



Pannon Egyetem
XXI. Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013



**Különböző kristályosodottságú kaolinitek kálium-acetátos
interkalációjának vizsgálata**

Készítette: Kovács András
Témavezető: Kristófné Dr. Makó Éva
Mérnöki Kar, Anyagmérnöki Intézet

Tartalmi összefoglaló

Napjainkban továbbra is nélkülözhetetlen a kaolinit interkalációjának vizsgálata a műanyag-, papír-, kerámia-, és gyógyszeripari alkalmazások számára, különösen az új nanokompozit, illetve nanohibrid anyagrendszerek előállításánál. Az interkalációnál a vendégmolekulák a kaolinit interlamelláris (rétegekőzi) terébe épölnek be. A kaolinit tömény oldatos, olvadékos és mechanokémiai módszerrel interkalálható. A kaolinit kálium-acetátos interkalációjához általánosán az oldatos és a vízzel kevert módszert alkalmazzák. A mechanokémiai és száraz homogenizációs interkaláció, amely a szilárd interkalációs reagens kaolinnal való együttörölését illetve keverését jelenti víz hozzáadása nélkül, új módszernek tekinthető.

Korábbi dolgozatomban a rosszul kristályosodott szegi kaolinit mechanokémiai, száraz homogenizációs, vízzel kevert és oldatos interkalációját vizsgáltam. Elemeztem a mechanokémiai kezelés paramétereinek (örlési idő, örlőtest:örlemény tömegarány, fordulatszám, nedvességtartalom, pihentetési idő) hatását az interkalációra. A legnagyobb interkalációfokot (86%) és a legkisebb szerkezeti deformációt a 15 perces, 300 1/min fordulatszámú, 1:2 minta:örölőtest tömegarányal örlött kálium-acetát kaolin keveréket 16 óráig 57% relatív nedvességtartalmú páratérben tárolva sikerült elérni. A mechanokémiai interkalációval egyszerűbben, lényegesen kevesebb vegyszer felhasználásával, jóval rövidebb idő alatt nagyobb mértékű interkalációt értem el, mint az oldatos eljárással.

Jelen dolgozatomban három különböző kristályosodottságú kaolinit (Szegi, Zettlitz, Surmin) mechanokémiai, száraz homogenizációs, vízzel kevert és oldatos interkalációját vizsgáltam kálium-acetáttal. A kaolinit kristályosodottságának és a preparációs eljárásnak az interkalációra gyakorolt hatását tanulmányoztam komplex anyagvizsgálati módszerekkel: röntgendiffrakcióval (XRD), termogravimetriás (TG) módszerekkel, diffúz reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektrometriával (DRIFT) és pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM). A különböző kaoliniteknél a legnagyobb interkalációt a mechanokémiai és az oldatos kezeléssel értem el. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a kaolinitek kristályosodottságának növekedésével növekszik az elérhető maximális interkalációfok és az interkalátum szerkezeti rendezettsége. Az interkalátum termikus (szerkezeti) stabilitása a kaolinit kristályosodottságának növekedésével nő.

Abstract

Nowadays, it is essential to study the intercalation of kaolinite for the plastic, paper, ceramics and pharmaceutical industry especially in the case of advanced nano-composites and nano-hybrid materials. During the intercalation the guest molecules enter in the interlayer space of the kaolinite. Generally, kaolinite can be intercalated by aqueous solution, melt and mechanochemical technique. The solution and wet-mixing technique is commonly used to intercalate kaolinite with potassium acetate. The mechanochemical intercalation and dry homogenization intercalation, the co-grinding or mixing of solid intercalating reagent and kaolinite, are considered as new methods.

Previously the mechanochemical, dry homogenization, aqueous suspension and solution intercalation of the poorly crystallized szegi kaolinite was studied. This study examined the effects of parameters used in mechanochemical treatment (grinding time, grinding body - sample mass ratio, rotational speed, relative humidity, ageing time) on the intercalation. The highest intercalation (86%) and the lowest structural deformation were achieved by co-grinding of kaolinite and potassium acetate with 1:2 sample: grinding body mass ratio for 15 minutes at 300 rpm after 16 hours of ageing in 57% relative humidity. The mechanochemical intercalation resulted higher intercalation simple, with less chemicals and less time than the aqueous suspension method resulted.

Now the intercalation of three different kaolinite (Szegi, Zettlitz and Surmin) with potassium-acetate using mechanochemical, dry homogenization, wet mixing and solution technique is studied. The effects of the crystallinity of kaolinite and the preparation method on the intercalation are characterized by complex methods: X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), diffuse reflectance Fourier transform spectrometry (DRIFT), and scanning electron microscopy (SEM). The highest intercalation was reached by mechanochemical and solution method. The experimental results show that increasing the kaolinite crystallinity increases the upper limit of intercalation, and the crystalline order of intercalates. The thermal (structural) stability of intercalates also increases with kaolinite crystallinity.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, dr. Horváth Erzsébetnek, dr. Kristóf Jánosnak, és Szűcs Tamásnének a munkámban nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom továbbá a PE Anyagmérnöki Intézetében dolgozó oktatóknak és technikusoknak, akik elősegítették munkámat.

Dolgozatom a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 projekt keretében készült. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	6
2. Irodalmi rész.....	6
2.1. Mechanikai aktiválás, mechanokémiai jelenségek.....	6
2.2. A kaolin	7
2.3. A kaolinit mechanokémiai átalakulása.....	8
2.4. A kaolinit interkalációja	9
2.5. Kálium-acetát	11
2.6. A kaolinit kálium-acetátos interkalációja.....	11
2.7. Az anyagvizsgálati módszerek	13
2.7.1. Röntgendiffrakció	13
2.7.2. Infravörös spektrometria	13
2.7.3. Termikus analízis	14
2.7.4. Pásztázó elektronmikroszkópia	16
3. Kísérleti rész	17
3.1. A vizsgált kaolinok.....	17
3.2. Az interkalációs komplexek előállítása.....	17
3.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok.....	18
3.4. Termogravimetriai vizsgálatok	23
3.5. Infravörös vizsgálatok:	28
3.6. Elektronmikroszkópos vizsgálatok	30
4. Összefoglalás.....	34
5. Irodalomjegyzék.....	35

1. Bevezetés

Az agyag - mint kézműves nyersanyag - felhasználása hosszú múltra tekint vissza. Az agyag formázhatóságát hosszas, víznedves gyúrással javították. Kínában továbbfejlesztették ezen módszereket, az agyag tulajdonságait adszorbeált szerves anyagokkal megváltoztatván képesek voltak a Sung-dinasztia idején készített, híres „tojáshéj-porcelán” létrehozására. Ezzel, még komolyabb szilárdtest-kémiai ismeretek nélkül, végezték el a kaolinit rétegek interkalációját.

Dolgozatomban három különböző kristályosodottságú kaolinit mechanokémiai, száraz homogenizálós, vízzel kevert és oldatos módszerekkel végzett kálium-acetátos interkalációját vizsgálom. Céloom a kaolinitek kristályosodottsági fokának a kálium-acetátos interkalációra gyakorolt hatásának vizsgálata a különböző interkalációs módszereknél. A mechanokémiai interkaláció paramétereit (az őrlési időt, fordulatszámot, az őrlőtest:őrlemény tömegarányt, a pihentetési időt, a levegő nedvességtartalmát) a korábbi rosszul kristályosodott szegi kaolinos vizsgálataim [1] alapján választottam meg. Nevezetesen, a 15 perces, 300 1/min fordulatszámú, 1:2 minta:őrítőtest tömegarányával őrlött kálium-acetát kaolin keveréket 16 óráig 57% relatív nedvességtartalmú páratérben tárolva kaptam a legnagyobb interkalációfokot és a legkisebb szerkezeti deformációt.

A kálium-acetát használata, más interkalálószerkezhöz viszonyítva, előnyös tulajdonságokkal bír (az emberi szervezetre és az élővilágra nem jelent veszélyt). A korábbi kísérleteim során vizsgált mechanokémiai interkaláció kedvezőbb a többi interkalációs módszerhez képest, mert egyszerűbb, kisebb a vegyszerigénye és rövidebb időt (kevesebb energiát) igényel stb.

A különböző kaolinok különböző kristályosodottságú kaoliniteket tartalmaznak. Az ipari alkalmazhatóság szempontjából lényeges, hogy az egyes interkalációs technikák hatékonyságát hogyan befolyásolja a kaolinit szerkezeti rendezettsége.

Munkámban a különböző kristályosodottságú kaolinitekből, különböző interkalációs eljárásokkal előállított interkalátumok szerkezeti, felületi, termikus tulajdonságait és morfológiáját elemzem röntgendiffrakciós (XRD), termogravimetriás (TG), diffúz reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektrometriai (DRIFT), és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) mérésekkel.

2. Irodalmi rész

2.1. Mechanikai aktiválás, mechanokémiai jelenségek [2]

A diszperz rendszerek előállításának egy lehetséges módja a mechanikai energiával történő diszpergálás, más szóval őrlés. Általánosan megfogalmazva a mechanikai diszpergálás a kohéziós energiával szemben végzett, valamint a részecskék szétosztására fordított munka. A modern ásvány-előkészítésben egyre nagyobb jelentőséggel bírnak a finomőrlemények.

A kémia önálló fejezeteként Ostwald definiálta először a „mechanokémiát”. Tárgykörét a nehézségi és mozgási energia, illetve a térfogat-, felület-, és formaváltozással kapcsolatos energiák hatására végbemenő kémiai átalakulásokban határozta meg. [3]

Smekal azokat a mechanikai energiával előidézett folyamatokat, melyeknél a rendszer kémiai reakcióképessége megnő, azonban kémiai összetétele nem változik meg, „mechanikai aktiválásnak” nevezte. [4]

Peters „mechanokémiai reakciónak” nevezte az olyan mechanikai energia hatására végbemenő folyamatokat, melyek által a rendszer kémiai összetétele is megváltozhat. [5]

Hüttig szerint a mechanokémia a kémiai kötés, és a szilárdság közötti összefüggéseket tárja fel. [6]

Thiessen, Meyer és Heinicke azokat a fizikai-kémiai változásokat, melyeket mechanikai energia vált ki, a mechanokémiához sorolja. [7]

A mechanokémia egyrészt az anyagok mechanikai és kémiai tulajdonságai közötti kapcsolatokkal, másrészt mindazon anyagszerkezeti, fizikai-kémiai változásokkal és kémiai reakciókkal foglalkozik, melyek a szilárd anyagokban a mechanikai energia hatására létrejött deformáció, törés és diszpergálás alatt, vagy ezek következtében mennek végbe. [2]

A szilárd anyagi rendszerek őrlése alatt lejátszódó anyagszerkezeti változásokat és kémiai reakciókat elsődleges és másodlagos mechanokémiai folyamatokra oszthatjuk. Az elsődleges mechanokémiai folyamatok a rendszer szabadenergiáját növelik, és ezzel együtt növekszik az őrlemény reakcióképessége is. Ha ezen elsődleges folyamatok mérhető változásokat idéznek elő, vagyis lényegesen megváltoztatják az eredeti anyagi rendszer tulajdonságait, akkor mechanikai aktiválásról beszélhetünk. Ilyen folyamatok a diszperz rendszer részecskéinek a mechanikai igénybevétel okozta deformációja és törése, valamint a töréskor jelentkező belső felmelegedése és kristályszerkezeti amorfizáció. Ha a szilárd testben a terhelés megszüntetése után az atomi szinten jelenlévő rendezettség olyan mértékig lecsökken, hogy az anyag szerkezetére már az amorf anyagok rendezetlensége lesz a jellemző, akkor azt a folyamatot mechanokémiai amorfizációnak nevezzük. Az amorfizáció létrejötte a mikropasztikus deformációhoz, és a deformáció alatt végbemenő diszlokációáramlásokhoz és kölcsönhatásokhoz köthető. A mechanikai aktiválás olyan kedvező anyagi tulajdonságokkal rendelkező aktivált diszperz rendszerek előállítását teszi lehetővé, melyek más módszerekkel nem valósíthatók meg. A másodlagos mechanokémiai folyamatok a szabadenergia csökkenését okozzák. A mechanikai aktiválással célunk, hogy az anyagot minél aktívabb állapotba hozzuk, ám ezt a fellépő másodlagos reakciók hátráltatják. Ezen folyamatokat azonban megfelelő őrléstechnikával visszaszoríthatjuk. Másodlagos mechanokémiai folyamatok a mechanikai aktiválás során rendezetlenné vált kristályszerkezet spontán visszarendeződése, a kristályos anyagok rekristallizációja, a szilárd anyagok disszociációja, oxidációja, illetve egyéb gázokkal történő reakciója, és a szilárd-folyadék határfelületen végbemenő reakciók, illetve a szilárd-szilárd határfelületi reakciók. [2]

2.2. A kaolin

A kaolin olyan agyagos kőzet, amelynek fő agyagásványa a kaolinit. Az agyagásványok alumínium-magnézium hidroszilikátok, és többségük rétegszilikát. Fontos tulajdonságuk, hogy szemmel nem látható, sőt még optikai mikroszkóppal sem elemezhető igen apró, mikrométeres kristályokból állnak. Általában pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) szokták vizsgálni a kristályok morfológiáját. Az apró kristálméret miatt a kristályos fázisalkotók vizsgálatára a röntgendiffrakciós és a szimultán termoanalitikai elemzés a legalkalmasabb. A kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ szerkezetileg a legegyszerűbb, ún. kétrétegű agyagásvány, amelyben a kétrétegek átlagos távolsága $7,2 \text{ \AA}$ körüli, és a triklin rendszerbe tartozik. A legismertebb felhasználói a papír- és kerámiaipar, ahol a fehér változatát keresik. Tömeges földes változatát porcelánföldnek is nevezik. A tűzálló agyag (hazánkban pl. Bánkfelsőpetény-Romhány, vagy a Keszthelyi-hegységben Cserszegtomaj környékén fordul elő) is kaolin-féle ásványokból áll. Kaolinitet ismerünk még Sárísáp (Pest megye) térségéből, ahol homokkőben fordul elő. A kaolinit rokonásványai, a nakrit, a dickit, a halloysit, már monoklin szerkezetűek. [8]

A kaolinit szerkezetében a tetraédes $[\text{SiO}_4]$ -kötelékekhez hidrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ -réteg csatlakozik, így két réteg (egy tetraédes, és egy oktaédes hálózat) kapcsolódik össze olyan szerkezetet alakítva ki, melyben kétrés kaolinitrétegek szerepelnek. A kaolinitréteg elektromosan

kiegyenlített. Az egyes rétegek hidrogénhíd kötésekkel kapcsolódnak, de ehhez az egyes rétegeknek egymáshoz képest el kell csúszniuk. A kaolinrétegek egymás fölötti elcsúszásával sokféle szerkezeti variáció létrejöttére van lehetőség. A természetben háromféle szerkezeti variáció fordul elő: kaolinit, dickit és nakrit. A kaolinit cellája a c-tengely irányában egyetlen kaolinréteggel zárul. A kaolinit_a, az úgynevezett „fireclay” a kaolinit egy speciális változata, mely a kristálytani b-tengely szerint rendezetlen. [9]

Az infravörös spektrometriai módszerekkel megkülönböztethetők a kaolinit szerkezeti hidroxilcsoportjai. A belső felületi (külső) hidroxilcsoportok az oktaédes réteg felszínén helyezkednek el szemben egy másik kaolinréteg tetraédes rétegével. A belső hidroxilcsoportok az oktaédes és tetraédes réteg között helyezkednek el. A belső felületi hidroxilcsoportokra a 3650 cm⁻¹, 3670 cm⁻¹, és a 3695 cm⁻¹, a belső hidroxilcsoportokra 3620 cm⁻¹ vegyértékrezgési sávok jellemzőek. [11]

A kaolinit kristályai apró, gyakran tépett, töredezett, vékony, álhatszöges lemezkék. Laza vagy tömött földes, finom pikkelyes tömeg. Kristályainak hasadása tökéletes, lemeze hajlítható, nem rugalmas. Fehér színű, szürkésfehér, vöröses, barnás, kékes árnyalással. A kaolinit termikus átalakulása során a szerkezeti víz leadásával először metakaolinit (500 °C), majd szilíciumspinell keletkezik (925 °C). A további hevítésnél 1:1 mullit (1100 °C), majd végül 3:2 mullit alakul ki (1400 °C). [9]

A kaolinit képződése földpátok, földpátpótlók hidrolitos lebontásával, metamagmatitok felszíni mállásakor, tözegek alatt humuszsav és CO₂ közreműködésével lehetséges. [9]

2.3. A kaolinit mechanokémiai átalakulása

A kaolinitben mechanikai aktiválás alatt végbemenő folyamatok igen jól dokumentáltak [12-19]; az ezzel foglalkozó irodalom számos kísérleti eredményt mutat fel. Számos anyagvizsgálati módszerrel vizsgálták, a különböző malmokban különböző ideig, és módon őrlött ásványmintákat.

Kelley és Jenney az 1930-as években a kaolinit, a muszkovit, a biotit és a montmorillonit hosszan tartó száraz őrlése során a krisztallitméret csökkenését, és azzal párhuzamos kristályszerkezeti amorfizációt figyeltek meg. Megállapították továbbá, hogy a nedves őrléssel az amorfizációt jelentős mértékben vissza lehet szorítani, miközben az őrlemény diszperzitásfoka jóval nagyobb lesz. [12]

Az őrlés során a kaolinitben az egyes hidroxilcsoportokra jellemző infravörös rezgési sávok jelentős mértékben megváltoznak. Ez többek között a proton-vándorlásnak is köszönhető, melynek során a külső hidroxilcsoportok protonjai a kristályszerkezet deformációjánál elmozdulnak eredeti helyükről. [13]

Scharder, Kutzer és Hoffmann mérései szerint az őrlés hatására a kaolinitnél a krisztallitméret csökkenésével párhuzamosan amorfizáció lép fel, és „fire-clay”-szerű szerkezet jön létre. A „fire-clay” szerkezet kialakulása rövidebb idejű őrlésnél tapasztalható és megelőzi az amorfizációt. Termoanalitikai vizsgálatok segítségével megállapították, hogy a szerkezeti hidroxilcsoportok kötési energiája változik. A mechanikai aktiválás hatására a kettősrétegek közti távolság növekszik, és a kaolinrétegeken belüli tetraédes és oktaédes rétegek translációs síkok mentén elcsúsznak a b-tengely irányába. Megfigyeléseik szerint az őrlés folyamán mikropasztikus deformáció és törés egyaránt felléphet. [14]

Juhász a kaolinit mechanokémiai átalakulása közben megfigyelte az O-H, Al-OH, Al-O-Si, és Si-O kötések irreverzibilis leépülését. A kötőerők felszakadására következtetett a kationcsere kapacitás növekedéséből, és az infravörös rezgési sávok eltolódásából. Az Si-O-Al kötésekre jellemző rezgési sávok területének csökkenését, illetve eltűnését az oktaédes és

a tetraéderes rétegek közötti kötések megszűnésének tulajdonította. A kaolinit amorfizációjánál a szerkezeti hidroxilcsoportok „gélvíz”-zé alakulnak át. [15]

Juhász a zettlitzi, szegi, sárisápi, illetve herceggövesi kaolinok mechanikai aktiválását vizsgálva arra a következtetésre jutott, hogy hosszantartó finomörlés erőteljesen befolyásolja az adszorpciós tulajdonságokat, a kationcsere-kapacitást, valamint a kaolinit oldhatóságát savakban. Megfigyelte az ún. „lefedési effektust”, melynek során a felületi aktív centrumokat, a szomszédos szemcsék eltakarják. Az örlés a kaolinitok amorfizációját okozta, a „fire-clay” szerkezet megjelenése közben. Az amorfizáció egy kritikus krisztallitmérethez volt köthető. [16]

Juhász és Wojnárovits a kaolinit termikus és mechanikai dehidroxilációját vizsgálva megállapították, hogy a kétféle eljárás különböző amorf („röntgenamorf”) anyagot eredményezett. A kétféle amorf fázis hasonlósága megmutatkozott a metakaolinit és a kaolin-xerogél megnövekedett savoldhatóságában, valamint az Al-OH-kötések leépülésében és ezzel együtt az alumínium koordinációs számának 6-ról 4-re csökkenésében. Ugyanekkor lényeges eltérés, hogy a hőkezeléssel előállított metakaolinitnél a vízmolekulák a szerkezetből a gázfázisba távoztak, míg az örléssel előállított xerogélnél a vízmolekulák a szilikát-szerkezetben maradtak. A hőkezeléskor a metakaolinit instabil szerkezet kialakulásánál az eredeti külső és belső morfológia megmarad. Intenzív örlésnél a kaolin-xerogél kialakulásával alapvetően átalakul a szemcseszerkezet. [17]

Aglietti és társai röntgendiffrakció, valamint infravörös spektroszkópia segítségével megállapították, hogy a kaolinit mechanokémiai átalakulása során a kristályszerkezet a c-tengely irányába válik rendezetlenné. Megfigyelték, hogy ezen szerkezeti deformáció hasonlít a természetes kaolinitekben lévő rendezetlenséghez. A termoanalitikai elemzések megmutatták, hogy a mechanikai aktiválás hatására a szerkezeti hidroxilcsoportok kötési gyengülnek és az eredetinel kisebb hőmérsékleten lépnek ki a szerkezetből. Habár a kaolinit kémiai összetétele nem változik a mechanikai kezelés alatt, de a szerkezetben lévő kötések felbomlása és a felület aktiválódása kimutatható. [18]

Sánchez-Soto és társai egy jól és egy rosszul kristályosodott kaolinit mechanokémiai átalakulását vizsgálták. Az örlési idő növekedésével az átlagos szemcseméret folyamatosan növekedett az agglomeráció következtében. A fajlagos felület egy maximum elérése után csökkenni kezdett. Úgy találták, hogy az örlés által előidézett rendezetlenség főként a c-tengely irányában nőtt meg. A termoanalitikai vizsgálatok kimutatták, hogy a szerkezeti hidroxilcsoportok az örlési idő növekedésével egyre kisebb hőmérsékleten lépnek ki a szerkezetből. Megállapították, hogy a mechanikailag aktivált minták mullittá alakulása már kisebb hőmérsékleten megtörtént. Ez utóbbi hatás különösen a rosszul kristályosodott kaolinit esetén volt jelentős. [19]

Frost és munkatársai négy különböző kristályosodottságú kaolinitet vizsgáltak. Megfigyelték, hogy a rendezettebb kaolinit mechanokémiai átalakulása erőteljesebb volt, mint a rendezetlenebb kaolinité. [20]

2.4. A kaolinit interkalációja

A káditok felhasználása szempontjából jelentős az a kutatási terület, amely rétegszerkezetük és felületük vendég-molekulákkal történő módosításával foglalkozik. [22]

Az interkalálás során vendégmolekula lép be a kaolínrétegek közé. A vendég molekulák a belépés után szétfeszítik a kaolínrétegeket. A reaktív vendégmolekulákat Weiss [21] háromféle csoportba sorolja. Az első csoportban a vegyületek erős hidrogénhid kötésekkel alakítanak ki a tetraéderes rétegekkel (pl. karbamid, formamid, acetamid, hidrazin). A második csoportba sorolta azokat a szerves molekulákat, melyek képesek a tetraéderes rétegekkel erős dipól-dipól kölcsönhatásba lépni, mint például a dimetil-szulfoxid (DMSO). A

harmadik csoportba a rövid láncú zsírsavak alkálifémekkel alkotott sói tartoznak (pl. ecet- és propionsav sói). [22]

A szerves molekulák egy része helyettesítéssel interkalálható. Például először az ammónium-acetát interkalálódik, majd alkil-aminnal helyettesítik. Hasonló módon helyettesíthető az ammónium-acetát ammónium-propionáttal, majd az ammónium-propionát glikollal. Glikol helyett a diamino-hexán kapcsolódik a sav anionnal a megfelelő amiddá a rétegek közötti térben. [22]

Egy másik mechanizmus a „Schleppreaktion” belépési reakció. Itt a közvetlenül nem interkalálható vegyületek reaktív molekulák segítségével lépnek be a kaolínrétegek közötti térbe. [22]

A kaolinit-interkalátumok szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálat segítségével állapították meg. Az első háromdimenziós kristályszerkezet elemzést N-metil-formamid-dickit komplexen végezték. A neutron-pordiffrakciós vizsgálatok segítségével a formamid-kaolinit komplex hidrogénhid kötési rendszerét határozták meg. [22]

Kristálytanilag rendezett szerkezetű komplexek csak olyan esetben alakultak ki, ahol a funkcionális csoportok a tetraéderez réteg oxigénjeivel hidrogénhid kötést tudtak kialakítani. A dipól-dipól és Van der Waals kölcsönhatások nem elegendően erősek éles (hkl) reflexiókkal bír, jól rendezett szerkezet kialakítására. [22]

A reakciófok, egy többé-kevésbé jellegzetes indukciós periódus után, nő az idővel. Neutron szórás vizsgálatával arra következtettek, hogy az indukciós periódus alatt az interkalálószer adszorpciója a külső felületen az OH-csoportok átrendeződésével vagy protonvándorlással jár. Ez a rétegek rugalmas deformációját eredményezi és megnyitja a rétegek közötti teret. A következő lépésben a molekulák belépnek a rétegek közötti térbe. A reakció sebessége az Avrami-Erofeev egyenlet (határfelületi reakció) szerint alakul, amely átválthat kétdimenziós diffúzió vezérelt reakcióra. [22]

A reakciófok függ a szemcsemérettől, maximális értékét 3,8 - 5,0 μm -es szemcseméret-tartományban éri el. A vendégmolekulák penetrációja a kaolínrétegek rugalmas deformációját igényli. A kaolínréteg polaritása miatt a deformáció döntő lépése egy irányban történik. Az ilyen típusú deformáció kis és nagy szemcséknél különböző reakciómechanizmust eredményez. A kis szemcséknél a vendégmolekula csak egy oldalról lép a rétegek közötti térbe. A szomszédos zónák blokkolódnak, mert a szétnyílásuk erősen megnövelné a deformáció energiáját. A nagyobb szemcsék különböző oldalakon is reagálhatnak, így itt a reakciófok nagyobb, mint a kisebb szemcsék esetében. Nagyobb szerkezeti hibák megállítják a reakciófront terjedését. Ezért a reakciófok annál nagyobb, minél nagyobb a kristályosodottsági index. [22]

Ledoux és White kálium-acetáttal, hidrazinnal, formamiddal és karbamiddal interkalált kaolinit-komplexekeket vizsgált. Arra a következtetésre jutottak, hogy a karbamid két NH_2 -csoportjának különböző a környezete a komplexben. Az egyik a kaolinit belső felületi hidroxilcsoportjával szemben, a másik a tetraéderez sík oxigénjeivel szemben helyezkedik el. Az NH_2 -csoportok kapcsolódását a tetraéderez réteggel 3500 cm^{-1} , illetve 3380 cm^{-1} -nél található rezgési sávok jelzik, melyek a tiszta karbamidban lévénél (3440 cm^{-1} , 3345 cm^{-1}) gyengébb hidrogénhid kötési létrejöttére utalnak. A karbamid karbonil-csoportja a kaolinit belső felületi hidroxilcsoportjainak környezetében helyezkedik el, melyekkel hidrogénhid kötést alakíthat ki, melyre az 1725 cm^{-1} hullámszámnál található rezgési sáv utalhat. [23]

Weiss és társai számolnak be arról, hogy a karbamiddal kezelt kaolínban a kaolinit lemezek dezaggregációjával megnő a nyers szilárdság. Ezt a nyers szilárdság növekedését a kínaiak már a Sung-dinasztia idején felhasználták arra, hogy „tojáshéj-porcelán”-nak nevezett igen vékony falú porcelánt állítsanak elő. [24]

Frost és társai jól kristályosodott kaolinit kálium-acetáttal és karbamiddal való interkalációját vizsgálták Raman-mikroszkópia segítségével. A szerkezeti hidroxilcsoportok Raman sáv-intenzitásainak gyengüléséből és eltolódásából arra következtettek, hogy a karbamid NH_2 -csoportjai a tetraédes sík oxigénjeivel létesítenek kapcsolatot, míg a karbonil-csoport a belső felületi hidroxilcsoportokkal. Ez utóbbi kölcsönhatás azonban jóval gyengébb az elsőnél. [25]

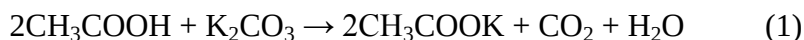
Frost és társai 77 K hőmérsékleten Raman-spektroszkópiával egy jól (királyhegyi) és egy rosszul (szegi) kristályosodott kaolinitből előállított karbamid-kaolinit komplexet vizsgáltak. A minták hűtésével a karbonil-csoportok további hidrogénhid kötések hoztak létre az oktaédes réteg hidroxilcsoportjaival. Ezt azzal magyarázták, hogy a kaolínrétegek a hűtés hatására közelebb kerültek egymáshoz. [26]

Tsunematsu és Tateyama a kaolinit interkalálhatóságát vizsgálta karbamiddal, gépi mozsárral végzett együttörlés során. Eredményeik azt mutatták, hogy az örlési idő előrehaladtával a karbamid-kaolinit komplex fajlagos felülete számottevően növekedett. Ezen minta elektronmikroszkópos vizsgálatával látható, hogy a kaolinit szemcsék vékony lemezekre válnak szét. [27]

Zhang és társai a kaolinit és az akril-sav, illetve nátrium-akrilát interkalációját és in situ polimerizációját vizsgálták. Kísérleteikben a polimer-agyag kompozit előállításához a kaolinitet először DMSO-val, majd kálium-acetáttal interkalálták. [28]

2.5. Kálium-acetát

A kálium-acetát kálium tartalmú vegyületek (pl. kálium-hidroxid, kálium-karbonát), és ecetsav reakciójából (1) keletkezik.



A kálium-acetát egy enyhén ecetsav szagú, fehér színű, kristályos por (1 atm, 20 °C). Higroszkópos tulajdonságú, ezért vízben nagyon könnyen oldódik. Gyúlékonyság szempontjából a csak nehezen gyulladó szilárd anyagok csoportjába tartozik. Olvadáspontja általános körülmények között 292 °C. Az oldatos interkaláció szempontjából fontos a 20 °C-os oldhatósága, ez 2560 g/l. 20 °C-os hőmérsékleten az 50 g/l koncentrációjú oldatának pH-ja 7,5-8, tehát gyenge sav és erős bázis sójaként gyengén lúgosan viselkedik oldatban [29]. Patkányokon végzett toxikológiai vizsgálatok szerint a szájon át történő bekerülés esetén az LD50 (tehát a teszt példányok 50 % elpusztul) 3250 mg/kg [30]. Élelmiszer-adalékanyagként a napi maximum bevitel nincs korlátozva, E261 néven található meg az élelmiszer-adalékanyagok között. Főbb felhasználási területei: élelmiszereknél tartósítószerként, savanyúságot szabályzó anyagként; korróziós szempontból indokolt esetekben jégtelenítésre, síkosság-mentesítésre; nagy hőkapacitása miatt tűzoltó anyagként; konzerválásnál, mumifikálásnál a formaldehidhez adagolják.

2.6. A kaolinit kálium-acetátos interkalációja

Ledoux és White kálium-acetáttal végzett kísérleteikben, kaolinit és kálium-acetát keveréket mechanikus mozsárban őröltek, majd a keveréket egy éjszakára 10 N kálium-acetát oldatba helyezték. A kaolínrétegek jelentős része 11,6 Å-re expandált, de emellett maradt nem expandált kaolinit is. A kálium-acetát molekulák interkalációját bizonyította, az infravörös vizsgálatoknál a 3695 cm^{-1} abszorpciós sáv intenzitásának csökkenése és párhuzamosan a 3600 cm^{-1} abszorpciós sáv megjelenése. [23]

Kristóf és társai királyhegyi, sárisápi, és szegilongi kaolinitet interkaláltak telített kálium-acetát oldattal. Mindhárom kaolinitnél az interkalációt a kaolinit rétegtávolságának 14,1 Å-re expandálása jelezte. A rendezett királyhegyi és a közepesen rendezett sárisápi kaolinit 94 %-a, míg a rendezetlen szegilongi kaolinit 88 %-a interkalálódott. A komplexek termikus viselkedését tanulmányozva megállapították, hogy a királyhegyi kaolinit kálium-acetátos komplexénél a derivált termogravimetriás (DTG) görbén két csúcs jelentkezik 380 °C és 490 °C-on. Az első csúcsnál távozó gáz jelentős része (az interkalátum dehidroxilációjából származó) víz, és kis mennyiségben acetát bomlásterméket tartalmaz. A dehidroxilációs csúcs hőmérséklete 280 °C-al kisebb a komplexnél, mint a kezeletlen kaolinitnél. A 490 °C-on elsősorban az acetát bomlástermékeit és kis mennyiségben a nem interkalálódott kaolinit dehidroxilációs vizét mutatták ki. A szegilongi kaolinit esetében a DTG görbén csak egy 410 °C-os csúcs jelentkezett. Itt nem vált szét az acetát bomlása és a dehidroxiláció. Mind a három kaolinit komplexe 300 °C-ig argon atmoszférában stabilnak mutatkozott függetlenül a szerkezetük rendezettségétől. [31]

Frost és társai az infravörös tartomány közeli és közepes tartományában is vizsgálták a kálium-acetáttal interkalált kaoliniteket. A közeli infravörös spektrumot három tartományra bontották. A 6400-7400 cm⁻¹ nagy frekvenciájú régióban a hidroxilcsoportra jellemző rezgések, a 4800-5400 cm⁻¹-ig a víz kombinációs módjainak tulajdonítható rezgési sávok, és 4000-4800 cm⁻¹-ig a kaolinit Al-OH egységeinek vegyérték és deformációs rezgéseinek kombinációi találhatók. 7045 cm⁻¹-nél egy éles sávot figyeltek meg, amelyet a belső felületi hidroxilcsoport és a víz hidroxilcsoportjainak rezgéskombinációjához rendeltek. Megállapították, hogy a kálium-acetát és a kaolinit hidroxilcsoportjai között víz molekulákon keresztül jön létre a kötés. [32]

Xu és társai metakaolinitet együttörléssel interkaláltak kálium-acetáttal. Röntgen-diffrakciós, infravörös spektroszkópiai, termikus és transzmissziós elektronmikroszkópiai módszerekkel vizsgálták az interkalációt. Az interkalált komplex előállításához a metakaolinitet különböző mennyiségű (33,3 % (m/m), 50 % (m/m), 60 % (m/m)) kálium-acetáttal keverték össze. A keverés közben kis mennyiségű vizet adtak a keverékhez. Az így kapott pasztaszerű keveréket különböző ideig (0,5 h; 1 h; 1,5 h) őrlték. Az őrleményeket 100 °C-on 3 órán keresztül szárították. Végül etanollal mosták, hogy a kálium-acetát felesleget eltávolítsák. Megállapították, hogy a metakaolinit karakterisztikus röntgendiffrakciós reflexiója csökken a hőmérsékletnövelés hatására, és növekszik az őrlési idő, valamint a kálium-acetát tartalom növelésével. [33]

Szakdolgozatomban [1] a rosszul kristályosodott szegi kaolinit mechanokémiai, száraz homogenizációs, vízzel kevert és oldatos kezeléssel interkalálhatóságát tanulmányoztam kálium-acetáttal. A mechanokémiai módszer állt vizsgálataim középpontjában és ezt hasonlítottam össze a többi irodalomban leírt módszerrel. Jellemeztem a pihentetés, az őrlési paraméterek (őrlési idő, őrlőtest:őrlemény tömegarány, fordulatszám) és a levegő nedvességtartalmának interkalációra gyakorolt hatását. Az előállított interkalátumokat röntgendiffrakcióval, szimultán termoanalitikai (TG-DTA) módszerekkel, infravörös spektrometriával és pásztázó elektronmikroszkópiával jellemeztem. A legnagyobb interkalációfokot (86%) és a legkisebb szerkezeti deformációt a 15 perces, 300 1/min fordulatszámú, 1:2 minta:őrlőtest tömegarányal őrlött kálium-acetát kaolin keveréknél 16 óráig 57% relatív nedvességtartalmú páratérben tárolva sikerült elérnem. Az oldatos technikához képest a mechanokémiai interkalációval egyszerűbben, lényegesen kevesebb vegyszer felhasználásával, jóval rövidebb idő alatt nagyobb mértékű interkalációt értem el.

2.7. Az anyagvizsgálati módszerek

2.7.1. Röntgendiffrakció [34]

Szilárd minták kristályos fázisösszetételére a jelenleg használatos legpontosabb műszeres vizsgálat a röntgendiffrakció.

Röntgendiffrakciós elemzésnél az ismeretlen összetételű mintát megporítjuk (púder finomságúra), és a porszerű mintára röntgensugarakat bocsátunk. A mérés elve azon alapul, hogy a röntgensugárzás, amely 0,1-10 nm hullámhosszú elektromágneses sugárzás, elhajlik a hullámhosszával összemérhető méretű kristályrácsokon, mint optikai rácson. A röntgensugár elhajlása a Bragg-egyenlettel (2) írható le.

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (2)$$

, ahol λ a monokromatikus röntgensugár hullámhossza ismert, Θ beesési és az elhajlási szög, d a rácssíktávolság.

Minden egyes kristályos fázisnak adott és csak rá jellemző rácssíktávolságai vannak. A porított minta, amelyből kis mennyiség szükséges, minden irányban elhelyezkedő kristályszemcséket tartalmaz, ezért a róla visszavert röntgensugarak is reprezentatívnak tekinthetők. A visszaverődési szögeket úgy mérjük, hogy a minta körül forog egy detektor, amely az adott szögben beérkező röntgensugarak intenzitását méri, a végeredmény egy görbe, amelyen a csúcsok helye és relatív intenzitása a mintában előforduló fázisokra jellemző (egy kristályos fázishoz a kristályrács természete miatt, több csúcs is tartozhat), míg a csúcsok abszolút intenzitása (azaz inkább a csúcs alatti terület) az adott fázis mintában található mennyiségére utal. Azaz mind minőségi (kvalitatív), mind mennyiségi (kvantitatív) fázisösszetétel meghatározására alkalmas a röntgendiffrakciós módszer.

Az interkalált kaolinit röntgendiffrakciós görbájéből határozzák meg az interkaláció fokát. Az interkalációfok a kaolinit (001) Miller-indexű 7,2 Å bázisreflexiójának és az interkaláció során expandált szerkezet (001) Miller-indexű (pl. kaolinit-kálium-acetát komplexnél 14,1 Å) bázisreflexiójának intenzitásösszegének százalékos megoszlásával [21] jellemezhető. A szakirodalom nem határozza meg egyértelműen, hogy a csúcs intenzitások vagy a csúcsok integrál-intenzitásának (csúcs terület) százalékos megoszlását kell-e alkalmazni.

A kaolinit kristályosodottságának meghatározására Hinckley állított fel egy röntgendiffrakciós módszert. A módszer lényege, hogy a vizsgált kaolinit röntgendiffraktogramján az (110) és (111) reflexiók intenzitásának összegét arányítják az (110) intenzitásához. A természetben előforduló kaolinitnek jól kristályosodottnak tekinthetők 1,0 feletti Hinckley-indexekkel, 0,43 alatt pedig rosszul kristályosodottnak. [10]

2.7.2. Infravörös spektrometria [35]

Az infravörös spektrometria minőségi és mennyiségi analitikai módszer, amely az infravörös színek tartományban (hullámhossza közelítőleg 0,75 µm-től 1 mm-ig terjed) végbemenő abszorpción alapul. Az ebben a tartományban végbemenő abszorpció a molekulák, illetve a molekulákon belüli funkciók csoportok rezgési (vibrációs), és forgási (rotációs) energia-átmeneteire jellemzőek, ezért az infravörös színeképek a molekula szerkezetéről adnak felvilágosítást. Bizonyos atomcsoportokhoz, illetve kötésmódokhoz jellemző frekvenciák tartoznak. Ezeket nevezik a csoport-, illetve kötési frekvenciának. A kristályos anyagok infravörös spektrumát a kristályrácsban belüli orientáció, a polimorfizmus, az abszorbeáló részecskék szemcsemérete és alakja, valamint a beágyazó anyag és a

diszpergált minta törésmutatójának különbsége befolyásolja. Az infravörös spektroszkópia az abszorpció mérésén alapul. Viszonylag újabb keletű mérési módszer a diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFT), amely az anyagok szerkezetének és összetételének meghatározására szolgál, és a minta által reflektált fénysugárzás mérésén alapul.

Hullámszám (cm ⁻¹)	Jelhezrendelés
3693	belső felületi hidroxilcsoport OH vegyértékrezgés
3619	belső hidroxilcsoport OH vegyértékrezgés
3601	az acetát csoporthoz hidrogénhid kötéssel kapcsolódó belső felületi hidroxilcsoport OH vegyértékrezgés
3530	víz OH vegyértékrezgés
3304	víz OH vegyértékrezgés
2996	CH vegyértékrezgés 1
2980	CH vegyértékrezgés 2
2930	CH vegyértékrezgés 3
1630	víz HOH deformációs rezgés
1573	C=O aszimmetrikus vegyértékrezgés
1406	C=O szimmetrikus vegyértékrezgés
1341	CH ₃ deformációs rezgés 1
1110	CH ₃ deformációs rezgés 2
1028	SiO vegyértékrezgés
1006	SiO vegyértékrezgés
912	C-C vegyértékrezgés
900	OH deformációs rezgés
788	OH transzlációs rezgés 1
750	OH transzlációs rezgés 3
695	OH transzlációs rezgés 4
646	OH transzlációs rezgés 5
620	OCO deformációs rezgés
542	OSiO deformációs rezgés
510	OSiO deformációs rezgés
469	OSiO deformációs rezgés
435	CH ₃ rezgés

1. táblázat A kálium-acetáttal interkalált szegi kaolinit jellemző infravörös rezgési sávjainak jelhezrendelése [32].

A 1. táblázatban megtalálhatók a kálium-acetáttal interkalált rosszul kristályosodott kaolin infravörös spektroszkópiai vizsgálata során megjelenő, erre az interkalációs komplexre speciálisan jellemző, csúcsok hullámszám értékei, és a hozzárendelhető szerkezeti információk.

2.7.3. Termikus analízis

A termoanalitikai vizsgálatokkal a hő hatására lejátszódó kémiai és fizikai folyamatok vizsgálhatók. Az átalakulás hőmérsékletét és entalpiaváltozását a differenciál termoanalízissel (DTA) határozhatjuk meg. A DTA vizsgálat során a mintát egy inert mintával együtt egyenletes sebességgel hevítjük, és közben a minta és az inert anyag hőmérsékletének

különbségét mérjük. A hőmérsékletkülönbséget a kemencetér hőmérsékletének függvényében ábrázolhatjuk. [36]

A hőtartalom megváltozása sok esetben tömegváltozással is jár, melynek vizsgálatára a termogravimetriás (TG) módszerek alkalmasak. A termogravimetriás vizsgálat során a vizsgált minta tömegének változását regisztráljuk. A TG görbék értékelését nehezítheti, ha az egymást követő bomlási lépcsők átlapolnak. A szelektivitás növelése DTG görbe felvételével oldható meg. A DTG görbe a tömegváltozás sebességéről nyújt felvilágosítást, így alkalmas az átlapoló részfolyamatok, illetve azok pontos helyének meghatározására. [36]

A DTA és TG görbéket a készüléktől függő tényezők (felfűtési sebesség, mintatartó geometriája, kemenceatmoszféra, és a mintától függő tényezők (mintamennyiség, szemcseméret, hővezető-képesség) befolyásolják. [37]

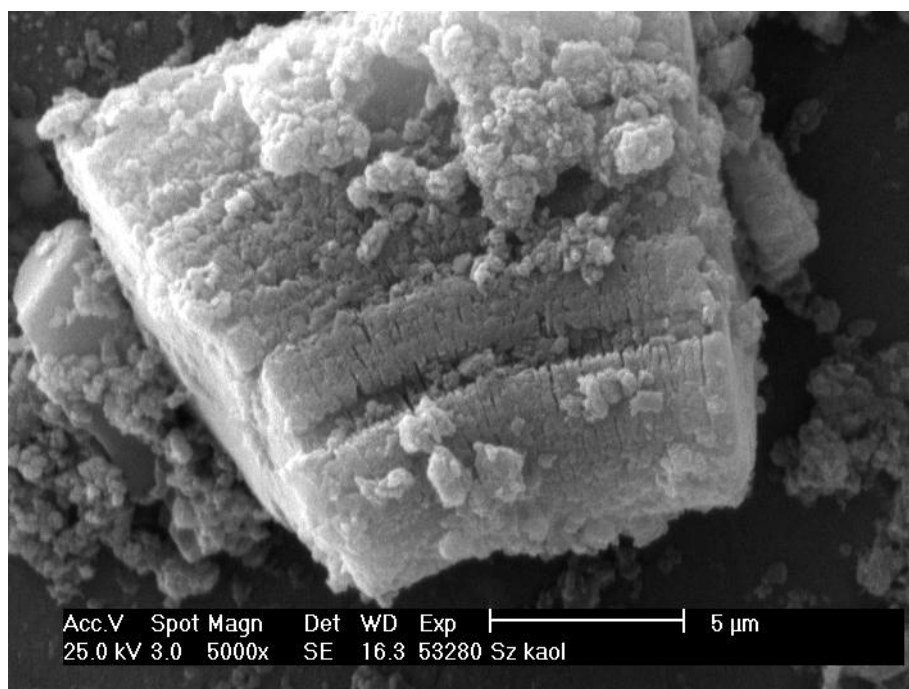
A szegi kaolin termikus vizsgálata során 1000 °C-ig három fő folyamatot figyelhetünk meg. A hőmérséklet növekedésével először az adszorpciós víztartalmát veszíti el a minta (100 °C körül), később a kaolinit szerkezeti vize távozik (500 °C körül), majd a szilíciumspinell képződés figyelhető meg (900 °C körül). A TG, DTG görbéken az adszorpciós és a szerkezeti vízvesztést tömegcsökkenéssel jár. A szilíciumspinell képződése kristályszerkezeti átalakulás, azaz nem jár tömegváltozással, így ezt a folyamatot a DTA görbén figyelhetjük meg. [37]

A kálium-acetát termikus átalakulásánál négy részfolyamatot különböztethetünk meg 1000 °C-ig (statikus levegő atmoszférában). A hőmérséklet növekedésével a minta elveszíti adszorpciós víz tartalmát (100 °C körül), ezután a minta megolvad (300 °C körül). Az olvadást követően megkezdődik a kálium-acetát bomlása (500 °C körül) kálium-karbonátra, széndioxidra és vízre. Végül 900 °C felett megolvad a kálium-karbonát. A TG, DTG görbéken az adszorpciós vízvesztés és a kálium-acetát bomlása tömegcsökkenést okoz. A kálium-acetát és később a kálium-karbonát olvadását, mivel ezek a folyamatok nem járnak tömegváltozással, a DTA görbe jelzi. [37]

2.7.4. Pásztázó elektronmikroszkópia [38]

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) széles nagyítástartományú, térhatású képet adó leképező rendszer. Segítségével tömör minták felületéről kapunk nagy felbontású képet. Felbontásuk 1 nm körül van. Az izzókatódból kilépő elektronokat a Wehnelt-henger előfókuszálja. Ezután az elektronokat felgyorsítják és egy elektromágneses lencserendszerben 50-100 Å átmérőjű sugárnyalábbá fókuszálják. Az eltérítő tekercs segítségével a fókuszált sugárnyalábot a minta tetszőleges részére lehet vezetni. A minta felületéről visszaszórt, vagy a mintából emittált szekunder elektronokat használják fel képalkotásra. Az eredmény egy kontrasztos, nagy mélységélességű kép lesz, amely sok pontból áll össze. Az eltérítő tekercsek áramának változásával a letapogatott mintafelület nagysága változtatható. A letapogatott mintafelület és a képernyőfelület arányából adódik a nagyítás. Nagy mértékű nagyítással készített felvételek esetén nagy vákuumot kell alkalmazni, a lokális sztatikus feltöltődés ellen, pedig vezetővé kell tenni a minta felületét.

Az 1. ábrán láthatjuk a szegi kaolin felületi morfológiáját. A felvétel szekunder elektron detektorral 25 kV gyorsítófeszültséggel készült. Felületi morfológia alapján a kaolinfélék jól felismerhetőek lelőhely szerint. A szegi kaolinról készült felvételeken az arra jellemző földes, apró lemezkés szerkezet látszik, amely jelzi a szegi kaolin rossz kristályosodottságát is.



1. ábra A szegi kaolinról készült SEM felvétel

3. Kísérleti rész

3.1. A vizsgált kaolinok

A vizsgálatokhoz szegi, zettlitzi és surmin kaolint használtam, amelyek szemcsemérete 125 μm alatti.

A magyar szegi kaolin 46 %(m/m) rosszul kristályosodott kaolinitet, 49 %(m/m) halloysitot [39], 3 %(m/m) kvarcot, 2 %(m/m) albitot és 2 %(m/m) ortoklászot tartalmaz. A szegi kaolinit kristályosodottságát jellemző Hinckley indexe 0,3. A szegi kaolin oxidos összetétele a 2. táblázatban található.

A cseh zettlitzi kaolin 91 %(m/m) közepesen kristályosodott kaolinitet, 7 %(m/m) muszkovitot és 2 %(m/m) kvarcot tartalmaz. A kaolinit Hinckley-indexe 0,8. A zettlitzi kaolin oxidos összetétele a 2. táblázatban található. A fajlagos felülete 19,4 m^2/g .

A lengyel surmin kaolin 83 %(m/m) jól kristályosodott kaolinitet, 5 %(m/m) muszkovitot és 12 %(m/m) kvarcot tartalmaz. A kaolinit Hinckley-indexe 1,3. A surmin kaolin oxidos összetétele a 2. táblázatban található.

A halloysit-tartalmat Churchman és társai [39] módszere szerint, formamidos kezeléssel határoztuk meg. A kaolinok közül egyedül a szegi kaolin tartalmaz halloysitot.

Oxidok	Kaolin		
	Szegi	Zettlitzi	Surmin
SiO ₂ %(m/m)	46,74	46,23	52,1
Al ₂ O ₃ %(m/m)	33,12	36,74	34,1
Fe ₂ O ₃ %(m/m)	2,96	0,88	0,6
CaO %(m/m)	0,37	0,8	0,1
K ₂ O %(m/m)	0,27	0,66	0,6
Na ₂ O %(m/m)	0,12	-	-
MgO %(m/m)	0,26	0,28	0,1
TiO ₂ %(m/m)	0,03	0,05	0,6
Izzítási veszteség %(m/m)	15,5	13,36	11,8

2. táblázat A felhasznált kaolinok oxidos összetétele

3.2. Az interkalációs komplexek előállítása

A kísérletekhez interkalálószerként kálium-acetátot (REANAL, puriss.) használtam.

A **mechanokémiai módszer** esetében a korábbi vizsgálatoknál [1] legkedvezőbbnek talált paramétereket alkalmaztam. A 70 %(m/m) kaolin és 30 %(m/m) kálium-acetát keveréket, 1:2 minta:örlötest tömegarányval, 300 1/perc fordulatszámon, 15 percig öröltem, Fritsch Puleversiette 6 típusú bolygó malommal, majd az örleményt 57 % relatív páratartalmú páratérbe helyeztem 24 órára. A mechanokémiai módszernél 0,43 g kálium-acetát szükséges 1 g kaolin interkalációjához, amely őrléssel és pihentetéssel együtt ~24 órát vesz igénybe.

A **száraz homogenizálásnál** 70 %(m/m) kaolint és 30 %(m/m) kálium-acetátot, achát mozsárban, 2 percig kézzel homogenizáltam, majd az elkészült mintát 57 % relatív páratartalmú páratérbe helyeztem 24 órára. A száraz homogenizációs módszer esetében is 0,43 g interkalálószer szükséges 1 g kaolin interkalációjához, amely ~24 órát vesz igénybe.

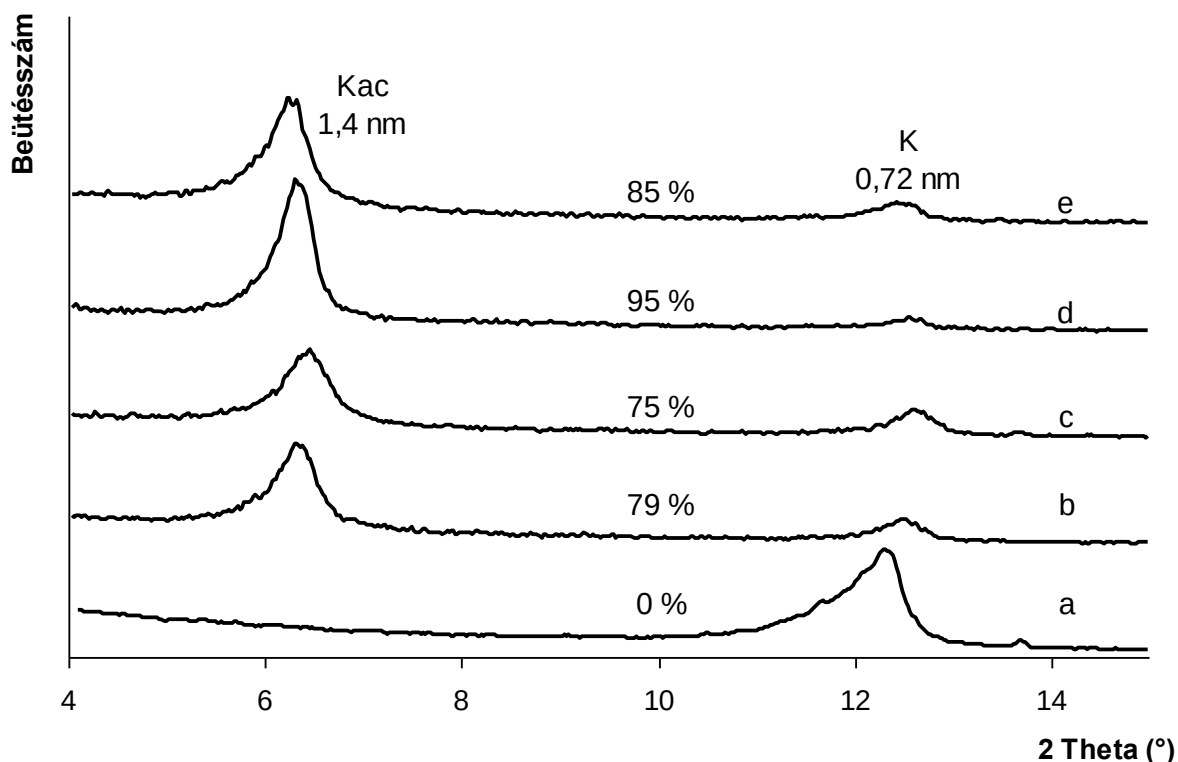
A vízzel keveréses technikánál [40, 41] 63 %(m/m) kaolin, 26 %(m/m) kálium-acetát és 11 %(m/m) víz keverékét kézzel homogenizáltam, majd lezárt mintatartóba helyeztem 24 órára. A vízzel keveréses módszernél 0,41 g kálium-kálium acetát szükséges 1 g kaolin interkalációjához, amely ez esetben is ~24 óráig tart.

Az oldatos interkaláláshoz [42] 600 mg kaolinra, 60 cm³ 8 M koncentrációjú telített kálium-acetát (REANAL, puriss.) oldatot öntöttünk, a keveréket 80 órán keresztül kevertettük, szobahőmérsékleten mágneses keverővel. A kész szuszpenziót centrifugáltuk majd szabad levegőn 1 hónapig száradni hagytuk a leválasztott szilárd részt. A száraz mintát vízzel felöntöttük, a szemcsék felületén kivált kálium-acetát felesleg eltávolítására, majd szűrtük. Ezt 1 hétig tartó szárítás követte. A száraz mintát achát mozsárban porítottam, ezután végeztem rajta az analitikai vizsgálatokat. A módszer alkalmazása esetén 78,6 g kálium-acetát használata (e mellett 100 cm³ vízre is szükség van) szükséges 1 g kaolin interkalációjához, amely a jelen módszerrel ~ 40 napig tart.

3.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

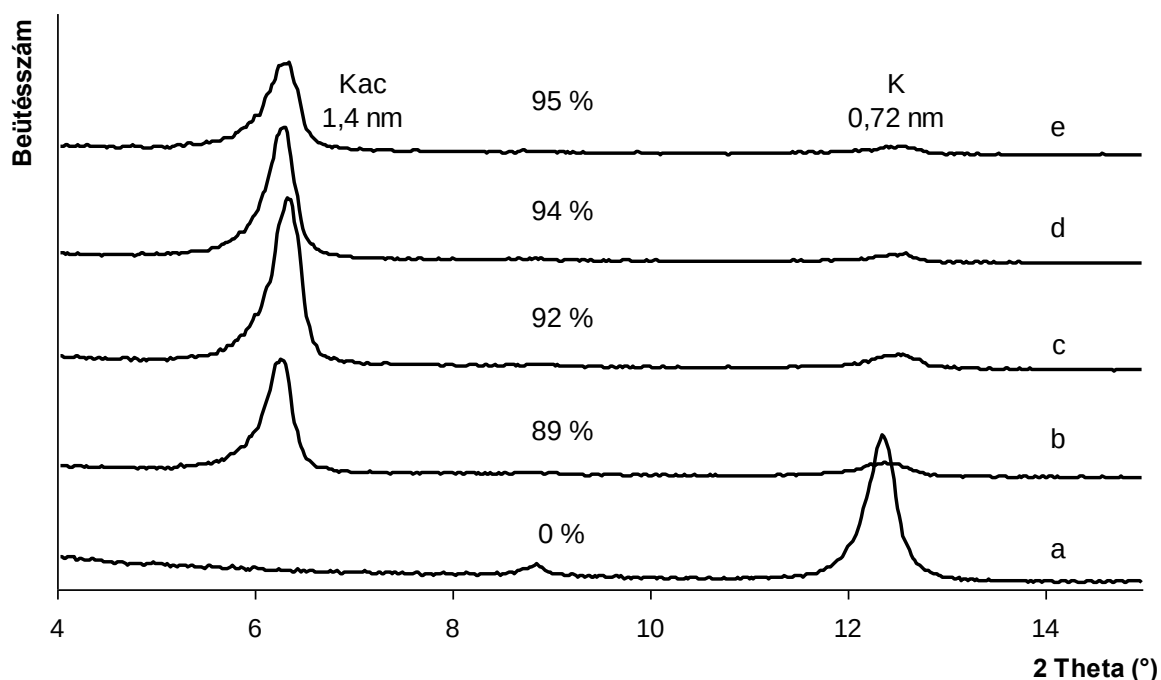
A mintákat Philips PW3710 típusú röntgendiffrakciós készülékkel, CuK_α sugárzással (50 kV, 40 mA), 0,02 °2θ/s sebességgel vizsgáltam. Az adatgyűjtéshez az X'Pert Data Collector szoftvert használtam. A röntgenfelvételeket X'Pert High Score Plus szoftverrel értékeltem. A 2., 3., 4. ábrákon szereplő K csúcs a kaolinit (001) rétegismétlődésre jellemző 0,72 nm (7,2 Å) reflexiója. Ennek a csúcsnak a területe és intenzitása arányos a nem interkalálódott és a mechanokémiai kezelés miatt nem amorfizálódott kaolinit mennyiségével. Az interkalált mintákban megjelenik 1,4 nm-nél (14 Å-nél) a Kac csúcs, ami jelzi a kaolinit interkalációját. A Kac csúcs az interkalálódott expandált kaolinitfázist jellemzi. A Kac csúcs területét és intenzitását az Kac és K csúcsok intenzitásának (esetleg integrál intenzitásának) százalékában kifejezve megkapjuk a kaolinit interkalációjának mértékét. Az Kac csúcs kiszélesedettsége (félértékszélessége) összefügg a keletkezett interkalátum kristályos rendezettségével (minél nagyobb a félértékszélesség, annál rendezetlenebb a kristályszerkezet).

A 2. ábrán láthatóak a szegi minták röntgendiffrakciós felvételei. Az ábrán „a”-val jelölt kezeletlen kaolinról készült görbén jól látható, hogy a 0,72 nm-es csúcs széles és aszimmetrikus. Ez annak a következménye, hogy a szegi kaolin rosszul kristályosodott kaolinitet és emellett halloysit is tartalmaz. A görbéken továbbá megfigyelhető, hogy minden interkalációs kezelés után marad az interkalátumban interkalátatlan kaolinit tartalom, amelynek kiszélesedett csúcsa azonos helyen látható. A görbéken megmutatkozik, hogy az oldatos eljárás kíméletesebb a többi eljáráshoz képest, ugyanis az így készült minták félértékszélessége a legkisebb. A kezelések hatására rendezettebb struktúra alakul ki, ugyanis már szabad szemmel is, a félértékszélességek pontos ismerete nélkül, észrevehető, hogy az interkalált (1,4 nm) csúcsok szimmetrikusabbak és „élesebbek”. A legkisebb interkalációfokot a vízzel kevert kezeléssel értem el, a legnagyobbat pedig az oldatos kezeléssel. Ezzel szinkronban a félértékszélességek esetében a legnagyobb értéket a vízzel kevert mintánál, a legkisebbet pedig az oldatos mintánál kaptam. A szegi minták félértékszélességei nem mutatnak a kezelési módszerekkel összefüggő tendenciát, szemben a másik két kaolinit oldatos, szárazon homogenizált és vízzel kevert mintáinál tapasztalt szinte azonos, a mechanokémiai módszernél pedig ezeknél nagyobb félértékszélesség értékekkel. Az 5. ábrán az is megmutatkozik, hogy a szegi kaolin esetében a legnagyobbak az interkalációfok-különbségek a különféle kezelési módszereknél.



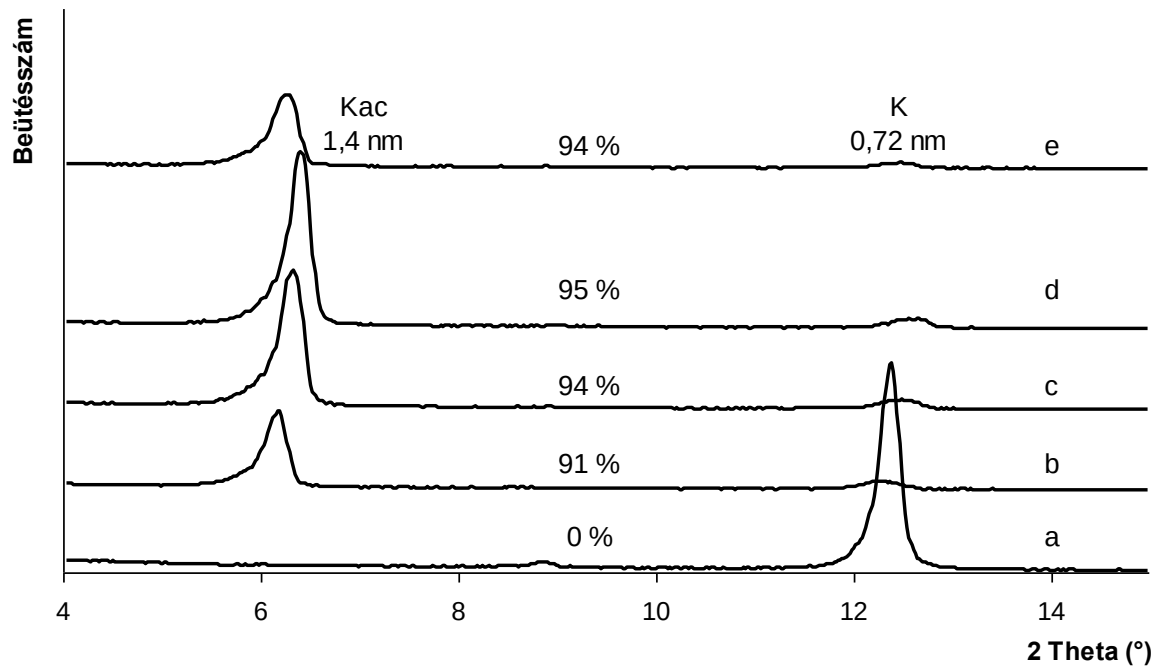
2. ábra A szegi minták röntgendiffrakciós görbéi (a: kezeletlen; b: szárazon homogenizált; c: vízzel kevert; d: oldatos; e: mechanokémiailag interkalált minta; K – a kaolinit (001) bázisreflexiója; Kac – az interkalálódott kaolinit (001) bázisreflexiója)

A 3. ábrán láthatóak a zettlitzi minták röntgendiffrakciós görbéi. A szegi kaolinnal összehasonlítva a kaolinit 0,72 nm-es csúcsa szimmetrikus és „éles”. Ez a zettlitzi kaolinit közepesen jól kristályosodottságának köszönhető. A zettlitzi kaolinit különböző módszerekkel történő interkalációját követően is marad a szerkezetben nem interkalálódott kaolinit. A legnagyobb interkalációfokot a mechanokémiai interkalációval értem el, viszont a félértékszélességeket vizsgálva, ezzel a módszerrel értem el a legnagyobb értéket. Ez azt jelenti, hogy a mechanokémiai módszer alkalmazása következtében a szerkezet rendezetlenebbé vált.

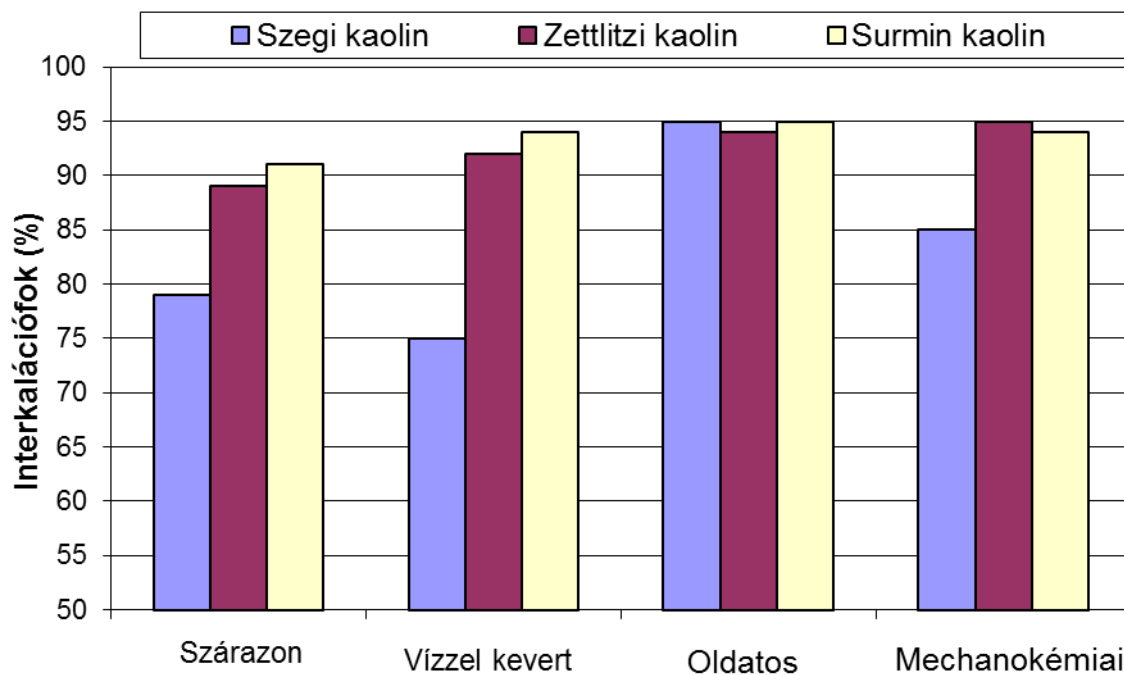


3. ábra A zettlitz minták röntgendiffrakciós görbéi (a: kezeletlen; b: szárazon homogenizált; c: vízzel kevert; d: oldatos; e: mechanokémiai interkalált minta; K – a kaolinit (001) bázisreflexiója; Kac – az interkalálódott kaolinit (001) bázisreflexiója)

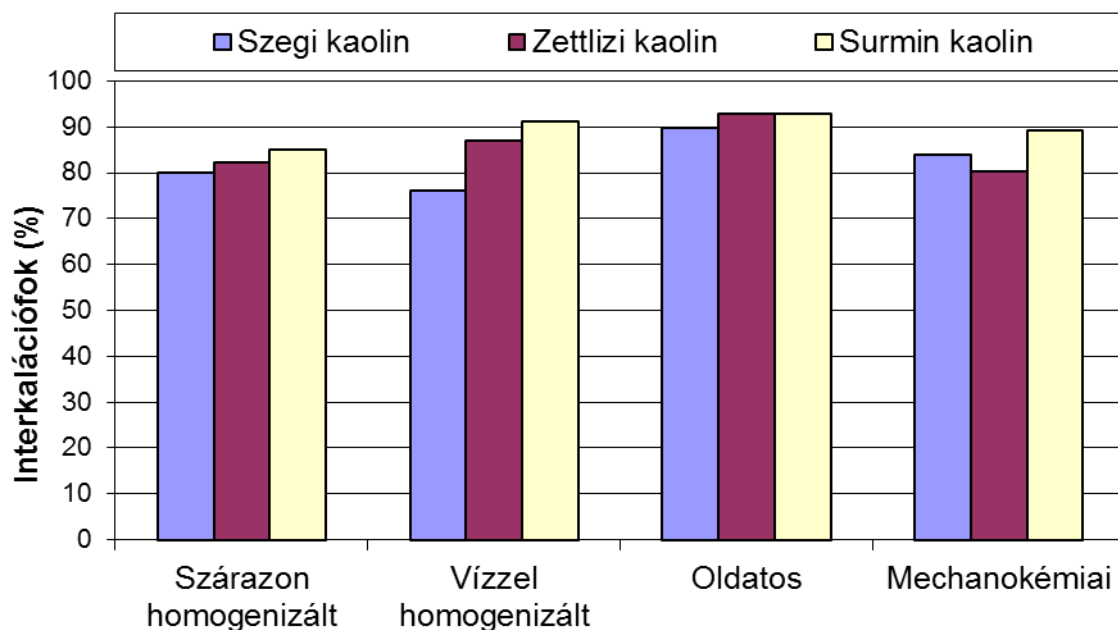
A 4. ábrán láthatóak a surmin mintákról készült röntgendiffrakciós felvételek. A szegi és zettlitz kaolinnal összehasonlítva itt láthatjuk („a”-jelű görbe, 0,72 nm) a legkisebb félértékszélességű és legnagyobb intenzitású kaolinit csúcsot, mivel a surmin kaolinit a legjobban kristályosodott a három vizsgált kaolinit közül. Ebben az esetben is marad minden interkalációs kezelést követően interkalálatlan kaolinit a szerkezetben. A legnagyobb interkalációfokot (szinte jelentéktelen különbséggel) az oldatos kezeléssel értem el. Az interkalált csúcsok (1,4 nm) félértékszélességei a surmin kaolinnál is jelzik, hogy a mechanokémiai interkaláció nem olyan kíméletes, mint a többi vizsgált interkalációs módszer.



4. ábra A surmin minták röntgendiffrakciós görbéi (a: kezeletlen; b: szárazon homogenizált; c: vízzel kevert; d: oldatos; e: mechanokémiaailag interkalált minta; K – a kaolinit (001) bázisreflexiója; Kac – az interkalálódott kaolinit (001) bázisreflexiója)



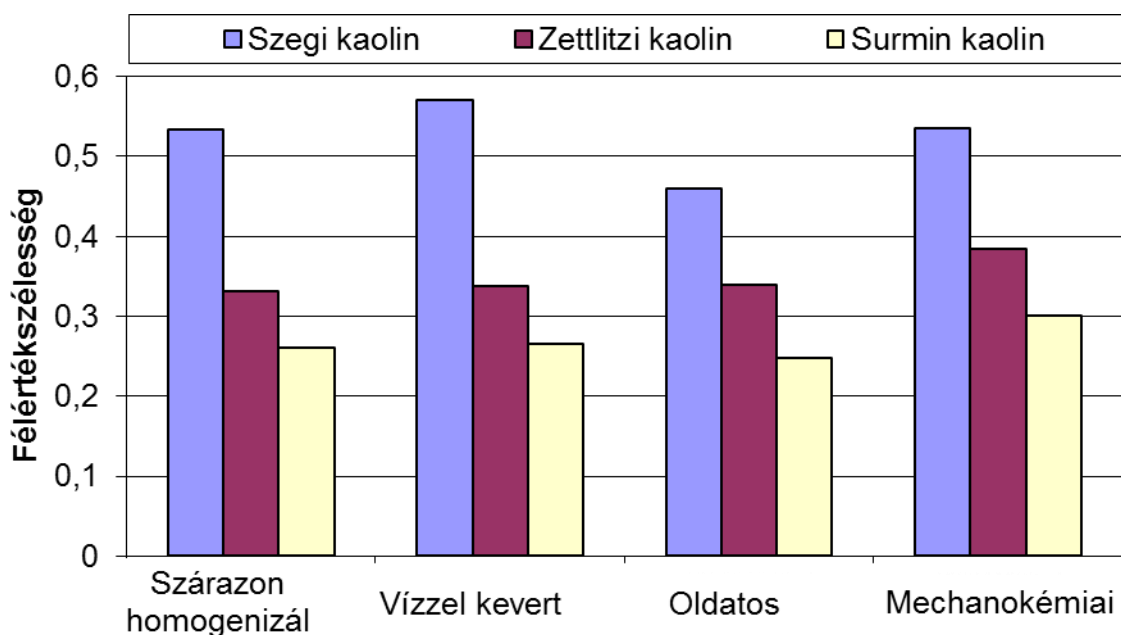
5/a. ábra A különböző módszerrel kezelt szegi, zetlitz és surmin minták intenzitások alapján számolt interkalációfoka



5/b. ábra A különböző módszerrel kezelt szegi, zettlizi és surmin minták csúcsterületek alapján számolt interkalációfoka

Az interkaláció számszerű jellemzésére a X'Pert High Score Plus program profil-illesztési eljárásával a $4,010-8,29^\circ 2\theta$ és $10,95-13,23^\circ 2\theta$ szögtartományban meghatároztam az K α c és K jelzésű csúcsok jellemző adatait.

Az 5/a. és 5/b. ábrán (az irodalomban [22] leírtakhoz hasonlóan) megfigyelhető, hogy minél jobban kristályosodott a kaolinit, átlagosan annál nagyobb interkalációfokot érhetünk el. Fontos megjegyezni, hogy az interkalációfok számításával kapcsolatban a szakirodalomban nincs egyértelmű utalás arra nézve, hogy intenzitás vagy integrált intenzitás (csúcs terület) alapján kell-e számolni. Észrevehetjük a két ábra közötti különbségeket, melyek abból adódnak, hogy az integráltintenzitás értéke a csúcsok kiszélesedtségét is figyelembe veszi, azaz a minták szerkezetének rendezettsége is visszatükröződik az ezekkel számolt interkalációfokokban.



6. ábra A különböző módszerrel kezelt szegi, zetlitzi és surmin kaolinok röntgendiffrakciós görbéin található KAc csúcs félértékszélessége

A 6. ábrán az interkalációs komplexek kristályos rendezettségét jellemzi a KAc csúcs félértékszélessége. A 6. ábrán látszik, hogy az interkalációs komplexek KAc csúcsának félértékszélessége minden kezelésnél a szegi, zetlitzi, surmin sorrendben csökken. Tehát minél rosszabbul kristályosodott a kaolinit kristályosan annál rendezetlenebb interkalációs komplex képződik.

3.4. Termogravimetriai vizsgálatok

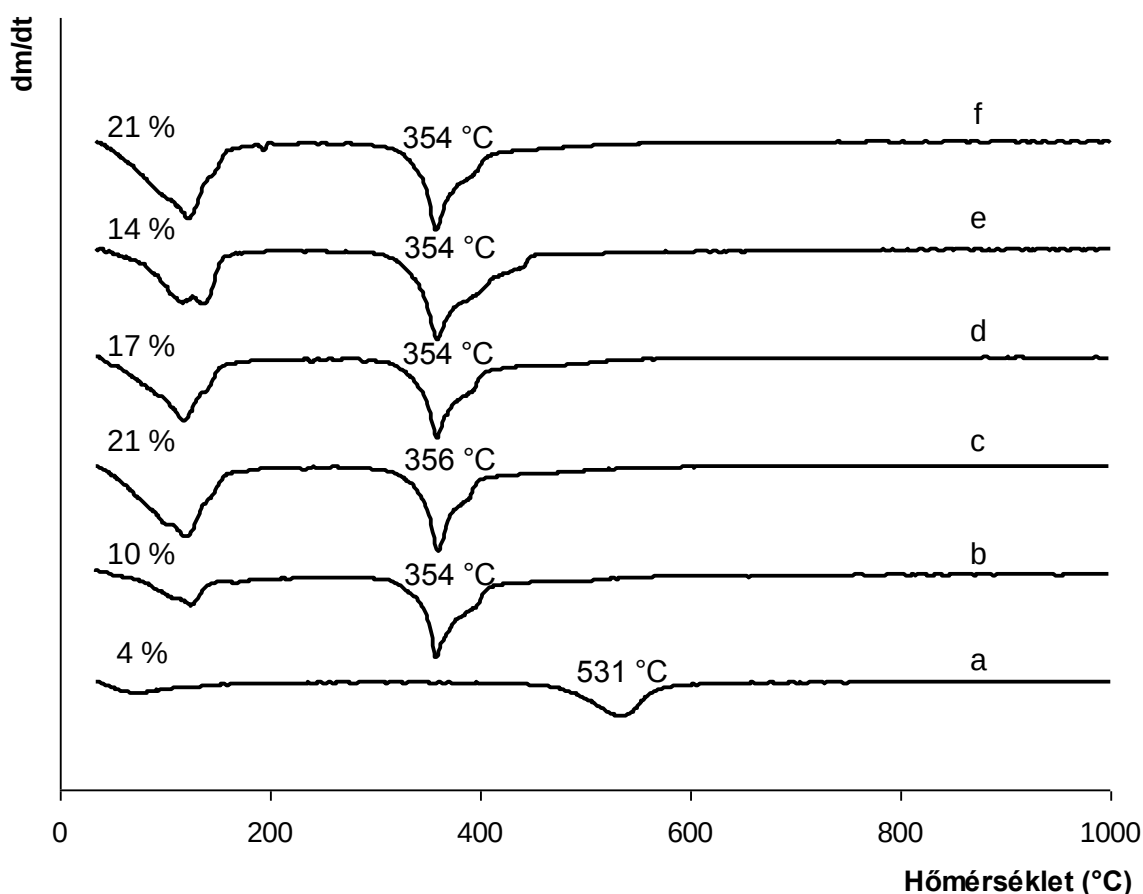
A termogravimetriai mérésekhez MOM Derivatograph PC típusú berendezést használtunk. A bemérés kb. 80 mg volt. A különböző módon kezelt mintákat statikus levegő atmoszférában, korund téglában, és korund inert anyaggal hevítették 5 °C/min felfűtési sebességgel. A maximális hőmérséklet 1000 °C volt. A mérések kiértékeléséhez a MOM WINDEREC szoftvert alkalmaztam. Az ábrázolt DTG görbéken látható, tömegszázalékban kifejezve, a minták adszorpciós/rétegeközi („gélvíz”) víztartalma és a kaolinit szerkezeti vízvesztésének és az interkalálószer bomlásának tulajdonítható nagyobb hőmérsékletű csúcs maximumának hőmérséklete.

A szegi, zetlitzi és surmin kaolin esetében is összehasonlításképpen felvettelt készítettünk a kezeletlen kaolinról és a 70 %(m/m) kaolin és 30 %(m/m) kálium-acetát keverékéről (a vízgőz adszorpcióját elkerülendő azonnal a keverés után).

A 7., 8., és 9. ábrán a DTG görbéken a 25-270 °C-os hőmérséklet tartományban bekövetkező tömegváltozást, a kaolinit adszorpciós/rétegeközi („gélvíz”) víztartalmának távozásával magyarázhatjuk, így ebből következtethetünk, a nedvességtartalomra, amely lényeges tényező, ugyanis az interkalálószer kapcsolódásában a vízmolekuláknak fontos szerepe van. 270-900 °C-os hőmérséklettartományban az interkalálószer bomlása és a kaolinit szerkezeti vízének távozása következik be [31]. Fontos megjegyezni, hogy a második csúcs

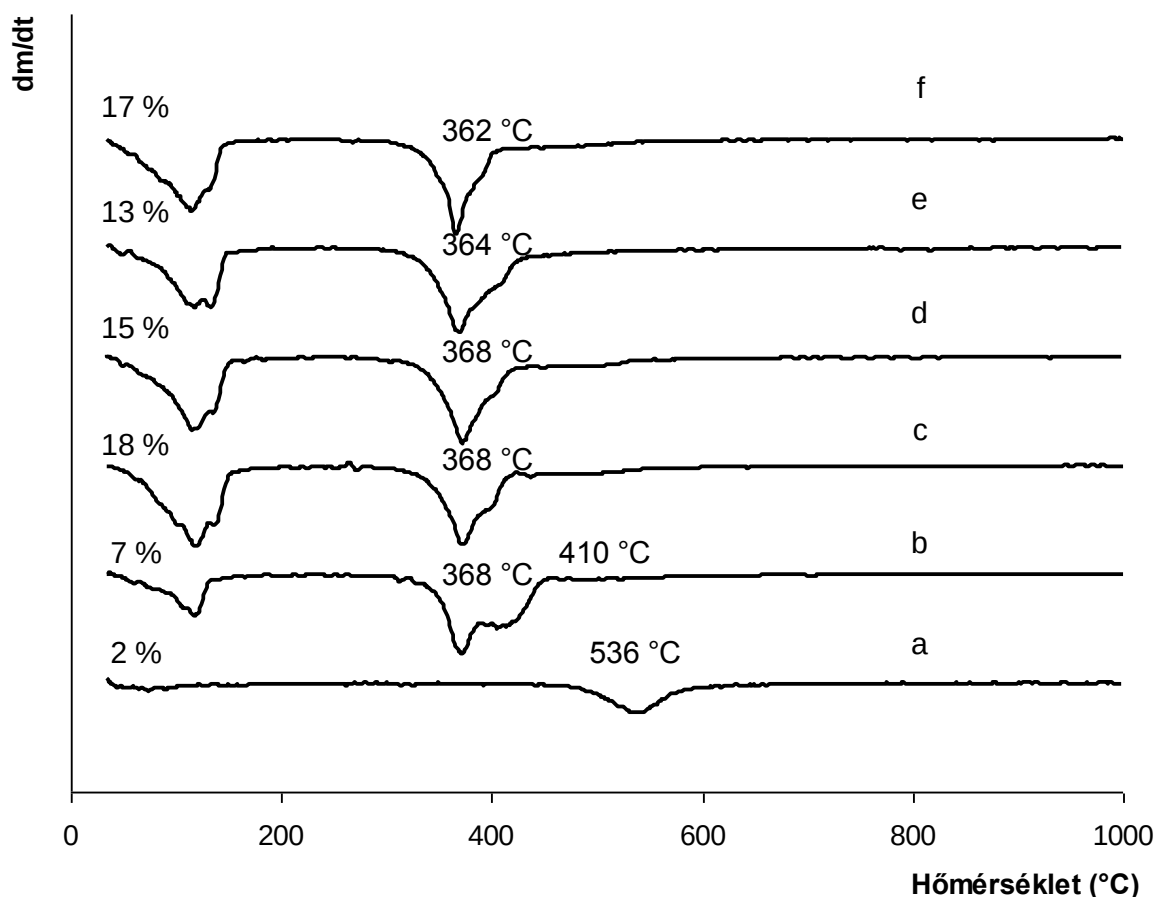
a DTG görbén e kettő folyamatnak az egy lépésben való lejátszódását jelzi (az „a” görbét kivéve, mert az a tiszta kaolinról készült felvétel).

A 7. ábrán a szegi minták termogravimetriás görbéiből készített DTG görbék láthatóak. Megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb mennyiségű vizet a páratérbe helyezett minták veszik fel (c, f görbék). Ezt csökkenő sorrendben a vízzel kevert módszerrel interkalált minta követi. A röntgendiffrakciós vizsgálatok során bebizonyosodott, hogy ezzel a módszerrel kaphatjuk a legkisebb interkalációfokot a négyféle kezelés közül, tehát nagy valószínűséggel szegi kaolin esetén ez az adszorpciós/rétegeközi víztartalom nem elégséges az interkalációs reakció optimális lejátszódásához. Ebben nagy szerepet játszhat a szegi kaolin jelentős halloysite tartalma (a zettlitzai és surmini kaolin nem tartalmaz halloysitet). A kezelt minták közül a legkisebb adszorpciós/rétegeközi víztartalma az oldatosan kezelt mintának volt, ennek oka a hosszú ideig tartó szárítás és az, hogy a nem interkalálódott kálium-acetát tartalmat eltávolítottuk (nem maradt a felületen nem interkalálódott, erősen higroszkópos interkalálószer). A görbéken nagyobb hőmérsékletnél található csúcs a kaolinit szerkezeti vizének eltávozását és a kálium-acetát bomlását jelzi. Kezeletlen állapotban a szegi kaolinit 531 °C hőmérsékleten veszti el szerkezeti vizét, a kálium-acetát bomlása egy elnyújtott folyamat során 400 °C és 600 °C között [43, 44, 45] következik be. Az ábrán láthatjuk, hogy azonnal a kaolin és az interkalálószer összekeverése után e két csúcs már egy csúcsként jelentkezik ~ 177 °C-kal kisebb hőmérsékleten (~ 354 °C).



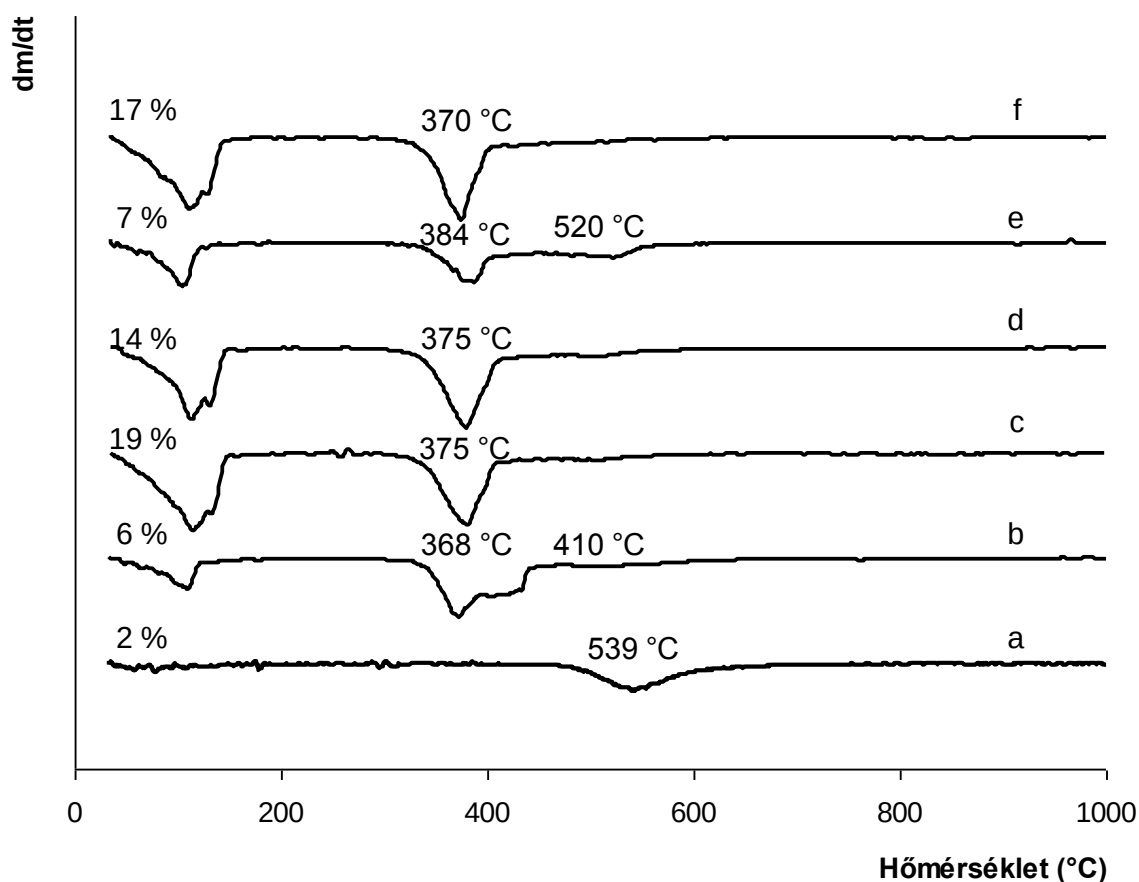
7. ábra A szegi minták DTG görbéi (a: kezeletlen; b: 70 %(m/m) kaolin és 30 %(m/m) kálium-acetát összekeverése után azonnal készült felvétel; c: szárazon homogenizált; d: vízzel kevert; e: oldatos; f: mechanokémiailag interkalált minta)

A 8. ábrán a zettlitzi minták DTG görbéi láthatóak. Látható a feltüntetett adszorpciós/rétegekőzi víztartalmak alapján, hogy zettlitzi kaolinit esetében is a páratérben pihentetett mintáknak a legnagyobb a víztartalma, ezt csökkenő sorrendben követi a vízzel kevert módszerrel és az oldatosan interkalált minta. A zettlitzi kaolin esetében a minták adszorpciós/rétegekőzi víztartalma, interkalációs módszerként összehasonlítva a szegi kaolin mintákkal, minden esetben kisebb. Ebben közrejátszik, hogy a zettlitzi kaolinit jobban kristályosodott és nem tartalmaz halloysitet. A második (nagyobb hőmérsékletű) tömegvesztési lépés csúcshőmérséklete a szegi kaolinitnél tapasztalhatóhoz képest nagyobb, amely az interkalátum nagyobb termikus stabilitását jelzi. E mellett a csúcs hőmérséklete az interkaláció hatására, a kezeletlen zettlitzi kaolinit csúcsához képest átlagosan 170 °C-al csökken, amely kisebb a szegi kaolinitnél tapasztalhatóhoz képest. Fontos különbség még, hogy a kaolin és az interkalátum összekeverése után készült felvételen, a szegi kaolinitnél látható „összeolvadt” csúcs helyett két elkülönülő csúcsot láthatunk, amely arra a következtetésre sarkall, hogy az összekeverés után azonnal még nem alakul ki jelentősebb kapcsolat kaolinit és interkalálószer között.

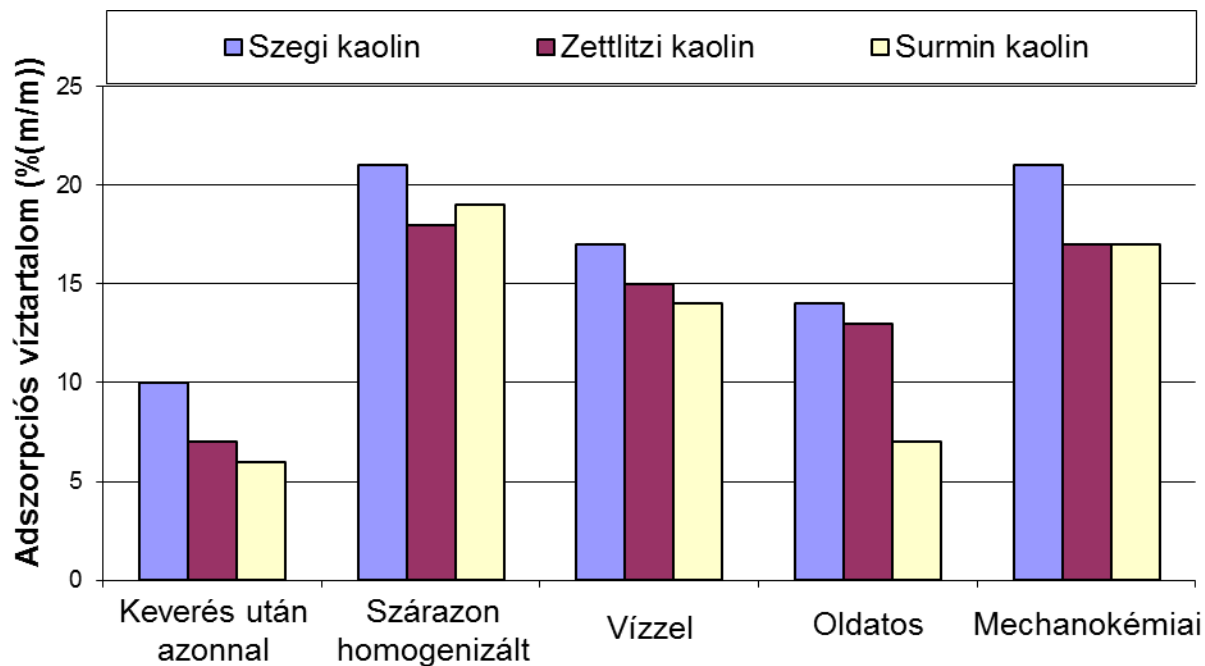


8. ábra A zettlitzi minták DTG görbéi (a: kezeletlen; b: 70 %(m/m) kaolin és 30 %(m/m) kálium-acetát összekeverése után azonnal készült felvétel; c: szárazon homogenizált; d: vízzel kevert; e: oldatos; f: mechanokémiaailag interkalált minta)

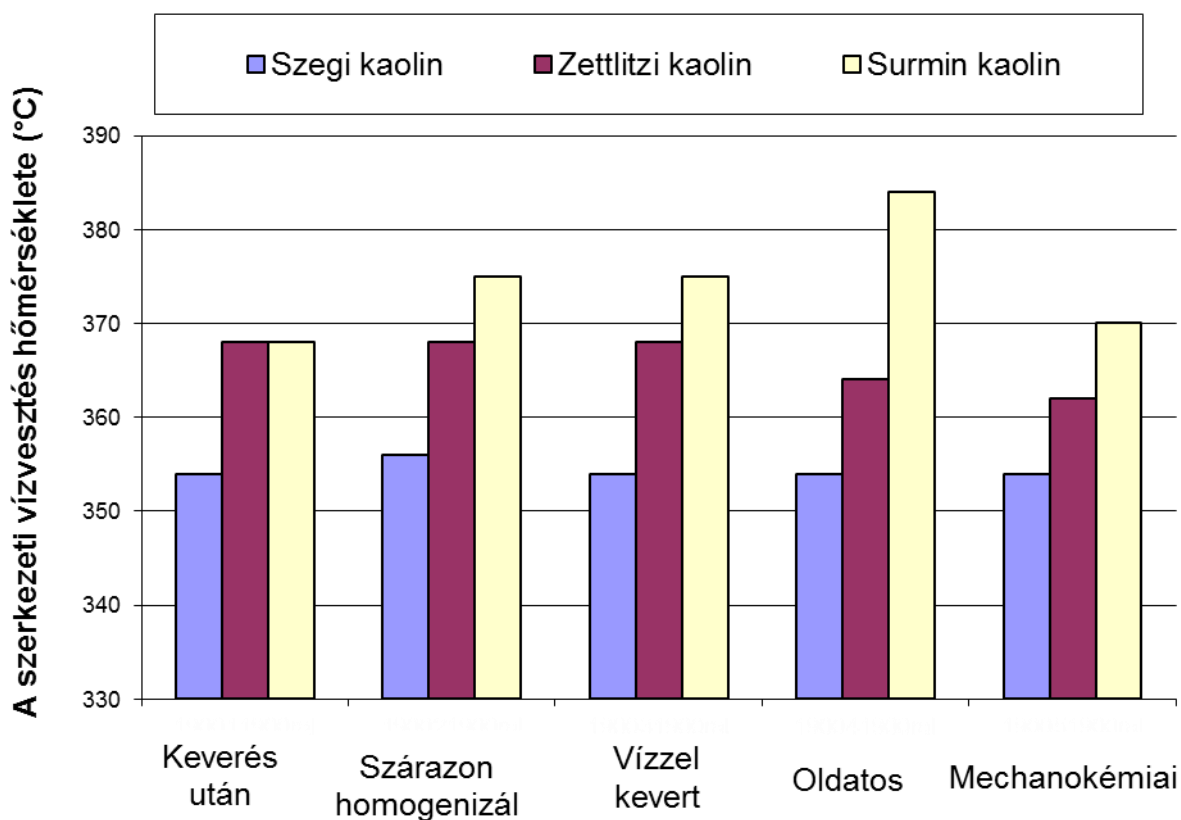
A 9. ábrán láthatóak a surmin minták DTG görbéi. Az adszorpciós/rétegekőzi víz mennyisége ez esetben is a másik két kaolinnál tapasztalható módon alakul, azaz a szárazon homogenizált mintának a legnagyobb a víztartalma, majd ezt csökkenő sorrendben követi a mechanokémiaailag interkalált, vízzel kevert és az oldatosan kezelt minta. Az oldatosan kezelt minta adszorpciós/rétegekőzi víztartalma jelentősen kisebb a többi kaolinnál tapasztalhatónál, 1 %(m/m)-ra megközelíti a kezdeti víztartalmat (b minta), ez nagy valószínűséggel nagy kristályosodottsági foknak és annak köszönhető, hogy a surmin kaolin nem tartalmaz halloysitet. A második, nagyobb hőmérsékletű tömegváltozási lépés csúcsa a „b” jelű azonnal mért minta esetében, a zettlitz kaolinithez hasonlóan, szétválk, azaz ebben az esetben sem jön létre azonnal jelentősebb kapcsolat kaolinit és interkalálószer között. A kezelések hatására e két csúcs egygyé „olvad”, melynek hőmérséklete a legnagyobb a vizsgált kezelt kaolinitek között, emellett átlagosan 164 °C-al kisebb a kezeletlen kaolinit csúcsánál.



9. ábra A surmin minták DTG görbéi (a: kezeletlen; b: 70 %(m/m) kaolin és 30 %(m/m) kálium-acetát összekeverése után azonnal készült felvétel ; c: szárazon homogenizált; d: vízzel kevert; e: oldatos; f: mechanokémiaailag interkalált minta)



10. ábra A szegi, zettlitz és surmin kaolinokból különböző kezelési módszerekkel készített interkalációs komplexek adszorpciós víztartalma



11. ábra A különböző módon kezelt szegi, zettlitz és surmin minták 270-900°C közötti DTG csúcsának hőmérséklete

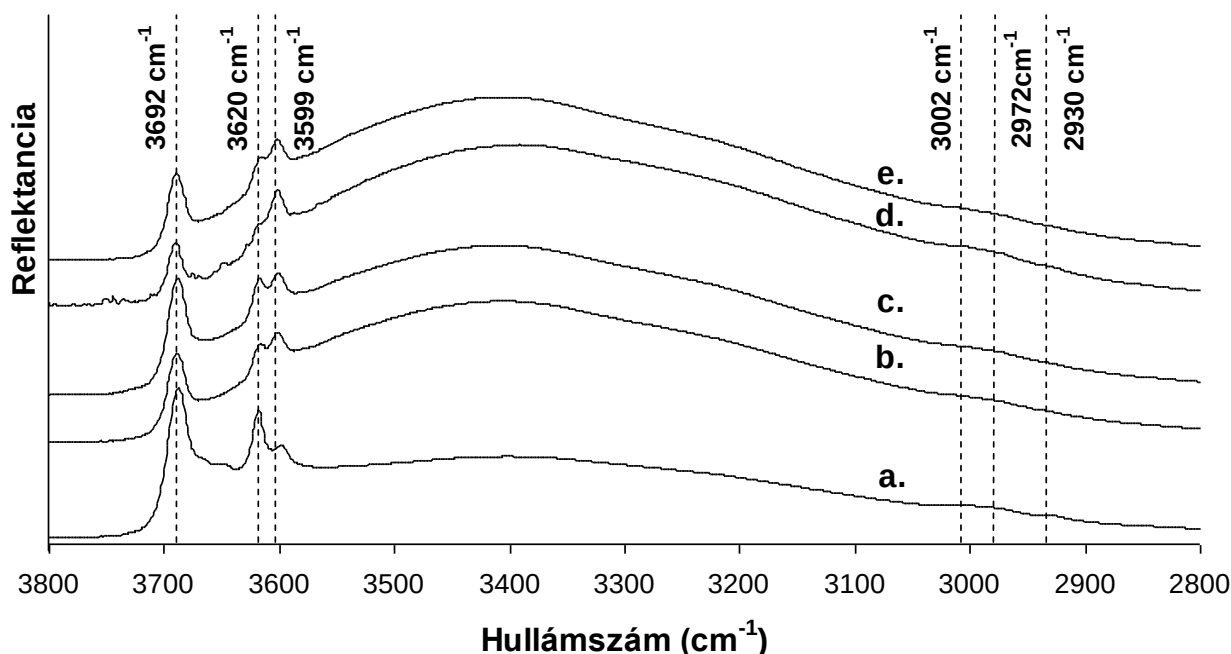
A 10., 11. ábrán a fent említett adatok összesítve láthatóak. A vizsgált kaolinok kristályosodottságának növekedésével nő a 270-900°C közötti DTG csúcs hőmérséklete és csökken a kezeletlen és kezelt kaolinit 270-900°C közötti DTG csúcsának hőmérséklet-

különbsége. Azaz a kaolinit kristályosodottságának növekedésével korrelálva növekszik az interkalátumok termikus stabilitása, melyből következtetni lehet arra, hogy erősebb kapcsolat alakul ki a kaolinit és az interkalálószer között.

3.5. Infravörös vizsgálatok:

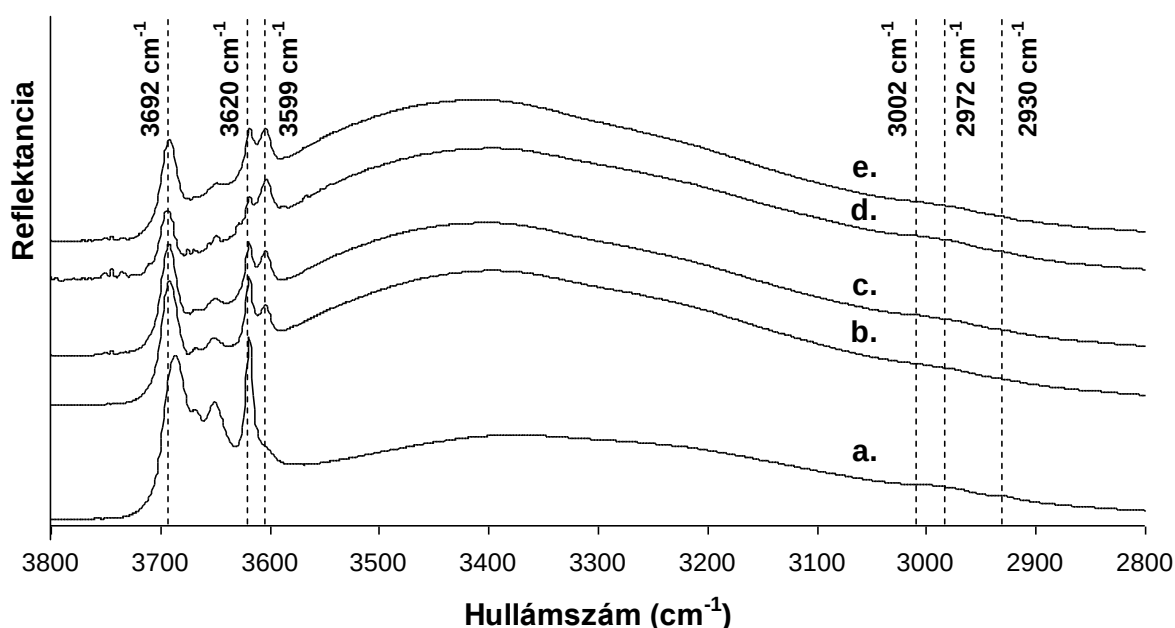
Az elkészített interkalátumok molekuláris szerkezetét diffúz reflexiós infravörös spektrometriai (DRIFT) mérésekkel vizsgáltam. Ez fontos információt szolgáltat az interkaláció és az interkalációs komplexek szerkezetének jellemzéséhez. A mérések Bruker Vertex 70 FT-IR spektrométerrel Diamond ATR feltétellel, 2 cm^{-1} felbontással és $0,3\text{ cm/s}$ tükrösebességgel történtek. A spektrumokat a jel-zaj viszony javítása érdekében összegeztük. A visszavert sugárzást $\sim 50\%$ -os hatásfokkal gyűjtöttük össze. Az adatok elemzését Grams AI szoftverrel végeztem.

A felvételekről összesített ábrákat készítettem, melyeken 3800 cm^{-1} hullámszámtól 2800 cm^{-1} hullámszámig láthatóak a spektrumok. A különböző kaolinokról külön-külön készített ábrákon összesítve láthatóak a különböző kezelési módszerekkel készült minták felvételei. Az összehasonlíthatóság és a változások szemléletessége érdekében feltüntettem a különböző kaolinok és a kálium-acetát összekeverése után azonnal elkészített felvételeket („a” jelű görbék). A megjelenített tartományban találhatóak 3692 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} hullámszámnál a kaolinit belső felületi hidroxilcsoportjainak csúcsai, 3620 cm^{-1} hullámszámnál a kaolinit belső hidroxilcsoportjainak csúcsa, 3002 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} hullámszámnál pedig a kálium-acetát C-H vegyértékrezgéseinek sávjai (nehezen kivehető). A felvételeken 3400 cm^{-1} hullámhossznál látható egy elnyújtott csúcs (kb. 3600 cm^{-1} -től 3200 cm^{-1} -ig), amely a mintákban található rétegeközi, „gélvíz”, és adszorpciós víz hatására jön létre. Az interkaláció létrejöttét a 3599 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs bizonyítja, mivel ez a kaolinit belső felületi hidroxilcsoportjai és a kálium-acetát acetát-csoportja között kialakuló kapcsolatnak tulajdonítható. [32]



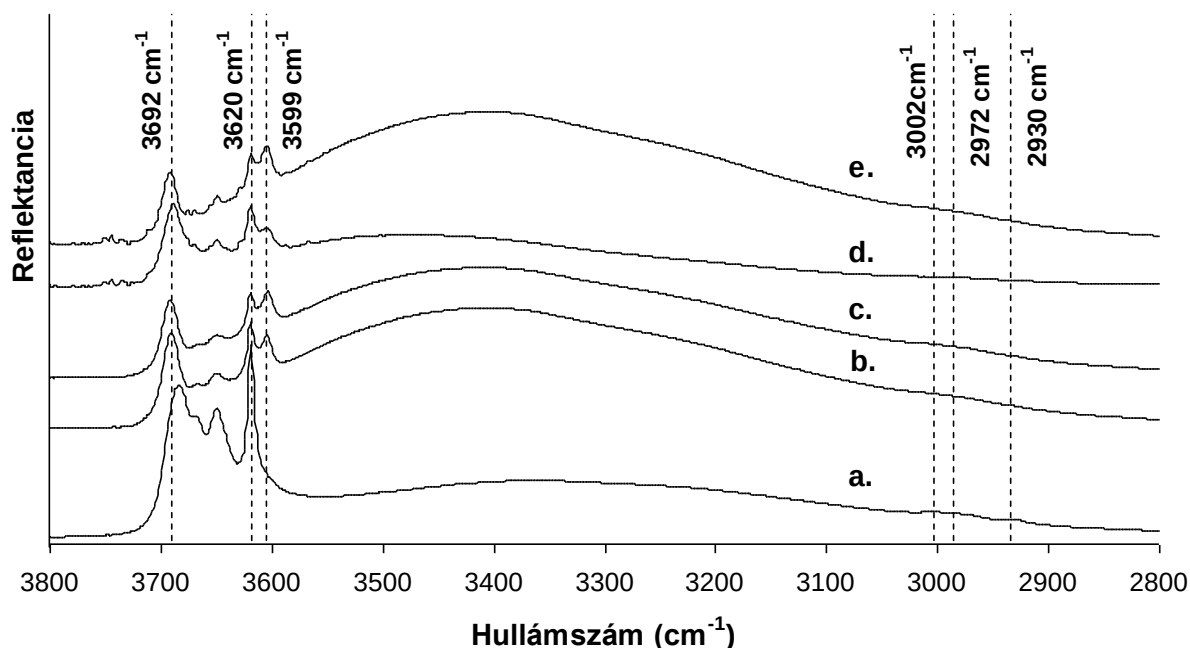
12. Ábra A szegi minták infravörös spektrometriai görbéi (a: azonnal keverés után mért; b: szárazon homogenizált; c: vízzel kevert; d: oldatos; e: mechanokémiai)

A rosszul kristályosodott kaolinitok esetében, mint a szegi kaolin is (12. ábra), a 3620 cm^{-1} hullámszámú csúcs 3692 cm^{-1} hullámhosszú csúcshoz viszonyított intenzitásaránya kisebb a jól kristályosodott kaolinitekénél, és 3650 cm^{-1} és 3670 cm^{-1} hullámszámnál a rezgési sávok nem különülnek el („a” görbe). Az infravörös felvételek is alátámasztják, hogy a szegi kaolinit a rosszul kristályosodott kaolinitek közé tartozik [46]. Az interkaláció hatására a „b, c, d, e” görbéken a fent említett intenzitás arány nő, és a 3599 cm^{-1} hullámszámnál az interkaláció hatására megjelenik egy csúcs, amellyel bizonyítást nyer, hogy a kaolinit belső felületi hidroxilcsoportjai és a kálium-acetát acetát-csoportja között létrejön a kapcsolat. A rétegek közötti és adszorpciós víz jelenlétének tulajdonítható elnyújtott csúcs erőteljesebbé válik, ami megfelel a termogravimetriás módszerrel meghatározott adszorpciós és rétegek közötti víz mennyiségének növekedésének. A kálium-acetát C-H vegyértékrezgéseinek tulajdonítható, nehezen kivehető csúcsoknál nem következik be változás.



13. Ábra A zettlitzai minták infravörös spektrometriai görbéi (a: azonnal keverés után mért; b: szárazon homogenizált; c: vízzel kevert; d: oldatos; e: mechanokémiai)

A zettlitzai kaolinit esetében (13. ábra), a 3620 cm^{-1} hullámszámú csúcs 3692 cm^{-1} hullámhosszú csúcshoz viszonyított intenzitás aránya nagyobb a szegi kaoliniténél. A két fent említett csúcs között megjelenik, a szegi kaolinnál nem látható, 3650 cm^{-1} és 3670 cm^{-1} hullámszámú csúcs is. Ez is megerősíti, hogy a zettlitzai kaolinit jobban kristályosodott, mint a szegi kaolinit, a röntgendiffrakciós felvételek alapján közepesen kristályosodott kategóriába sorolható („a” görbe)[46]. Az interkaláció hatására 3692 cm^{-1} hullámhosszú sáv gyengülése és kiszélesedése, valamint a 3599 cm^{-1} hullámszámú sáv megjelenése jelzi az interkalációt. Az interkalációnál, a termogravimetriás módszerrel is meghatározott, az adszorpciós és rétegek közötti víz mennyiségének növekedését bizonyítja a $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ közötti elnyújtott csúcs erőteljesebbé válása. Az interkaláció hatására a kálium-acetát C-H vegyértékrezgései nem változnak.

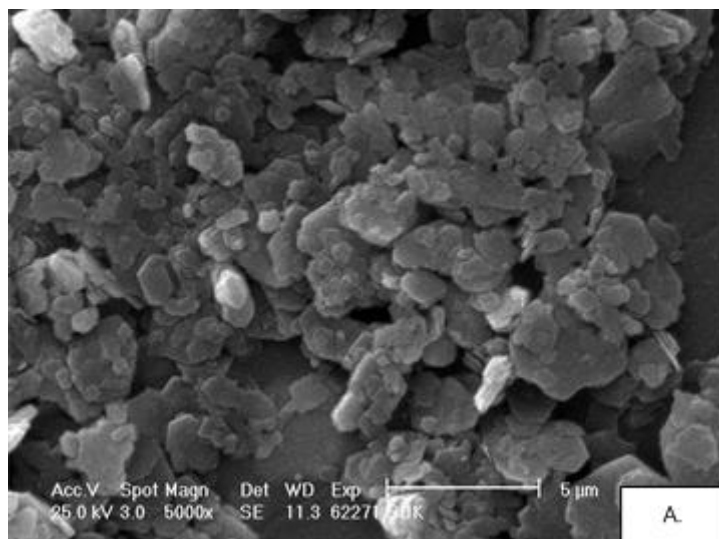


14. Ábra A surmin minták infravörös spektrometriai görbéi (a: azonnal keverés után mért; b: szárazon homogenizált; c: vízzel kevert; d: oldatos; e: mechanokémiai)

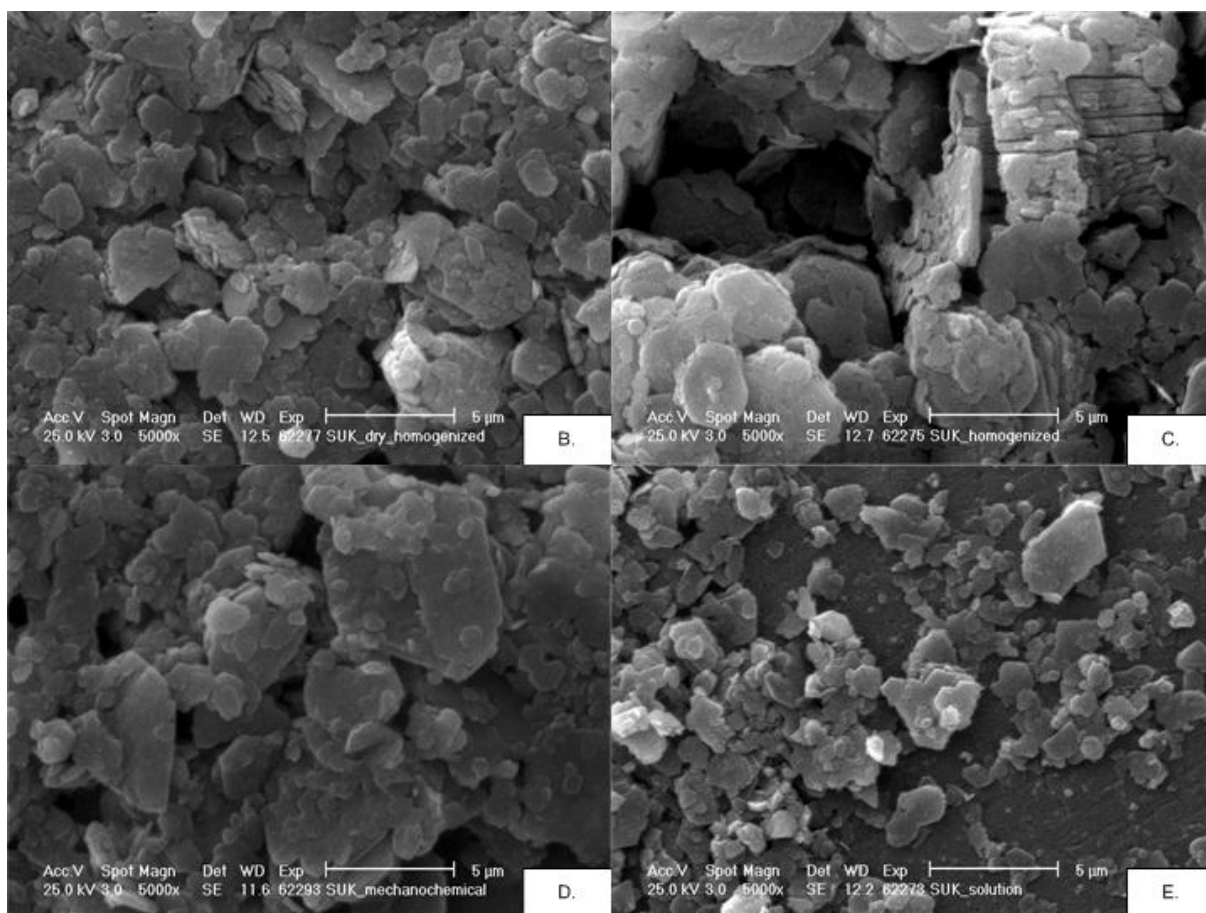
A surmin kaolinit jól kristályosodott (Hinckley-indexe 1,3), a vizsgált kaolinitek közül a legnagyobb a szerkezeti vízvesztésének hőmérséklete. A surmin kaolinit jól kristályos jellege megnyilvánul az elkészült infravörös felvételeken is (14. ábra), a 3620 cm^{-1} hullámszámú csúcs 3692 cm^{-1} hullámhosszú csúcshoz viszonyított intenzitás aránya a vizsgált kaolinitek közül itt a legnagyobb, mind a négy OH vegyértékrezgési sáv jól elkülönül („a” görbe) [46]. Az interkaláció hatására a 3692 cm^{-1} hullámszámú sáv gyengül és kiszélesedik, és megjelenik 3599 cm^{-1} hullámszámú csúcs. A rétegekőzi és adszorpciós víz jelenlétének tulajdonítható $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ közötti elnyújtott sáv az interkalációval itt is erőteljesebbé válik. Megfigyelhető, hogy a termogravimetriás vizsgálatoknál a „d” jelű oldatosan kezelt mintának a víztartalma (9. ábra e görbe) kisebb volt a többi surmin mintához képest. Ez a különbség az infravörös felvételeken is látható, a 14. ábra d görbéje $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ között észrevehetően „laposabb” a többi görbéhez képest. Az interkaláció hatására a kálium-acetát C-H vegyértékrezgései ebben az esetben sem változtak.

3.6. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkópi (SEM) felvételeket Philips XL30 ESEM mikroszkóppal és számítógép által vezérelt képalkotó rendszerrel készítettük. A képalkotáshoz szekunder elektron (SE) detektort alkalmaztunk. A mintákat izopropil-alkoholban ultrahanggal diszpergáltam, majd az így kapott híg szuszpenziót polírozott alumínium mintatartóra cseppentettem. Az alkohol elpárolgása után a mintatartók felületét vezetővé kellett tenni. BALZERS SCD020 típusú katódporlasztó berendezés segítségével arannyal vontuk be a minták felületét.



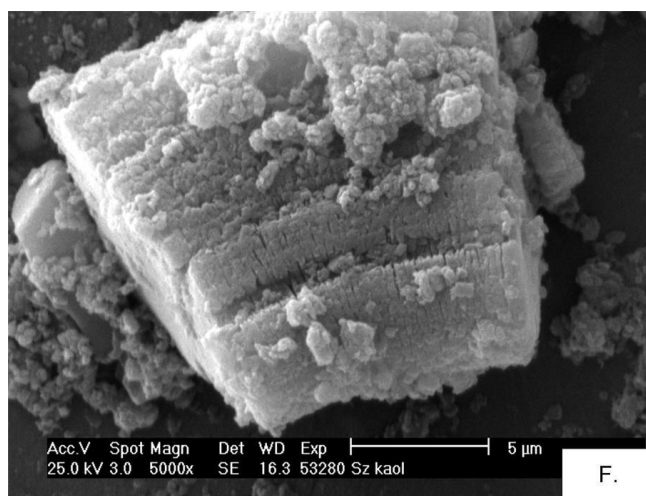
15. ábra A surmin kaolinról készült SEM felvétel



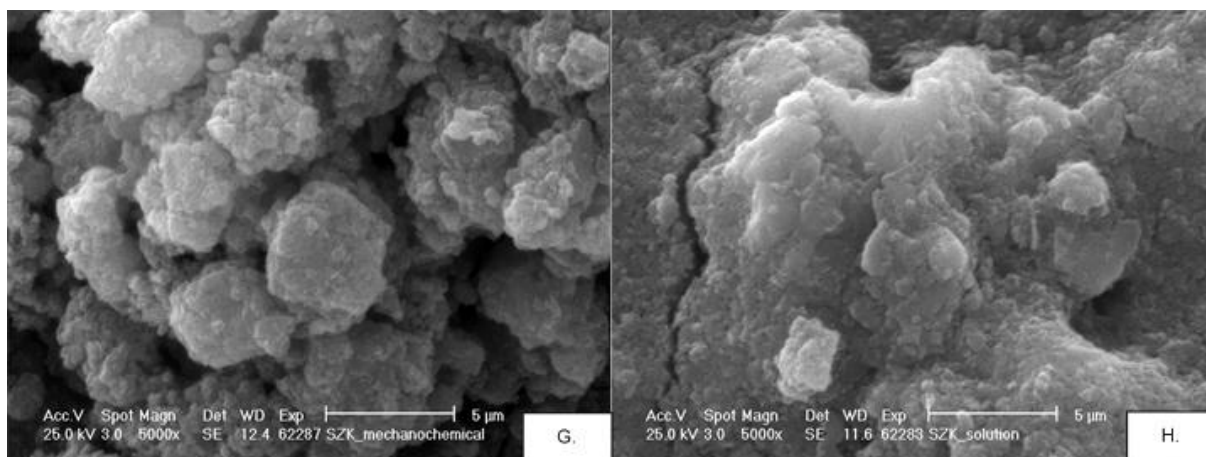
16. ábra A különböző módon kezelt surmin minták SEM felvételei (B: szárazon homogenizált; C: vízzel kevert; D: mechanokémiai; E: oldatos)

A 15. és 16. ábrán a surmin kaolinról készült pásztázó elektronmikroszkópi felvételeken látható, hogy a kezetlen és az interkalált minták felületi morfológiája, szemcsemérete között nincs markáns különbség. Kisebb különbséget figyelhetünk meg az oldatos módszerrel készült mintánál, ugyanis itt a kaolinit lemezek valamelyest jobban

összetapadtak. A kezeletlen kaolinit lemezei a surmin kaolinithez hasonlóan a szegi (17. *ábra*) és a zettlitzi kaolinitnél (19. *ábra*) is könnyvszerűen rendeződnek el.

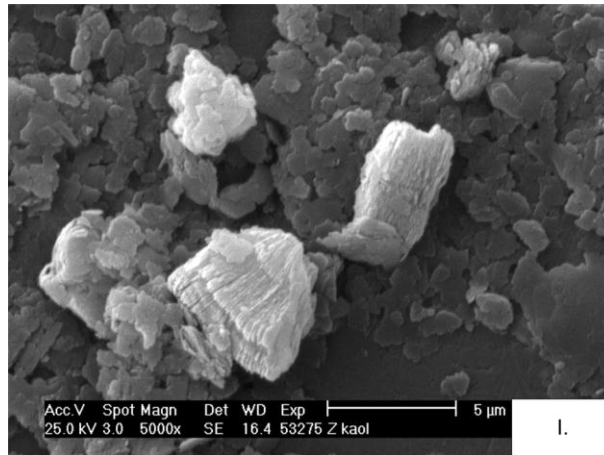


17. ábra A szegi kaolintról készült SEM felvétel

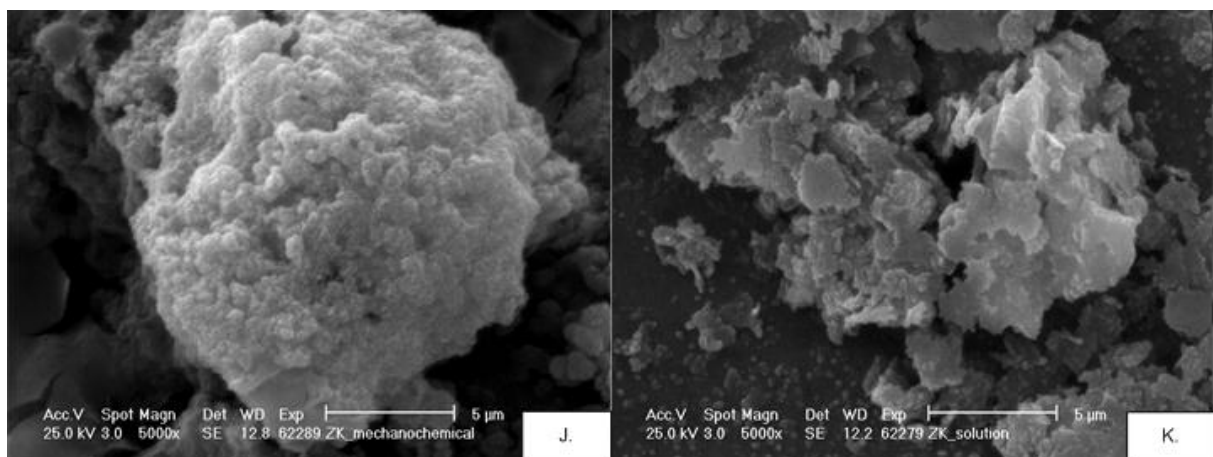


18. ábra A mechanokémiai (G) és az oldatos módszerrel (H) készült szegi minták SEM felvételei

A 18. *ábrán* a surmin kaolinnal szemben a szegi kaolinitnél különbség fedezhető fel a kezeletlen és a kezelt minták szerkezetében. A mechanokémiai interkaláció hatására a szerkezet aprózódik, összetöredezik, amelyet a röntgendiffrakciós vizsgálatoknál félértékszélesség-növekedésként észlelhetünk. Az oldatos minták esetében pedig tapadékoság figyelhető meg, amely nagy valószínűséggel a surmin oldatos mintánál jóval nagyobb adszorpció/srétegeközi víztartalom okozhat.



19. ábra A zettlitzi kaolinról készült SEM felvétel



20. ábra A mechanokémiai (J) és oldatos módszerrel (K) interkalált zettlitzi minták SEM felvételei

A 20. ábrán látható, hogy a mechanokémiai kezelés hatására a zettlitzi kaolinit lemezei is összetöredeznek és aprószemcsés aggregátumok jönnek létre belőlük. Az oldatosan kezelt minta felvételén megmutatkoznak a zettlitzi kaolin jellegzetes csipkézett lemezkéi. A különbségek alapján megállapíthatjuk, hogy az oldatos kezelés a mechanokémiaival szemben egy kíméletesebb módszernek tekinthető.

4. Összefoglalás

A rosszul kristályosodott szegi, a közepesen kristályosodott zettlitzi, és a jól kristályosodott surmin kaolinit interkalálhatóságát vizsgáltam száraz homogenizációs, vízzel kevert, oldatos és mechanokémiai interkalációs módszerrel.

A száraz homogenizációnál kevés vegyszer (0,7 g kaolin; 0,3 g Kac) felhasználásával, viszonylag rövid idő (24 óra alatt), 79- 91% interkalációfok érhető el. A surmin és zettlitzi mintáknál ezzel a módszerrel kapjuk a legkisebb interkalációfokot. A komplexek szerkezetileg rendezettebbek, termikus stabilitásuk nagyobb. A módszer egyszerű, kevés vegyszer (mennyisége megegyezik a mechanokémiai módszernél feltüntetettrel), idő és eszköz (1 db achát mozsár és törő) szükséges hozzá.

A vízzel kevert módszernél kevés vegyszer (0,63 g kaolin; 0,26 g Kac; 0,11 g víz) felhasználásával, viszonylag rövid idő (24 óra) alatt, nagy 75-94% interkalációfok érhető el. A szegi kaolin mintáknál ezzel a módszerrel kapjuk a legkisebb interkalációfokot. A komplexek szerkezetileg viszonylag rendezettek, termikus stabilitásuk nagyobb. A módszer kevés vegyszer, eszköz és idő felhasználását igényli, viszont fontos megjegyezni, hogy a víz egyenletes eloszlása a kaolinban nehézkes, a módszer egyszerűsége ellenére.

Oldatos interkalációnál sok vegyszer (0,6 g kaolin; 78 g Kac; 60 cm³ víz) felhasználásával, hosszú idő alatt (80 h + 1 hónap +1 hét), 94-95% interkaláció érhető el. A szegi és surmin kaolinnál ezzel a módszerrel értem el a legnagyobb interkalációfokot. A komplexek szerkezetileg rendezettek, termikus stabilitásuk a kaolinit kristályosodottsága szerint változó. A módszer sok vegyszert, időt és eszközt (mágneses keverő, centrifuga, szűrő, ...) igényel.

Mechanokémiai módszernél kevés vegyszer (0,7 g kaolin; 0,3 g Kac) felhasználásával, viszonylag rövid idő (24 óra alatt), 85-95% interkaláció érhető el. A zettlitzi kaolinnál ezzel a módszerrel érhetjük el a legnagyobb interkalációfokot. A komplexek szerkezetileg rendezetlenebbek, termikus stabilitásuk csökken az őrlés hatására. A mechanokémiai interkaláció viszonylag egyszerű módszernek tekinthető, emellett kevés vegyszert, eszközt (bolygómalom, achát mozsár és törő) igényel, gyors. E módszernél és a száraz homogenizációs módszernél alkalmazott 57% nedvességtartalmú páratér az éghajlatunkon szárazabb időjárásnál a levegővel való érintkezést hivatott szimulálni, ellenőrzött relatív nedvességtartalom mellett. Azaz a mechanokémiai és a száraz homogenizációs módszerek levegővel érintkezve és pihentetve ugyanígy működnek.

A kaolinit kristályosodottsági fokának növekedésével párhuzamosan növekszik az elérhető maximális interkalációfok, és csökken az interkalált kaolinit szerkezeti deformációja. A száraz homogenizációval és mechanokémiai módszerrel készített (57 %-os relatív nedvességtartalmú térben pihentetett) minták adszorpció/szorbciós/rétegek közötti víztartalma a legnagyobb, míg az oldatosan készítették a legkisebb. A kaolinit kristályosodottsági fokának növekedésével párhuzamosan nő az interkalátum szerkezeti és termikus stabilitása.

5. Irodalomjegyzék

- [1] Kovács, A. A kaolinit kálium-acetátos interkalációjának vizsgálata, Szakdolgozat, Veszprém **2011**.
- [2] Juhász, A. Z. Opoczky, L. Szilikátok mechanikai aktiválása finomőrléssel, Akadémiai Kiadó, **1982**.
- [3] Oswald, W. Handbuch der allg. Chem. I. Leipzig, **1919**.
- [4] Smekal, A. Proc. of the Intern. Symp. on the Reactivity of Solids. **1952**, 131.
- [5] Peters, K. Symp. Zerkleinern. Verlag Chemie, VDI Verlag, **1962**, 78.
- [6] Hüttig, G. F. Handbuch der Katalyse VI. **1943**.
- [7] Thiessen, P.A.; Meyer, K.; Heinicke, G. Grundlagen der Tribochemie Akademie Verlag, **1967**.
- [8] Török, Á. Geológia mérnököknek, Műegyetemi Kiadó, **2007**.
- [9] Koch, S.; Sztrókay, K. I. Ásványtan II. Tankönyvkiadó, Budapest, **1989**.
- [10] Hinckley, D. N. Proc. 11th Nat. Conf., Pergamon Press **1963**.
- [11] Juhász, Z. MTA Kémiai Közlemények **1977**, 48, 167.
- [12] Kelley, W.P.; Jenney, M. Soil. Sci. **1936**, 41, 367
- [13] Miller, J. G.; Oulton, T. D. Clays Clay Miner. **1970**, 18, 313.
- [14] Schrader, R.; Kutzer, M. I.; Hoffmann, Br. Tonind. Ztg. **1970**, 94, 410
- [15] Juhász, Z. Építőanyag ipari nyersanyagok mechanikai aktiválása. Disszertáció. M.T.A. Budapest, **1979**.
- [16] Juhász, Z. Acta Miner. Petr. **1980**, 24, 121.
- [17] Juhász, Z.; Wojnárovits, I. cfi/Ber. DKG **1984** , 61, 131.
- [18] Aglietti, E. F.; Porto Lopez, J. M.; Pereira, E. Int. J. Miner. Process. **1986**, 16, 125.
- [19] Sanches-Soto, P.; Maria, H; Pérez-Rodriguez, J. J. Amer. Ceram. Soc. **1997**, 83, 1649.
- [20] Frost, R.L; Horváth, E.; Makó, É.; Kristóf, J. J. Colloid Interf. Sci. **2004**, 270, 337.
- [21] Weiss, A. Angew. Chem. **1962**, 73, 736.
- [22] Lagaly, G. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. **1984**, 311, 315.
- [23] Ledoux, R. L.; White, J. L. J. Colloid Interface Sci. **1966**, 21, 127.
- [24] Weiss, A.; Becker, A. O.; Orth, H.; Mai, G.; Lechner, H.; Range, K. J. Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, **1970**, 2 180.
- [25] Frost, R. L.; Tran, T. H.; Kristóf, J. Clay Miner. **1997**, 32, 587.
- [26] Frost, R. L.; Kristóf J.; Rintoul L.; Klopogge T. Spectrochim. Acta Part A. **2000**, 56, 1681.
- [27] Tsunematsu, K.; Tateyama, H. J. Amer. Ceram. Soc. **1999**, 82, 1589.
- [28] Zhang, B.; Li, Y.; Pan, X.; Jia, X.; Wang, X. Journal of Physics and Chemistry of Solids. **2007**, 68, 135.
- [29] IFA, Erfassungs- und Pflegehandbuch der GESTIS-Stoffdatenbank, GESTIS Stoffdatenbank
- [30] American Industrial Hygiene Association Journal. **1969**, 30, 470
- [31] Kristóf, J.; Tóth, M.; Gábor, M.; Szabó, P.; Frost, R. L. Journal of Thermal Analysis **1997**, 49, 1441.
- [32] Frost, R. L.; Locos, O. B.; Kristof, J.; Klopogge, J. T. Vibrational Spectroscopy **2001**, 26, 33.
- [33] Xu, T.; Han, W.; Chen, J; Li, Z.; Zou, T. Applied Clay Science **2009**, 45, 201.
- [34] Klug, H. P.; Alexander, L. G. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, **1972**.
- [35] Farmer, V. C. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society **1974**.
- [36] Wendland, W. Wm. Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons, **1974**.

- [37] Liptay, G. Atlas of Thermoanalytical Curves, Budapest, **1971**.
- [38] Pozsgai, I. Elektronmikroszkópia II., Műszaki Könyvkiadó, **1994**.
- [39] Churchman, J. G.; Whitton S. J.; Claridge, C. G. G.; Theng G. K. B. *Clays and Clay Minerals*, **1984**, 32, 241.
- [40] Maxwell, C; Malla, P. Kaolin-potassium acetate intercalation complex and process of forming same, , Thiele Kaolin Company, Sandersville, Ga., Appl. No.: 608,639, Patent Number 5672555.
- [41] Janek, M.; Emmerich, K.; Heissler, S.; Nüesch, R. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 684.
- [42] Kristof, J.; Frost, R. L.; Tran, T. H. *Vibrational Spectroscopy* **1997**, 13, 175.
- [43] F. J. Hazlewood, E. Rhodes, A. R. Ubbelohle, Trans Faraday Soc. **1966**, 62, 3101
- [44] Z. Halmos, T. Miesel, K. Seybold, L. Eredy, Talanta **1970**, 17, 1191
- [45] S. Gál, T. Meisel, Z. Halmos, L. Noszkó, L. Erdey, Magyar Kém. Lapja **1971**, 26, 97
- [46] R. L. Frost et al. J. of Colloid and Interface Sci. **2004**, 270, 337-346