfokkal. Az 57% és 100% relatív nedvességtartalmú érlelésnél a keverékek nagyobb mennyiségű vizet tudtak adszorbeálni, ami jobban elősegítette a kálium-acetát interkalációját. Érdekes módon, az 57% relatív nedvességtartalom mellett nagyobb volt az interkalációfok, vagyis a nagyon nagy páratartalom már kevésbé volt kedvező a komplexek kialakulása szempontjából.



12. ábra Az 57% (57) és 100% (100) relatív nedvességtartalmú térben érlelt keverékeknél az interkalációfok változása a pihentetési idő függvényében. (k: kaolin és szilárd kálium-acetát 7:3 tömegarányú keveréke; M: mechanokémiai interkaláció 1/4 órás, 1:2 tömegarányú, 300 rpm fordulatszámú őrléssel; H: homogenizációs interkaláció.)

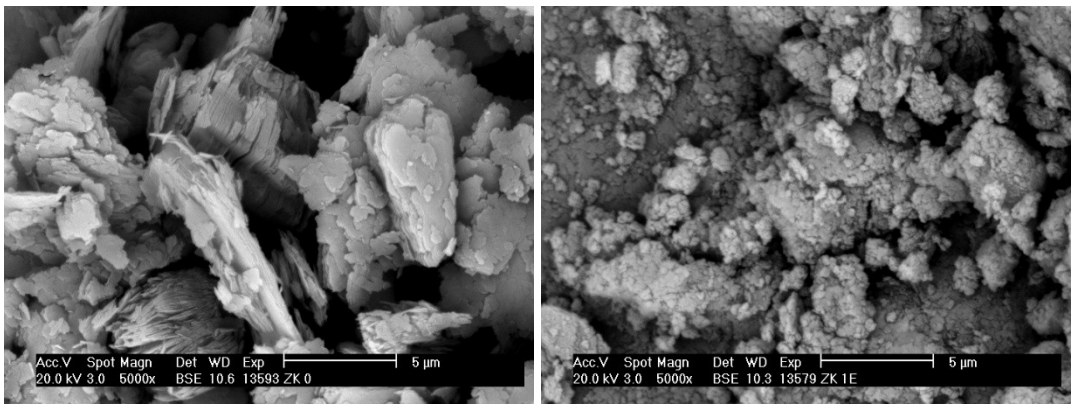
A mechanokémiai és homogenizációs interkalációnál az interkalációfok kezdeti változását részletesebben tesztelve [17], jellemeztük az 1,41 nm-es bázislaptávolságú komplex kialakulásának kinetikáját is (12. ábra). A homogenizációs interkaláció (H) az

összekeverést követően azonnal jelentős, 73% interkalációfokot eredményezett, ami azt követően, 24 óráig lényegesen nem változott. A víz hozzáadása nélkül készített keveréknél (k) az interkaláció lassabban indult, de 6 óra elteltével az interkalációfok már meghaladta a homogenizációs interkalációval elért értéket, majd 24 óráig még kissé növekedett. A mechanokémiai interkalációnál az interkalációfok 2 órás érlelésig nagyobb, majd 16 óráig kisebb mértékben növekedett, és 57% relatív nedvességtartalom mellett 2 órás érlelés után meghaladta a többi módszerrel kapott értéket. A mechanokémiai módszernél vizsgáltuk még a fordulatszám változtatásának hatását az interkalációra, 1/4 órás, 1:2 tömegarányú, 200, 300 és 400 rpm fordulatszámon őrölt mintákkal. Az optimális fordulatszámnak a 300 rpm-et találtuk (200 rpm-nél kisebb, 400 rpm-nél ugyanakkora interkalációfokot értünk el az érlelési idő függvényében). Összefoglalóan, fontos kiemelni, hogy a mechanokémiai és homogenizációs módszerek használatával a 80%-nál nagyobb interkalációfok eléréséhez két nagyságrenddel kevesebb vegyszer és rövidebb idő volt szükséges, mint az oldatos módszernél. A legnagyobb interkalációfok (86%) elérésére a mechanokémiai módszer (a kaolin 1/4 órás együttes őrlése a szilárd kálium-acetáttal) és 57% relatív nedvességtartalmú térben történő 16 órás pihentetés tűnt a legalkalmasabbnak. [17]

A homogenizációs módszert ezt követően sikeresen alkalmaztuk jól, közepesen és rosszul kristályosodott (Surmin-i, Zettlitz-i, szegi) kaolinitek szilárd kálium-acetáttal végzett interkalációjára, oly módon, hogy szabad levegőn, kb. 60% relatív nedvességtartalom mellett, 3 napig érleltük a mintákat [18]. A különböző kristályosodottságú kaolinitekkel 90% körüli interkalációfokot értünk el, de nagy mennyiségű (500 g) keverékeknél a maximális interkalációfok eléréséhez 7 nap érlelésre volt szükség. Az így előállított kaolinit-KAc komplexeket jól tudtuk alkalmazni kaolinit-etilénglikol és kaolinit-hexilamin másodlagos és harmadlagos komplexek, majd toluolos mosást követően nanotekercsek előállítására. [18]

A kaolinit-karbamid komplexek előállításánál is vizsgáltuk a mechanokémiai módszer alkalmazhatóságát (összehasonlítva az oldatos módszerrel) [19-21]. Ebben a kutatásban a TG és FT-IR méréseket végző kollégákkal, valamint PhD képzésben résztvevő hallgatójukkal dolgoztam együtt. A Zettlitz-i és szegi kaolin mechanokémiai interkalációját Fritsch Pulverisette 5/2 típusú bolygómalomban (80 cm^3-es rozsdamentes acél őrlőtégellyel, 10 mm átmérőjű rozsdamentes acél golyókkal, 1:11 minta:őrlőtest tömegaránnyal, 374 rpm fordulatszámon) végeztem el, 1/4 és 1 órás őrléssel, 9,5 g kaolint

és szilárd karbamidot 1:1 tömegarányban tartalmazó keverékekkel [19]. Az oldatos módszer esetében 2 g kaolint 10 M koncentrációjú vizes karbamid-oldatban 80 óráig kevertettünk 25°C-on, a szilárd részt centrifugálással választottuk el, és azt szárítottuk (Weiss és munkatársai, 1966; Kristóf és munkatársai, 1998). Összehasonlításképpen az 1/4 és 1 óráig őrölt kaolinokat is kezeltük az oldatos módszerrel. A nem őrölt Zettlitz-i és szegi kaolinnél az oldatos módszert alkalmazva a kaolinit-karbamid komplex kialakulását az XRD felvételeken a kaolinit kiindulási bázislaptávolságának 1,07 nm-re növekedése jelezte, ahol a Zettlitz-i illetve szegi kaolinoknál 65% illetve 77% interkalációfokot kaptunk. A mechanokémiai módszerrel (hasonló bázislaptávolság mellett) ugyanakkor mindkét kaolinnál 100% interaklációfokot tudtam elérni 1 órás együttőrléssel, de már az 1/4 órás után is 96% illetve 88% volt az interkalációfok. Ebben az esetben az XRD felvételeken az 1,07 nm-nél levő csúcs FWHM értéke sokkal nagyobb volt, mint az oldatos módszer esetében, ami az átlagos mikrofeszültség növekedésével és/vagy a krisztallitméret csökkenésével volt összefüggésben (Bish és Post, 1989). Ezzel szemben az önmagában 1/4 illetve 1 órán át őrölt, majd oldatos módszerrel interkalált kaolinok gyakorlatilag nem mutattak interkalációt (az XRD felvételek alapján), ami azt jelentette, hogy az őrlés az eredeti rendezett kaolinitfázist amorf és/vagy erősen rendezetlen fázissá alakította át, amelynek már nem volt interkalációs képessége.



(A) (B)

13. ábra Az oldatos (A) és mechanokémiai (1 órás őrlés, B) módszerrel karbamiddal interkalált Zettliz-i kaolin SEM felvételei

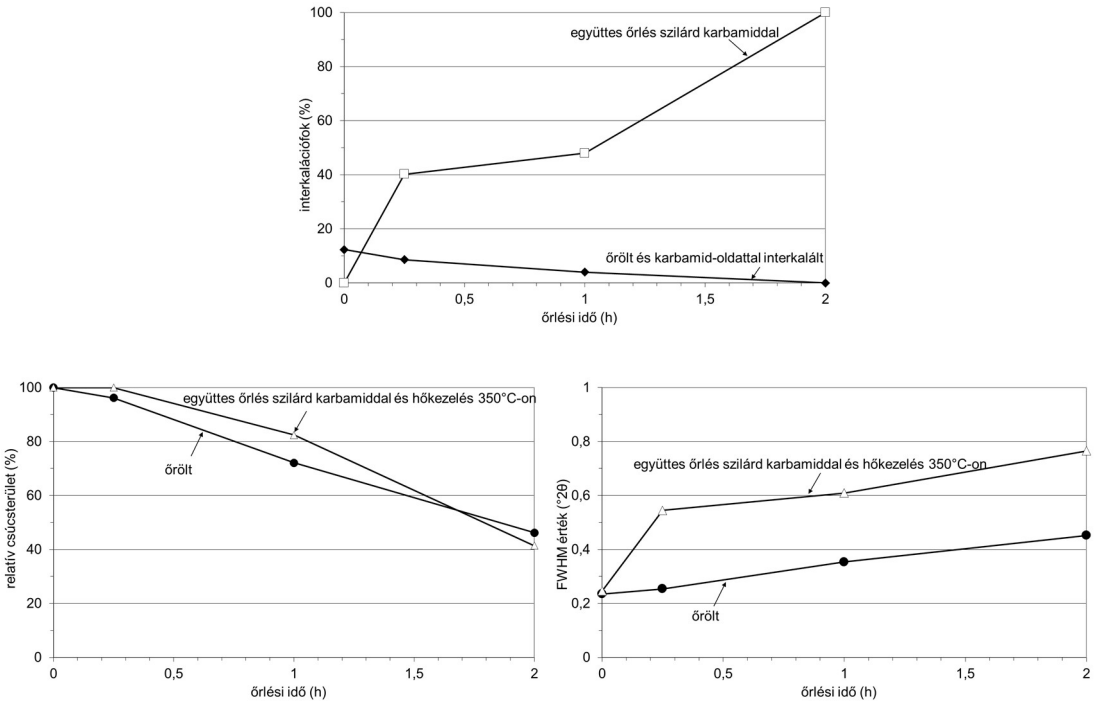
Megállapítottam, hogy a karbamid jelenléte a száraz őrlés során megakadályozta a kaolinit szerkezetének túlzott leépülését, továbbá az együttes őrlés biztosította a kaolinit

külső felülete és az interkaláló reagens közötti szoros érintkezést. Ez utóbbi elindította a kettősrétegek rugalmas deformációját és a rétegek közötti tér megnyitását, elősegítve a karbamid molekuláinak bejutását a kaolinrétegek közé. Az XRD vizsgálati eredményeket megerősítették a kollégáim által végzett TG és FT-IR elemzések eredményei. A SEM felvételek (13. ábra) alapján meg tudtam állapítani, hogy az oldatos módszer nem változtatta meg a lemezes kaolinitkristályok méretét és alakját, de kedvező volt nagyobb lemezkötegekből álló kaolinitszemcsék kialakulásához. Ettől eltérően a kaolin-karbamid keverékek száraz együttőrlése (mechanokémiai interkaláció) nanométeres méretű gömbölyű szemcsék formátlan és tömött aggregátumait eredményezte. [19]

Később az előzőekben leírt mechanokémiai módszert a jól kristályosodott Birdwood-i kaolinit interkalációjára alkalmaztam [20], de korund őrlőtégelyt és golyókat, 1:6 minta:őrlőtest tömegarányt, 4,16 g kaolin és 1,39 g szilárd karbamid (3:1 tömegarányú) keverékét használtam, továbbá a teljes interkaláció eléréséhez 2 óráig őröltem (az őrlési körülményeket előzetes őrlési kísérletek alapján választottam ki). A 2 óráig őrölt keveréket analitikai tisztaságú izopropanollal mostam ötször, hogy eltávolítsam a karbamid nem interkalálódott részét. Az interkalálódott karbamid mennyiségének meghatározásához a mosott minta egy részét 350°C-on termikusan deinterkaláltam. A mosott mintánál a képződött kaolinit-karbamid komplex pontos bázislaptávolságát XRD módszerrel (0,005° 2θ lépésközzel és 2,5 s lépésenkénti idővel), fluorflogopit, mint belső standard segítségével határoztam meg. Az XRD eredmények alapján az eredeti kaolinit 001 reflexiója (bázislaptávolsága) 0,718 nm volt, és a karbamid interkalációjával a bázislaptávolság 1,072 nm-re növekedett. Ez a bázislaptávolság jól megfelelt a kollégáim által molekuláris szimulációs vizsgálatokkal meghatározott 1,071 nm értéknek. Hígításos módszerrel (Bish és Post, 1989) megállapítottam, hogy a mintában maradt adszorbeált karbamid mennyisége 1%(m/m) körül volt. A karbamiddal interkalált, mosott és termikusan deinterkalált kaolinminta TG vizsgálatát is felhasználva, meg tudtam határozni, hogy a kaolinit-karbamid komplexben az interkalált karbamid 20,1%(m/m)-ban volt jelen. Ez az érték, az adszorbeált víz és a maradék adszorbeált karbamid meghatározásának bizonytalansága miatt, jól egyezőnek tekinthető a molekuláris szimulációs vizsgálatokkal kapott elméleti értékkel (18,4%(m/m)). [20]

Ezután a Birdwood-i kaolinitnél részletesen vizsgáltuk, hogy a mechanokémiai interkaláció milyen szerkezeti változásokhoz vezet, és mennyire használható az interkalációs képesség növelésére [21]. Azért ezt a kaolinitet vizsgáltuk, mivel korábban

kimutatták róla, hogy oldatos módszerrel rossz az interkalációja, a jól kristályosodott kaolinit felületén elhelyezkedő rosszul kristályosodott kaolinit jelenléte miatt (Kristóf és munkatársai, 1998; Frost és munkatársai, 2002). A mechanokémiai interkalációhoz az előzőekben leírt módszert használtam [20], de 1/4, 1 és 2 órás őrléseket végeztem. A kaolinit szerkezeti deformációjának és amorfizációjának tanulmányozására a karbamidot 350°C-os hőkezeléssel eltávolítottam az őrölt és a nem őrölt keverékekből. Összehasonlításképpen az eredeti kaolint karbamid nélkül is őröltem, majd a nem őrölt és őrölt kaolinokat 25°C-on 10 M koncentrációjú vizes karbamid-oldatban kezeltük 80 óráig. A mechanokémiai és oldatos módszerrel interkalált minták XRD felvételein a kaolinit-karbamid komplex kialakulását egyértelműen jelezte, hogy a kaolinit kiindulási reflexiója mellett megjelent a komplexre jellemző 1,07 nm-es reflexió.



14. ábra A Birdwood-i kaolinminták interkalációfoka, valamint a 0,72 nm-es reflexiók relatív csúcsterülete és FWHM értéke az őrlési idő függvényében

Az 1,07 nm-es és a 0,72 nm-es reflexiók területéből kiszámítottam az interkalációfokokat, továbbá meghatároztam a 0,72 nm-es reflexiók relatív csúcsterületét és FWHM értékét a különböző ideig karbamid nélkül őrölt, valamint a szilárd karbamiddal együttőrölt és 350°C-on hevített mintáknál (14. ábra). A száraz őrlés (karbamid nélkül) a Birdwood-i

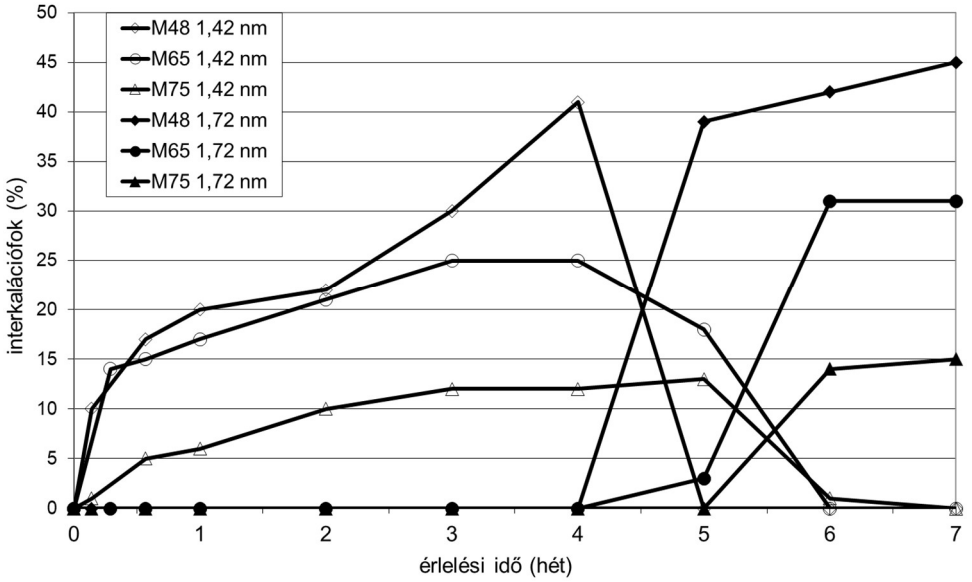
kaolinitnél is egyértelműen csökkentette az interkalációképességet, amit a 14. ábrán az interkalációfok őrlési idővel mutatott arányos csökkenése (12%-ról 0%-ra) tanúsított az őrölt és karbamid-oldattal interkalált mintáknál. A 2 órás őrlés már olyan nagy szerkezeti leépülést okozott, amely megakadályozta a karbamid bejutását a kaolinrétegek közé. Ugyanakkor a mechanokémiai módszer (együttes őrlés) az őrlési idő növelésével növekedést eredményezett az interkalációs képességben: 1/4 illetve 2 óra együttes őrlés esetén az interkalációfok 40% illetve 100% lett. A 14. ábrán az is látható, hogy a kaolinit 001 reflexiójának relatív csúcsterülete általában csökkent a különböző ideig karbamid nélkül őrölt, valamint a szilárd karbamiddal együttőrölt és 350°C-on hevített mintáknál, ami a kaolinit réteges szerkezetének torzulását és amorfizációját jelezte. Érdekes, hogy a 1/4 órás együttes őrlés még nem csökkentette a relatív csúcsterületet, míg az azonos idejű karbamid nélküli őrlés azt 96%-ra csökkentette. Az 1 órás őrlés is az együttőrölt mintánál eredményezett kisebb relatív csúcsterület-csökkenést (torzulását és amorfizálódást). 2 óránál azonban végül az együttes őrlés esetében lett valamivel nagyobb ez a területcsökkenés. A 001 reflexió FWHM értékének változására egészében véve megállapítható, hogy az őrlési idővel nőtt, és ez mindig nagyobb volt a szilárd karbamiddal együttőrölt és 350°C-on hevített mintáknál. Az XRD vizsgálati eredményeket jól alátámasztották kollégáim TG és FT-IR vizsgálati eredményei. A SEM felvételek alapján megállapítottam, hogy a 2 óráig őrölt kaolin-karbamid keverék kis kaolinitlapokat tartalmazott karbamid mátrixban. Itt a lapok kissé töredezettek voltak, de a lemezszerű alakjuk még megmaradt. Az eredményeket összegezve megállapítottam, hogy a mechanokémiai interkaláció alkalmas volt az interkalációs képesség jelentős növelésére, és így el tudtuk érni a kis reaktivitású Birdwood-i kaolinit teljes interkalációját. Míg a tiszta kaolin őrlése (karbamid nélkül) jelentős amorfizációt, a krisztallitméret számottevő csökkenését és a szerkezet hibáinak nagyobb mértékű növekedését okozta, ami akadályozta a karbamid behatolását a kaolinrétegek közé, a mechanokémiai interkaláció (együttes őrlés) kezdetben késleltette a szerkezet amorfizációját, majd 1 óráig korlátozott amorfizációt okozott. Ugyanakkor, az együttes őrlés interkalációt növelő hatása azzal is összefüggésben lehet, hogy a jól kristályosodott kaolinit felületén elhelyezkedő rosszul kristályosodott kaolinit bevonatot el tudta távolítani. [21]

Összességében tehát a karbamidnál kimutattuk, hogy a mechanokémiai módszerrel (a szilárd karbamid és kaolin együttes őrlésével) a jobban és rosszul kristályosodott kaoliniteknél is teljes (100%-os) interkalációt tudunk elérni, holott a

Birdwood-i, Zettlitz-i és szegi kaolin oldatos kezelésével csak 12%, 65% és 77% interkalációfokokat kaptunk [19-21]. Megállapítottuk, hogy a mechanokémiai módszerrel elért teljes interkaláció a kaolinrétegek megnövekedett rugalmas deformációjának, a rétegközi tér nagyobb mértékű megnyílásának, illetve a Birdwood-i kaolinitnél a felületi rosszul kristályosodott réteg eltávolításának volt köszönhető. Ugyanakkor, ezeknek a kaolinit-karbamid komplexeknek nagyobb mértékű volt a szerkezeti deformációja és kisebb a krisztallitmérete, mint az oldatos módszerrel készülteké.

Ezt követően, kaolinit-ammónium-acetát (kaolinit-AAc) és halloysit-AAc komplexeket állítottunk elő sikeresen homogenizációs módszerrel, különböző kristályosodottságú kaolinitekből és halloysitokból [22, 23]. Elsőként a Zettlitz-i kaolinitnél vizsgáltuk az érlelési idő és a reagens mennyiségének hatását az interkalációra [22]. Ebben a kutatásban PhD képzésben résztvevő hallgatómmal, a TG és FT-IR méréseket végző kollégával, valamint a molekuláris szimulációkat végző munkatársakkal dolgoztunk együtt. A homogenizációs interkalációs eljárást Hauser-Fuhlberg (2005) által leírtak szerint úgy végeztük, hogy a kaolint szilárd ammónium-acetáttal és desztillált vízzel kevertük össze egy achát mozsárban, majd a keveréket különböző ideig zárt mintatartóban érleltük szobahőmérsékleten. Három különböző tömegarányban készítettük el a keverékeket: 48%(m/m) kaolinit, 35%(m/m) AAc, 17%(m/m) víz (M48); 65%(m/m) kaolinit, 22,5%(m/m) AAc, 12,5%(m/m) víz (M65); 75%(m/m) kaolinit, 15%(m/m) AAc, 10%(m/m) víz (M75). A három hétig érlelt keverékek XRD felvételein a kaolinit-AAc komplex kialakulását egyértelműen jelezte, hogy a kaolinit kiindulási 0,72 nm-es reflexiója mellett 1,42 nm-nél megjelent egy új reflexió. Az 1,4 nm-es komplex kialakulása hasonlított a kálium-acetáttal végzett interkaláció esetében tapasztaltakhoz. Érdekes módon azonban az AAc esetében a 7 hetes érlelés egy új, 1,72 nm-es komplex kialakulásához vezetett; ilyet a kálium-acetátnál nem tapasztaltak. Az 1,42 nm-es és 1,72 nm-es reflexiók FWHM értékei kisebbek voltak, mint a 0,72 nm-es reflexióé (interkaláció előtt és után is), ami arra utalt, hogy a komplexekben a *c* tengely mentén a kaolinrétegek elhelyezkedése rendezettebb és az eredeti kaolinitfázis rendezettebb része interkalálódott. Mivel a szakirodalomban hiányzott a két komplex képződési kinetikájának vizsgálata, minden keverékkel részletes, hosszú távú kísérletet végeztünk. Az érlelés interkalációra gyakorolt hatását 7 héten keresztül folyamatosan, a 0,72 nm-es, 1,42 nm-es és 1,72 nm-es reflexiók területéből meghatározott interkalációfokkal jellemeztük (15. ábra). Kimutattuk, hogy szobahőmérsékleten mindkét komplex interkalációfoka a pihentetési

idővel növekvő tendenciát mutatott, de az 1,4 nm-es komplex a pihentetés 6. hetéig volt jelen, míg az 1,7 nm-es komplex a 4. hét után jelent meg. Mindkét komplexnél a legnagyobb interkalációfokot az M48 keverékkel értük el (41% volt az 1,4 nm-es komplexnél és 45% az 1,7 nm-esnél; a maximális interkalációfok következetesen nagyobb volt az 1,7 nm-es komplexnél). Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a többlet-víztartalom egyszerű eltávolításával az 1,7 nm-es komplex átalakul 1,4 nm-es komplexszé. Ezt a kísérleti eredményt a kutatásban résztvevő munkatársaink meg tudták erősíteni molekuláris szimulációkkal is. [22]

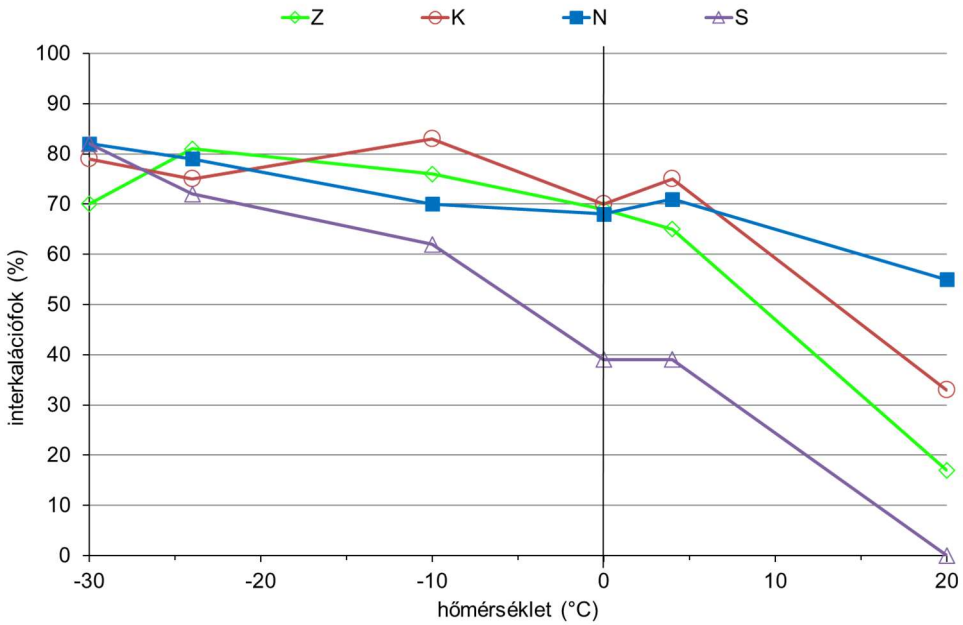


15. ábra A zárt mintatartóban, szobahőmérsékleten pihentetett mintákról készült XRD felvételek 1,42 nm-es és 1,72 nm-es reflexióival számított interkalációfokok az érlelési idő függvényében. (M48: 48%(m/m) kaolinit, 35%(m/m) AAc, 17%(m/m) víz; M65: 65%(m/m) kaolinit, 22,5%(m/m) AAc, 12,5%(m/m) víz; M75: 75%(m/m) kaolinit, 15%(m/m) AAc, 10%(m/m) víz)

E kutatás folytatásaként részletesen vizsgáltuk a kaolinit-AAc és halloysit-AAc komplexek kialakulását befolyásoló egyéb paraméterek (a kaolinittartalom, az AAc:víz tömegarány, a mintatartó nyitott vagy zárt típusa, a hőmérséklet, a kristályosodottság, a kaolinit és halloysit típusa) hatását [23]. A PhD képzésben résztvevő hallgatómmal együtt végzett részletes kísérleti elemzés célja a legkedvezőbb paraméterek meghatározása volt, hogy javítani tudjuk a homogenizációs interkalációs módszer hatékonyságát, mivel az elengedhetetlennek látszott a kaolinit-AAc és halloysit-AAc komplexeknek a nanokompozitok és nanohibridek prekurzoraiként való későbbi ipari felhasználásához.

Először, az előző kísérleteinkre [22] támaszkodva, 43, 48, 53 és 60%(m/m) kaolinittartalmú keverékeket készítettünk 2,1:1 AAc:víz rögzített tömegarány mellett, és a keverékeket szobahőmérsékleten 8 hétig, zárt mintatartóban érleltük. XRD módszerrel minden héten meghatároztuk az összegzett interkalációfokot (az 1,4 nm-es és 1,7-nm-es komplex interkalációfokának összegét), ami folyamatosan növekedett a 8 hét alatt. Az előző eredményekkel [22] összhangban minden keveréknél az 5. héten megjelent az 1,7-nm-es komplex és a 8. héten eltűnt az 1,4-nm-es komplex. Megállapítottuk, hogy a kaolinittartalom rögzített AAc:víz tömegarány mellett gyengébb hatással volt az interkalációra, de a komplex kialakítására a 48%(m/m) kaolinittartalom (57% összegzett interkalációfokkal) bizonyult a legjobbnak. Ezt követően különböző, 1:1, 1,5:1, 2,1:1, 2,5:1 és 4:1 AAc:víz tömegarányt alkalmaztunk a 48%(m/m) kaolinittartalom mellett. Az 1,5:1 tömegarány szobahőmérsékleten megfelel az AAc oldhatóságának, a 2,1:1 tömegarány volt a legkedvezőbb az előző munkánkban [22], míg Hauser-Fuhlberg (2005) 2,5:1 tömegaránnyal ért el nagy interkalációfokot. Mi 8 hét után, a 2,1:1 és 2,5:1 tömegarányokkal kaptuk a legnagyobb és egymáshoz közel eső összegzett interkalációfokokat (57% és 62%), míg a többi tömegaránynál jóval kisebb volt a hatékonyság (~30% összegzett interkalációfok). Tehát az AAc:víz tömegarány számottevő hatással volt az interkalációra, így, a vegyszerfogyasztást is figyelembe véve, a 2,1:1 tömegarányt választottuk ki. Ezután azt vizsgáltuk, hogy a nyitott vagy zárt mintatartó használatának milyen hatása van az interkalációra az optimális összetétel (48%(m/m) kaolinittartalom és 2,1:1 AAc:víz tömegarány) mellett. Nyitott mintatartóval az 1,72 nm-es csúcs már 1 hét érlelés után megjelent, de az összegzett interkalációfok (19%) kisebb volt, mint a zárt mintatartóval (25%). Ugyanakkor, a 8 hétig tartó érlelés a nyitott mintatartóban érdekes módon az 1,72 nm-es reflexió eltűnéséhez és egy 1,95 nm-es új csúcs megjelenéséhez vezetett (amit korábban még nem észleltek), miközben az összegzett interkalációfok 15%-ra csökkent. Ezzel szemben, a zárt mintatartóban ugyanezen érlelési idő alatt az összegzett interkalációfok több mint duplájára nőtt. Hauser-Fuhlberg (2005) elemzését megerősítve, itt azt feltételeztük, hogy a nem interkalált AAc molekulák a nyitott mintatartóban könnyebben elbomlottak és eltűntek a kaolinitrészecskék felületéről, ami csökkentette az interkaláció mértékét. Ennek megfelelően megállapítható volt, hogy ennél az interkalációnál inkább zárt mintatartót érdemes használni. A hőmérséklet hatását az optimális összetételű mintákkal vizsgáltuk, amelyet szobahőmérsékleten, 30°C, 4°C, 0°C, -10°C, -24°C és -30°C hőmérsékleten, zárt mintatartóban érleltük. 1 hét alatt az összegzett interkalációfok a hőmérséklet 30°C-ra

emelésével 3%-ra csökkent, míg a hűtéssel jelentős mértékben nőtt (65-81%), és -24°C-on értük el a legnagyobb értéket (81%). 8 hétig érlelve a mintákat, -24°C-on az interkalációfok 1 és 2 nap között növekedett a legnagyobb mértékben (16%-ról 54%-ra), 1 hétnél érte el a ~80%-ot, és ezt követően már csak kismértékben, 86%-ig növekedett. Ugyanakkor, szobahőmérsékleten az interkaláció lassan indult, majd fokozatos növekedést mutatott, de csak közepes szintet ért el (57%). 0°C alá hűtve tehát jelentősen növelni tudtuk az AAc interkalációjának sebességét, és az elérhető interkalációfokot.



16. ábra A Zettlitz-i (Z), a királyhegyi (K), a szegi (S) és új-zélandi (N) agyagok, M48 keverékeinél 1 hét érlelést követően elért összegzett interkalációfok az érlelési hőmérséklet függvényében. (Az üres szimbólumoknál csak az 1,4 nm-es komplex, a telinél pedig az 1,7 nm-es komplex is jelen van.)

A kristályosodottság valamint a kaolinit és halloysit típusának (Zettlitz-i, királyhegyi, szegi és új-zélandi agyagok) hatását az optimális mintaösszetétellel vizsgáltuk, 1 hetes 20°C, 4°C, 0°C, -10°C, -24 és -30°C hőmérsékletű érleléssel. A 16. ábrán látható, hogy 20°C és -10°C között az összegzett interkalációfok a szegi, Zettlitz-i és királyhegyi sorrendben következetesen növekedett, a kaolinitkristályosodottság növekedésének megfelelően (HI = 0,3; 0,8; 1,4). A hűtés a nagy (85%(m/m)) halloysittartalmú új-zélandi mintánál eredményezte a legkisebb növekedést (55%-ról 82%-ra). -10°C alatt már csökkent a különböző agyagok interkalációfokának különbsége (-24 és -30°C-on már

mindegyiknél ~80% volt az összegzett interkalációfok). A halloysittartalomnak és a kaolinit kristályosodottságának interkalációra gyakorolt hatása tehát az érlelési hőmérséklet csökkenésével csökkent. Azt, hogy a hőmérséklet csökkentése feltűnően pozitív hatást gyakorolt ennek az interkalációnak a hatékonyságára, egyértelműen a hűtésnek az AAc részleges bomlását fékező hatásával tudtunk magyarázni. [23]

A KAc és AAc interkalálószereknél bevált egyszerű homogenizációs módszert eredményesen alkalmaztuk a kaolinit-karbamid, kaolinit-DMSO, kaolinit-formamid és kaolinit-N-metilformamid (kaolinit-NMF) komplex előállítására is, és a 4. táblázatban megadottak szerint részletesen tanulmányoztuk az interkalációt befolyásoló reakcióparaméterek (zárt/nyitott mintatartó, kaolinittartalom, az interkalálószer típusa és tömegaránya, érlelési hőmérséklet és idő) hatását [24]. Ezekben az interkalációs kísérletekben frissen végzett PhD hallgatóm nyújtott segítséget. Az interkalációs reakció jellemzésére elsődlegesen az interkalációfokot használtuk, és a kinetika leírására az Avrami-Erofeev-féle, diffúzióra módosított egyenletet alkalmaztuk (Khawam és Flanagan, 2006):

$$(-\ln[1-\alpha])^{1/n} = k \cdot t, \qquad (1)$$

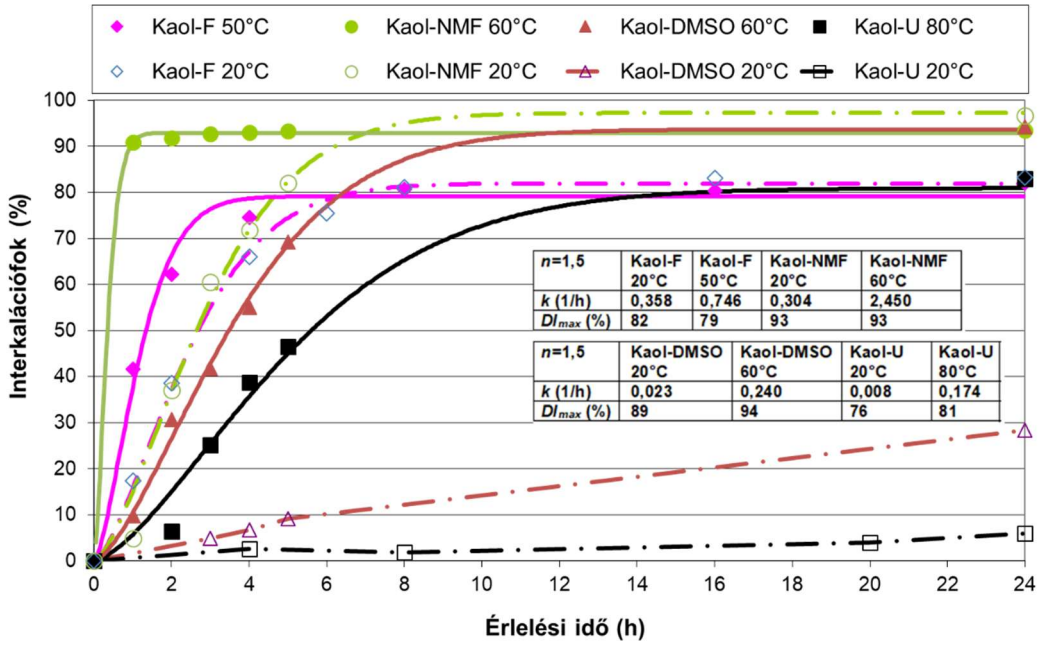
ahol az n=1,5 reakciórenddel kaptuk a legjobb illesztéseket (α itt a végső interkalációfokkal normált interkalációfok t időnél és k a reakció (interkaláció) sebességi állandója). E munkánkban igazoltuk, hogy a homogenizációs módszer kiküszöböli a hagyományos oldatos és a mechanokémiai módszer gyengeségeit. A homogenizációs módszer nagy interkalációfokot eredményez, amihez egy nagyságrenddel kevesebb vegyszer szükséges, mint az oldatos módszernél, és a kaolinit kristályos rendezettségét nem rontja úgy, mint a mechanokémiai módszer. Összehasonlítva a vizsgált reakcióparamétereket (4. táblázat), kimutattuk, hogy a kiindulási interkalálószer és víz keverékével megnedvesített kaolinminták összetétele és a mintatartó típusa kisebb mértékben befolyásolta az interkalációt, bár természetesen a minták összetétele meghatározta a felhasznált interkalálószer mennyiségét is. A 70%(m/m) kaolinittartalom – ahol a kaolinitszemcsék felületén kialakuló vékony oldatfilmben az interkalálószer mennyisége feltehetően elegendő volt egy monomolekuláris borítottsághoz – minden interkalálószernél megfelelőnek bizonyult a maximális interkalációhoz. Ezzel szemben az interkalálószer vízhez viszonyított tömegarányának a különböző reagenseknél eltérő hatása volt. Figyelembe véve a kevesebb reagens felhasználását is, az 1,0, 0,9, 0,9 és 0,7

tömegarányokat választottuk a formamid, az NMF, a DMSO, illetve a karbamid esetében. A nagy interkalációfok eléréséhez ezeknél az interkalálószereknél mindig a nyitott mintatartó használata mutatkozott a kedvezőbbnek, mert itt a szemcsefelületi oldatfilmből a vízmolekulák könnyebb eltávozásával az interkalálószer lokálisan megnövekedett koncentrációja kedvezett az interkalációnak.

4. táblázat Az interkalációs eljárások paraméterei

Interkalálószer	Kaolinittartalom (%)	Interkalálószer tömegaránya a vizes oldatban	Hőmérséklet (°C)	Idő (h)	Mintatartó típusa
1. Reakcióparaméter: mintatartó típusa					
NMF	70	1,0	40	24	zárt, nyitott
Formamid	70	1,0			
DMSO	70	0,9			
Karbamid	55	0,52			
2. Reakcióparaméter: kaolinittartalom					
NMF	60, 70, 80	1,0	40	24	nyitott
Formamid	60, 70, 80	1,0			
DMSO	60, 70, 80	0,9			
Karbamid	45, 55, 65, 70, 80	0,52			
3. Reakcióparaméter: az interkalálószer típusa és tömegaránya					
NMF	70	0,8; 0,9; 1,0	40	24	nyitott
Formamid	70	0,8; 0,9; 1,0			
DMSO	70	0,8; 0,9; 1,0			
Karbamid	55	0,49; 0,52; 0,6; 0,7; 0,8			
4. Reakcióparaméter: hőmérséklet és idő					
NMF	70	1,0	20, 40, 50, 60, 70, 80	1, 24	nyitott
Formamid	70	1,0	20, 40, 50, 60, 70	1, 24	
DMSO	70	0,9	20, 40, 50, 60, 70, 100	24, 456	
Karbamid	55	0,52	20, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	24, 624	

Ugyanakkor a vizsgálatok egyértelműen megmutatták, hogy az érlelési hőmérséklet és idő befolyásolja a legnagyobb mértékben a homogenizációs interkalációt. Általánosságban az NMF, a formamid, a DMSO és a karbamid esetében nagyobb érlelési hőmérsékleten az interkalációs reakció gyorsabb volt (17. ábra), amit a vendégmolekulák fokozott hőmozgása okozhatott. A karbamid, DMSO és NMF interkalációja erőteljesen függött az érlelési hőmérséklettől: kissé melegítve a mintákat (60°C-ra vagy 80°C-ra), a kiindulási keverékekkel rövid idő (3 és 24 óra) alatt teljes interkalációt értünk el (szobahőmérsékleten ez tízszer annyi ideig tartott). A formamid interkalációját a hőmérséklet növelése kevésbé befolyásolta, és 50°C-ig csak kétszeresére növekedett a reakció sebessége (*k* sebességi állandója), ami feltehetően a formamidmolekulák jól ismert asszociált szerkezetével függött össze.



17. ábra Az interkalációfok változása (a 4. táblázatban megadott paraméterek mellett) az érlelési idő függvényében 20°C-on (üres szimbólum), 50°C, 60°C és 80°C hőmérsékleten (teli szimbólum). (Kaol-F: kaolinit-formamid; Kaol-NMF: kaolinit-NMF; Kaol-DMSO: kaolinit-DMSO; Kaol-U: kaolinit-karbamid; DI_{max}: végső interkalációfok.)

A 17. ábrán az is látható, hogy 20°C-on a DMSO és a karbamid interkalációja lényegesen lassabb, mint a formamidé és az NMF-é (19 és 26 napos kísérletekkel határoztuk meg a *k* értékeket). Ezen a hőmérsékleten a hőenergia láthatóan nem elegendő ahhoz, hogy megbontsa a kaolinitszemcsék felületén kialakuló oldatfilmben a DMSO és karbamid

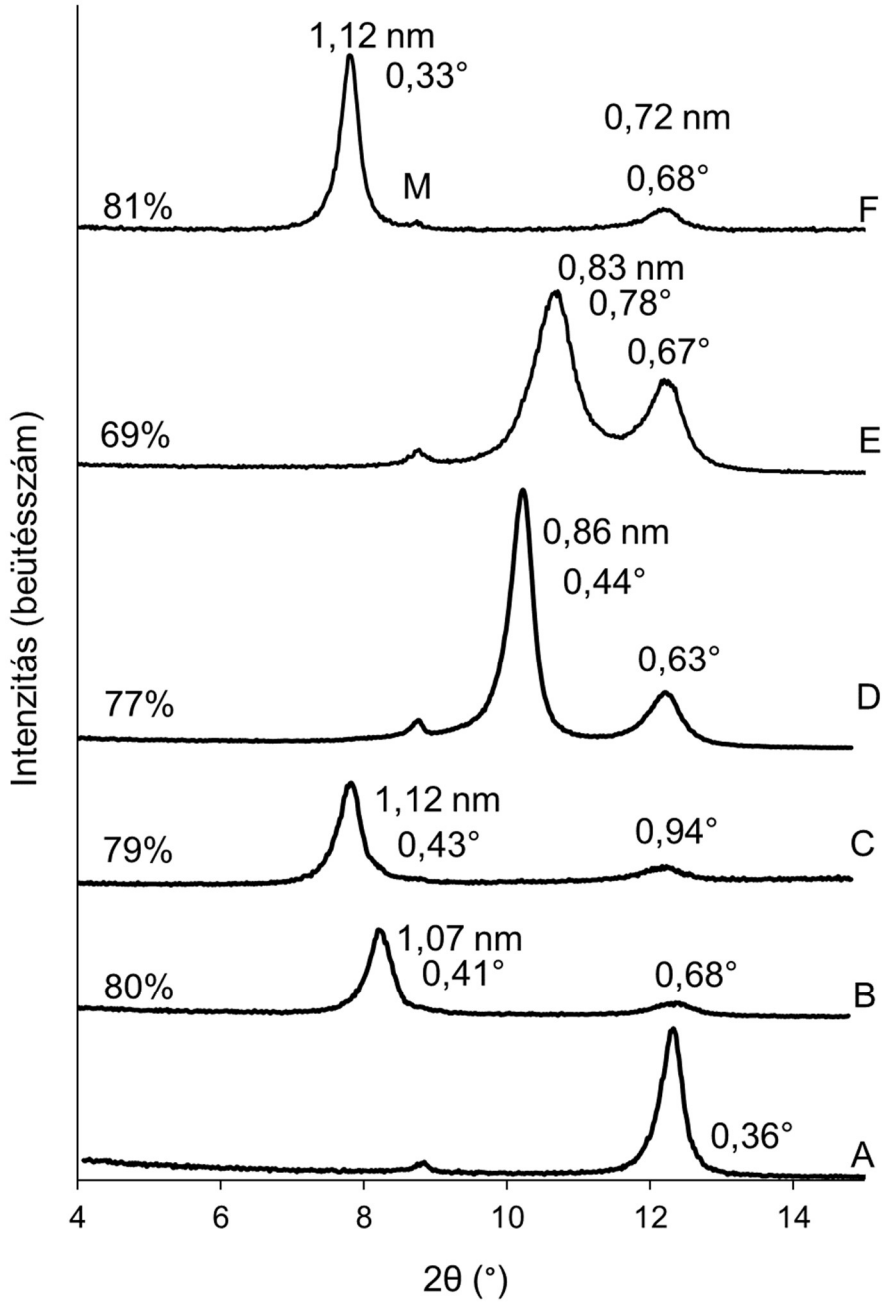
molekuláinak feltételezett kötött szerkezetét. A hőmérséklet 60°C-ra és 80°C-ra növelése már felbontja ezt a szerkezetet, és ez több mint tízszeresére gyorsítja az interkalációt, ám még ez a megnövekedett interkalációs sebesség sem éri el a formamidét és az NMF-ét. [24]

Összességében kijelenthetjük, hogy az általunk továbbfejlesztett egyszerű és költségtakarékos homogenizációs eljárás a különböző prekurzorok közvetlen előállítására széles körben hatékonyan alkalmazható volt (nagy mennyiségeknél is), és ennek használatával ki tudtuk küszöbölni az oldatos és mechanokémiai eljárások hátrányos tulajdonságait [17, 22-24].

4.2.2. A kaolinitkomplexek előállítása helyettesítéssel és ojtással [25-27]

A többlépéses interkaláció második lépésénél tanulmányoztuk (XRD, TG, FT-IR, TEM módszerrel és CHNS elemanalízissel) a hagyományos keveréses, valamint az újfajta szolvotermális módszerek alkalmazhatóságát és fejleszthetőségét kaolinit-metanol és kaolinit-APTES komplexek előállításánál.

Egy második interkalációs lépésben pl. 1,12 nm bázislaptávolságú nedves metanolos kaolinit-metanol komplexet alakíthatunk ki, amihez az irodalomban többnyire (oldatos módszerrel előállított) kaolinit-DMSO prekurzort alkalmaznak (Matusik, 2016). Ezekben a vizsgálatokban a nedves és száraz metanolos komplexek képződését és szerkezetét tanulmányoztuk, hagyományos keveréses és újszerű szolvotermális eljárásokat, valamint homogenizációs módszerrel készített kaolinit-karbamid és -DMSO prekurzorokat alkalmazva [25, 26]. A kutatásban itt a PhD képzésben résztvevő hallgatómmal, valamint a molekuláris szimulációkat végző munkatársakkal dolgoztunk együtt. Kimutattuk, hogy a természetes karbamiddal képzett kaolinitkomplex is alkalmas az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex hatékony előállítására a keveréses eljárással (18. ábra) [25]. A nedves metanolos komplex bázislaptávolsága 1,12 nm volt, függetlenül a prekurzor típusától, és ez az érték megfelelt az irodalomban oldatos módszerrel készült kaolinit-DMSO és -NMF előinterkalátumokkal kapott metanolos bázislaptávolságoknak (Kuroda és munkatársai, 2011; Yuan és munkatársai, 2013).



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

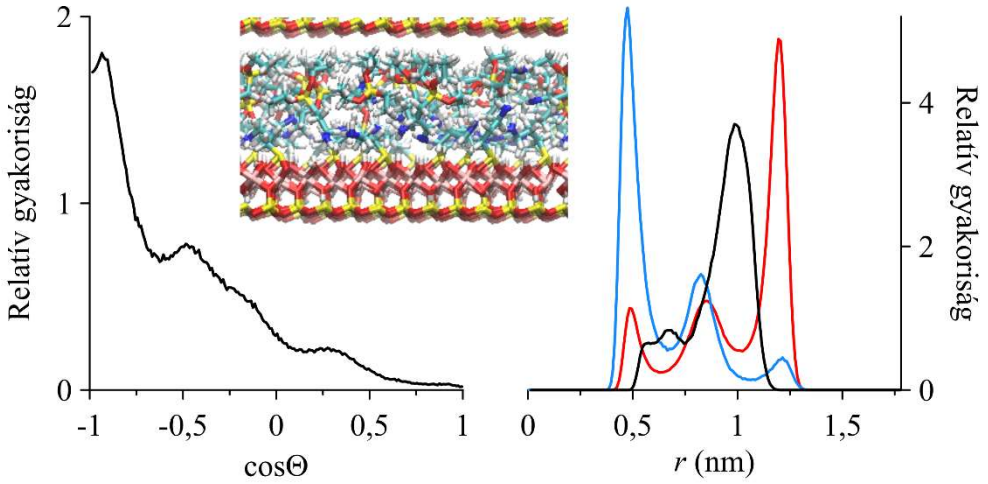
A 18. ábrán látható, hogy a nedves metanolos komplex 1,12 nm-es (C) és a kiindulási kaolinit 0,72 nm-es (A) reflexióinak FWHM értékei hasonlóak voltak, ami azt jelezte, hogy a krisztallitméret és/vagy a mikrofeszültség szinte változatlan maradt a metanolos kezelés után. A karbamidos és a metanolos komplexek interkalációfoka (az átlagos szórást figyelembe véve) megegyezett, ami azt mutatta, hogy a metanol interkalációja

csak az előzetesen karbamiddal már interkalált kaolinrétegeknél következett be. (A kaolinit-DMSO prekurzor esetében is hasonló eredményeket kaptunk, de az interkalációfokok rendre nagyobbak voltak, mint a kaolinit-karbamid prekurzonál, mivel mind a kétféle, A és B típusú kaolinitszemcsék interkalációja megtörtént.) Kaolinit-karbamid prekurzorból kiindulva, a nedves metanolos kaolinit-metanol komplexet szobahőmérsékleten, illetve 150°C-on szárítva, a rétegek közötti nem kötött metanolmolekulák részleges vagy teljes kilépésével az interkalátum bázislaptávolsága 0,86 nm-re, illetve 0,83 nm-re csökkent. (Kaolinit-DMSO prekurzornál, azonos szárításokat alkalmazva, a metanolos komplex bázislaptávolsága 0,93 nm, majd 0,84 nm lett.) Ismert, hogy ekkor ojtási folyamat is lejátszódik, és metoxi-csoportok épülnek be a kaolinit szerkezetébe (egyes belső felületi OH csoportok helyébe). Megállapítottuk, hogy a 0,83 nm-es metoxilált kaolinit metanollal (azzal összekeverve, és 3 napig szobahőmérsékleten tartva) könnyen újrainterkalálható az 1,12 nm-es komplexszé, amit az interkalációfok és az 1,12 nm-es csúcs FWHM értékének az eredeti nedves metanolos komplexéhez hasonló értékei támasztottak alá (18. ábra, F). A 150°C-on szárított metoxilált komplex kémiai összetételét termikus analízis segítségével a kaolinit-DMSO és kaolinit-karbamid prekurzor esetében is az $Al_2Si_2O_5(OH)_{3,7}(OCH_3)_{0,3}$ képlettel tudtuk jellemezni. Kísérleti eredményeinket megerősítették a molekuláris szimulációs eredmények is. [25]

Kimutattuk, hogy a kaolinit-metanol komplex előállítására a szolvotermális eljárás jóval hatékonyabb, mint a több hetes időigényű hagyományos keveréses eljárás [26]. A Xu és munkatársai (2015) által kaolinit-DMSO prekurzorra kidolgozott szolvotermális módszert (100°C, 24 óra, 6 óránként frissre cserélve a metanolt) sikeresen alkalmaztuk a kaolinit-karbamid prekurzorral, a karbamid teljes mértékű metanolos helyettesítésére. Ezt követően a szolvotermális kezelést megismételtük (15 óra, 18 óra és 24 óra hosszat) a metanol cseréje nélkül; ekkor a metanolos helyettesítés a karbamid esetében már 18 óra elteltével teljes volt, míg a DMSO esetében minden kezelési időnél csak részleges. Ezen eredmények alapján megállapítottuk, hogy az eredetileg a kaolinit-DMSO prekurzorhoz kifejlesztett szolvotermális eljárás a kaolinit-karbamid prekurzorral egyszerűsíthető és gyorsítható, mivel 100°C-on a karbamid könnyebben cserélhető metanolra, mint a DMSO. Kísérleti eredményeinket alátámasztották molekuláris szimulációs eredmények is, megállapítva, hogy 100°C-on a karbamid kisebb energiával kötődik a rétegekhez, mint a DMSO. [26]

A kaolinrétegek szilanizálása szempontjából lényeges kaolinit-APTES komplexeket is előállítottunk, tradicionális keveréses, illetve szolvotermális módszerrel [27]. Az előinterkalátum (kaolinit-karbamid vagy -DMSO) típusának, a szintézis módszerének és a reakció hőmérsékletének hatását a kaolinit-APTES komplexek képződésére elsősorban XRD módszerrel vizsgáltuk, majd bizonyos komplexeket TG, FT-IR és TEM vizsgálatokkal is jellemeztünk. Megállapítottuk, hogy az általában használt kaolinit-DMSO előinterkalátumon kívül a természetes karbamiddal készült előinterkalátum is jól használható e komplexek előállítására. A gyakorlati szempontból kedvezőbb kaolinit-karbamid prekurzorból előállított komplex esetén a bázislaptávolság 1,0 nm-nél kicsit kisebb volt. Kimutattuk, hogy az új szolvotermális és a tradicionális keveréses módszer használatával a DMSO és a karbamid molekulái is gyakorlatilag teljes mértékben helyettesíthetők az APTES molekuláival a kaolinit rétegközi terében. Az APTES-kezelésekkel 0,9-1,0 nm és ~1,7 nm bázislaptávolságú stabil kaolinit-APTES komplexeket is elő tudtunk állítani. Bizonyítottuk, hogy mindkét előinterkalátum szolvotermális kezelésével (130°C és 175°C között) olyan 0,9-1,0 nm bázislaptávolságú kaolinit-APTES komplexet lehet hatékonyan előállítani, amelyben az ojtással rögzített APTES molekulák egyetlen rétegben rendeződnek el. Meghatároztuk, hogy a keveréses módszerrel a kaolinit-karbamid komplexből szintén egyrétegű elrendeződésnek megfelelő, kb. 0,9 nm bázislaptávolságú kaolinit-APTES komplex alakítható ki (175°C és 230°C között). A keveréses módszerrel ugyanakkor a kaolinit-DMSO komplexből az ~1,7 nm bázislaptávolságú pszeudo-kétrétegű kaolinit-APTES komplex is kialakult (220°C-on). Mindkét előinterkalátumból kiindulva, a kaolinit-APTES komplexek képződése csak részleges delaminációt okozott, valódi exfoliáció és/vagy feltekeredés nélkül. Az egyrétegű kaolinit-APTES komplexeknél megbecsültük a lehetséges egyfogú (egyetlen kötéssel kapcsolódó), illetve kétfogú és háromfogú típusok összetételét. Ezek: $Al_4Si_4O_{10}(OH)_{7,95}$(O-aminopropil-dietoxi-szilán)$_{0,05}$, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_{7,64}$($O_2$-aminopropil-monoetoxi-szilán)$_{0,18}$ és $Al_4Si_4O_{10}(OH)_{7,64}$($O_3$-aminopropil-szilán)$_{0,12}$. Kísérleti és molekuláris szimulációs eredményeink egymást kölcsönösen támogatták. A nagy szimulációs rendszerművel és realisztikus potenciálmodellekkel végzett molekuláris szimulációinkban − a 19. ábrán bemutatottakhoz hasonló elemzésekkel − az APTES molekulák orientációjáról és elhelyezkedéséről kaptunk részletesebb adatokat. [27]

kristofne.mako.eva_445_26



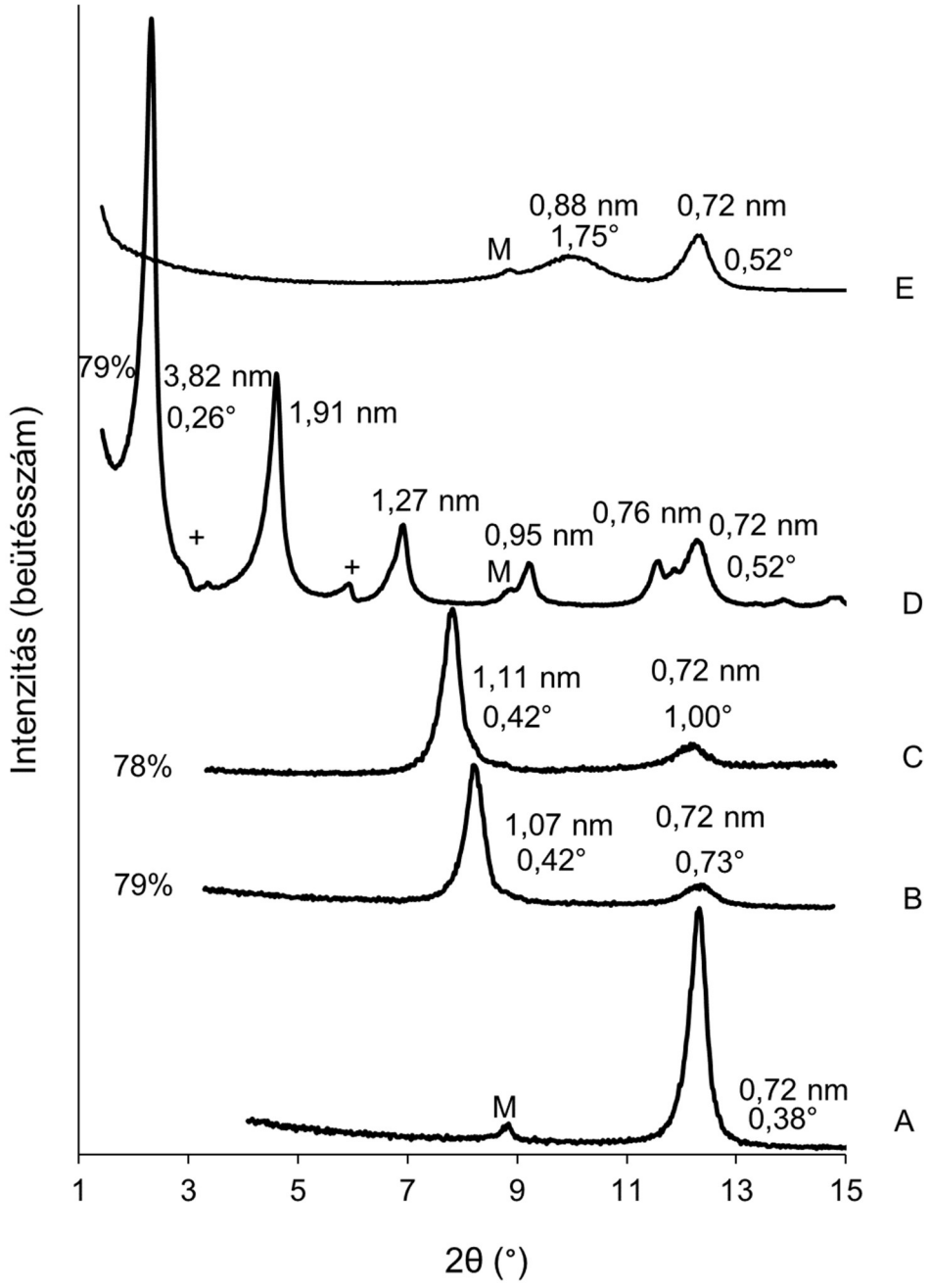
19. ábra Orientációs eloszlás (bal oldali panel) és számsűrűségprofilok (jobb oldali panel) a szabad APTES molekulákra, illetve egy szimulációs pillanatfelvétel az egyik rétegközi térről az 1,7 nm-es kísérleti bázislaptávolságnál. A sűrűségeloszlások a szabad APTES molekulák tömegközéppontjaira (fekete), az aminocsoport N atomjaira (kék) és a metilcsoport C atomjaira (piros) vonatkoznak. *r* az alsó kaolinitréteg tömegközéppontjától a rétegekre merőleges irányban a felső rétegig mért távolság. (A pillanatfelvételen az atomok színei a CPK színkonvenciónak megfelelőek, kivéve a szénatomokat, amelyek ciánkék színűek.)

4.2.3. Kaolinit-CTAC komplex és kaolinit-nanotekercsek előállítása [26, 28, 29]

Az irodalom alapján (Kuroda és munkatársai, 2011; Yuan és munkatársai, 2013) a kaolinit-CTAC organokomplexek és a kaolinit-nanocsövek előállítási eljárásának harmadik lépése a CTAC interkalációja és deinterkalációja. A kevertetéses és szolvotermális módszerek használatával fontosnak tartottuk vizsgálni (XRD, TG, FT-IR, SEM és TEM módszerrel) a különböző prekurzorok, valamint a kezelési lépések paramétereinek (vagy a lépések esetleges összevonásának) hatását.

Kaolinit-DMSO és kaolinit-karbamid prekurzorokból kiindulva tanulmányoztuk a stabil kaolinit-CTAC komplex szerkezetét és előállítási lehetőségét [26, 28, 29]. A korábban még nem vizsgált kaolinit-karbamid prekurzorból (kevertetéses és szolvotermális eljárással) sikeresen állítottunk elő kaolinit-CTAC komplexet, majd kaolinit-nanotekercset is [26, 28]. Tanulmányoztuk az első interkalálószerként használt karbamidnak, a metoxilált kaolinit szerkezetének és a rétegközi metanolmolekulák jelenlétének a kaolinit-CTAC komplex kialakulására gyakorolt hatását (20. ábra) [28]. Kimutattuk, hogy a CTAC-vel végzett kezelés után a metoxilált kaolinrétegek továbbra is megmaradtak az egyedi rétegek szétválása nélkül. A kaolinit-CTAC komplex interkalációfoka (az átlagos szórást figyelembe véve) megfelelt az első közvetlen (pl.

karbamidos) interkalációénak, bizonyítva azt, hogy a CTAC interkalációja is az első interkalációtól függ.

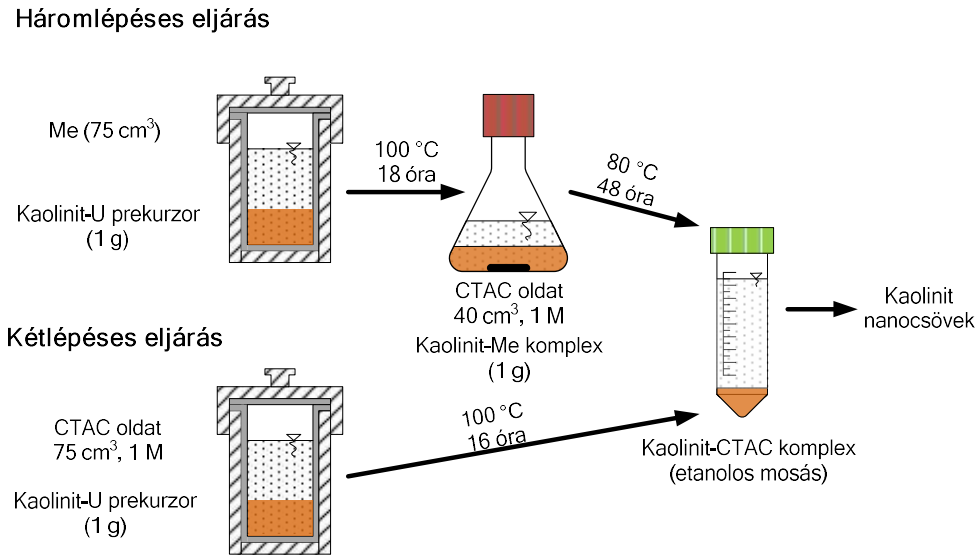


20. ábra A Zettliz-i kaolin (A), a karbamiddal kezelt kaolin (B), a nedves metanollal kezelt **B** eset (C), a CTAC-vel kezelt **C** eset mosás előtt (D) és mosás után (E) mintáinak XRD felvételei. (Az interkalációfokokat, az expandált és nem expandált kaolinit csúcsainak pozícióját és az FWHM értékét az ábrán feltüntettem; M: muszkovit; +: CTAC.)

A 20. ábrán (D) a 3,82, 1,91, 1,27, 0,95 és 0,76 nm-es csúcsok a kaolinit-CTAC komplex 001, 002, 003, 004 és 005 reflexióiként azonosíthatók. Ebből a kaolinit-CTAC komplexből az etanolos mosást követően jelentős mennyiségben tudtunk nanotekercseket (teljesen exfoliált fázist) előállítani. Az XRD vizsgálatokra támaszkodva meghatároztuk,

hogy a stabil kaolinit-CTAC komplex 3,82 nm-es bázislaptávolságú, és további TG és CHNS elemzések segítségével megállapítottuk, hogy elemi összetétele a $Al_2Si_2O_5(OH)_{3,7}(OCH_3)_{0,3}(CTAC)_{1,6}(Me)_{1,6}$ képlettel jellemezhető, ahol a rétegközi CTAC és metanol (Me) molekuláinak aránya 1:1. Kísérleti eredményeink jó egyezést mutattak a párhuzamosan végzett molekuláris szimulációk eredményeivel. [28]

A Xu és munkatársai (2015) által (kaolinit-DMSO komplexszel) javasolt háromlépéses szolvotermális eljárást módosítva, a kaolinit-CTAC komplex (és a kaolinit-nanotekercsek) előállítására egy egyszerű és hatékony, kétlépéses eljárást dolgoztunk ki a kaolinit-karbamid prekurzorral (21. ábra) [26].

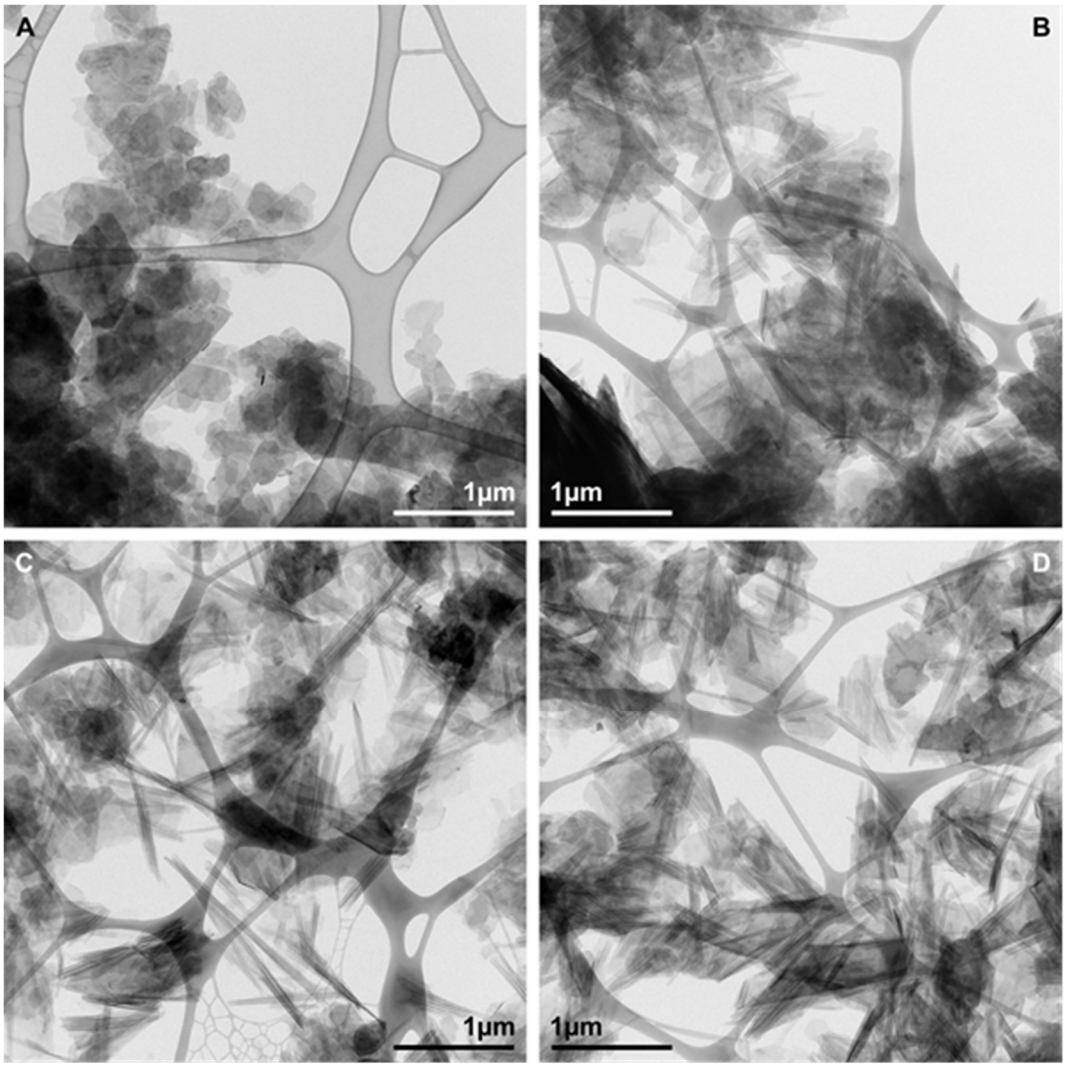


21. ábra A kétlépéses és háromlépéses CTAC interkaláció és deinterkaláció folyamatábrája (Me-metanol, U-karbamid)

Az általános megközelítésében új módszer a korábbi kutatások tapasztalatait ötvözte, úgy, hogy az eljárásban csökkenteni tudtuk a reagensek mennyiségét és a kezelési lépések számát. Ezzel az eljárással a nanotekercsek előállításához fontos kaolinit-CTAC komplexet a minták előzetes metanolos kezelése nélkül tudtuk kialakítani. Ezen eljárás kidolgozásához annak az egyszerű ténynek a tudatosítása is kellett, hogy a korábbi kezelések köztes interkalálószere és a végső szilárd reagens oldószere (a metanol) ugyanaz. A kétlépéses eljárásban a CTAC feltehetően egy együttes interkalációs duzzadási folyamatban (az interkalált metanol CTAC-val való helyettesítése nélkül) lép be a kaolinit rétegek közötti terébe, és ez akár azonnal megkezdődhet, amint a metanolmolekulák felváltják a rétegközi karbamidmolekulákat, de a kísérletben ez némi késéssel is megtörténhet. Bár a kísérleti adatok alapján egyértelmű következtetéseket

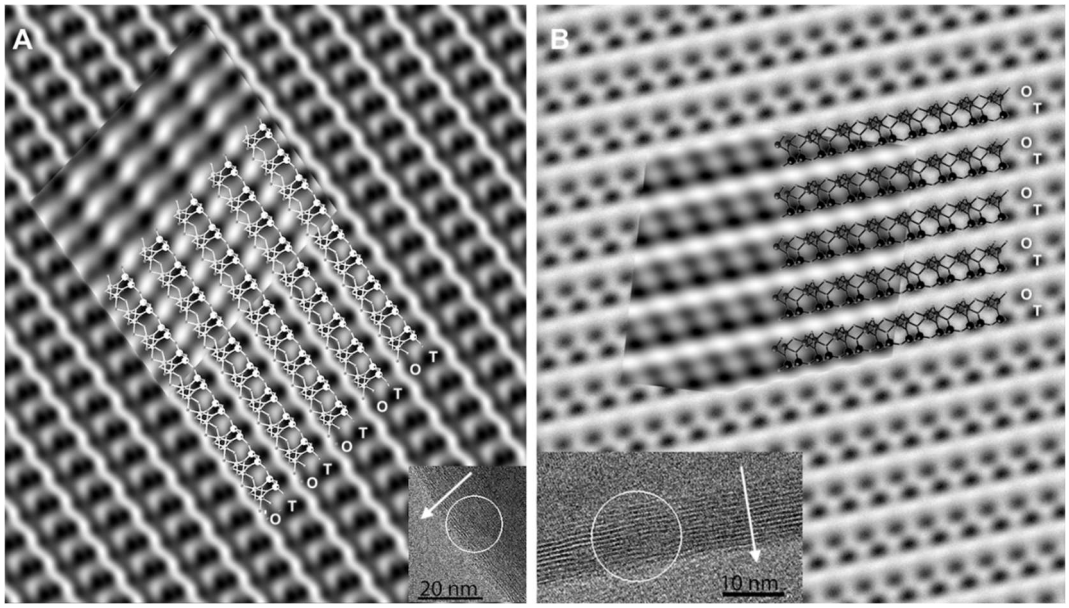
vonhattunk le a teljes folyamatról, az egyes lépések részletes leírása még jövőbeli feladat maradt. Megállapítottuk továbbá azt is, hogy a kaolinit-karbamid prekurzorra kifejlesztett kétlépéses szolvotermális eljárás a kaolinit-DMSO prekurzornál nem alkalmazható, mivel 100°C-on a DMSO a karbamidnál nagyobb energiákkal kötődik a kaolinrétegekhez. A kaolinit-karbamid komplex közvetlen szolvotermális kezelését metanolos CTAC oldattal tudomásunk szerint előttünk más még nem vizsgálta. [26]

A továbbiakban kaolinit-karbamid, kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekurzorokból kiindulva a háromlépéses szolvotermális eljárást alkalmazva állítottunk elő nanotekercseket és vizsgáltuk a prekurzorok hatását (22. ábra) [29].



22. ábra Jellemző TEM felvételek **(A)** a kezeletlen kaolinról, **(B)** az NMF-el**, (C)** a karbamiddal és **(D)** a DMSO-val kezelt kaolinról a szovotermális eljárásokat és az etanolos mosást követően

Megállapítottuk, hogy az adott eljárást alkalmazva, a különböző prekurzorok esetén a nanotekercsek termelékenysége, valamint tömbi kristályos és morfológiai tulajdonságai hasonlók voltak egymáshoz. A végtermékben 53-66% arányban kapott metoxilált nanotekercsek bázislaptávolsága változatos volt (0,76-0,90 nm), és nagyobb, mint a rendezett kaolinité (0,72 nm). A nanotekercsek külső átmérője 22-75 nm, belső átmérője 10-33 nm, hossza 218-2287 nm, falvastagsága 3-8 nm, hossz/átmérő aránya 5-74 között volt. Az XRD felvételeken kaolinit-karbamid, kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekurzorokból kiindulva 0,896 nm-nél, 0,848 nm-nél és 0,761 nm-nél megjelenő erőteljes és széles reflexiók (a kiindulási 0,72 nm-es kaolinitreflexió intenzitásának csökkenése közben) igazolták a metoxilált nanotekercsek kialakulását. A HRTEM képeken az egyedi nanotekercsek falában mért bázislaptávolságok szintén széles eloszlást mutattak, és leggyakoribb értékük megfelelt az XRD-vel kapott átlagos bázislaptávolságoknak. Az XRD felvételeken a 200 és 020 reflexiók intenzitásarányának elemzésével a nanotekercsek domináns tengelyeként átlagosan a *b* tengelyt azonosítottuk.



23. ábra A nanotekercsek falában a rétegek polaritásának vizsgálata HRTEM felvételek elemzésével. **(A)** A tetraéderes sík a belső felületen van (DMSO-val kezelt minta); **(B)** a tetraéderes sík a külső felületen van (NMF-el kezelt minta).

A HRTEM képek és a SAED felvételek általában összhangban voltak ezzel, de egyes nanotekercsekben az *a* és *b*, valamint ezek közötti nem specifikus tengelyirányok is előfordultak. Bizonyos esetekben a tengely iránya még ugyanazon nanotekercsen belül is változott. Az előállított nanotekercsek morfológiája a teljesen feltekeredett csövektől a

lemezes alakú, meggörbült szélű kristályokig szintén igen változatos volt. Kísérleteinkben szorosan együttműködtünk atomi léptékű szerkezeti vizsgálatokat, illetve molekuláris szimulációkat végző munkatársakkal. A nanotekercsek egyedi sajátosságát vizsgálva kimutattuk, hogy lehetségesek az olyan, ásványtani elmélettől eltérő tekeredési irányok, ahol a tetraéderes sík a tekercs belső felületén helyezkedik el (ld. az elektronmikroszkópos kollégáink által készített elemzést a 23. ábrán). Ez azért érdekes, mert felveti annak a lehetőségét, hogy megfelelő kezeléseket alkalmazva irányítottan lehetne tetraéderes vagy oktaéderes külső felületű nanotekercseket előállítani, ami többek között a katalizátorhordozók fejlesztése területén lehet fontos. [29]

5. Összefoglalás

Dolgozatomban a mechanokémiai és az interkalációs eljárások fejlesztésével és hatékonyságuk növelésével, valamint az általuk kiváltott anyagszerkezeti változások jellemzésével foglalkozó kutatási eredményeimet mutatom be, szelektáltan, az utóbbi több mint húsz évből. A mechanokémiai eljárások témakörében a mechanikailag anizotróp szerkezetű dolomitban és kaolinitben nagyenergiájú őrléssel kiváltott kristályszerkezeti átalakulás és amorfizáció jellemzése mellett hangsúlyos elemnek tekinthető az őrlési paraméterek, az aktiválás hatékonysága és az aktivált anyag tulajdonságai közötti összefüggések feltárása. Az interkalációs eljárások témakörében, a kaolinit többlépéses interkalációjának tanulmányozását tekintve, a cél a kaolinit organokomplexek és nanotekercsek szerkezetének mélyreható jellemzése, valamint gyors, környezetbarát interkalálószereket felhasználó, gazdaságos eljárások fejlesztése volt.

A mechanokémiai témakörben a dolomit nagyenergiájú őrléses átalakulásának tanulmányozását kiterjesztettem a nagy hőmérsékleteken létrejövő fázisok in situ vizsgálatára, valamint a dolomit kvarccal képzett keverékeinek intenzív száraz együttes őrléskor bekövetkező változásainak jellemzésére. Megállapítottam, hogy hevítés hatására a mechanokémiailag aktivált dolomitkristályok a CO_2 nemcsak nagy, hanem kis parciális nyomásánál is két jól elkülöníthető lépésben bomlanak, valamint meghatároztam a szerkezetileg nem deformált dolomitkristályok mennyiségét. Kimutattam, hogy a dolomitszerkezet amorfizációja és deformációja rácssíkok szerint eltérő. Míg az amorfizáció a (015) rácssíkban, addig a deformáció az (104) rácssíkban volt a legnagyobb. Igazoltam, hogy az abrazív kvarchomok adagolása gyorsította a dolomit mechanokémiai átalakulását, és a szokásosnál kisebb hőmérsékleten tette lehetővé kalcium-magnézium-szilikát fázisok keletkezését.

A mechanokémiai témakörben kutatásaink jelentős része a kaolinit aktiválásához kapcsolódott, ahol mélyrehatóbban foglalkoztunk a különböző kristályosodottságú kaolinitekben kiváltott átalakulások pontosabb jellemzésével, valamint az interkalációs reakciókra, a szelektív savas kioldásra és a puccolános reaktivitásra gyakorolt hatásukkal. 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 képződött. A kaolinit kristályosodottsága jelentős mértékben befolyásolta a mechanokémiai szerkezeti

átalakulást, de kevésbé hatott a diszperzitásfok időbeli változására. Ugyanakkor, a mechanokémiai szerkezeti átalakulás (a jelentős deformáció és amorfizáció) rontotta az interkalációs reaktivitást. Ezzel szemben, már egy rövid idejű mechanokémiai aktiválással kiváltott szerkezeti átalakulás (részleges amorfizáció) jelentősen javította a szelektív savas kioldás hatékonyságát. Ekkor szinte a teljes Al_2O_3 tartalmat oldatba tudtuk vinni, miközben nagy fajlagos felületű nanopórusos SiO_2 képződött.

Részletesen foglalkoztunk még a kaolinit mechanokémiai átalakulásának puccolános reaktivitásra gyakorolt hatásának tanulmányozásával, ami napjainkban az új környezetbarát kötőanyagok fejlesztése szempontjából igen fontos. Bevezettük a kaolinit amorfizációfokát, ami hasznos jellemzőnek mutatkozott a szerkezeti leépülésének leírására és a reaktivitásának predikciójára. A mechanokémiai aktiválás a termikus aktiválásnál hatékonyabbnak bizonyult a kaolin puccolános reaktivitásának növelésére. A mechanokémiailag aktivált kaolint a geopolimer és portlandcement kötőanyagoknál is jól tudtuk alkalmazni a metakaolin helyett, úgy, hogy nagyobb nyomószilárdságot tudtunk elérni.

A kaolinit mechanokémiai aktiválásával kapcsolatban tanulmányoztuk továbbá az abrazív inaktív (kvarc) és puccolánosan aktív (diatomaföld, szilikapor és trassz) anyagok adagolásának, valamint az őrlési paraméterek változtatásának a hatását. Az abrazív inaktív és puccolánosan aktív anyagokra vonatkozóan megállapítottuk, hogy ezeknek az anyagoknak az adagolása jelentős mértékben csökkentette a kaolinit teljes amorfizációjához szükséges őrlési időt, mivel őrlőtestként működve felgyorsították az amorfizációt. Kimutattuk még, hogy a puccolános adalékokkal történő együttes mechanokémiai aktiválás a majdnem teljes (90%) amorfizációs szinten kedvező a nagy reaktivitású (a kereskedelmi metakaolinnál jobb) puccolános cement-kiegészítőanyagok előállítására (jelentős mértékben csökkentett energiafelhasználás mellett). Az őrlési paramétereket változtatva és a fajlagos energiaigényt meghatározva kimutattuk, hogy a négytégelyes malom használatával (az egytégelyes helyett) számottevően csökkenthető volt a kaolinit amorfizációjának fajlagos energiaigénye. Trassz adagolásakor találtunk olyan hasznos adagolási arányt, minta:őrlőtest tömegarányt és malomfordulatszámot, amelynél a kb. 90%-os amorfizációfoknál összességében 94%-os csökkenést tudtunk elérni a kaolin mechanokémiai aktiválásához szükséges fajlagos energiaigényben.

Az interkalációs témakörben a kaolinit különböző reagensekkel (KAc, karbamid, AAc, DMSO, formamid és NMF) megvalósított, közvetlen interkalációs lépésénél

részletesen tanulmányoztuk a hagyományos oldatos, az újfajta mechanokémiai és homogenizációs interkalációs módszerek alkalmazását, mindezt eltérő kristályosodottságú kaoliniteknél és halloysitnál. A KAc reagens esetében mindhárom interkalációs módszert alkalmazva vizsgáltuk a komplex szerkezetét és abban a vízmolekulák szerepét. Megállapítottuk, hogy minden esetben 1,16 nm illetve 1,4 nm a vízmentes illetve víztartalmú komplexnek tulajdonítható bázislaptávolság. Meghatároztuk a legjobb interkalációfok eléréséhez használható interkalációs módszert (mechanokémiai) és paramétereket, de az egyéb gyakorlati előnyökkel bíró másik interkalációs módszert (homogenizációs) is optimáltuk. A karbamid reagens esetében kimutattuk, hogy a mechanokémiai módszerrel különböző kristályosodottságú kaoliniteknél is teljes (100%-os) interkalációt tudunk elérni, miközben az oldatos módszerrel csak 80% alatti interkalációfokot kaptunk. Megállapítottuk, hogy a mechanokémiai módszer jobb hatékonysága a kaolinrétegek megnövekedett rugalmas deformációjának, a rétegközi tér nagyobb mértékű megnyílásának, illetve a felületi rosszul kristályosodott réteg eltávolításának volt köszönhető. Az így előállított, kisebb krisztallitmérettel rendelkező kaolinit-karbamid komplexeknek azonban az oldatos módszerrel készültekénél jelentősebb volt a szerkezeti deformációja. Az AAc reagens esetében meghatároztuk, hogy szobahőmérsékleten az 1,4 nm-es és 1,7 nm-es komplex interkalációfoka a pihentetési idővel növekvő tendenciát mutatott, de míg az előbbi a hosszú pihentetés első részében volt jelen, addig az utóbbi a pihentetés egy későbbi időpontjában alakult ki. Bizonyítottuk azt is, hogy az 1,7 nm-es komplex átalakítható 1,4 nm-es komplexszé, ha a többlet-víztartalmat eltávolítjuk. Igazoltuk továbbá, hogy a 0°C alá történő hűtés az AAc reagens esetében jelentős mértékben növeli az interkaláció sebességét és az elérhető legnagyobb interkalációfokot, valamint csökkenti a halloysittartalomnak és a kaolinit kristályosodottságának interkalációra gyakorolt hatását.

A KAc és AAc reagenseknél sikeresen használt homogenizációs módszer alkalmazási lehetőségét ezután vizsgáltuk a kaolinit-karbamid, kaolinit-DMSO, kaolinit-formamid és kaolinit-NMF komplexek előállításánál is. 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 (szobahőmérsékleten ez tízszer annyi ideig tartott). A formamid interkalációját a hőmérséklet kevésbé befolyásolta. 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.

A kaolinit második interkalációs lépésénél a hagyományos keveréses, valamint az újfajta szolvotermális módszer alkalmazásával vizsgáltuk a kaolinit-metanol és kaolinit-APTES komplexek előállításának viszonyait. Megmutattuk, hogy mindkét típusú komplex előállítására az általában használt kaolinit-DMSO prekurzoron kívül a karbamiddal készült prekurzor is jól használható. Megállapítottuk, hogy a kaolinit-karbamid prekurzorból képzett 1,12 nm-es nedves metanolos komplexet szobahőmérsékleten illetve 150°C-on szárítva − metoxilált kaolinitkomplexek képződésével és a rétegek közötti nem kötött metanolmolekulák távozásával − a bázislaptávolság 0,86 nm-re illetve 0,83 nm-re csökken. A 0,83 nm-es metoxilált kaolinitkomplex kémiai összetételét az $Al_2Si_2O_5(OH)_{3,7}(OCH_3)_{0,3}$ képlettel le tudtuk írni, és kimutattuk, hogy metanollal egyszerűen újrainterkalálható az 1,12 nm-es komplexszé. Meghatároztuk, hogy a kaolinit-metanol komplex előállítására a hagyományos keveréses módszernél sokkal hatékonyabb a rövidebb idejű szolvotermális módszer, ami a kaolinit-karbamid prekurzor esetében tovább egyszerűsíthető és gyorsítható. A kaolinit-APTES komplex előállításánál igazoltuk, hogy a szolvotermális és a keveréses módszer használatával a kaolinrétegek 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 kaolinit-karbamid komplexből egyrétegű elrendeződésnek megfelelő kaolinit-APTES komplex alakítható ki, míg a kaolinit-DMSO komplexből az ~1,7 nm bázislaptávolságú pszeudo-kétrétegű kaolinit-APTES komplex is létrehozható volt.

A következő interkalációs lépésként vizsgáltuk a kaolinit-CTAC komplexek előállítását, majd a kaolinit-nanotekercsek előállítását és szerkezetüket. Igazoltuk, hogy a CTAC-vel végzett kezelés után a metoxilált kaolinrétegek exfóliációja még nem következett be. Megállapítottuk, hogy a stabil kaolinit-CTAC komplex bázislaptávolsága 3,82 nm, és elemi összetételét az $Al_2Si_2O_5(OH)_{3,7}(OCH_3)_{0,3}(CTAC)_{1,6}(Me)_{1,6}$ képlet írja le. A kaolinit-CTAC komplex (és a kaolinit-nanotekercsek) előállítására kaolinit-karbamid prekurzor használatával egy egyszerű és hatékony kétlépéses szolvotermális eljárást dolgoztunk ki, amelyben a kaolinit-CTAC komplexet a prekurzor előzetes metanolos kezelése nélkül tudtuk kialakítani. Meghatároztuk azt is, hogy ez a kétlépéses

eljárás a kaolinit-DMSO prekurzornál nem alkalmazható, mivel 100°C-on a DMSO a karbamidnál nagyobb energiákkal kapcsolódik a kaolinrétegekhez. Végül kaolinit-karbamid, kaolinit-DMSO és kaolinit-NMF prekurzorokból szolvotermális eljárással előállított kaolinit-nanotekercseket elemeztünk. Kimutattuk, hogy az eltérő prekurzorokból előállított nanotekercsek termelékenysége, valamint tömbi kristályos és morfológiai tulajdonságai elegendően jól hasonlítottak egymásra. 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 (bennük 0,76-0,90 nm bázislaptávolsággal) nanotekercsek, amelyek külső illetve belső átmérője 22-75 nm illetve 10-33 nm volt.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Juhász A. Zoltánnak, korábbi témavezetőmnek a kezdeti iránymutatást. Köszönettel tartozom kiemelt szerzőtársaimnak, Kristóf Jánosnak, Horváth Erzsébetnek és Kristóf Tamásnak, akikkel sok szakmai kérdést megbeszélhettem. Külön köszönet illeti korábbi tanítványaim, később kollégáim közül Kovács András és Őze Csillát.

Köszönetemet fejezem ki Ray L. Frost külföldi szerzőtársamnak, aki szakmai téren jelentős hatással volt rám.

Köszönöm a Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központ, azon belül az Anyagmérnöki Intézeti Tanszék, továbbá a Természettudományi Központ, azon belül az Analitikai Kémia Kutatócsoport munkatársainak a közös munkát és az ösztönöző környezetet.

Köszönöm a családomnak, hogy mindenben támogattak.

7. Irodalomjegyzék

Abukhadra, M.R., Merna Mostafa, Ahmed M. El-Sherbeeny, Mohammed A. El-Meligy, and Ahmed Nadeem, 2021. Instantaneous Adsorption of Synthetic Dyes from an Aqueous Environment Using Kaolinite Nanotubes: Equilibrium and Thermodynamic Studies. *ACS Omega* 6, 845-856.

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.

Aredes, F.G.M., Campos, T.M.B., Machado, J.P.B., Sakane, K.K., Thim, G.P., Brunelli, D.D., 2015. Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer. *Ceram. Int.* 41, 7302-7311.

Aparicio, P., Galán, E., 1999. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays Clay Miner.* 47, 12-27.

Avila, L.R., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A., Trujillano, R., 2010. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *J. Colloid Interface Sci.* 341, 186-193.

Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J.M., Delogu, F., Dutková, E., Gaffet, E., Gotor, F.H., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., Wieczorek-Ciurowa, K., 2013. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* 42, 7571-7637.

Balczár, I., Korim,T., Dobrádi, A., 2015. Correlation of strength to apparent porosity of geopolymers – understanding through variations of setting time. *Constr. Build. Mater.* 93, 983-988.

Bailey, S.W., 1988. Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). Reviews in Mineralogy, Volume 19, Mineral Society of America, Washington.

Beke, B., 1981. The Process of Fine Grinding. Akadémiai Kiadó, Budapest.

Benjamin, J.S., 1976. Mechanical Alloying. *Scientific American* 234, 40-49.

Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Handbook of Clay Science. 5 Elsevier, Developments in Clay Science, Amsterdam.

Bish, D.L., Post, J.E., 1989. Modern Powder Diffraction. The Mineralogical Society of America, Washington.

Black, L., 2016. Low Clinker Cement as a Sustainable Construction Material. In Sustainability of Construction Materials; Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 415-457.

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.

Brindley, G.W., Nakahira, M., 1959. The kaolinite mullite reaction series. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, 311-324.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.

Burgio, N., Iasonna, A., Magini, M., Martelli, S., Padella, F., 1991. Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products. *Il Nuovo Cimento D* 13, 459-476.

Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Du, X., Frost, R.L., 2010. Influencing factors on kaolinite-potassium acetate intercalation complexes, *Appl. Clay Sci.* 50, 476-480.

Cheng, H., Hou, X., Liu, Q., Li, X., Frost, R.L., 2015. New insights into the molecular structure of kaolinite–methanol intercalation complexes. *Appl. Clay Sci.* 109-110, 55-63.

Churchman, G.J., Whitton, J.S., Claridge, G.G.C., Theng, B.K.G., 1984. Intercalation method using formamide for differentiating halloysit from kaolinite. *Clays Clay Miner.* 32, 241-248.

Criado, J. M., Dianez, M. J., Morales, J., 2004. Influence of the mechanical treatment on the structure and thermal stability of alkaline-earth carbonates. *J. Mater. Sci.* 39, 5189-5193.

Csanády, A., Kálmán, E., Konczos, G., 2009. Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába. ELTE Eötvös Kiadó Kft., Budapest.

Davidovits, J., 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37, 1633-1656.

Dedzo, G.K., Detellier, C., 2016. Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 130, 33-39.

Demster, P. B., Ritchie, P. D., 1953. Physicochemical studies on dust. V. Examination of finely ground quartz by differential thermal analysis and other physical methods. *J. Appl. Chem.* 3, 182-192.

Do, J.-L., Friščić, T., 2017. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Cent. Sci.* 3, 13-19.

Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J., 2007. The effect of alkali and Si/Al ratio on the developmentof mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloid Surf. A* 292, 8-20.

Engler, P., Santana, M.W., Mittleman, M.L., Balazs, D., 1989. Non-isothermal, in situ XRD analysis of dolomite decomposition. *Thermochim. Acta* 140, 67-76.

Erdei-Grúz, T., Schay, G., 1962. Elméleti fizikai kémia. Tankönyvkiadó, Budapest.

Fenoll Hach-Ali, P.F., Weiss, A., 1969. Estudio de la reaccion de caolinita y N-metilformamida. *Quimica* LXV, 769-790.

Fernandez-Gonzales, M., Weiss, A., Lagaly, G., 1976. Über das Verhalten nordwest-spanischer Kaoline bei der Bildung von Einlagerungsverbindungen. *Keram. Z.* 28, 55-58.

Fitos, M., Badogiannis, E., Tsivilis, S., Perraki, M., 2015. Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. *Appl. Clay Sci.* 116-117, 182-192.

Frost, R.L., Kristóf, J., Horváth, E., Klopprogge, J.T., 1999. Deintercalation dimethyl sulphoxide intercalated kaolinites – a DTA/TGA and Raman spectroscopic study. *Thermochim. Acta* 327, 155-166.

Frost, R.L., Kristóf, J., Horváth, E., and Kloprogge, J.T., 2000. Vibrational spectroscopy of formamide-intercalated kaolinites. *Spectrochim. Acta A* 56, 1191-1204.

Frost, R.L., Van Der Gaast, S.J., Zbik, M., Kloprogge, J.T., Paroz, G.N., 2002. Birdwood kaolinite:

a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate—an XRD, SEM and Raman spectroscopic

study. *Appl. Clay Sci.* 20, 177–187.

Gardolinski, J.E.F.C., 2005. Interlayer Grafting and Delamination of Kaolinite (PhD dolgozat), University of Kiel, Germany.

Gardolinski, J.E.F.C., Lagaly, G., 2005. Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization. II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. *Clay Miner.* 40, 537-556.

Gammage, R.B., Glasson, D.R., Hodgson, I.R., O'Neill, P., 1983. Microcrystalline structure of milled dolomite and its constituent carbonates. *J. Colloid Interface Sci.* 92, 530-544.

Gonzalez Garcia, F., Ruiz Abrio, M.T., Gonzalez Rodriguez, M., 1991. Effects of dry grinding on two kaolins of different degrees of crystallinity. *Clay Miner.* 26, 549-565.

Gregg, J. M., Bish, D. L., Kaczmarek, S. E., Machel, H. G. 2015. Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: a review. *Sedimentology* 62, 1749-1769.

Grim, R.E., 1953. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, London.

Hauser-Fuhlberg, M., 2005. Einlagerung von initiator-/monomer-Molekülen in Kaolinit für eine polymergesteuerte Delamination zur Herstellung von Nanokompositen, PhD dolgozat, Karlsruhe.

He, H., Tao, Q., Zhu, J., Yuan, P., Shen, W., Yang, S., 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Appl. Clay Sci.* 71, 15-20.

Hinckley, D.N., 1963. Variability in ‘‘crystallinity’’ values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.* 11, 229-235.

Hofman, F., Schönert, K., 1984. Effect of strain energy and particle size on mechanical activation of quartz and lead dioxide. *Powder Technol.* 39, 77–81.

Horváth, E., Kristóf, J., Frost, R.L., 2010. Vibrational Spectroscopy of Intercalated Kaolinites. Part I. *Appl. Spectrosc. Rev.* 45, 130-147.

Jamieson, J.C., Goldsmith, J.R., 1960. Some reactions produced in carbonates by grinding. *Am. Mineral.* 45, 818-827.

Janek, M., Emmerich, K., Heissler, S., Nüesch, R., 2007. Thermally induced grafting reactions of ethylene glycol and glycerol intercalates of kaolinite. *Chem. Mater.* 19, 684-693.

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.

Juhász, A. Z., Opoczky, L., 2003. Mechanokémia és agglomeráció. *Építőanyag* 3, 86-90.

Kakuk, G., Zsoldos, I., Csanády, Á., Oldal, I., 2009. Contributions to the modelling of the milling process in planetary ball mill. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 22, 21-38.

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.

Khawam, A., Flanagan, D.R., 2006. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *J. Phys. Chem. B* 110, 17315-17328.

Komori, Y., Sugahara, Y., Kuroda, K., 1998. A kaolinite–NMF–methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite, *J. Mater. Res.* 13, 930-934.

Komori, Y., Enoto, H., Takenawa, R., Hayashi, S., Sugahara, Y., Kuroda, K., 2000. Modification of the interlayer surface of kaolinite with methoxy groups. *Langmuir* 16, 5506-5508.

Kristóf, J., Mink, J., Horváth, E., Gábor, M., 1993a. Intercalation study of clay-minerals by Fourier transform infrared spectrometry. *Vib. Spectrosc.* 5, 61-67.

Kristóf, J., Tóth, M., Gábor, M., Szabó, P., Frost, R.L., 1997. Study of the structure and thermal behaviour of intercalated kaolinites. *J. Therm. Anal.* 49, 1441-1448.

Kristóf, J., Frost, R.L., Horváth, E., Kocsis, L., Inczédy, J., 1998. Thermoanalytical investigations on intercalated kaolinites. *J. Therm. Anal.* 53, 467-475.

Kristóf, J., Frost, R.L., Klopprogge, J.T., Horváth, E., Gábor, M., 1999. Thermal behaviour of kaolinite intercalated with formamide, dimethyl sulphoxide and hydrazine. *J. Therm. Anal. Calorim.* 56, 885-891.

Kristóf, J., Horváth, E., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., 2001. Thermoanalytical investigation of formamide intercalated kaolinites under quasi-isothermal conditions. *J. Therm. Anal. Cal.* 63, 279-289.

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.

Lagaly, G., 1984. Clay–organic interaction. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 311, 315–332.

Ledoux, R.L., White, J.L., 1966. Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite

surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide and urea. *J. Colloid Interface Sci.* 21, 127-152.

Letaief, S., Detellier, C., 2009. Clay-polymer nanocomposite material from the delamination of kaolinite in the presence of sodium polyacrylate. *Langmuir* 25, 10975-10979.

Li, X., Cui, X., Wang, S., Wang, D., Li, K., Liu, Q., Komareni, S., 2017. Methoxy-grafted kaolinite preparation by intercalation of methanol: Mechanism of its structural variability. *Appl. Clay Sci.* 137, 241-248.

Lin, I. J., Somasundaran, P., 1972. Alterations in properties of samples during their preparation by grinding. *Powder Technol.* 6, 171–179.

Liptay, G., 1971. Atlas of Thermoanalytical Curves, vol. 1, Akadémia Kiadó, Budapest.

Liu, Q., Li, X., Cheng, H., 2016. Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls. *Appl. Clay Sci.* 124-125, 175-182.

Martinez-Garcia, A., Navarro-Mtz, A.K., Neun, C., Bayarjargal, L., Morgenroth, W., Lopez-Vazquez, E., Avalos-Borja, M., Winkler, B., Juarez-Arellano, E.A., 2019. Effect of ball to powder ratio on the mechanosynthesis of Re_2C and its compressibility. *J. Alloys Compd.* 810, 151867.

Matusik, J., 2016. Halloysite-like structure via delamination of kaolinite. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F. (Eds.), Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite, Developments in Clay Science. vol. 7. Elsevier, Amsterdam, pp. 409–428 (Chapter 17).

Matusik, J., Wisła-Walsh, E., Gaweł, A., Bielanska, E., Bahranowski, K., 2011. Surface area and porosity of nanotubes obtained from kaolin minerals of different structural order. *Clays Clay Miner.* 59, 116-135.

Matusik, J., Kłapyta, Z., 2013. Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. *Appl. Clay Sci.* 83-84, 433-440.

Maxwell, Ch.B., Malla, P.B., 1997. Kaolin-potassium acetate intercalation complex and process of forming same. United States Patent, US5672555 A.

Meister, P., Frisia, S., Dódony, I., Pekker, P., Molnár, Zs., Neuhuber, S., Gier, S., Kovács, I., Demény, A., Pósfai, M., 2023. Nanoscale pathway of modern dolomite formation in a shallow, alkaline lake. *Cryst. Growth Des.* 23, 3202-3212.

Miller, J.G., Oulton, T.D., 1970. Prototropy in kaolinite during percussive grinding. *Clays Clay Miner.* 18, 313-323.

Molchanov, V.I., Gordeeva, V.I., Korneva, T.A., Andreeva, T.A., 1971. Dissociation of carbonates during fine grinding. *Mekhanochim. Yavl. Sverkhtonkom. Izmel. Chemi.* 155-161.

Mucsi, G., 2019. A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill. *Chem. Eng. Res. Des.* 148, 460-474.

Murray, H.H., 1993. Kaolin Genesis and Utilization. Specialist Publication No. 1, The Clay Minerals Society, Boulder, CO.

Nehme, S.G., 2015. Kiegészítőanyagok hatása a szokványos és az öntömörödő betonokra. 1. rész. Szakirodalmi áttekintés. Építőanyag 67, 28-33.

Nemecz, E., 1973. Agyagásványok. Akadémiai Kiadó, Budapest.

Olejnik, S., Aylmore, L.A.G., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1968. Infrared spectra of kaolin mineral–dimethyl sulfoxide complexes. *J. Phys. Chem.* 72, 241-249.

Olejnik, S., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1970. The intercalation of polar organic compounds into kaolinite. *Clay Miner.* 8, 421-434.

Okada, K., Shimai, A., Takei, T., Hayashi, S., Yasumori, A., MacKenzie, K.J.D., 1998. Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. *Micropor. Mesopor. Mater.* 21, 289-296.

Ostwald, W., 1919. Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft. Handbuch der allgemeinen Chemie 1. Akademische Verlagsgesellschaf, Leipzig.

Otsuka, R., 1986. Recent studies on the decomposition of the dolomite group by thermal analysis. *Thermochim. Acta* 100, 69-80.

Palomo, A., Blanco-Varela, M.T., Granizo, M.L., Puertas, F., Vazquez, T., Grutzeck, M.W., 1999. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cem. Concr. Res.* 29, 997–1004.

Prishchenko, D.A., Zenkov, E.V., Mazurenko, V.V., Fakhrullin, R.F., Lvov, Y.M., Mazurenko, V.G., 2018. Molecular dynamics of the halloysite nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 5841-5849.

Reeder, R.J., 1983. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy, Volume 11, Mineral Society of America, Washington.

Sánchez-Soto, P.J., Jiménez de Haro, M.C., Pérez-Maqueda, L.A., Varona, I., Pérez-Rodríguez, J.L., 2000. Effects of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 1649-1657.

Sato, H., Ono, K., Johnston, C.T., Yamagishi, A., 2005. First-principles studies on the elastic constants of a 1:1 layered kaolinite mineral. *Am. Mineral.* 90, 1824-1826.

Schrader, R., 1970. Einfluss der Schwingmahlung auf die Eigenschaften von geschlämmten Kaolin. *Silikattechnik* 21, 196-201.

Schlem, R., Burmeister, C.F., Michalowski, P., Ohno, S., Dewald, G.F., Kwade, A., Zeier, W.G., 2021. Energy Storage Materials for Solid-State Batteries: Design by Mechanochemistry. *Adv. Energy Mater.* 11, 2101022.

Siddique, R., Klaus, J., 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review. *Appl. Clay Sci.* 43, 392–400.

Singh, B., Mackinnon, D.R., 1996. Experimental transformation of kaolinite to halloysite. *Clays Clay Miner.* 44, 825-834.

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.

Sugahara, Y., Satokawa, S., Kuroda, K., Kato, C., 1988. Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite. *Clays Clay Miner.* 36, 343-348.

Suryanarayana, C. 2001. Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci.* 46, 1-184.

Suryanarayana, C., Al-Aqeeli, N., 2013. Mechanically alloyed nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* 58, 383-502.

Takacs, L., 2013. The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 42, 7649-7659.

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.

Thiessen, P.A., Meyer, K., Heinicke, G., 1967. Grundlagen der Tribochemie. Akademie-Verlag, Berlin.

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., 1993. Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite. *Chem. Mater.* 5, 747-748.

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.

Tsunematsu, K., Tateyama, H., 1999. Delamination of urea-kaolinite complex by using intercalation procedures. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 1589-1591.

Urakaev, F.K., Boldyrev, V.V., 2000. Mechanism and Kinetics of Mechanochemical Processes in Comminuting Devices 1. Theory. *Powder Technol.* 107, 93–107.

Uwins, P.J.R., Mackinnon, I.D.R., Thompson, J.G., Yago, A.J.E., 1993. Kaolinite: NMF intercalates. *Clays Clay Miner.* 41, 707-717.

Vempati, R.K., Mollah, M.Y.A., Reddy, G.R., Cocke, D.L., Lauer, H.V., 1996. Intercalation of kaolinite under hydrothermal conditions. *J. Mater. Sci.* 31, 1255-1259.

Valášková, M., Rieder, M., Matějka, V., Čapková, P., Slíva, A., 2007. Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. *Appl. Clay Sci.* 35, 108-118.

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.

Wada, K., 1961. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am. Mineral.* 46, 78-91.

Weichert, R., K. Schönert, K., 1974. On the temperature rise at the tip of a fast running crack. *J. Mech. Phys. Solids*, 22, 127-133.

Weiss, A., 1961. Eine Schichteinschlussverbindung von Kaolinit mit Harnstoff. *Angew. Chem.* 73, 736-737.

Weiss, A., 1963. A secret of chinese porcelain manufacture. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 697-748.

Weiss, A., Thielepape, W., Grring, G., Ritter, W., Schäfer, H., 1963. Kaolinit-Einlagerungs-Verbindungen: in Proc. Int. Clay. Conf., Stockholm, 1963, Vol. 1, I. Th. Rosenqvist and P. Graff-Petersen, eds., Pergamon Press, Oxford, 287-305.

Weiss, A., Thielepape, W., Orth, H., 1966. Neue Kaolinit-Einlagerungsverbindungen. Rosenquist, T., Graff-Pettersen, P. (Eds). Proceedings of the International Clay Conference, Jerusalem, vol. 1, 277-293.

Wilczek, M., Maier, O., 2024. Meca-clay: Activated clay without calcination. Global Cement Magazine 14-17.

Xu, H., Jin, X., Chen, P., Shao, G., Wang, H., Chen, D., Lu, H., Zhang, R., 2015. Preparation of kaolinite nanotubes by a solvothermal method. *Ceram. Int.* 41, 6463-6469.

Yang, S.Q., Yuan, P., He, H.P., Qin, Z.H., Zhou, Q., Zhu, J.X., Liu, D., 2012. The grafting of γ-aminopropyltriethoxysilane (APTES) onto the interlayer hydroxyl groups of kaolinite: effects of the reaction temperature. *Appl. Clay Sci.* 62-63, 8-14.

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.

8. 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. (IF=0,887)
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., Kloprogge, 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. (IF=2,233)
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., Őze, 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., Őze, 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., Kloprogge, 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. Őze, 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., Kloprogge, 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., Kloprogge, 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-potasium 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-friend kaolinite-urea pre-intercalation complex. *Colloid. Surface. A.* 508 (2016) 265-273.
29. Makó, É., Dódony, 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.

9. 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., Kloprogge, 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., Kloprogge, 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., Kloprogge, 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., Kloprogge, 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., Kloprogge, 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., Járvás, 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 szervetlen funkcionális anyagok és nanoszerkezetek fejlesztése a Pannon Egyetemen. *Magyar Kémiai Folyóirat* 127 (2021) 153-159.

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