

GEOPOLIMEREK OLDATFÁZISÚ ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZERKEZETÜK VIZSGÁLATA

Diplomamunka
Anyagtudomány Mesterszak

MUSZA ALEXANDRA

DR. SINKÓ KATALIN

Analitikai Kémia Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet
2017

Kivonat

Az építőipar igényeinek és a környezetszennyező hulladékok elszaporodásának problémája vetette fel új, környezetbarát anyagok kidolgozását, így születtek meg a geopolimerek. A geopolimerek iránti érdeklődést az indokolja, hogy olcsón, kedvező körülmények között, változatos módon előállíthatóak. Számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, úgymint a tűz- és hőállóság, kémiai ellenállóképesség, biokompatibilitás, keménység.

A geopolimerek atyjának Joseph Davidovitsot nevezzük, aki 1970-ben adta ezt a nevet az alacsony hőmérsékleten és légköri nyomáson képződő háromdimenziós alumínium-szilikátoknak. Összegképletük: $M_n [-(SiO_2)_z-AlO_2]_n \cdot w H_2O$. Az előállítás folyamatát és az ebből adódó tulajdonságokat az alumínium- és a szilícium-perkursorok egymáshoz viszonyított aránya határozza meg.

A kísérletek során az alumínium-szilikát rendszereket szol-gél módszerrel állítottuk elő különböző Al/Si arány mellett (0,5/1,0; 1,0/1,0; 1,75/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0 Al/Si aránnyal). Nátrium-acetátot és vízüveget elegyítettünk lúgos vizes közegben (pH≈14) és szobahőmérsékleten. A kapott mintákat 100 és 1000 °C között hőkezeltük és vizsgáltuk. A kötések jellemzésére IR és NMR vizsgálatokat végeztünk, a hőkezelés során lejátszódó átalakulásokat pedig termoanalízissel követtük, pontosabb szerkezeti információkat pedig a röntgendiffrakcióval kaptunk.

Az > 1,0 Al/Si molarányú minták extra keménységgel rendelkeznek. Ennek okát a szerkezetvizsgálatok a geopolimerek nanokompozit szerkezetével igazolják.

A szerkezet alapja, a kompozit mátrixa egy amorf alumínium-szilikát térháló, melybe alapvetően Al-tartalmú, nanoméretű, kristályos részecskék ágyazódnak. Az extra keménységet a nanoméretű szemcsékből álló szekunder fázis okozza.

Abstract

The scientists developed new, environmentally friendly materials in order to solve the problems of the construction's and pollution's waste. The new type of materials is named geopolymers. Geopolymers are essentially mineral chemical compounds or mixture of compounds consisting of repeating units, for example silicon-oxide (-Si-O-Si-O-), silicon-aluminate (-Si-O-Al-O-), ferro-silicon-aluminate (-Fe-O-Si-O-Al-O-) or aluminophosphate (-Al-O-P-O-), created through a process of geopolymerization.

Geopolymers are new materials for fire- and heat-resistant coatings and adhesives, medicinal applications, high-temperature ceramics, new binders for fire-resistant fiber composites, toxic and radioactive waste encapsulation and new cements for concrete.

One of the advantages of geopolymers is their production process. That is cheap, variable and controllable using low temperature and atmospheric pressure.

Empirical formula: $M_n [-(SiO_2)_z-AlO_2]_n \cdot w H_2O$, where the M is an alkali cation, z is a number and n is the number of policondensation.

The molar ratio of the Al/Si precursors defines the production process and the properties.

In our research work, we made aluminosilicate systems with various molar ratios (0.5/1.0; 1.0/1.0; 1.75/1.0; 2.5/1.0; 4.0/1.0 Al/Si ratios) by means of sol-gel chemistry. We mixed sodium-acetate and waterglass (Na_2SiO_3) in aqueous solution of NaOH (pH \approx 14) and room temperature. Our samples were heat treated from 100 °C to 1000 °C. The chemical bonds were tested with IR and NMR spectroscopies. Thermoanalysis was used to investigate the processes occurred during the heat treatment. We got more structural information with X-ray Diffraction.

The samples of >1.0/1.0 Al/Si molar ratio have extra hardness. The good mechanical properties are due to the nanocomposite structure. The nanocomposite structure consists of an amorphous aluminosilicate 3D network, in which Al-containing nanocrystallites are embedded.

Tartalom

Kivonat	2
Abstract	3
I. Bevezetés	2
I.1. Célkitűzés	2
I.2. Geopolimerekről általában	3
I.3. Geopolimerek előállítása	5
I.4. Geopolimerek tulajdonságai és felhasználásuk	10
II. Vizsgálati módszerek	12
II.1. Felhasznált anyagok	12
II.2. Oldhatóság	12
II.3. Termoanalitika	12
II.4. Infravörös spektroszkópia	13
II.5. Magic angle spinning magmágneses rezonancia spektroszkópia (MAS-NMR).....	13
II.6. Röntgendiffrakció.....	14
III. Eredmények.....	15
III.1. Alumínium-szilikát geopolimerek szintézise	15
III.2. Geopolimerek szerkezete.....	15
III.2.2. Infravörös spektroszkópia	20
III.2.3. Röntgendiffrakció	21
III.3. Geopolimerek jellemzése	23
III.4. Termoanalitika	25
IV. Összefoglalás.....	29
V. Tovább lépési lehetőségek	30
Köszönetnyilvánítás	31
Felhasznált irodalom	32
Nyilatkozat	35

I. Bevezetés

I.1. Célkitűzés

A tanszéken korábban folytatott kísérletekben alumínium-szilikát rendszereket készítettek alumínium-nitrátból, -izopropoxidból, -acetátból és tetraetoxiszilánból (TEOS) vagy nátrium-szilikátból (vízüveg). A szervetlen alumíniumsók alkalmazásánál, például az egyébként kiválóan felhasználható nitrátoknál, környezetkárosító hatásokkal kell számolni. A szerves anionok viszont szén-dioxidként és vízként távoznak a reakciókban, illetve a hőkezelések során. Az oldhatóságot, a költséget, a kontrollálhatóságot is figyelembe véve a választás az alumínium-acetátra esett. Az előzetes kísérletekben, tekintve az alumínium ionok beépülését, az alumínium-acetát és TEOS savas közegű gélesítése alkoholban nagyon kis hatékonyságúnak bizonyult. Bázikus közegben pedig fázisszeparáció következik be, bázikus alumíniumsó válik ki. A megoldást a Si-prekursor megváltoztatása jelentette, azaz TEOS helyett kis költségű vízüveget alkalmaztunk. Az olcsó kiindulási anyagok mellett a vízüveggel alkálifémionokat is (nátriumiont) beviszünk a rendszerbe. Ezeket a fémionokat a szol-gél szintézisekben rendszerint mosással eltávolítják. Kísérleteinkben a nátriumiont bent hagytuk a rendszerben, ezáltal is elősegítve az Al-ionok beépülését a szilikát térhálóba tetraédres (AlO_4^-) formában. Az így kapott anyagok már a mesterséges geopolimerek családjába tartoznak.

Az eddig megjelent, szintetikus geopolimerekről szóló publikációk jellemzően 0,1 és 1,0 közötti Al/Si molarány alkalmazásáról, vizsgálatáról számolnak be. Jelen kutatások közvetlen célkitűzése az $>1,0$ Al/Si molarányú geopolimer rendszerek előállítása és szerkezetvizsgálata volt. A távlati cél olyan alumínium-szilikát monolit rendszerek kis energiaigényű előállítása, melyeket gyorsan, könnyen, a repedezéseket elkerülve lehet szárítani, hőkezelné, valamint magas mechanikai szilárdsággal és kis oldhatósággal rendelkeznek. Ez azért fontos, mert a szol-gél technikával készült monolit termékek legnagyobb problémája a szárítás hatására fellépő töredezesek, repedezések, melyeket atmoszférikus nyomáson csak extrém lassú szárítással lehet elkerülni, vagy szuperkritikus körülmények közötti oldószer elvonással.

A nagy szilárdságú alumínium-szilikát anyagokat első sorban tűzállóanyagként, szerkezeti és biokerámiákként lehet felhasználni, de katalizátorként, katalizátorhordozóként, vagy laboratóriumi eszközök alapanyagaként is számításba jönnek.

I.2. Geopolimerekről általában

Az elmúlt évtizedekben egyre növekszik az igény környezetbarát építési kötőanyagok iránt. A szükséges alapanyagok, mint például a mészkő biztosításához sokszor hegyeket bontanak el, ezzel természeti és környezeti értékeket semmisítenek meg, emellett például 1 tonna cement előállításához körülbelül 1 tonna CO₂ emissziót eredményez, növelve az üvegházhatást, ami a klímaváltozás egyik fő felelőse [1].

Nem szabad elmenni amellett a tény mellett sem, hogy ezzel párhuzamosan a környezetszennyező hulladékok mennyisége is rohamosan nő. Ezen problémákra jelenthet megoldást olyan szerves polimerek előállítása, amelyek olcsón, újrahasznosítással és környezetbarát módon előállíthatóak, továbbá az alapanyagok bárhol beszerezhetőek.

Az egyéb fémionokat (rendszerint alkáli-, alkáliföldfém-ionokat) is tartalmazó alumínium-szilikát polimerrendszerek összefoglaló neve a geopolimer. Ezen anyagok feloszthatóak természetes és szintetikus geopolimerekre. A természetes geopolimerek legelterjedtebb képviselői az agyagásványok (például a kaolin). A geopolimerizáció egy exoterm folyamat, amelynek során oligomerek (dimerek és trimerek) összekapcsolódásával egy háromdimenziós makromolekula szerkezet alakul ki [2].

A „talajcement” néven forgalmazott modern geopolimerek előállítása a Szovjetunióban történt az 1950-es években, melyet Viktor Glukovsky fejlesztett ki.

Az 1970-es években, Franciaországban pusztító tüzek szükségessé tették a hőálló és nem éghető, plasztikus anyagok kifejlesztését. A kutatások eredményeként 1972-ben Joseph Davidovits geopolimereknek nevezte el azokat a háromdimenziós alumíniumszilikátokat, melyek alacsony hőmérsékleten és nyomáson képződnek a természetes alumíniumszilikátokból [3].

Az 1980-as években már foglalkoztak salak és lúgos-talajú cement alkáli-aktivációjával [4].


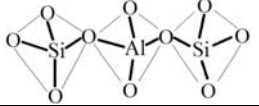
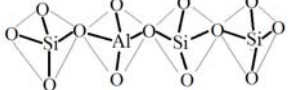
Elektron diffrakciós mérésekkel meghatározták, hogy a geopolimerek szerkezete legtöbbször amorf vagy szemi-amorf. Ha jobban megnézzük a szerkezetüket, azt láthatjuk, hogy ezek a mesterséges kőzetek alumínium-szilikát, poliszilát (poli-alumínium-oxoszilikát) alapúak (1. Táblázat).

A szerkezetet alkotó szialátháló SiO₄⁻ és AlO₄⁻ tetraéderek összekapcsolódásából jön létre olyan módon, hogy minden oxigénatomot megosztanak egymás között. A szerkezeti üregekben található pozitív töltésű ionok – mint a Na⁺, K⁺, Ca²⁺ - feladata pedig az, hogy kiegyenlítse a tetraédes AlO₄⁻ negatív töltését [5, 6].

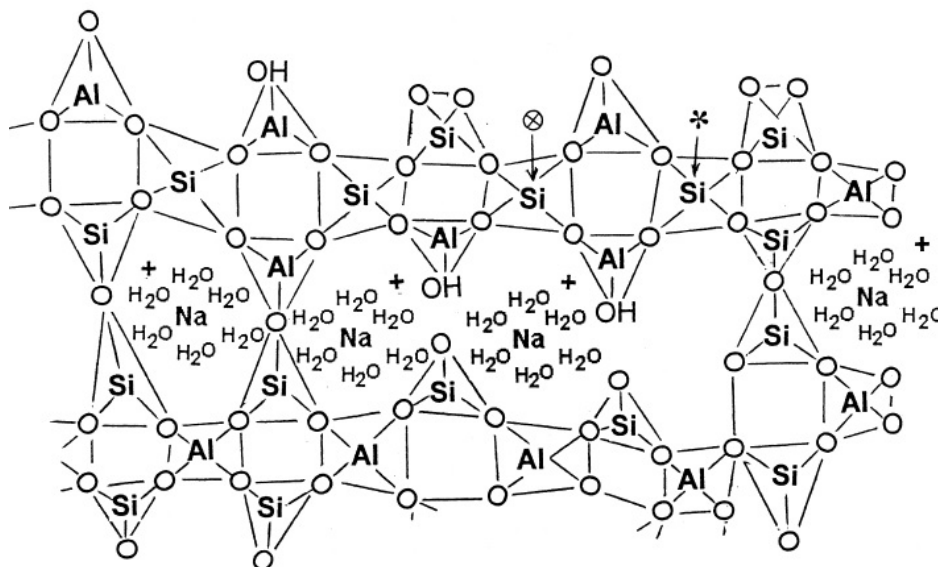
Szerkezetük jellemezhető egy empirikus formulával:

$M_n(-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, ahol M az egyértékű kation, mint a K^+ és a Na^+ , n a polikondenzációs fok és z (értéke 1,2,3) egy egész szám.

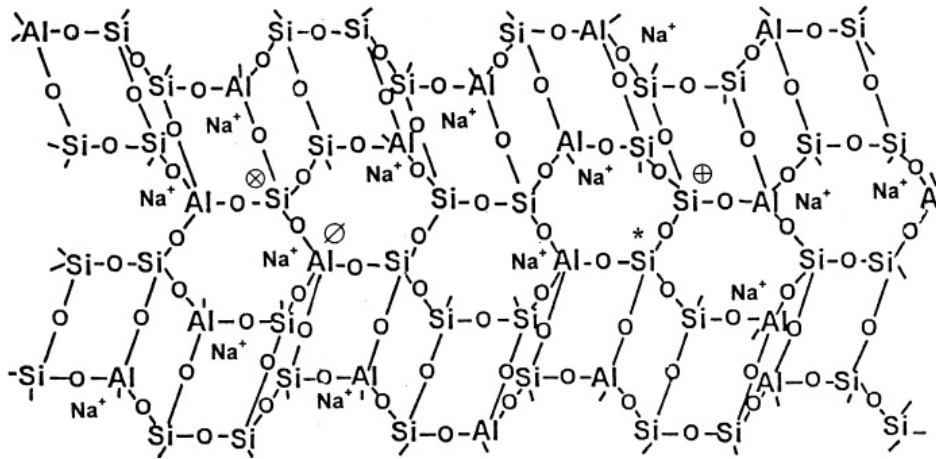
1. Táblázat. Geopolimerek szerkezete

Si/Al molarány	Poliszialát típus	Vázlatos szerkezet	Térszerkezet
1	poli-szialát	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)$	
2	poli-szialát-sziloxo	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$	
3	poli-szialát-disziloxo	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$	

Valamint a szerkezetet jelölhetjük a $Q^n(m\text{Al})$ képlettel, ahol a Q a központi atomot jelöli, az n a centrum koordinációs száma, az m pedig azon szomszédos alumínium-atomok száma, amelyek az oxigéneken keresztül kapcsolódnak a központi atomhoz. A két szám értéke 0 és 4 között van. A következő képen a szilíciumtetraéderek különböző szerkezeti variációi láthatóak:



1. ábra: Na-poliszialát szemisematikus szerkezete [7]

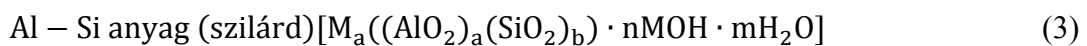
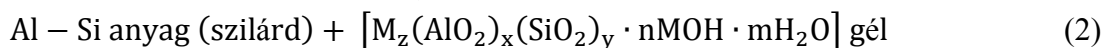
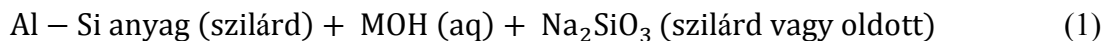


2. ábra: Geopolimerek 3D szerkezete [7]

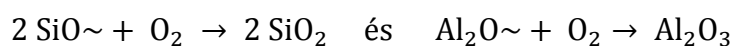
I.3. Geopolimerek előállítása

A geopolimerek iránti nagy érdeklődés annak is köszönhető, hogy különböző módon variálhatjuk a szintézisüket, valamint a kiindulási anyagokat. Felhasználható alapanyag lehet például a kaolin, mely a geopolimerek természetes képviselője, a földpát, a perlit, a pernye, a salak, a vörösiszap, vagy az építési törmelék is. A nyersanyagok oldásához vizes fázisként leginkább erősen lúgos nátrium-hidroxidot, alkalmanként kálium-hidroxidot alkalmaznak.

Xu és Van Deventer javaslata alapján az alábbi reakció egyenletek írhatóak fel, miszerint a polikondenzáció az ásványok geopolimerizációja közben játszódik le [8]:



Az (1)-es és (2)-es reakcióban felhasznált Al-Si anyag mennyisége függ a szemcsemérettől, az Al-Si anyag oldódásának mértékétől és a lúgoldat koncentrációjáról. A geopolimerek amorf szerkezete az alábbi reakciók során alakul ki:

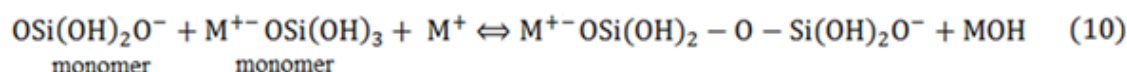
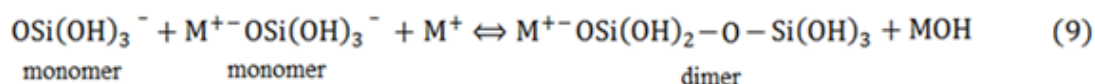
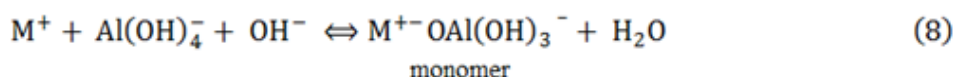
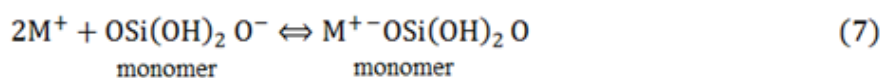
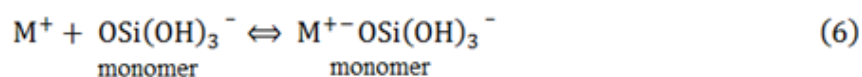
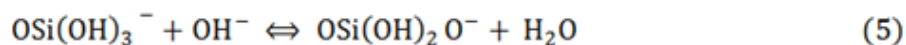
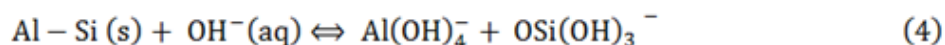


A kiindulási anyagok oldódása a legfőbb lépés, melynek kettős szerepe van. Egyrészt a képződő poliszialát vegyületek felszabadulnak a kiindulási anyagokból, másrészt az

oldódás aktiválja a felületet és beindítja a kötés kialakulásához vezető reakciókat, jelentősen hozzájárulva a szerkezet végső szilárdságához.

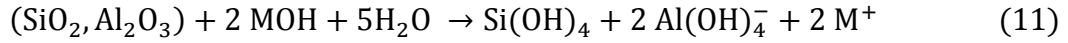
Xu és munkatársai munkájában [9] 16 természetes alumínium-szilikát ásványt vizsgáltak, mint például a szodalit, stilbit, illit, andaluzit és az anortit. Az ásványokból masszát készítettek, amit aztán nátrium-hidroxidban illetve kálium-hidroxidban oldottak fel. A kapott anyagok szerkezetét röntgendiffrakcióval vizsgálva az eredmény azt mutatta, hogy a láncszerkezetű anyagok (például augit) jobban oldódtak a lúgoldatokban, mint a 3D-s térszerkezettel rendelkező (például szodalit) anyagok. Az eredmények azt igazolták, hogy a természetes alumínium-szilikát ásványok a geopolimerek forrásai lehetnek, bár még nem tudják megjósolni, hogy a különleges alumínium-szilikát ásványok alkalmasak-e a geopolimerizációra. Megvizsgálták a geopolimerek nyomószilárdságát is NaOH és KOH feltételek mellett. Azt kapták, hogy azok az ásványok, amelyeknél magasabb az oldódás mértéke, mint a szodalit és a stilbit, nagyobb nyomószilárdsággal rendelkeznek. Valamint a NaOH-ban geopolimerizált anyagoknak kisebb a nyomószilárdságuk.

Egy alumínium-szilikát ásvány erős lúgos feltételek között az alábbi módon oldódik fel [10-13]:

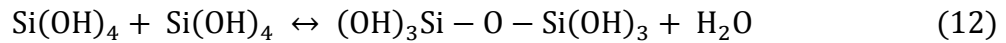


A geopolimerizáció felosztható 4 lépésre [14-18]:

Első lépésben a felületen lévő fémionok az alumínium-szilikátokból vizes közegben koordinálódhatnak a víz molekulákhoz és szilanol illetve Al-OH csoportok keletkeznek. Az oldatban lévő alumínium- és szilíciumionok felszabadulnak, ahol komplexeket képeznek:

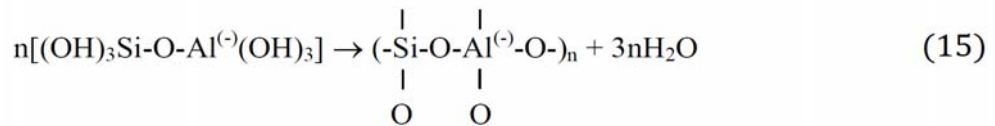
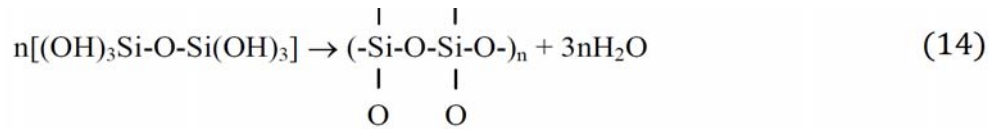


Második lépésben a vizes fázisban alakulnak ki az oligomerek. A Si és az Al koncentrációja a vizes fázisban fokozatosan nő. A prekursorok Si-O-Si és Si-O-Al típusú polimer kötésekből áll:

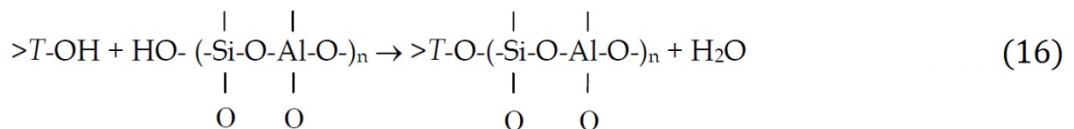


Lúgos vizes fázisban oldódó szilikátok kedveznek az oligomerek képződésének és növelik a Si-koncentrációját.

A harmadik lépésben kialakul a 3D-s alumínium-szilikát szerkezet. Ahogy nő az oligomer koncentráció, úgy alakul ki a 3D-s szerkezet, ami állhat SiO₄-ből és/vagy AlO₄-ből, a tetraédereket egy közös oxigént köt össze:



A polikondenzáció során vízmolekula is távozik a rendszerből. A 3D-s szerkezet kialakulásának az az oka, hogy az oligomerek reagálhatnak minden hidroxidiont tartalmazó egységgel láncokat/gyűrűket képezve. Ebben az utolsó lépésben az oligomerek a geopolimeres szerkezetben egymással kötéseket alakítanak ki, és a rendszer megkeményedik.



Az egyenletben a T betű a felületi Si- és Al-atomokat jelöli.

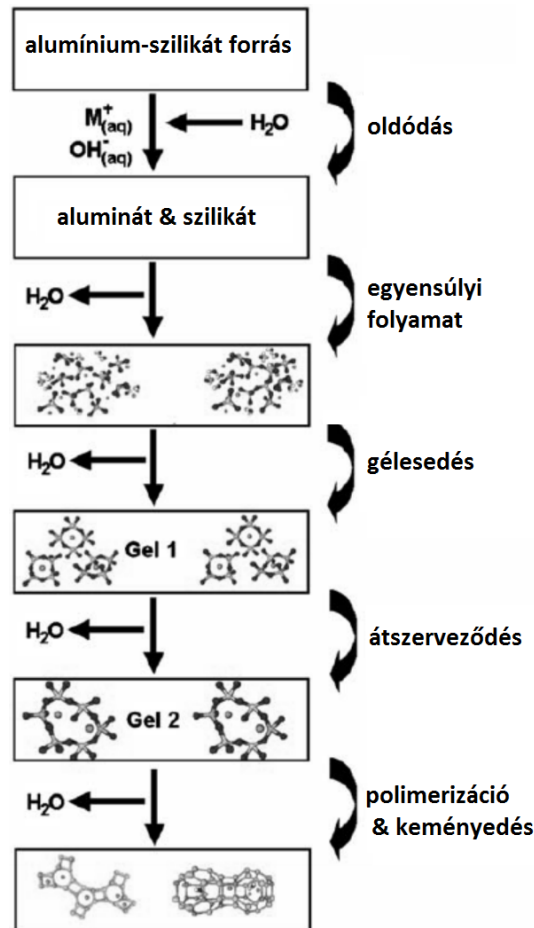
Az ipari gyártások mellett a geopolimerek előállítására manapság új szintézis utakat keresnek. Ilyen új lehetőséget képvisel a **szol-gél technika**. Magát a szol-gél módszert a magas hőmérsékletű technológiák kiváltására hozták létre. Kis energia igényű, alacsony hőmérsékletű módszer, amellyel új, egyedi anyagok állíthatók elő szabályozott körülmények között. A folyamatot persze számos tényező befolyásolhatja, mint például a kiindulási anyagok, a reagensek, a pH, katalizátor minősége és a hőmérséklet. A módszer alapelve az, hogy a fém-oxigén és a fém-hidroxid kötések oldat- ill. gél fázisban keletkeznek kémiai reakcióval. A szerves geopolimerek szol-gél előállítása során jellemzően szilícium- és alumínium-alkoxidokat reagáltatnak alkohol – víz oldatkeverékében. A polimerizáció első lépése az alkoxid-csoportok bázis vagy sav-katalizált hidrolízise, melynek eredményeképpen hidroxil-csoportok alakulnak ki. A következő lépés a hidrolizált prekursorok kondenzációs reakciója. Ennek következtében oligomerek, klaszterek, polimerláncok alakulnak ki, melyek további reakciók során az oldat teljes térfogatára kiterjedő térhálónak kapcsolódnak össze. A hidrolízis semleges közegben lassú, ezért savas vagy lúgos közeget kell alkalmazni, hogy a kívánt reakciósebességet elérjük. Elmondható, hogy a savas közegben a hidrolízis lesz a domináns, ami eredményeképpen egy alig elágazó kötésrendszer alakul ki, így a minták lazább szerkezetűek, ezzel szemben a bázikus közegben a kondenzáció a domináns és egy tömörebb szerkezetet kapunk.

Az alumínium-szilikátos szol-gél kísérletek további célja olyan előállítási technika kidolgozása volt, mely révén jóval nagyobb kötött alumíniumtartalom érhető el a szilikáttérhálóban, mint a hagyományos, olvasztásos technológia révén. [20-22].

A géledést követő szakasz a hőntartás. Ez a folyamat is alkalmas a keletkezett szerves gélek szerkezetének és ez által tulajdonságainak módosítására. A hőntartásnál a géleket szobahőmérsékleten vagy a géledés hőmérsékletén tartják általában [19]. A szol-gél módszer zárólépése a szárítás és hőkezelés.

Az alumínium-szilikát monolitok szol-gél előállításánál a legnagyobb probléma a gélek szárítása [23]. A szárítás során az oldószer távozása először zsugorodást okoz, ezért a gélestben létrejövő párolgás széttördeli a monolit szerkezetet. A repedezést megelőzendő vagy nagyon lassan szárítják atmoszférikus nyomáson a nedves gél, vagy más technikákkal, például szuperkritikus szárítással távolítják el az oldószert. Ily módon csökkentve a kapilláris nyomást. Másik út lehet a háló keménységének növelése, pl. Na-szilikátot vagy TEOS-t adnak a Si-prekursorokhoz a szárítás előtt. A nedves gélek keménysége különösen a hőntartás folyamán növekedhet.

A 3. ábrán a geopolimerek általános szol-gél előállítási lehetőségét látjuk. A prekursorokat összekeverik egy aktivátor oldattal, így módon egy rendezetlen alkáli-alumínium-szilikát gélt kapnak. Az aktivátor alkáli- és hidroxidionnal is rendelkezik [24].



3. ábra: Prekursorok reakciója geopolimerekké [24]

Geopolimereket állítottak elő tetraetil-ortoszilikátból (TEOS) és alumínium-nitrát-nonahidrátból (ANN) is, vízmentes etanol és desztillált víz segítségével [25]. Kétféle oldat keletkezik: A oldatban a TEOS feloldódott etanolban, míg a B oldatban ANN feloldódott etanol és desztillált víz keverékében. A B oldatot lassan az A-hoz adagolták keverés közben, majd a kapott gélt 70 °C-on hőkezelték és 105 °C-on szárították. A kiszáritott terméket újból hőkezelték levegőn, és különböző hőmérsékleteken. A kész mintából 2×2×2-es kockát készítettek és tesztelték a nyomószilárdságát. Azt kapták, hogy a 200 °C és az alatti hőmérsékleten hőkezelt mintáknak nem volt nyomószilárdsága, míg a maximumot a 600-800 °C között hőkezelt mintáknál érték el, 900 °C fölött hőkezelt mintáknál pedig újból elveszíti.

I.4. Geopolimerek tulajdonságai és felhasználásuk

A geopolimerek mechanikai keménysége a kialakult kötések erősségével van összefüggésben. A szilícium- és alumínium-prekursorok egymáshoz viszonyított aránya meghatározza a tulajdonságokat és ebből kifolyólag a geopolimerek széles alkalmazási területeit.

Tulajdonságaikat tekintve a geopolimerek kiváló tűz- és hőállóak, jól alkalmazhatóak védőbevonatnak. Formába önthetőek, ami a szilárd és a vizes fázis magas mólarányú összekeverésével érhető el. Emellett kicsi a vízáteresztő képességük és a zsugorodásuk. A következő táblázat reprezentálja a különböző arányokban készült geopolimerek felhasználási lehetőségeit.

2. Táblázat. A különböző arányú geopolimerek szerkezete és felhasználása.

Si/Al mólarány	Szerkezet	Felhasználás
1,0/1,0	3D háló	csempe, kerámia
2,0/1,0	3D háló	cement, beton
3,0/1,0	2D	űrrepülés, autóipar

A geopolimer első ipari alkalmazására az építőiparban került sor. Faforgácslemezek geopolimerrel bevonva tűzállóak lettek. 1977-78-ban megkezdődött a geopolimerek, mint elektromos biztosítékok tesztelése, valamint ragasztóanyagként történő alkalmazása, mert azok magasabb hőmérsékleten alkalmazhatóak, és előállításuk olcsóbb és egyszerűbb. Geopolimer kompozitokat készítenek műanyag alkatrészek helyettesítésére [26].

A repülőgépek utasterében alkalmazott szénszállal erősített geopolimer kompozit segítségével elkerülhető egy esetleges baleset során az égő műanyagok gyúlékony- és mérgező gázainak felszabadulása. A Forma 1-es versenyautók kipufogójának hőszigeteléséhez is használnak geopolimert. Kitűnő a kémiai tartósságuk/ellenálló képességük, ezért radioaktív illetve toxikus anyagok is beágyazhatóak geopolimer anyagokba, melyek nem jutnak ki a geopolimer mátrixból, ezáltal biztonságosan tárolhatóvá válnak. Ez lehet a leginkább ígéretes felhasználási terület.

A geopolimerek felhasználása nem merül ki az építőanyag iparban, ugyanis gyógyászati felhasználásra készült szintetikus kaolin [27]. A kaolinalapú geopolimerekből és kalcium-foszfátból kialakított kompozitok biokompatibilisek, szintetikus csont alapanyagként alkalmazhatóak [28]. Kutatások kimutatták, hogy a geopolimer mintákat

szimulált testfolyadékban (az emberi testfolyadékhoz hasonló összetételű folyadékban) áztatva nem szabadultak fel alumíniumionok, továbbá in vivo implantátumként alkalmazták nyúl combcsontjában [29]. Ebből adódóan nehéz alkalmazni a hagyományos módszereket a geopolimerek előállítására, mert az egészségügyi felhasználásnak szigorú követelményei vannak.

II. Vizsgálati módszerek

Dolgozatomban alumínium-szilikát rendszereket készítettem szol-gél módszerrel és ezeket vizsgáltam az összetétel, prekursorarány, valamint a hőkezelés függvényében. Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR spektroszkópia, röntgendiffrakció (XRD), termoanalitika (TA), infravörös spektroszkópia (IR), valamint vizsgáltuk a kapott rendszerek oldhatóságát is.

II.1. Felhasznált anyagok

Prekuzorként alumínium-acetátot (at., Sigma-Aldrich) és nátrium-szilikátot (40 m/m %-os vízüveg, Molar) használtam. Ezeket különböző arányokban elegyítettem (Al/Si molarány: 0,5/1,0; 1,0/1,0; 1,75/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0) megközelítőleg 14-es pH-jú NaOH-oldatban, folyamatos kevertetés közben, szobahőmérsékleten. A folyamat során képződő fehér csapadék megfelelő mennyiségben való képződéséhez fél órát hagytam pihenni. Ezt követően a csapadékos rendszerből a vizet gyors bepárlóval eltávolítottam.

A bepárlás után a kapott géles rendszert 100-1000 °C tartományon, különböző hőmérsékleteken hevítettem egy FAIR 1100-as kemencében, mely HAGA KD-481P szabályzó egységgel volt ellátva, amit számítógépről, egy vezérlőprogrammal lehet programozni, irányítani. A legkisebb hőmérséklet 15 órás szárítást igényelt, a nagyobb hőmérsékletű hőkezelésekhez elég volt 3 óra.

II.2. Oldhatóság

Az oldhatóság vizsgálatához 1,0/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0 Al/Si molarányú mintákat készítettem, amiket 100-1000 °C hőmérsékleten hőkezelttem 100 °C-onként. A különböző hőmérsékletű kezelésnek alávetett anyagokból készített tabletták oldódását vizsgáltam desztillált vízben. A hőkezelések légköri nyomáson zajlottak.

II.3. Termoanalitika

Méréseinkben alapvetően a tömegváltozást követtük nyomon a hőmérséklet függvényében, valamint a termogravimetriát (TG) ötvöztük derivatív termogravimetriával (DTG) és differenciál termoanalízissel (DTA). A termoanalitikai mérések Derivatograph-C System típusú készüléken zajlottak 25 °C és 1000 °C között, statikus levegő atmoszférában, 10 °C/perc felfűtési sebességgel. A mintatartó és a referencia anyag egyaránt alumínium-

oxid volt. A mérést egy, a műszerrel összekötött számítógépen programoztuk be. Ezzel a módszerrel 100 °C-on kiszárított 0,5/1; 1,0/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0 Al/Si molarányú mintákat vizsgáltam. Ezekből tizedes pontossággal 10 mg-ot mértem be egy alumínium-oxidból készült mintatartóba.

II.4. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia olyan abszorpciós technika, amely során az anyag a sajátrezgésének megfelelő hullámszámú fényt nyel el és a spektrumban abszorpciós sáv jelenik meg.

A Fourier-Transzformációs infravörös (*FTIR*) spektrumok felvételére Bruker IFS 55 készülék szolgált, gyémánt ATR-fej (PIKE Technology) alkalmazásával. Az infravörös spektrum abszorpciós sávjainak kiértékelését, a vizsgált vegyületek különböző kötéseinek azonosítását irodalmi adatok, valamint standard anyagok (kaolinit; alumínium-acetát, vízüveg, szilikagél) segítették. A méréshez 100 °C-on szárított, 0,5/1,0; 1,0/1,0; 1,75/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0 Al/Si molarányú mintákat készítettem.

II.5. Magic angle spinning magmágneses rezonancia spektroszkópia (MAS-NMR)

Az NMR egy roncsolás nélküli szerkezetvizsgálati módszer, amelynek spektrumából következtetni lehet a mintákban lévő kötések viszonyára. Egy cseppfolyós héliummal hűtött erős szupravezető elektromágnes segítségével erős mágneses teret alkalmaznak, amiben páratlan számú részecskéket/spineket tartalmazó elemeket lehet vizsgálni. Mintáink ²⁹Si, ²⁷Al magic angle spinning magrezonancia spektroszkópiás (MAS NMR) spektrumainak felvételei az ELTE NMR-laborjában, egy BRUKER DRX-500 NMR SPEKTROMÉTER-en (mágneses tér 11,744 T) készültek; szobahőmérsékleten, 4 mm-es rotorokban, 99,36 MHz Larmor frekvenciát alkalmazva. A szilárd fázisú NMR-ben alkalmazott MAS technikával végrehajtott mérésekben a mintát nagy sebességgel forgatjuk, a mágneses tér irányához képest 54,74 °-os szögben. Ezáltal az anizotróp kölcsönhatások jelentős mértékben kiátlagolódnak. A jelek a statikus spektrumban láthatónál lényegesen élesebbek és keskenyebbek lesznek. Nagy előnye, hogy nemcsak kristályos, hanem amorf rendszerek (üvegek, kerámiák, biológiai minták) szerkezetének meghatározására is felhasználható.

Az első mérés során 0,5/1,0; 1,0/1,0; 2,0/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0 Al/Si molarányú, 80 °C-on szárított gél mintákat vizsgáltunk ²⁷Al és ²⁹Si MAS-NMR spektroszkópiával. A

spektrumok alapján a legjelentősebb változás a 1,0/1,0 és 2,5/1,0 Al/Si mólarányú minták között található, ezért a 2,5/1,0 Al/Si mólarányú mintákat 100-1000 °C közötti hőkezelésnek vetettük alá 200 °C-ként, és megmértük az ^{27}Al MAS NMR spektrumaikat.

II.6. Röntgendiffrakció

A röntgensugárzás elhajlásával (diffrakciójával) kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségéből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét. Pordiffrakcióról akkor beszélünk, amikor a besugárzott térfogatban nagyszámú, véletlenszerűen orientált kristályszemcse helyezkedik el. Ekkor a diffrakciós mérés eredményeként kapott diffraktogram intenzitás-eloszlása nem változik a minta forgatásakor.

A röntgendiffrakciós mérések az ELTE Fizikai Intézetében folytak, egy Philips (PW3710) készüléken. A gyakorlatban egy pordiffrakciós készülékkel megmértük a minta körül a szórt sugárzás intenzitáseloszlását a szórás szögének (2θ) függvényében. A sugárforrás egy röntgenszó. A laboratóriumban használt detektor egy proporcionális számláló. A mérésvezérlést és az adatgyűjtést számítógép végzi. A vezérlő programban előre beállítható a kezdeti és a végső 2θ szög, a detektor lépésmagysága, valamint a mérési idő, ameddig a detektor egy adott pozícióban gyűjti fotonokat. A számítógép egy adott detektorhelyzetben mért beütésszámot a helykoordináta függvényében egy adatfájlban tárolja [30].

A méréseket 100 °C-on szárított és 600 °C-on hőkezelt 1,0/1,0 és 2,5/1,0 mólarányú mintákon végeztük, amelyeket finom porrá őröltünk, és üveglapra szórtunk. Azért használtunk üveglapot, mert amorf, így nem ad röntgenjelet. A porból alkohollal szuszpenziót készítettünk, mert a mintákat különböző szögben forgattuk.

A szöveget 3° és 70° között változtattuk $0,025^\circ$ -os lépésközzel. A mérés idejét növelve javítható a jel/zaj arány, így azt 8 és 80 másodperc között változtattuk.

Az adatok kiértékelése adatbázisok (ICDD), valamint irodalmi adatok segítségével történt.

III. Eredmények

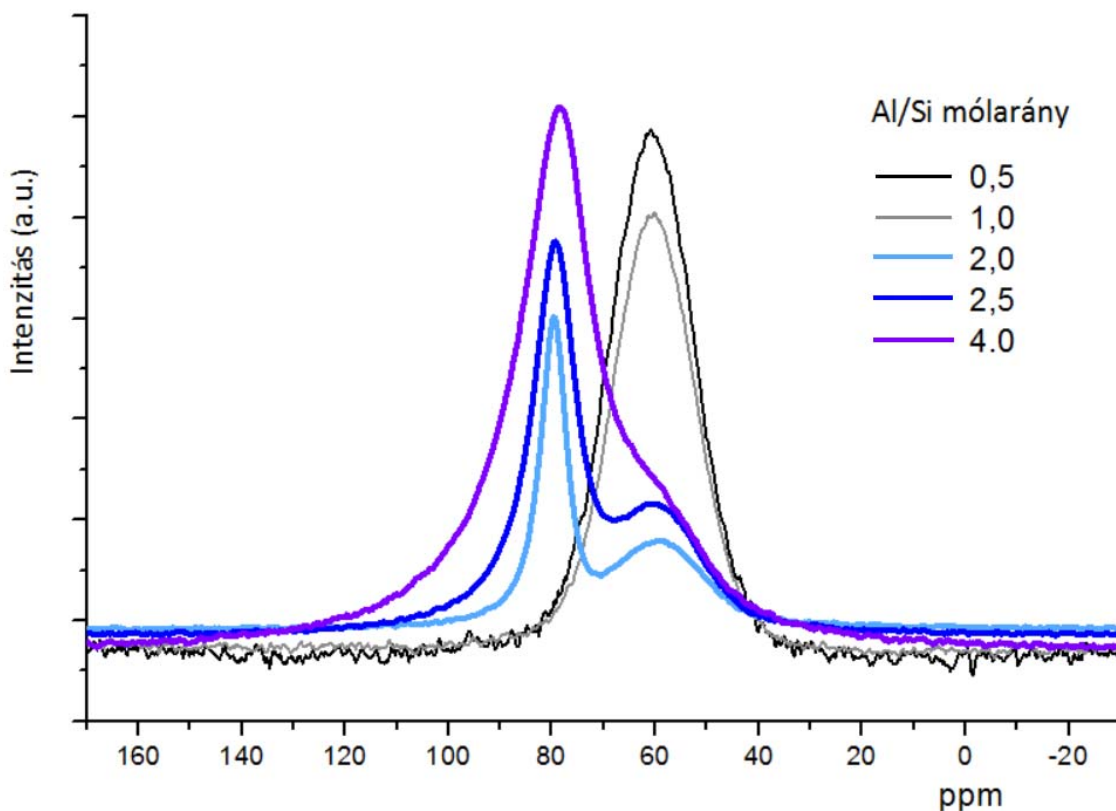
III.1. Alumínium-szilikát geopolimerek szintézise

Ahhoz, hogy a bázikus alumínium-acetátot $[\text{HOAl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ feloldhassuk, szükség van erősen savas vagy erősen bázikus közegre. Azonban savas közegben, vízüveg Si-prekurzort alkalmazva az Al-acetát mellett, kovasav gélek válnak ki a kiindulási oldat keverékéből. Lúgos közeg alkalmazásával viszont – az Al/Si aránytól függően - különböző szilárdságú alumínium-szilikát géleket sikerült készítenünk. Al/Si < 2 molaránynál egy gyenge, amorf csapadékos gél szerkezet jön létre. 100 °C-os szárítás hatására a géles szerkezet széttöredezik, 100 °C alatt pedig még 4-5 napos szárítás után is viszkózus marad. Al/Si > 4 molaránynál monolit gél szerkezet nem alakul ki, fázisszeparáció következik be. Önálló Al-oxi-hidroxid fázis válik ki. Meghatározott molarány mellett (Al/Si = 2-4) készült minták már nyitott edényben, 100 °C-on történő hevítés során nagy szilárdságúak lesznek. Anyagaink különlegességét az adja, hogy a nagy keménység gyorsan, egyszerűen elérhető, miközben nem repedeznek meg és a szerkezetük pedig tömör lesz. A monolit szerkezetek előállítására gyors, atmoszférikus hevítéssel nagyon ritka a szol-gél technikában, egyértelmű újdonságnak számít.

III.2. Geopolimerek szerkezete

III.2.1. Magmágneses rezonancia spektroszkópia (MAS-NMR)

A 80 °C-on oldószermentesített minták spektrumai a 4. ábrán láthatók. Jól látható, hogy a 0,5/1,0 és a 1,0/1,0 molarányú minták ^{27}Al MAS NMR spektrumai alapvetően egy széles csúcsból állnak, 60-61 ppm csúcsmaximummal. Ezt az Al-tetraéderek okozzák, amelyek az amorf alumínium-szilikát térhálóba vannak beépülve. Az e fölötti molarányú anyagok spektrumaiban egy új szignál jelenik meg, amelynek maximuma 78-79 ppm-nél van. Ez a szignál egyre erősebb a növekvő Al-tartalom hatására. A két ^{27}Al NMR szignál egy kompozit szerkezetet igazol. A 78-79 ppm-es NMR csúcs egy Al-alapú szekunder fázishoz köthető, mely beágyazódik az amorf alumínium-szilikát térhálóba. Ez a kompozit szerkezet a szakirodalomban szereplő normál geopolimerekben nem található meg, mert ott nem mennek 1,0 Al/Si molarány fölé. A 4. ábra NMR spektrumaiból kiderül, hogy 80 °C-on a szekunder fázis még nem kristályos.



4. ábra: 80 °C-on szárított, különböző molarányú minták ^{27}Al MAS NMR spektruma.

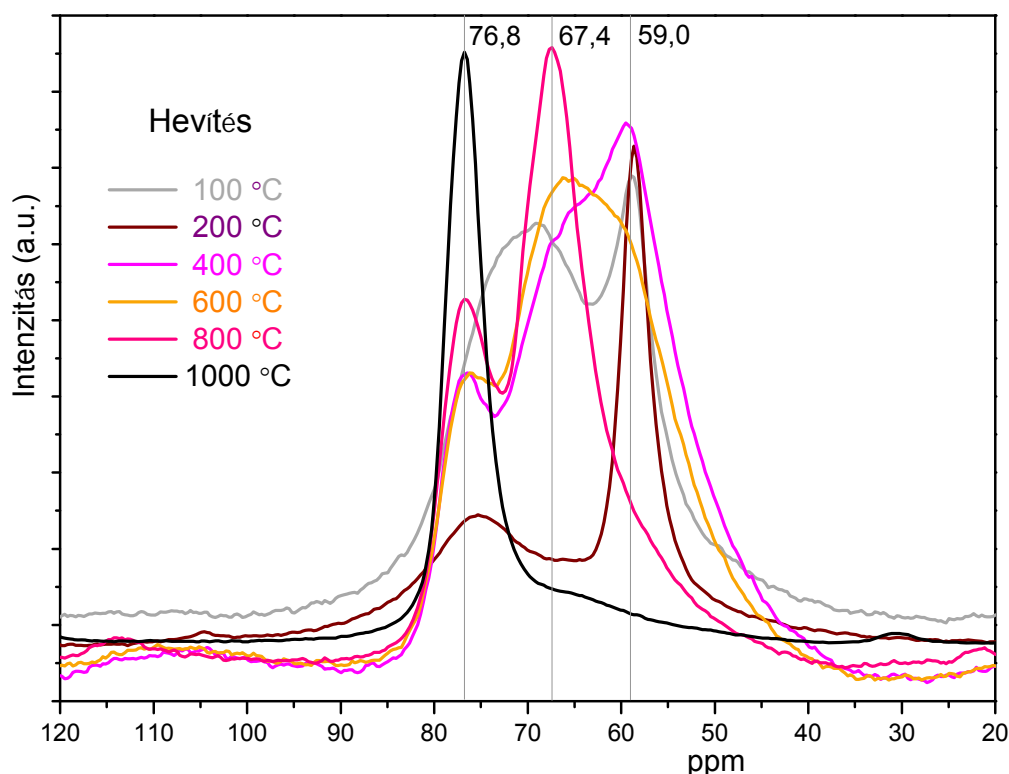
Kvantitatív kiértékelés során Gauss-görbét illesztettünk az NMR spektrumokhoz (3.táblázat).

3. Táblázat. ^{27}Al MAS NMR spektrumok kvantitatív kiértékelése

Al/Si molarány	60-61 ppm _{maximum} (%)	78-79 ppm _{maximum} (%)
0,5/1,0	100	0
1,0/1,0	100	0
2,0/1,0	36,8±0,4	63,2±0,5
2,5/1,0	48,3±0,6	51,7±0,5
4,0/1,0	5,6±0,4	94,4±0,4

A kvantitatív kiértékelések egyértelműen alátámasztják, hogy minél nagyobb az Al-tartalom, annál nagyobb a 78-79 ppm-es csúshoz tartozó tetraéderez Al-atomok aránya. A 0,5/1,0 és a 1,0/1,0 Al/Si molarányú minták Al MAS NMR spektrumaiban ez a csúcs még nem detektálható.

Mivel a legszembeütőbb változás a 2,5/1,0 molarányú minta esetén tapasztalható, ezért evvel a molaránnyal készült minta ^{27}Al NMR spektrumait vettük fel a különböző hőmérsékleten történt hőkezelés függvényében (5. ábra).



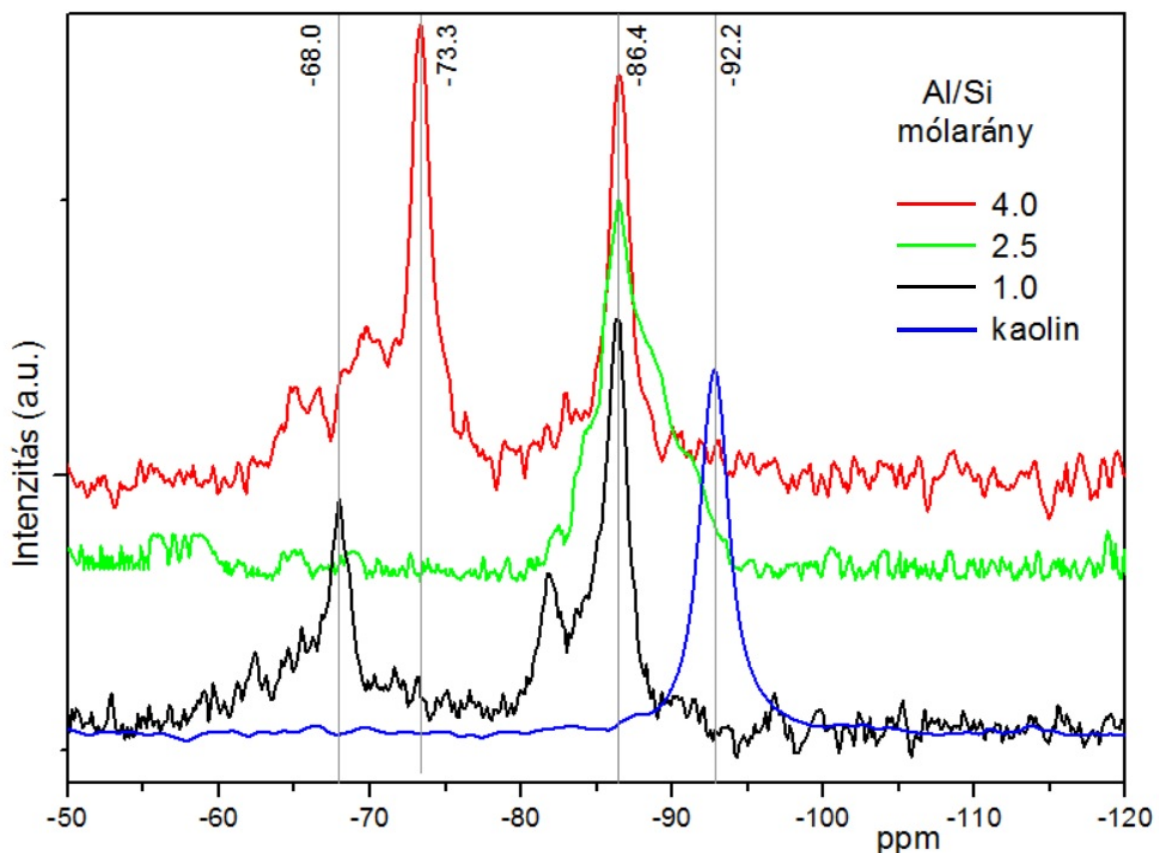
5. ábra: A különböző hőmérsékleten kezelt, 2,5/1,0 Al/Si molarányú minták ^{27}Al MAS NMR spektrumai

4. Táblázat. ^{27}Al MAS NMR spektrum kvantitatív kiértékelése 2,5 Al/Si molarányú minta esetén

T (°C)	60-62 ppm _{maximum} (%)	67-68 ppm _{maximum} (%)	77-78 ppm _{maximum} (%)
100	58,4±0,4	-	41,6±0,4
200	51,7±1,2	-	48,3±0,9
400	47,6±0,8	13,3±0,7	43,1±0,6
600	12,2±0,7	59,2±0,6	28,6±0,6
800	11,8±0,2	66,4±0,5	21,8±0,3
1000	1,8±0,3	9,5±0,3	88,7±0,3

A különböző hőmérsékleten kezelt, 2,5/1,0 Al/Si molarányú minták spektrumait szintén kiértékeljük kvantitatív módon is (4. táblázat). A 100 és 200 °C-on hőkezelt mintában két csúcsot detektál az NMR, 59,0 és 76,8 ppm-nél. A szekunder fázist képviselő

csúcs 41-48 %-t tesz ki. A 76,8 ppm-es csúcs azt jelképezi, hogy a szekunder fázis még nem jól fejlett kristályokból áll. Jelentős átalakulás következik be 400 °C-on, egy új fázis alakul ki, melyet a 67,4 ppm-es csúcs képvisel. Ez a γ -Al₂O₃ kialakulását igazolja. Még jelentős az 59,0 ppm-es csúcs is, tehát az alumínium-szilikát térhálóban lévő Al-tetraéderek javarésze (55-60 % helyett 47 %) még megmarad. A szekunder fázis hányada 400 °C-on számottevően csökken, tehát a γ -Al₂O₃ fázis nagy arányban ebből fejlődik ki. 600 °C-on már egyértelműen a γ -Al₂O₃ fázis a domináns (59,2 %), de még mindig jelen van nagy mennyiségű szilikáttérháléhoz kötődő Al-tetraéder. 800 °C-on ezeknek a tetraédereknek a száma erőteljesen lecsökken (11,8 %), és a γ -Al₂O₃ fázis még tovább erősödik. 800 °C felett mind két fázis aránya elenyészővé válik (1,8 és 9,5 %) és a kezdettől jelenlévő Al-alapú fázis lesz az egyeduralgoló. Tehát a γ -Al₂O₃ fázis 400 és 800 °C között alakul ki átmeneti módosulatként a rendszerünkben, először abból az Al-tetraéderekből származik, amelyek a szekunder fázist képviselik, és csak magasabb hőmérsékleten (> 600 °C) a szilikáttérhálóban bekötött Al-tartalomból. 800 °C felett már egy egységes kristályos fázis jön létre, szétverve az alumínium-szilikát térhálót. Ezek az adatok 500-600 °C-os hevítést engednek meg a mintáink számára, e fölötti hőmérsékleten erőteljesen széttördelődik a 3D-os térháló.



6. ábra: 100 °C-on szárított minták ²⁹Si MAS NMR spektruma

Az eltérő szerkezeteket reprezentáló, 1,0/1,0; 2,0/1,0 és a 4,0/1,0 Al/Si molarányú mintákkal végeztünk ^{29}Si MAS NMR vizsgálatot, az eredményeket a 6. ábra szemlélteti. A Si NMR szignálokat a geopolimerek spektrumában aszerint szokták megkülönböztetni, hogy milyen szilika tetraédereket képviselnek. A szilika tetraédereket Q-val jelölik, a hatványkitevőjük pedig azt jelképezi, hogy hány másik atomhoz kapcsolódnak oxigéneken keresztül. Pl. a Q^0 olyan szilika-tetraédereket képvisel, amelyek szülő anionok, a Q^4 pedig $\text{Si}(\text{O-X})_4$ egységet. Az X lehet Si vagy a geopolimereknél Al.

Pl. a $(\text{Al-O})_2\text{-Si}(\text{O-Si})_2$ tetraédert $Q^4(2\text{Al})$ -vel jellemzik. Y. L. Tsai és munkatársai 2010-es cikkükben a $Q^4(2\text{Al})$ szerkezetet -92 ppm körül mérték [33]. F. Zibouche és társai a $Q^3(0\text{Al})$ szerkezetet -100 ppm körül jelhez kötötték [34], végezetül S. M. Park és munkatársai $Q^4(2\text{Al})$ szerkezetre -96 ppm-et, $Q^4(4\text{Al})$ szerkezetre -87 ppm értéket kaptak [35].

T. Takahashi és munkatársai cikkében pedig $Q^3(1\text{Al})$ -ra -86 ppm, $Q^3(0\text{Al})$ -ra pedig -92 ppm érték szerepel [36].

Az 1,0/1,0 Al/Si molarányú minta Si NMR spektrumában a -68 ppm-es szignál az egyszerű SiO_3^{2-} -aniont jelöli, ami a vízüvegből származik. Ez az át nem alakult metaszilikát anion, amelyet az irodalomban Q^0 -val jelölnek. A -81 ppm csúcs már kismértékű kondenzációt jelez, itt található a $Q^4(1\text{Al})$ tetraéderek jele, de a vízüvegben is megtalálható $Q^1(\equiv\text{Si-OSi})$ szerkezet is jellemző ebben a tartományban. A -86,4 ppm-es NMR csúcsot az 1,0/1,0 Al/Si molarányú mintában alapvetően jelen lévő Q^2 -es ($=\text{Si}(\text{OSi})_2$) vízüveg szerkezethez lehet rendelni, másrészt – kis mennyiségben – a $Q^4(3\text{Al})$ egységhez.

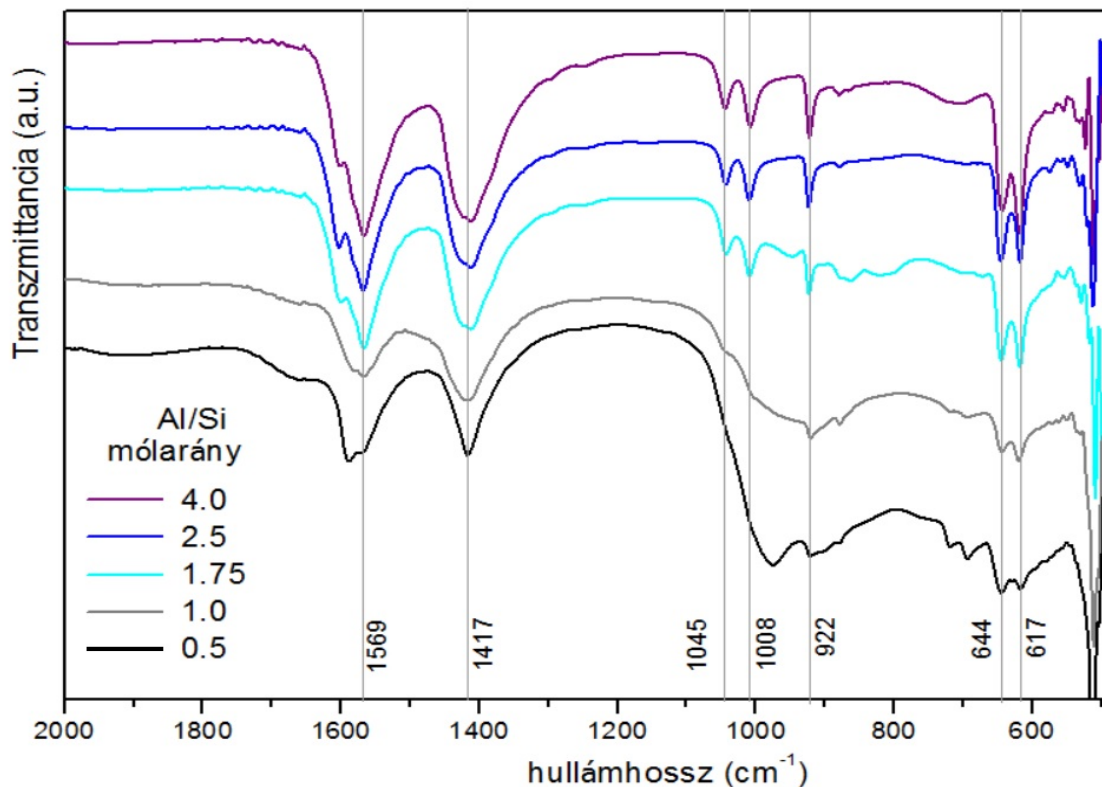
A 2,5/1,0 Al/Si molarányú minta esetén a vízüveg okozta NMR jelek már eltűnnek, jelezve, hogy az összes metaszilikát anion elreagált ennél az aránynál. Ebben a mintában a $Q^4(3\text{Al})$ szerkezet – $[\text{Si}(\text{OAl})_3]$ – a domináns, csúcsa -86,4 ppm-nél detektálható.

A 4,0/1,0 Al/Si molarányú mintában egy új csúcs jelentkezik -73,3 ppm-nél, mely irodalmi adatok alapján a $Q^4(4\text{Al})$ tetraéderekhez tartozik, jelentős intenzitású még a -86,4 ppm-es szignál is, mely a $Q^4(3\text{Al})$ tetraéderekben lévő Si jele.

A negyedik spektrumot összehasonlításként tettük be. Az összehasonlító anyag a George-kaolin volt, ami az irodalomban elfogadott standard kaolinfajta. Rendszeresen a geopolimerek referencia anyaga, mivel a kaolin tipikus természetes képviselője a geopolimereknek. A kaolinban a Si/Al arány közelít az 1,0/1,0-hez. Szerkezete: $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{O}^-)$. NMR szignálja -90 – -95 ppm közötti tartományra jellemző, a mi mérési sorozatunkban -92,2 ppm-nél, jelezve, hogy ettől a természetes geopolimertől alapvetően eltér a mi mintánk szerkezete.

III.2.2. Infravörös spektroszkópia

A geopolimerekben a szabályos, rendezett lánctrúrájú Si-O-Si kötések környezete és az Al-O-Si kötések alakja is megváltozik. Az erős aszimmetrikus rezgési csúcsa a Si-O-Si kötésnek a metakaolinban pl. 1100 cm^{-1} -nál, a szilikagélben pedig 1090 cm^{-1} -nél jelentkezik [31]. Az alumínium beépülés hatására ez a rezgési sáv alacsonyabb hullámszám felé tolódik el és kiszélesedik. Korábbi méréseink bebizonyították, hogy az eltolódás mértéke függ az Al-ionok beépülésének mértékétől, minél nagyobb számú, annál erősebb az elmozdulás. Pl. a $\sim 0\%$ -os beépülést mutató, Al-acetátból, savas közegben készült gélek Si-O-Si kötései 1094 cm^{-1} -en abszorbeálnak. A 20% kötött Al-tartalmú géleknél 1086 , 65% esetén pedig 1068 cm^{-1} -nél jelentkezik ez az abszorpciós sáv [31]. Jelen mérésorozatban $< 2,0/1,0$ Al/Si molaránynál ez a csúcs 1045 cm^{-1} -nél látható vállként (7. ábra). $\geq 2,0/1,0$ Al/Si molaránynál egy karakterisztikus hármas csúcs elfedi ezt a $1050\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ tartományt. Az éles sávok – figyelembe véve az NMR eredményeket is – kristályos karakterhez köthetők, amit egy Al-tartalmú szekunder fázis ad.

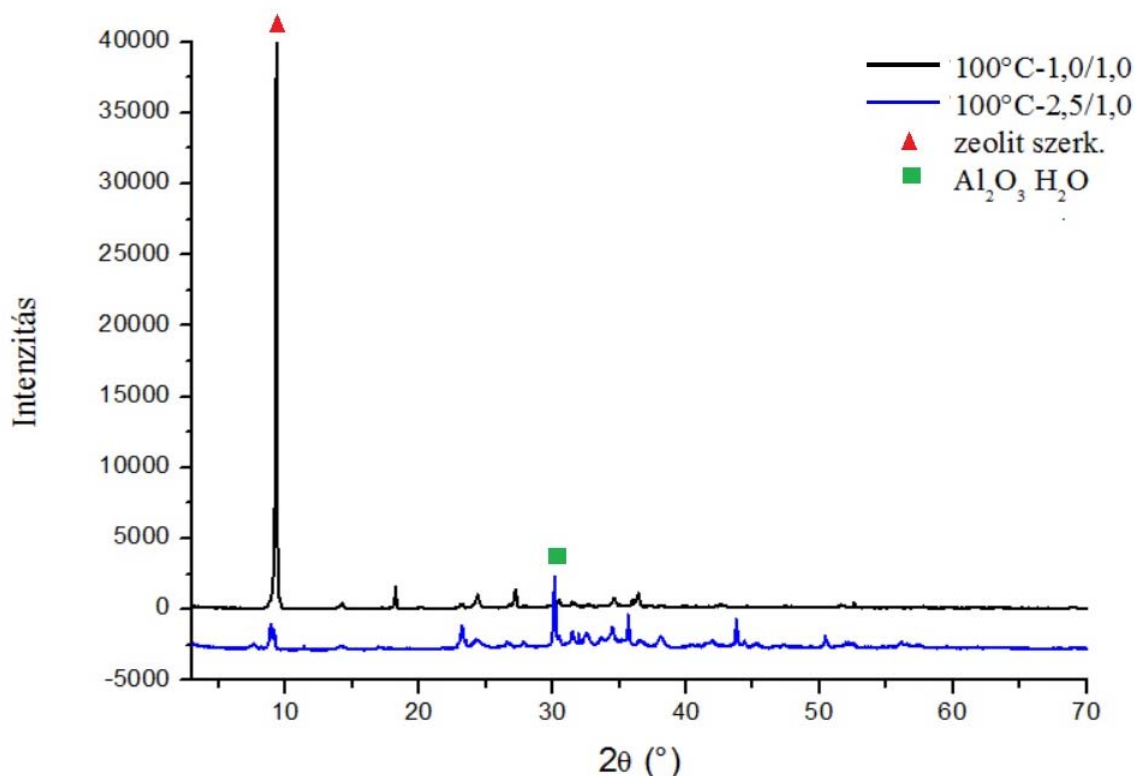


7. ábra: Geopolimerek FTIR spektrumai az Al/Si molarány függvényében.

Az 1600 cm^{-1} -nél lévő csúcs OH-csoporthoz köthető, ami nő a bázikus alumínium-acetát mennyiségének növelésével. Az 1417 cm^{-1} minden mintában megtalálható, ez a csúcs is az alumínium-acetáthoz köthető. Az IR sáv 922 cm^{-1} -nél az tetraéderez Al-OH kötésből ered, amely a kondenzált AlO_4^- jelenlétéhez köthető (szekunder fázis). Jelentős kettős csúcsot lehet megfigyelni 644 és 617 cm^{-1} -nél, melyek szintén AlO_4^- -tetraéderek kötésrendszeréből származnak, mert a csúcs erőteljesen nő az Al-tartalommal (7. ábra). Ez lehet olyan AlO_4 -tetraéder is, ami egy szilíciumatomhoz kapcsolódik, pl. $\text{Si}(\text{OAl})_3/(\text{OAl})_4$.

III.2.3. Röntgendiffrakció

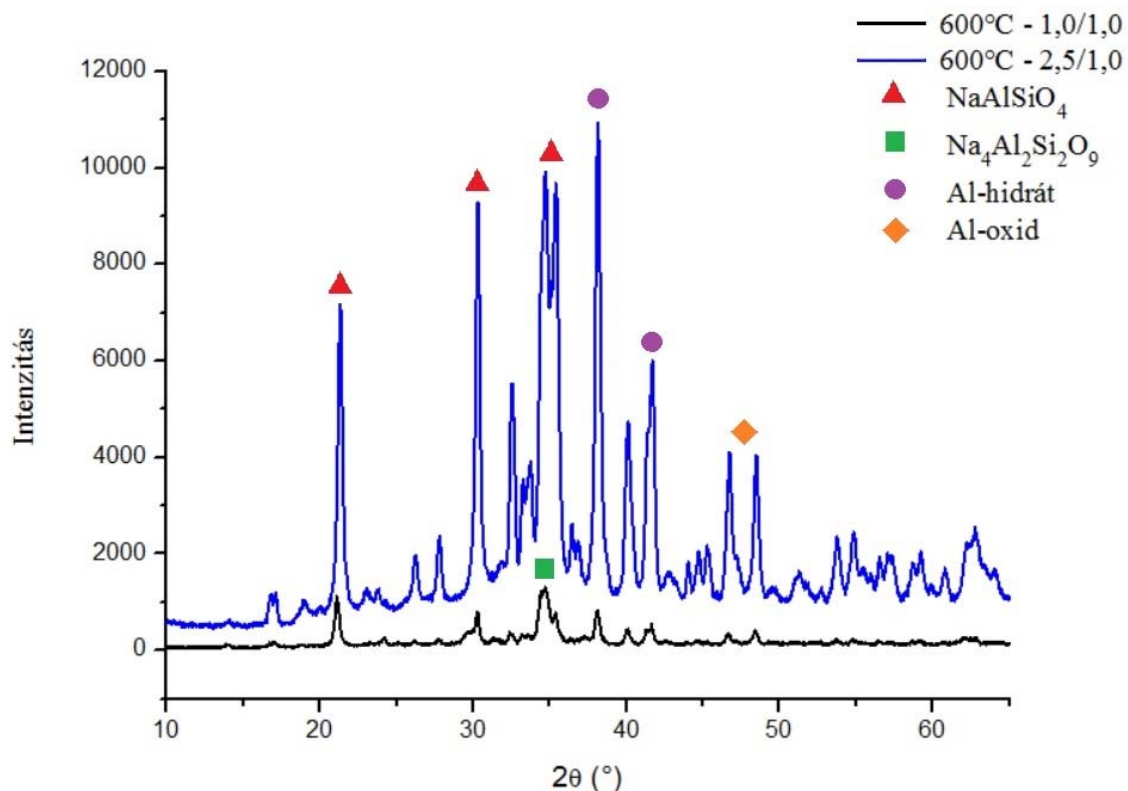
A röntgendiffrakciós vizsgálattal az volt a célunk, hogy jobban megismerjük a geopolimerek szerkezetét. Először a 100 °C -on szárított $1,0/1,0$ és $2,5/1,0$ Al/Si molarányú mintákat vizsgáltuk meg. Az eredmény a 8. ábrán látható, mely jól tükrözi a két eltérő szerkezetet.



8. ábra: Vízüvegből és alumínium-acetátból készített, 100 °C -on szárított gélek XRD mérései. Al/Si molarány: $1,0/1,0$ valamint $2,5/1,0$

Az egyedi összetételű anyagaink – ilyen összetételeket a szakirodalomban kevésbé alkalmaznak – előállításakor keletkező kristályos fázisokat nehezen lehetett azonosítani, új anyagokról lévén szó.

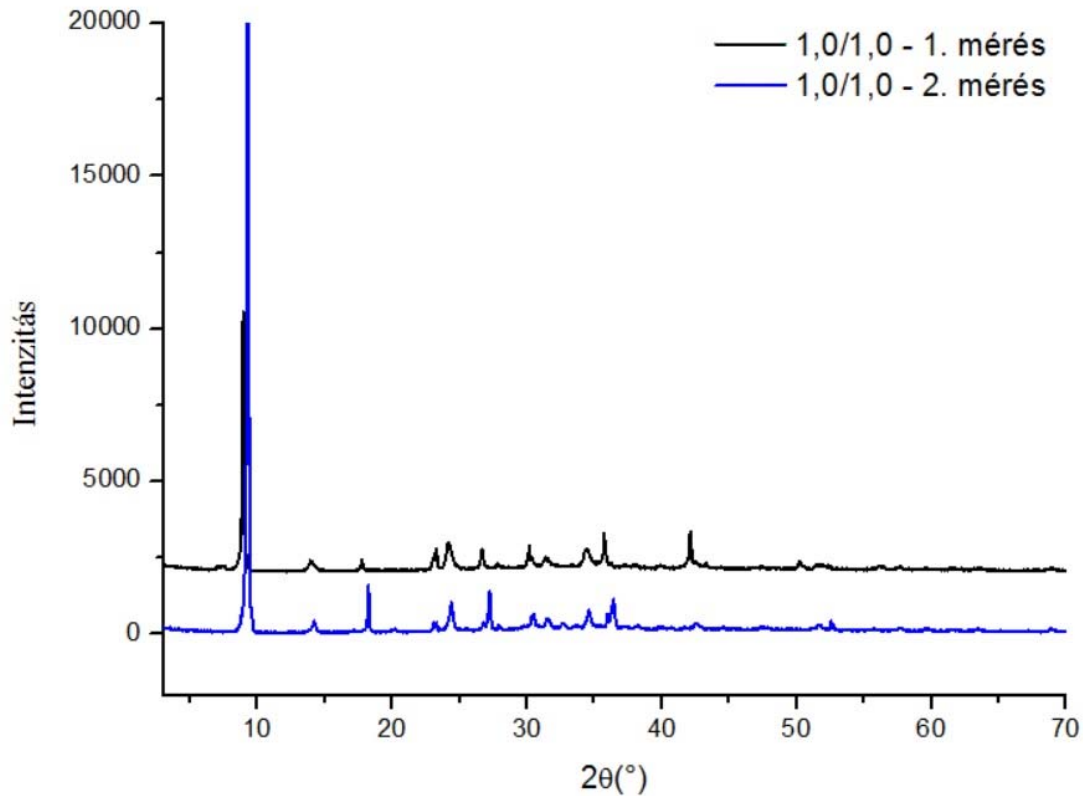
A 100 °C-on szárított 1,0/1,0 Al/Si mólarányú mintánál 9,2°-nál láthatunk egy éles csúcsot, mely a zeolitsaládhoz tartozó alumínium-szilikát szerkezethez köthető. A 100 °C-on szárított 2,5/1,0 Al/Si mólarányú mintánál a hidratált alumínium-oxid a domináns, ugyanakkor a zeolit szerkezet is minimális mennyiségben kimutatható. A 600 C-on hőkezelt minták szerkezete még jobban eltérnek egymástól (9. ábra).



9. ábra: Vízüvegéből és alumínium-acetátból készített, 600 °C-on hőkezelt 1,0/1,0 és 2,5/1,0 Al/Si mólarányú gélek XRD mérései.

A 9. ábrán jól látszik a 600 °C-on hőkezelt, 2,5/1,0 Al/Si mólarányú minta összetettebb szerkezete. Az egyik jelentős fázis a nátrium-alumínium-szilikát, amely a geopolimerek családjába tartozik. A másik domináns fázis az alumínium-oxid-hidrát. Ezek mellett még Al₂O₃ is kimutatható a rendszerben. (Lásd az NMR-es kiértékeléseket, egy új átmeneti, kristályos, Al₂O₃ fázis kialakulásáról 600 °C környékén!)

A 10. ábra jól szemlélteti, hogy a tárolás (4 hónap) nem befolyásolja számottevő mértékben a kristályos szerkezetet.



10. ábra: 100 °C-on szárított 1,0/1,0 Al/Si molarányú minták XRD mérései. 1. 4 hónapig tárolt minta, 2. friss minta

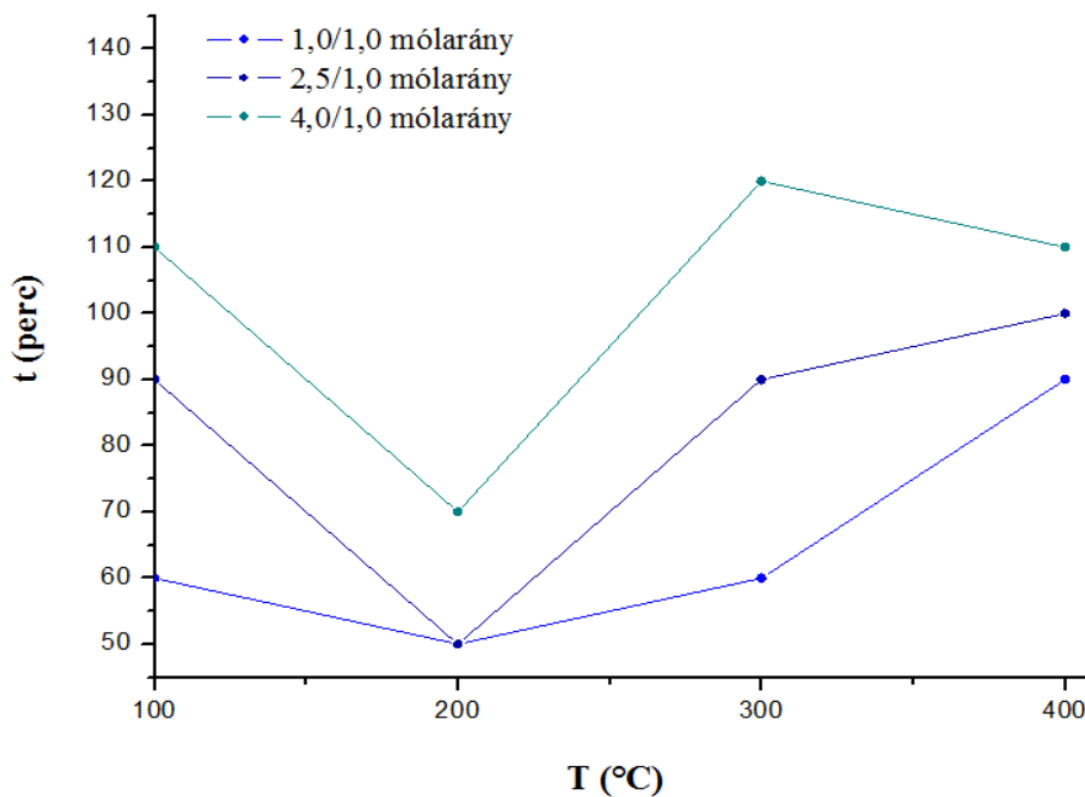
III.3. Geopolimerek jellemzése

A II.2. alapján elkészített mintákat a makroszkopikus tulajdonságuk alapján is jellemeztem. Elmondható, hogy az alacsony hőmérsékleten hőkezelt minták (egészen a 400 °C-ig) sima felületűek és könnyen tablettázhatóak voltak (11. ábra). Az 500 °C-on hőkezelt mintákon megjelent a töredezettség mindhárom molaránynál, valamint a tabletták elszesenedtek. A tablettázás során azt vettem észre, hogy minél magasabb volt a hőkezelés hőmérséklete, annál nehezebb volt az elporítás és a tablettázás.



11. ábra: 400 °C-on hőkezelt tabletták.

Az oldhatóság hőmérsékletfüggése az alábbi ábrán látható:



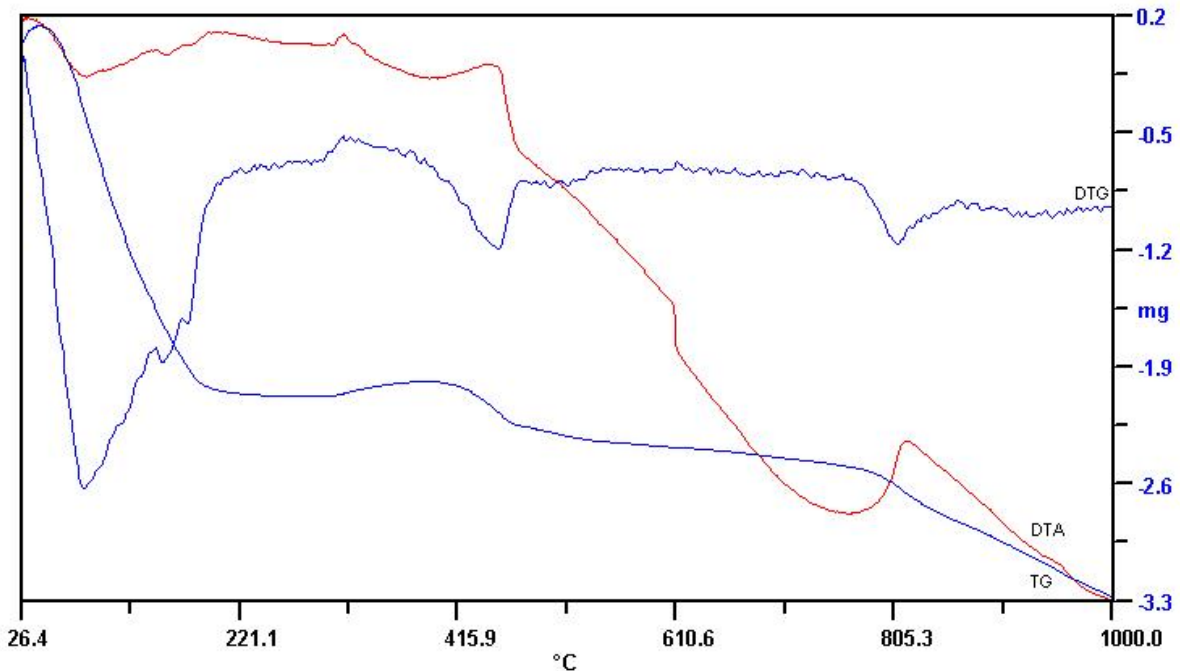
12. ábra: Az oldhatóság hőmérsékletfüggése.

A kísérlet során azt tapasztaltam, hogy a 400 °C és az azalatti hőmérsékleten hőkezelt minták feloldódtak a desztillált vízben (ennek az idejét 12. ábra szemlélteti), az 500 °C-on hőkezelt mintáknak már csak egy kis része oldódott fel, hosszabb idő után.

A 600 °C és afölötti hőmérsékletű hőkezelésnek alávetett minták már egyáltalán nem oldódtak vízben. Ennek okát az adja, hogy 600 °C körül befejeződnek a jelentősebb tömegvesztéssel járó átalakulások, a kialakuló fázisok (alumínium-szilikát, alumínium-oxid-hidrát, Al_2O_3) pedig már nem vízoldhatók.

III.4. Termoanalitika

A termoanalitikai mérésekkel ellenőriztük a hevítés hatására lejátszódó átalakulások hőmérséklet-tartományait. A következő ábrán a 100 °C-on szárított, 0,5/1,0 molarányú minta termogramja látható.

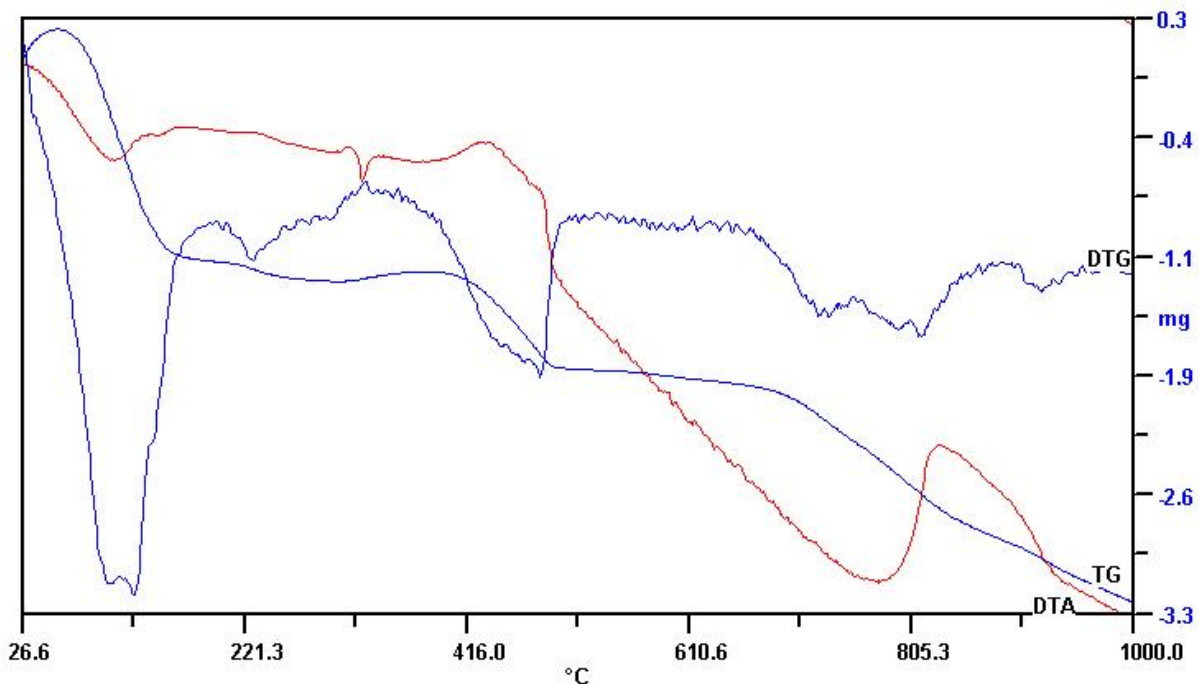


13. ábra: 100 °C-on szárított 0,5/1,0 Al/Si molarányú minta termogramja.

A 26,4 °C-tól 81,7 °C-ig tartó, éles endoterm csúccsal és 3,6 %-os tömegvesztéssel jellemezhető tartomány az oldószer eltávozásához köthető. A TG görbén 181,3 °C-ig egyenletes, további 16,1 %-os tömegcsökkenés látható. 314,2 °C-tól egy kisebb, tömegnövekedéssel járó, valamint 410 °C-tól nagyobb exoterm szakasz veszi kezdetét, amelyet tömegcsökkenés követ. Ez a változás a szerves anyag kiégését jelzi. Eddig 23,8 %-a távozott a mintának. A DTA görbén egy lépcső látható 607,2 °C-nál, mely nem okoz tömegváltozást. Ez a csökkenés 771,8 °C-ig tart, ahonnan újabb exoterm szakasz következik, mely további 2,9 %-os tömegcsökkenéssel jár. A szakasz maximuma 816,6 °C-nál látható. Az össztömegvesztés 3,28 mg, ami 32,8 %.

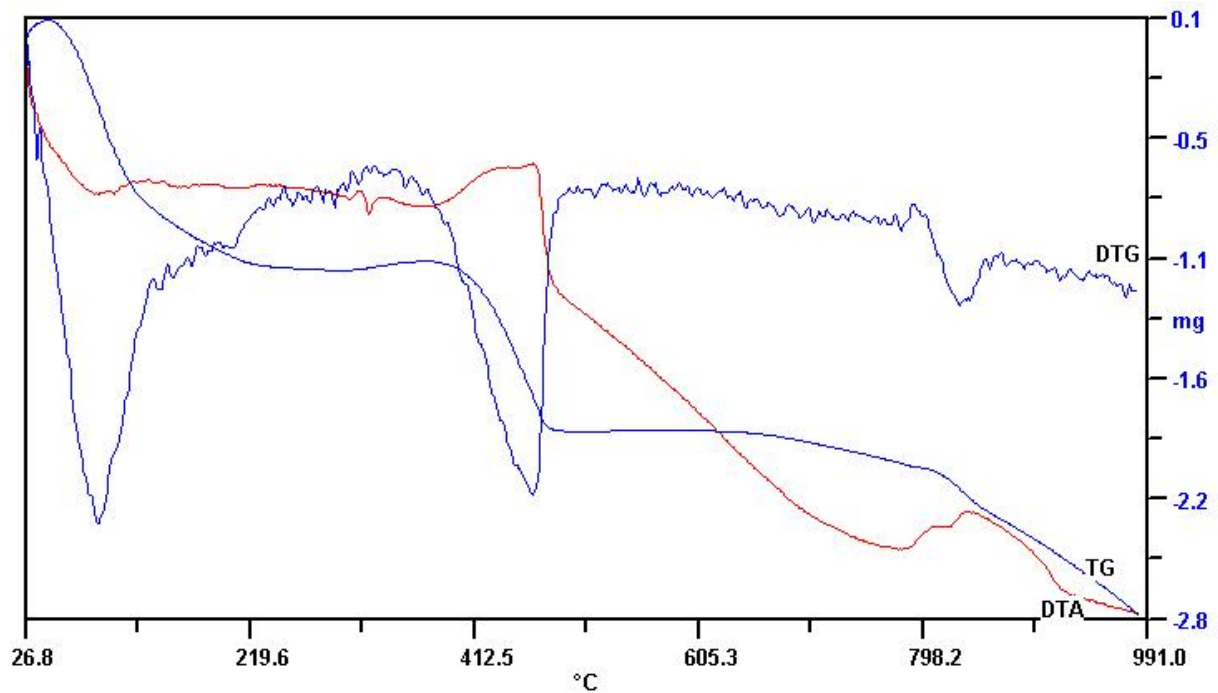
A 14. ábrán a 100 °C-on szárított 1,0/1,0 Al/Si molarányú minta termogramja található, melyen 26,7 °C-tól 103,5 °C-ig tartó, éles endoterm csúccsal és 2,8 %-os tömegvesztéssel jellemezhető tartomány az illékony komponensek (pl. a vízmolekulák) párolgásából ered. A lassú tömegvesztés 158,3 °C-ig tart. Az eddigi össztömegvesztés 11,2 %. Kisebb endoterm csúcsok találhatóak mind a DTA, mind a DTG görbén, de a

nagyobb változások 480 °C környékén történnek. A DTA-n endoterm, a DTG-n exoterm csúcs a szerves anyagtartalom kiégését jelzi. Az eddigi össztömegveszteség 19 %. A DTA görbén a hirtelen változást, egy lassabb csökkenés követi 804 °C-ig, ahol megkezdődik egy exoterm szakasz, amelynek maximuma 828,6 °C-nál található. Az össztömegveszteség 29,7 %.



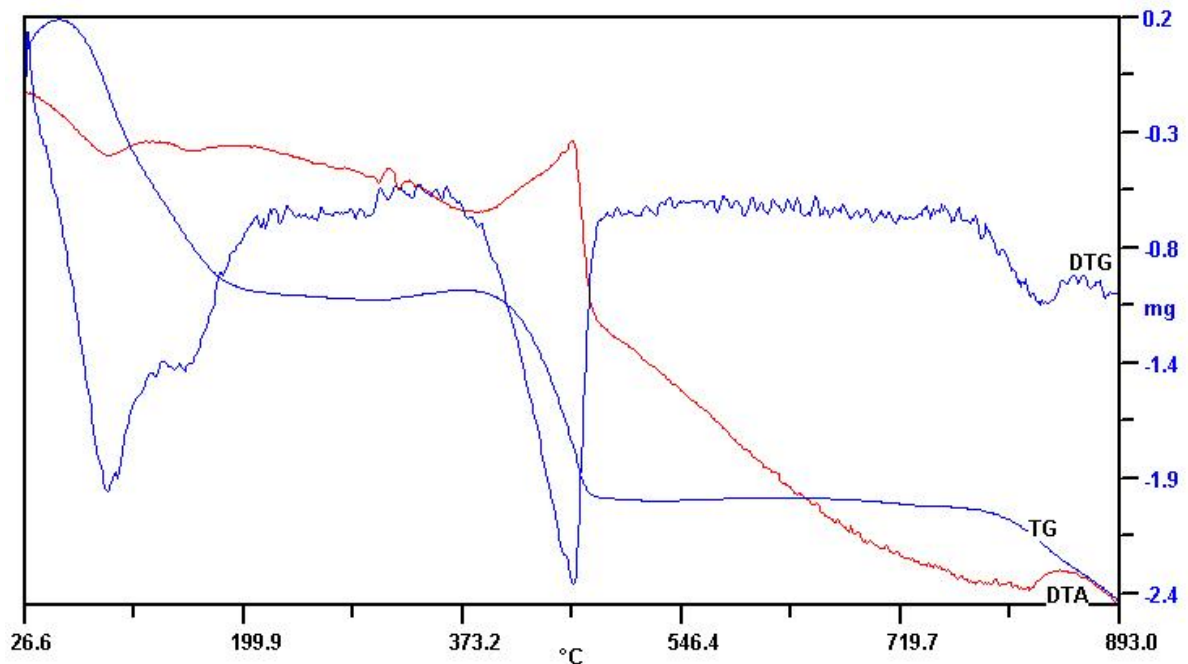
14. ábra: 100 °C-on hőkezelt 1,0/1,0 Al/Si molarányú minta termogramja.

A 15. ábrán a 100 °C-on szárított 2,5/1,0 molarányú minta termogramját látjuk, melyen 26,8 °C-tól 88,6 °C-ig tartó, éles endoterm csúccsal és 3,2 %-os tömegveszteséggel jellemezhető tartomány, mely a maradék illékony komponensek párolgásából ered. Ezt meredek tömegcsökkenés követi 121,5 °C-ig. Egy kisebb exoterm csúcs található 314,2 °C-on, amit egy endoterm követ 321,4 °C-on, ezt a változást 0,1 %-os tömegnövekedés kíséri. Az alumínium-acetát OH-tartalmának, a koordinatív kötött vízmolekulák távozásának és kötetlen szerves komponensek bomlásának eredménye. Egy 464 °C-ig tartó exoterm szakasz a kötött szerves anyag tartalom (acetátionok) kiégéséhez köthető. Egy szolgél úton előállított szokásos alumínium-szilikát rendszerben a tömegveszteség 400-500 °C-ig rendszerint befejeződik. A mi mintánkon azonban további tömegcsökkenés tapasztalható (774,6 °C-ig összesen 20,4 %), valamint 774,6 °C-nál újabb exoterm szakasz kezdődik, amely alumínium-oxid kristályos fázis(ok) kialakulásához köthető. Ezt az NMR vizsgálatok is alátámasztják. Az össztömegveszteség 28 %-os.



15. ábra: 100 °C-on szárított 2,5/1,0 Al/Si molarányú minta termogramja.

Végezetül, a 100 °C-on szárított 4,0/1,0 molarányú minta termogramját vettem föl (16.ábra).



16. ábra: 100 °C-on szárított 4,0/1,0 Al/Si molarányú minta termogramja

A termogramon, a 26,7 °C és 92,4 °C közötti endoterm szakasz, mely 1,5 %-os tömegvesztéssel jár, a maradék oldószertartalom eltávozásához köthető. A tömegcsökkenés 182,3 °C-ig tart, ekkor a veszteség már 9,8 %-os. A DTA-n található egy

kiseb exoterm és egy kisebb endoterm szakasz 314 °C és 328 °C között, de már 460,7 °C-ig egy nagyobb exoterm szakasz van. Ezt nagy tömegcsökkenés és a DTG endoterm szakasza kíséri. Ez a szerves anyag távozása. Eddig eltávozott a minta tömegének a 17,4 %-a. A DTG-n a hirtelen változást egy lassabb csökkenés követi. Ez alatt a tömeg nem változik 795,5 °C-ig. 845 °C-nál egy exoterm szakasz található, amely szintén egy kristályos fázis kialakulását mutatja. A folyamat során a minta 25 %-a elveszett.

Összefoglalva a termoanalitikai méréseket, azt láthatjuk, hogy minél nagyobb az Al/Si mólarány, annál nagyobb (3,8 %-ról 10 %-ra nő) a tömegveszteség a 400-500 °C-os szakaszon, megfelelően a növekvő acetát-tartalomnak, az össztömegveszteség viszont valamelyest csökken a mólarány függvényében. Oka: a bázikus Al-acetát Al_2O_3 -dá alakulása ~68%-os tömegveszteséggel jár, a vízűveg tömegvesztesége pedig ~73%-kal. A 700-800 °C körül kezdődő újabb tömegveszteséggel járó átalakulások az NMR méréseknél leírt folyamatokból származnak. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fázis 400 és 800 °C között alakul ki átmeneti módosulatként a rendszerünkben, először abból az Al-teraéderekből származik, amelyek a szekunder fázist képviselik, és csak magasabb hőmérsékleten (> 600 °C) a szilikáttérhálóban bekötött Al-tartalomból. 800 °C felett már egy egységes kristályos fázis jön létre, szétverve az alumínium-szilikát térhálót. A termoanalitikai adatok is megerősítik az NMR-ből megállapított optimális hőkezelési hőmérsékletet, a 600 °C-ot, e fölötti hőmérsékleten széttördelődik az alumínium-szilikát 3D-os térháló.

IV. Összefoglalás

A Na_2SiO_3 [vízüveg] és $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOCCH}_3)_2$ [alumínium-acetát] prekursorokból szol-gél módszerrel készített szintetikus geopolimer minták szerkezetét és mechanikai tulajdonságait nagyban befolyásolja az Al/Si molarány, melyet 0,5/1,0 és 4,0/1,0 között változtattunk a kísérleteinkben. A szol-gél preparációs kísérletekről összefoglalóan elmondható:

Az Al/Si=2-4 molarány nagy szilárdságú mintát eredményez, sokszorosan keményebbet, mint más prekurból szintetizált alumínium-szilikát tömb géleké. Az alumínium-acetátból és vízüvegből származó mintákat ilyen molarány mellett egy nagyon gyors, nyitott edényű szárításnak is alá lehet vetni, anélkül, hogy szétesne a tömb szerkezet. Ezzel megoldódik a szol-gél technika legnagyobb problémája a tömb gélek szárítása repedezés és széttördelődés nélkül.

Az extra mechanikai szilárdság egy nanokompozit szerkezethez köthető, egy Al-tartalmú, nanokristályos, szekunder erősítő fázis jelenlétének. Az alumínium-szilikát nanokompozit egyrészt amorf alumínium-szilikát térhálóból, másrészt nanoméretű nátrium-alumínium-szilikát (NaAlSiO_4) kristályos részecskékből áll. A kompozit-szerkezetet sikerült mind FTIR, XRD, mind ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR spektroszkópiával igazolni.

Oldhatósági vizsgálatokkal, termoanalitikai és NMR spektroszkópiai mérésekkel sikerült a geopolimer mintáink ideális hőkezelését meghatározni. Ez 550-600 °C közötti érték, e hőkezelés hatására a vízdoldhatóság megszűnik, az alapvető reakciók, a polimerizáció már lejátszódik, és a fejlődő kristályos fázis még nem veri szét a 3D-s térszerkezetet. Annak köszönhető, hogy a szekunder kristályos fázis nem tördeli szét a tömbszerkezetet – ellentétben az olvasztással előállított alumínium-szilikátokkal –, hogy amíg a gélhálózat elemei növekednek a gélesedési pontig, addig a kristályos részecskék mérete megmarad nanoméretűnek. Korábbi kisszögű vizsgálatok szerint a kristályos részecskék 2 nm-esek 600 °C körül.

V. Továbblépési lehetőségek

Távlati terveink közé tartozik, hogy további szerkezeti információkat nyerjünk különböző fizikai és kémiai módszerekkel, ezzel is gyarapítva a hiányos szakirodalmát a geopolimereknek.

Mintáink felhasználhatóak lehetnek az iparban, mint például katalizátorhordozó, ugyanis ezek az anyagok olcsón, könnyen előállíthatóak. Előállításuk történhet levegő atmoszférában, nyitott edényben, alacsony hőmérsékleten (olvasztásos technikához képest), nem igényel mosást, miközben a minta szerkezete nem töredezik, mint általában egy monolit géltömb szárítása esetén. Felhasználástól függően előállíthatóak tömb formában, illetve por is készíthető belőlük, különböző szemcsemérettel. Ehhez a felhasználáshoz szeretnénk további módosításokat végezni az anyagokon.

Nem lehet elmenni amellet a tény mellet, hogy korunk egyik legfőbb problémája a környezetszennyezés, azon belül is a hulladék anyagok tömeges elszaporodása. A geopolimerek kémiai inertségüknek köszönhetően alkalmazhatóak veszélyes anyagok tárolására is. Továbbá geopolimerek készíthetőek hulladék anyagokból, mint a kohósalak, vagy akár a vörösiszap. Jövőbeli kutatásainkban ezt a hasznos tulajdonságát is szeretnénk kihasználni a geopolimereknek, hogy ezeket a veszélyes anyagokat beépíthessük a mintáinkba.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, dr. Sinkó Katalinnak, aki irányította munkámat és példaképként állt előttem. Továbbá labortársaimnak, Ádám Péternek, Ullmann Kristófnak és Kórádi Zoltánnak, akik ott voltak, ha segítségre volt szükségem.

Rohonczy Jánosnak, aki segítette munkám az NMR mérés során.

Köszönet illeti Gubicza Jenőt, aki rengeteget segített a röntgendiffrakciós mérések és kiértékelések során, valamint Heczeli Anitát, aki megmutatta a kiértékelés mikéntjét.

Nem utolsó sorban pedig köszönöm a családomnak a türelmet, a lelkiert és a támogatást.

Felhasznált irodalom

- [1] Dai, Y. S., Yang, L. C., Ding, Y. C., Jhong, C. W., Cheng, T. W., & Lin, K. L.(2013). A Study on Application of Geopolymeric Green Cement.
- [2] Davidovits, J., 1988b. Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J.,Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 25–48.
- [3] Davidovits J.: Properties of geopolymer cements, Alkaline Cements and Concretes, KIEV Ukraine, (1994)
- [4] Glukhovskiy V.D.: Ancient, Modern and Future Concretes, Durability of Concrete, Aspect of admixtures and industrial products, 53-62, Swedish Council for Building Research, Gothengurg, Sweden, (1989).
- [5] Davidovits J.: Synthesis of New High-Temperature Geopolymers for reinforced Plastics/Composites,SPE PACTEC '79, Society of Plastic Engineers,Brookfield Center, USA, p.151-154, (1979).
- [6] van Jaarsveld J. G. S., van Deventer , J. S. J.: The effect of composition and temperature on the properties of flyash- and kaolinite-based geopolymers
- [7] Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D. and Thaumaturgo C.: Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium-polysialate polymers. International Journal of Inorganic Materials (2000), 2 (4): 309-317.
- [8] Van Deventer, J.S.J., 2000. The conversion of mineral waste to modern materials using geopolymerisation. In: Griffiths, P., Spry, A. (Eds.), Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia, 11–13 September, pp. 33–41.
- [9] Hua Xu, van Deventer J. S. J.: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process. 59 (2000) 247-266.
- [10] Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-Petrossyan, O.P.: Thermodynamics of Silicates. Springer-Verlag, Berlin, (1985) pp. 276-281.
- [11] McCormick A.V., Bell A.T., Radke C.J., (1989a): Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions. J. Phys.Chem. 93 (5), 1733-1737.
- [12] McCormick A.V., Bell A.T., Radke C.J., (1989b): Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline-silicate . J. Phys.Chem. 93 (5), 1737-1741.

- [13] McCormick A.V., Bell A.T., Radke C.J., (1989c): Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions . *J. Phys.Chem.* 93 (5), 1741-1744.
- [14] Davidovits J.: „Geopolymer '88” Proc. of the 1st International Conference (1988), p. 25.
- [15] H. Xu and van Deventer , J. S. J.: *Int. J. Miner. Proc.* Vol. 59 (2000), p. 247.
- [16] Panias D., Giannopoulou I. and Perraki T.: *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 301 (2007) p. 246.
- [17] van Jaarsveld J. G. S., van Jaarsveld J. S. J., Lorenzen L.: *Min. Eng.*, vol. 10 (1997), p. 659.
- [18] Giannopoulou I., Panias D.: Structure, design and applications of geopolymeric materials. In: third international conference on deformation processing and structure of materials, Belgrade, Serbia; (2007).
- [19] Davis P.J., Brinker C.J., Smith D.M.: Pore structure evolution in silicagel during aging/drying, *Journal of Non-Crystalline Solids* 142 (1992) 189-196.
- [20] U. Selvaraj, S. Komarneni, R. Roy, *J Am Ceram Soc.* **73**. 3663 (1990)
- [21] A. Pozarnsky, A. V. Cormick, *J Non-Cryst Solids* **190**. 212 (1995)
- [22] G. Dessalces, I. Biay, F. Kolenda, J. F. Quinson, *J Non-Cryst Solids* **147/148**. 141 (1992)
- [23] Sinkó K.: Synthesis of aluminosilicate monolithic system by a novel fast ambient drying process, *Ceramics International* 42 (2016) 5100-5106.
- [24] Provis J. L. and van Deventer J. S. J.: *Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications*. CRC Press. (2009).
- [25] Zheng, Cui, Zhang: Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization, *J. Mater.Sci* (2009) 44:3991-3996.
- [26] Lyon R.E., Balagaru P.N., Foden A., Davidovits J.: Fire-resistant Aluminosilicate Composites, *Fire and materials*, 1997, Vol.21, p. 67-73.
- [27] De Kimpe C.R., Kodama H., Rivard R.: *ClaysClayMiner.* 29 (1981) 446-450.
- [28] Tsai Y.L., Hanna J.V., Lee Y.L., Smith M.E., Chan J.C.C.: Solid-state NMR study of geopolymer prepared by sol-gel chemistry, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 3017-3022.
- [29] Oudadesse H., Derrien A.C., Lefloch M., Davidovits J., *J.Mater.Sci.* 42 (2007) 3092-3098.
- [30] <http://gubicza.web.elte.hu/szilfizjegyzet/rontgendiffrakcio.pdf>
- [31] Sinkó K.: Oxidalapú rendszerek szol-gélszintézise - DSc disszertáció (2016)

- [32] Chen L., Wang Z., Wang Y., Feng J.: Preparation and properties of alkali-activated metakaolin-based geopolymer, *Materials* 2016,9,767.
- [33] Tsai Y.L., Hanna J.V., Lee Y.L., Smith M.E., Chan J.C.C.: *J. SolidStateChem.* 183,3017-3022 (2010).
- [34] Zibouche F., Kerdjoudj H., d'Espinose de Lacaillerie J.B.: *AppliedClaySci.*, 43, 453-458 (2009).
- [35] Park S.M., Jang J.G., Chae S.A., Lee H.K.: *Materials* 9, 308-317 (2016).
- [36] Takahashi T., Ohkubo T., Suzuki K., Ikeda Y.: *Microporous and Mesoporous Mat.* 106, 284-297 (2007).

Nyilatkozat

Én, **Musza Alexandra** (frmc9d), az Eötvös Loránd Tudományegyetem Anyagtudomány mesterszakának hallgatója, a **diplomamunka** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2017. június

a hallgató aláírása