

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

MUSZA ALEXANDRA

**GEPOLIMEREK OLDATFÁZISÚ SZINTÉZISE ÉS  
SZERKEZETVIZSGÁLATA**

DR. SINKÓ KATALIN

ANALITIKAI KÉMIA TANSZÉK



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ———

—— Budapest, 2016 ——

# Tartalom

Tartalom .....	1
1. Bevezetés.....	2
1.1 Célkitűzés.....	2
1.2 Geopolimerekről általában.....	3
1.3 Geopolimerek előállítása.....	5
1.4 Geopolimerek tulajdonságai .....	10
2. Vizsgálati módszerek .....	12
2.1 Felhasznált anyagok .....	12
2.2 Oldhatóság .....	12
2.3 Termoanalitika.....	12
2.4 Infravörös spektroszkópia .....	13
2.5 Magmágneses rezonancia spektroszkópia (MAS-NMR).....	13
3. Eredmények.....	14
3.1 Geopolimerek szintézise.....	14
3.2 Oldhatóság .....	15
3.3 Termoanalitika.....	17
3.4 Infravörös spektroszkópia .....	18
3.5 Magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR) .....	20
4. Összefoglalás .....	25
Köszönetnyilvánítás.....	26
Felhasznált irodalom .....	27

# 1. Bevezetés

## 1.1 Célkitűzés

A tanszéken korábban folytatott kísérletekben alumínium-nitrátból, -izopropoxidból, -acetátból és TEOS-ból vagy vízüvegből is készítettek alumínium-szilikát rendszereket. A szerves alumíniumsók alkalmazásánál, pl. az egyébként kiválóan felhasználható nitrátoknál, környezetkárosító hatásokkal kell sokszor 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 alumínium-acetát és TEOS savas közegű gélesítése alkoholban nagyon kis hatékonyságúnak bizonyult az Al-ionok beépülését tekintve az előzetes kísérletekben. Bázikus közegben pedig alkalmazásukkor fázisszeparáció következik be, bázikus alumíniumsó válik ki. A megoldást a Si-prekursor megváltoztatása jelentette, 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 ( $\text{AlO}_4^-$ ) 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 nagy mechanikai szilárdsággal és kis oldhatósággal rendelkeznek. A szol-gél technikával készült monolit termékek legnagyobb problémája a szárítás hatására fellépő töredezők, 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.

## 1.2 Geopolimerekről általában

Az elmúlt évtizedben egyre növekszik az igény környezetbarát építési kötőanyagok iránt. A szükséges alapanyagok biztosításához sokszor hegyeket bontanak el, ezzel természeti és környezeti értékeket semmisítenek meg, emellett pl. 1 tonna cement előállításához körülbelül 1 tonna CO<sub>2</sub> emissziót eredményez, növelve az üvegházhatást, ami a klímaváltozás egyik fő felelőse.

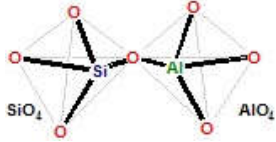

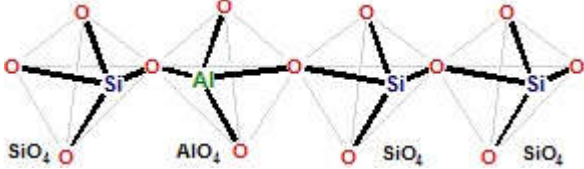
Nem szabad elmenni amellett a tény mellett, hogy ezzel párhuzamosan a környezetszennyező hulladékok mennyisége is rohamosan nő. Ezen problémákra jelenthet megoldást olyan szerves polimerek előállítása, amelyek olcsón, újrahasznosítással és környezetbarát módon előállíthatóak, továbbá az alapanyagok bárhol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

Az egyéb fémionokat (rendszerint alkáli-, alkáliföldfém-ionokat) is tartalmazó alumínium-szilikát polimerrendszerek összefoglaló neve a geopolimer. Feloszthatjuk a geopolimereket természetes és szintetikus geopolimerekre. A természetes geopolimerek legelterjedtebb képviselői az agyagásványok. A geopolimerizáció egy exoterm folyamat, amelynek során oligomerek (dimerek és trimerek) összekapcsolódásával három dimenziós makromolekula szerkezetet alakul ki [1].

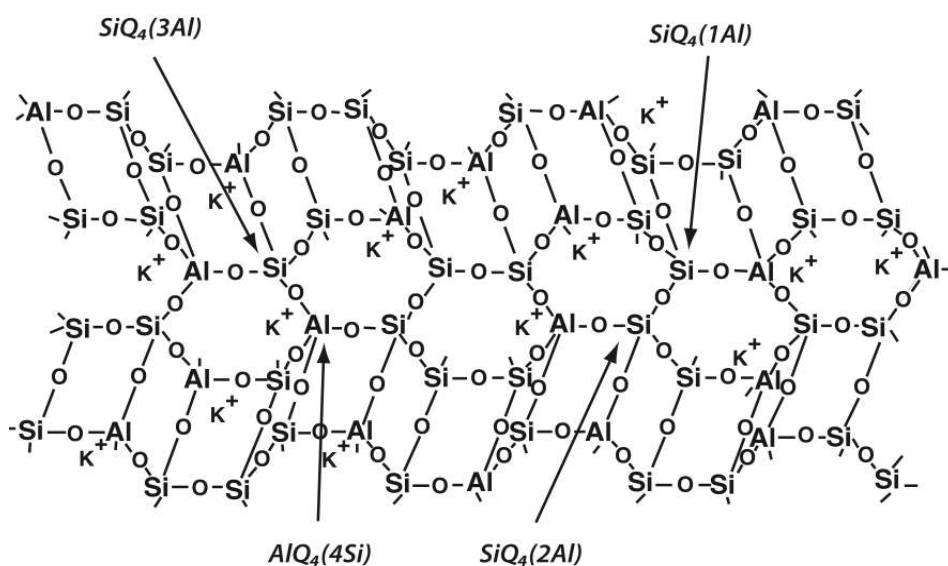
A modern geopolimerek előállítása a Szovjetunióban történt az 1950-es években, és „talajcement” néven forgalmazták. Az 1970-es években, Franciaországban pusztító tüzek szükségessé tették a hőálló és nem éghető, plasztikus anyagok kifejlesztését. A kutatások eredményeként 1972-ben Joseph Davidovits megalkotta a geopolimereket. 1978-ban szerves polimer technológiákat keresve arra jött rá, hogy hasonló feltételek mellett egyrészt szerves fenolos műanyagok, másrészt ásványok keletkeztek. Mindkét szintézis megkövetelte a magas pH értékeket, atmoszférikus nyomást és hogy a hőmérséklet 150 °C alatt legyen [2]. A 80-as években Glukhovski és társai salak és lúgos-talajú cement alkáli-aktivációját írták le [3]. Van Jaarsveld és munkatársai kimutatták elektron diffrakcióval, hogy a geopolimerek szerkezete legtöbbször amorf vagy szemi-amorf. Szerkezetüket tekintve ezek a mesterséges kőzetek szilícium-aluminát, poliszilát (poli-szilícium-oxo-aluminát) alapúak. A szilícium-tetraéderek SiO<sub>4</sub> és AlO<sub>4</sub> tetraéderek összekapcsolódásából jön létre olyan módon, hogy minden oxigénatomot megosztanak egymás között. A szerkezeti üregekben a pozitív töltésű ionok – mint a Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> - feladata, hogy kiegyenlítsék a tetraéderek AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> negatív töltését [4][5].

Empirikus formulája:  $M_n(-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ , ahol  $M$  a kation,  $n$  a polikondenzációs fok és  $z$  egész szám.

1. Táblázat. Geopolimerek szerkezete.

Si/Al mólarány	poliszialát típusa	térszerkezete
1	poli-szialát	
2	poli-szialát-sziloxo	
3	poli-szialát-disziloxo	

A geopolimerek szerkezetét jelölhetjük a  $Q^n(mAl)$  képlettel, ahol az  $n$  a koordinációs száma a szilícium centrumnak az  $m$  pedig a szomszédos Al-atomok számát, amelyek oxigéneken keresztül kapcsolódnak a szilíciumhoz. A két szám értéke 0 és 4 között van. A következő képen a szilíciumtetraéderek 3D-s szerkezeti variációi láthatóak:

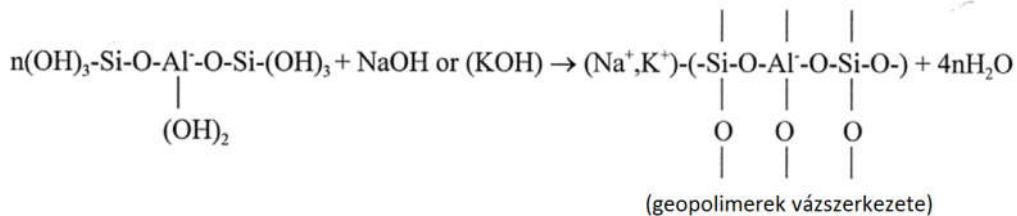
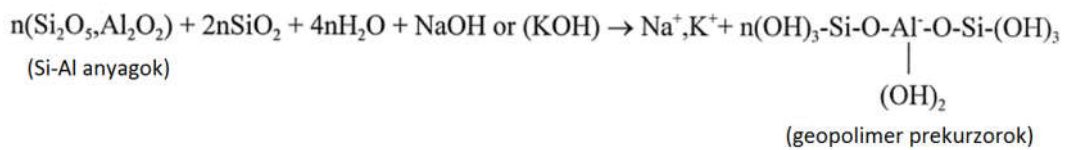


1. ábra: Geopolimerek 3D szerkezete.

### 1.3 Geopolimerek előállítása

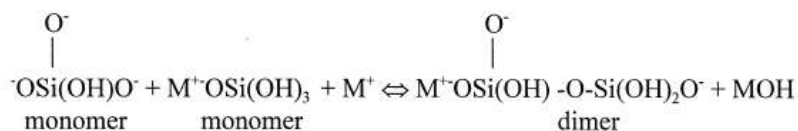
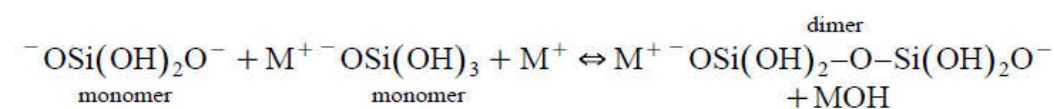
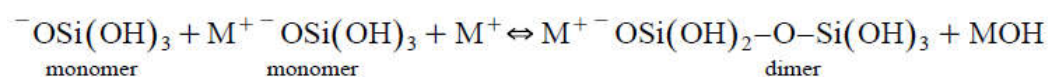
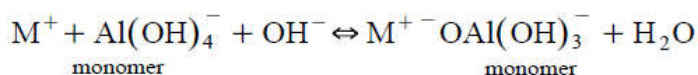
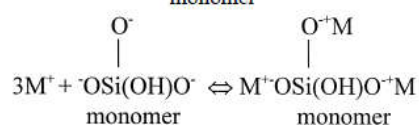
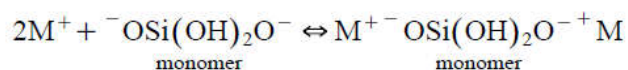
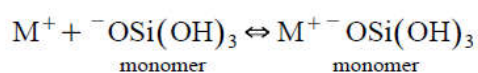
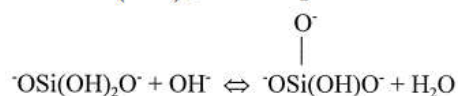
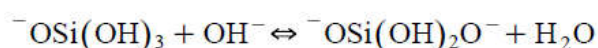
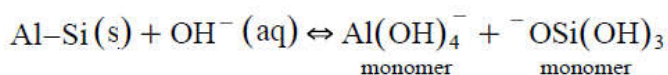
A geopolimerek iránti nagy érdeklődés annak is köszönhető, hogy különböző módon variálhatjuk a szintézisüket, a kiindulási anyagokat. Felhasználható alapanyag lehet például a kaolin, földpát, perlit, pernye, salak, vörösiszap, vagy építési törmelék is. A nyersanyagok oldásához vizes fázisként erősen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

Hua Xu és munkatársa cikkében [7] a geopolimerizációt úgy írják le, mint ami magába foglalja a kémiai reakciót az alumínium-szilikát és szilícium-dioxid között lúgos közegben:



Munkájukban 16 természetes alumínium-szilikát ásványokat vizsgáltak, mint például a szodalit, stilbit, illit, andaluzit. Ezekből különböző adalékokkal masszát készítettek és NaOH illetve KOH-oldatban oldották fel. A kapott anyagok szerkezetét röntgendiffrakcióval vizsgálták meg, az eredmény azt mutatta, hogy a láncszerkezetű anyagok jobban oldódtak a lúgoldatokban, mint a 3D-s térszerkezettel rendelkező anyagok. Érdekesség, hogy a KOH-dal nagyobb nyomószilárdságot tudtak elérni, mint NaOH-os oldással. Az eredmények azt igazolták, hogy a természetes alumínium-szilikát ásványok a geopolimerek forrásai lehetnek, bár még nem tudták megjósolni, hogy a különleges alumínium-szilikát ásványok alkalmasak-e a geopolimerizációra.

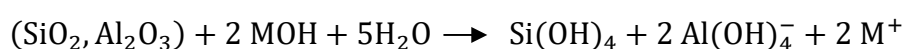
Babushkin és kollégái 1985-ben és McCormick és társai 1989-ben megállapították annak a sémáját, hogy miként oldódik az Al-Si ásvány és szilikát erős lúgos feltételek között [8-11]:



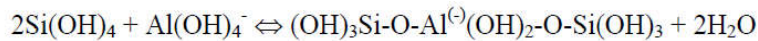
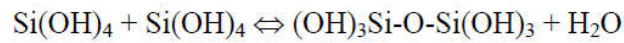
Hua Xu és társa megvizsgálták a geopolimerek nyomószilárdságát is NaOH és KOH feltételek mellett. Azt kapták, hogy azok az ásványok, amelyeknél magasabb az oldódás mértéke, mint a szodalit és a stilbit, magasabb nyomószilárdsággal rendelkeznek. Valamint a NaOH-ban geopolimerizált anyagoknak kisebb a nyomószilárdságuk.

Giannopoulou és Panias a [12-15] cikkek alapján 4 lépésre osztja fel az előállítását a geopolimereknek: [16]

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:

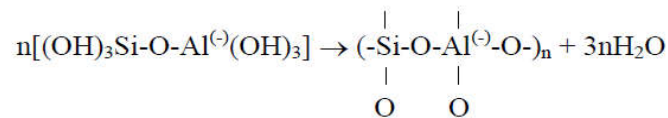
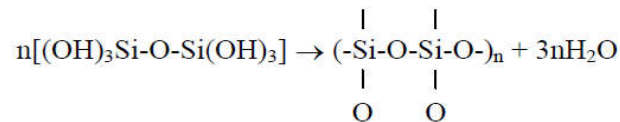


Második lépésben kialakulnak a vizes fázisban az oligomerek. A Si és az Al koncentrációja a vizes fázisban fokozatosan nő. A prekursorok Si-O-Si és Si-O-Al típusú polimer kötésekből áll:

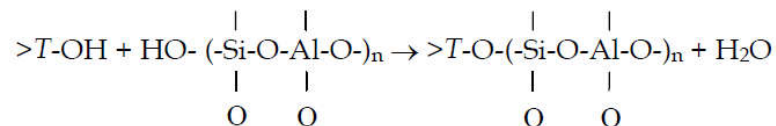


Lúgos vizes fázisban oldódó szilikátok kedveznek az oligomerek képződésének és növelik a Si koncentrációját.

A harmadik lépésben kialakul a 3D-s alumínium-szilikát szerkezet. Ahogy nő az oligomer koncentráció, úgy alakul ki a 3D szerkezet, ami SiO<sub>4</sub>-ből és/vagy AlO<sub>4</sub>-ből áll, megosztva egy oxigént:



A polikondenzáció magába foglalja a vízmolekula távozását is a rendszerből. A 3D szerkezet kialakulásának oka az, hogy az oligomerek reagálhatnak minden hidroxidionnal láncokat/gyűrűket képezve. Ebben az utolsó lépésben az oligomerek a geopolimeres szerkezetben egymással kötéseket alakítanak ki, és a rendszer megkeményedik.



A T jelöli a felületi Si- és Al-atomokat.

Az ipari gyártások mellett a geopolimerek előállítására manapság új szintézis utakat keresnek. Ilyen új lehetőséget képvisel a **szol-gél technika**. Maga a szol-gél módszert a magas hőmérsékletű technológiák kiváltására hozták létre. Kis energia igényű, alacsony hőmérsékletű módszer, amellyel új, egyedi anyagok állíthatóak 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. gélfázisban keletkeznek

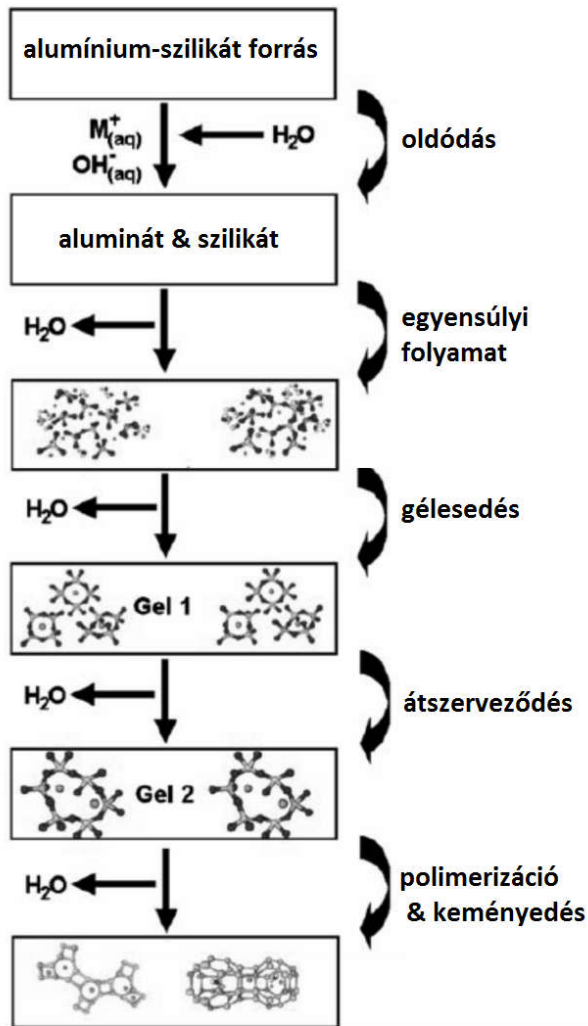


kémiai reakcióval. A szervesetlen polimerek szol-gél előállításánál jellemzően szilícium- és alumínium-alkoxidokat reagáltatnak alkohol – víz oldatkeverékében. A polimerizáció első lépése az alkoxidcsoportok bázis vagy sav-katalizált hidrolízise, melynek eredményeképpen hidroxilcsoportok alakulnak ki. A következő lépés a hidrolizált prekursorok kondenzációs reakciója. Ennek következtében oligomerek, klaszterek, polimerláncok alakulnak ki, melyek az oldat teljes térfogatára kiterjedő térhálóra kapcsolódnak össze. A hidrolízis semleges közegben lassú, ezért savas vagy lúgos közeg 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.

A gélesedést követő szakasz a hőntartás. Ez a folyamat is alkalmasa keletkezett szervesetlen gélek szerkezetének és ez által tulajdonságainak módosítására. A hőntartásnál a géleket szobahőmérsékleten vagy a gélesedés hőmérsékletén tartják általában [20]. A szol-gél módszer zárólépése a szárítás és hőkezelés.

Sinkó Katalin az alumíniumszilikát monolitok előállításáról szóló cikkében [21] arról ír, hogy monolitok (tömbök) szol-gél előállításánál a legnagyobb probléma a gélek szárítása. A szárítás során az oldószer távozása először zsugorodást okoz, később pedig a géltestben létrejövő párolgás szétördeli 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.

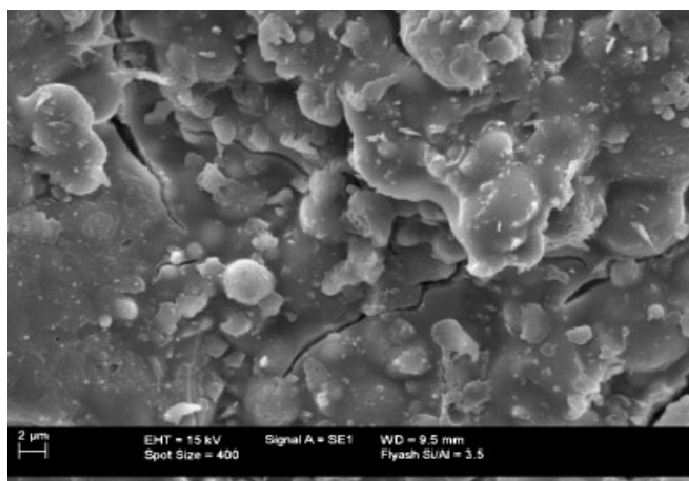
Provis J. L. és van Deventer J. S. J. 2009-es cikke a geopolimerek szol-gél előállítási lehetőségét mutatja be (2. ábra). A prekursorokat összekeverik egy aktivátor oldattal, így módon egy rendezetlen alkáli-alumínium-szilikát gél kapnak. Az aktivátor alkáli- és hidroxidionnal is rendelkezik.



2. ábra: Prekurzorok reakciója geopolimerekké [22]

Szó lévén a hulladékanyagokról, a [23] tanulmányban megpróbálták az etilén polimerizációjának nagy molekulatömegű, keverék hulladékanyagát felhasználni. Ebből az anyagból évi több ezer tonna keletkezik. Ezekből próbatesteket készítettek lúg és vízüveg felhasználásával. Az eredmények biztatóak voltak, de a hajlítószilárdság nagymértékben csökkent. A mikroszerkezetüket megfigyelték pásztázó elektronmikroszkóppal, amely a 3. képen látható.

Zheng és munkatársai tetraetil-ortoszilikát (TEOS), alumínium-nitrát-nonahidrát (ANN), vízmentes etanol és desztillált víz segítségével állítottak elő geopolimert [24]. Két oldat keletkezik: az egyikben a TEOS-t oldja fel etanolban, és 70 °C-on gél keletkezik; a másikban az ANN-t oldja fel az etanol és desztillált víz keveréke. A mintát 105 °C-on szárították ki.



3. ábra: Geopolimer SEM felvétele.

#### 1.4 Geopolimerek tulajdonságai

A geopolimerek mechanikai keménysége a kialakult kötések erősségével van összefüggésben. A Si/Al mólarány határozza meg a tulajdonságokat és ebből kifolyólag a geopolimerek széles alkalmazási területeit.

Tulajdonságait tekintve a geopolimerek kiváló tűz- és hőállóak, jól alkalmazhatók védőbevonatnak. Kitűnő a kémiai tartósságuk/ellenálló képességük, ezért radioaktív illetve toxikus anyagok is beágyazhatók szerkezetükbe, ezáltal biztonságosan tárolhatóvá válnak. Formába önthetőek, ami a szilárd és a vizes fázis nagy 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, autóiipar

A geopolimerek felhasználása nem merül ki az építőanyag iparban. Tsai és munkatársai szintetikus kaolint készítettek De Kimpe és munkatársai jegyzete alapján [17]. Céljük az volt, hogy az általuk készített geopolimereket a gyógyászatban is felhasználhassák. A kaolinalapú geopolimerekből és kalcium-foszfátból kialakított kompozitok biokompatibilis, szintetikus csont alapanyagként alkalmazhatók [18]. Cikkükben Oudadesse és munkatársai munkáját mutatták be, akik kimutatták, hogy a geopolimer mintákat szimulált testfolyadékban áztatva nem szabadultak fel alumíniumionok, in vivo implantátumként használták nyúl combcsontjában [19]. Ebből adódóan nehéz alkalmazni a hagyományos módszereket a geopolimerek előállítására, mert az egészségügyi felhasználásnak szigorú követelményei vannak.

## 2. Vizsgálati módszerek

Dolgozatomban alumínium-szilikát rendszereket készítettem szol-gél módszerrel és ezeket vizsgáltam az összetétel, prekursor-arány, valamint a hőkezelés függvényében. Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{Si}$  MAS NMR spektroszkópia, termoanalitika, infravörös spektroszkópia, valamint vizsgáltuk a kapott rendszerek oldhatóságát.

### 2.1 Felhasznált anyagok

Prekuzorként Al-acetátot (at., Sigma-Aldrich) és nátrium-szilikátot (40 m/m %-os vízüveg, Molar) használtam, amelyeket 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  $80^{\circ}\text{C}$ -on kiszárítottam szárítószekrényben, majd  $100\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ -on, 3-3 órán át hevítettem egy FAIR 1100-as kemencében, mely HAGA KD-481P szabályzó egységgel volt ellátva, amit számítógépről, egy vezérlőprogrammal lehet programozni, irányítani.

### 2.2 Oldhatóság

Az oldhatóság vizsgálatához 1,0/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0 Al/Si molarányú mintákat alkalmaztunk, a mintákat  $100^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten hőkezeltük  $100^{\circ}\text{C}$ -ként. A különböző hőmérsékletű kezelésnek alávetett anyagokból készített tabletták oldódását vizsgáltuk  $15\text{ cm}^3$  desztillált vízben. A hőkezelések a FAIR 1100-as kemencében zajlottak légköri nyomáson.

### 2.3 Termoanalitika

Méréseinkben alapvetően a tömegváltozást követtük nyomon a hőmérséklet függvényében, valamint a termogravimetriát (TG) ötvöztük a derivatív termogravimetriával (DTG) és a differenciál termoanalízissel (DTA). A termoanalitikai mérések Derivatograph-C System típusú készüléken zajlottak  $25^{\circ}\text{C}$  és  $1000^{\circ}\text{C}$  között, statikus levegő atmoszférában,  $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$  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 kiszáritott 1,0/1,0 és 2,5/1,0 Al/Si mólarányú mintákat vizsgáltam. Ezekből tizedes pontossággal 10 mg-ot mértem be egy alumínium-oxidból készült mintatartóba.

## 2.4 Infravörös spektroszkópia

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 mólarányú mintákat készítettem.

## 2.5 Magmágneses rezonancia spektroszkópia (MAS-NMR)

Az NMR egy roncsolás nélküli szerkezetvizsgáló 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 részecskét/spineket tartalmazó elemeket lehet vizsgálni. Mintáink <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P 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, 4mm-es rotorokban, 99,36 MHz Larmor frekvenciát alkalmazva. A szilárd fázisú NMR-ben alkalmazott MAS (magic angle spinning) technikával végrehajtott mérésekben a mintát nagy sebességgel forgatják egy mágikus szögben, 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 mólarányú, 80 °C-on szárított gél mintákat vizsgáltunk <sup>27</sup>Al és <sup>29</sup>Si MAS-NMR spektroszkópiával. A spektrumok alapján a legjelentősebb változás a 2,5 és 1,0 Al/Si mólarányú minták között található, ezért ezeket a mintákat 100 – 1000°C közötti hőkezelésnek vetettük alá 200 °C-ként, és megmértük az <sup>27</sup>Al MAS NMR spektrumaikat.

### 3. Eredmények

#### 3.1 Geopolimerek szintézise

Erős bázikus közeg (pH≈14) alkalmazására van szükség a bázikus Al-acetát feloldásához, mert gyengén bázikus közegben nem oldódik fel. Savas közegben pedig a fázisszeparáció jelensége lép fel kovasav keverék kiválása miatt. A kialakult szerkezetek szilárdságában jelentős különbség tapasztalható. A savas közegben csak kis szilárdságú, nyitott szerkezetű rendszereket sikerült előállítani. A nagy áttörést - amellyel nagy szilárdságú géleket sikerült előállítani – a lúgos közeg alkalmazása hozta meg. Ezzel könnyen sikerült nagy keménységű anyagokat előállítani  $\geq 2,0\text{Al/Si}$  molarány fölött. Az ezzel az eljárással készült mintákból akár nyitott edényben, már 100 °C-on való hevítésük során is nagy szilárdságú tömbök készíthetők.

Az anyagok különlegességét az adja, hogy a nagy keménységet elérhetjük gyorsan, egyszerű körülmények között, miközben az anyagunk nem repedezik meg és szerkezete pedig a gyors reakciónak köszönhetően tömör lesz.

80 °C-on hevített minták viszkózusak voltak, szobahőmérsékleten hagyva a mintát, hosszú ideig megőrizte az állagát. A magasabb hőmérsékleten ( $\geq 100$  °C) kapott keményebb, tömör, tömb mintákat a hevítési folyamat után nehéz volt kiszedni az edényből, további felhasználásukhoz pedig elporításra volt szükség.

A  $\geq 4$  Al/Si molarányú mintákból már a bepárlás után nagy sűrűségű anyag keletkezett, amit nem lehetett tömbként kezelni, mert a kialakuló kristályos fázis szétverte a szerkezetüket.

Korábbi mérési eredményekben megmérték a különböző gélek Vickers- és Brinell-keménységét [25], a vizsgálat eredményei a 3. Táblázatban vannak összefoglalva.

3. Táblázat Vickers (HV) és Brinell (HB) keménységi adatok

Minta	HV értékek	HB értékek
Alumínium-acetát + TEOS xerogélje <sup>1</sup>	0	15 ± 10
Alumínium-acetát + vízüveg hidrogélje	10 – 40	$\infty$ <sup>3</sup>
Alumínium-acetát + vízüveg xerogélje <sup>2</sup>	100 – 150	$\infty$
Cement	45 ± 40	$\infty$

**Megjegyzés a táblázathoz:** <sup>1</sup>80 °C-on szárított minták. <sup>2</sup>100 °C-on szárított minták. <sup>3</sup>Túl nagy szilárdságú minták a Brinell-keménység méréshez.

### 3.2 Oldhatóság

A 2.1 fejezet alapján az elkészített 1,0/1,0; 2,5/1,0; 4,0/1,0Al/Si molarányú mintákat tablettáztam, majd vizsgáltam oldódásukat desztillált vízben. Összességében elmondható, hogy az alacsony hőmérsékleten kezelt minták könnyen feloldódtak, de minél magasabb hőmérsékletű volt a hőkezelés, annál nehezebben. A 400-500 °C-on kezelt mintáknak már csak egy része oldódott fel, az is igen lassan. A 600 °C-on és az annál magasabb hőmérsékleten hőkezelt minták egyáltalán nem oldódtak vízben.



4. ábra: Tabletták az áztatás előtt.

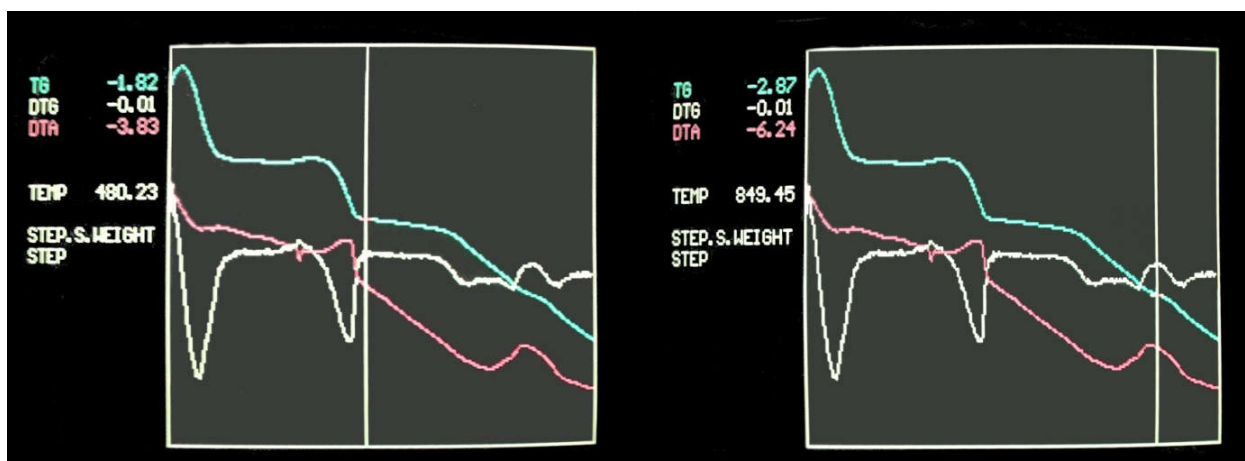


4. Táblázat Vízben való oldhatóság vizsgálati eredményei és a minták makroszkópikus jellemzése.

<b>hőmérséklet (°C)</b>	<b>Al/Si mólarány</b>	<b>m (g)</b>	<b>oldódási idő (perc)</b>	<b>megjelenés / tablettázhatóság</b>
100	1,0/1,0	1,0353	60	sima felület, könnyű tablettázhatóság
100	2,5/1,0	0,8894	90	sima felület, könnyű tablettázhatóság
100	4,0/1,0	0,7983	110	sima felület, könnyű tablettázhatóság
200	1,0/1,0	0,5313	50	sima felület, könnyű tablettázhatóság
200	2,5/1,0	0,421	50	sima felület, könnyű tablettázhatóság
200	4,0/1,0	0,9499	70	sima felület, könnyű tablettázhatóság
300	1,0/1,0	0,5818	60	sima felület, könnyű tablettázhatóság
300	2,5/1,0	1,1183	90	sima felület, könnyű tablettázhatóság
300	4,0/1,0	1,5081	120	sima felület, könnyű tablettázhatóság
400	1,0/1,0	1,9774	90	sima felület, könnyű tablettázhatóság
400	2,5/1,0	1,3466	100	sima felület, könnyű tablettázhatóság
400	4,0/1,0	1,1117	110	sima felület, könnyű tablettázhatóság
500	1,0/1,0	1,4961	120	töredezettség megjelenése a tablettán
500	2,5/1,0	0,9987	120	töredezettség megjelenése a tablettán
500	4,0/1,0	1,6699	120	töredezettség megjelenése a tablettán
600	1,0/1,0	1,0265	130	szenes elszíneződés, könnyen porítható
600	2,5/1,0	1,3966	140	szenes elszíneződés, könnyen porítható
600	4,0/1,0	1,3458	140	szenes elszíneződés, könnyen porítható
700	1,0/1,0	1,1725	-	egyre keményebb anyag, nehéz porítás
700	2,5/1,0	1,1919	-	egyre keményebb anyag, nehéz porítás
700	4,0/1,0	1,2133	-	egyre keményebb anyag, nehéz porítás
800	1,0/1,0	0,91	-	egyre keményebb anyag, nehéz porítás
800	2,5/1,0	1,3176	-	egyre keményebb anyag, nehéz porítás
800	4,0/1,0	1,4172	-	egyre keményebb anyag, nehéz porítás
900	1,0/1,0	1,1825	-	nehezebb tablettázni és porítani
900	2,5/1,0	1,3236	-	nehezebb tablettázni és porítani
900	4,0/1,0	1,0996	-	nehezebb tablettázni és porítani
1000	1,0/1,0	2,1919	-	nehéz tablettázni, rendkívül kemény
1000	2,5/1,0	2,0052	-	nehéz tablettázni, rendkívül kemény
1000	4,0/1,0	2,0588	-	nehéz tablettázni, rendkívül kemény

### 3.3 Termoanalitika

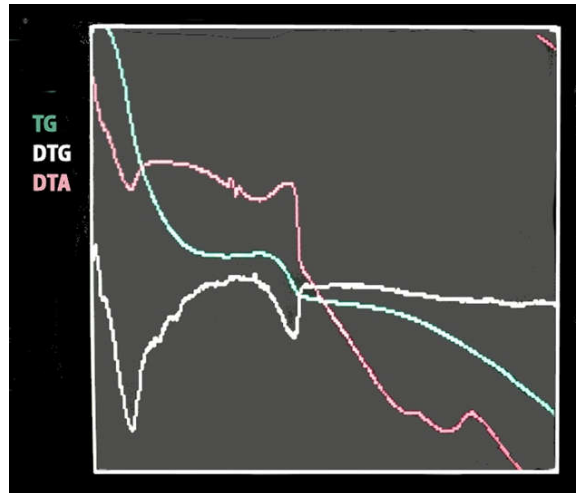
Először a 100 °C-on kiszáritott 1,0/1,0 molarányú mintát vizsgáltam meg termoanalízissel. Az 5. ábrán látható a felvett termogram.



5. ábra: A 1,0 molarányú, 100 °C-on szárított minta termogramja különböző hőmérsékleten rögzítve.

Az ábrából jól látható, hogy 20 °C és 181 °C között közel 10 százaléka elveszett a mintáknak. Al-acetát OH-tartalmának, valamint kötött szerves anyag- és oldószertartalom (alumíniumatom köré koordinálódott acetátionok és vízmolekulák) távozása jellemző erre a szakaszra. 300 °C-on a DTA görbén megjelenik egy exoterm szakasz, amelyhez tömegveszteség is társul. Valószínűsíthetően a szerves tartalom (acetátionok) kiégése okozza. Az exoterm szakasz 480 °C-ig tart, 18,2% az eddigi össztömegcsökkenés. 630 °C-on újabb, kétlépéses tömegcsökkenés tapasztalható 850 °C-ig. Itt további 10,5%-os tömegcsökkenés következik be. Az itt lejátszódó folyamatok felderítése további vizsgálatokat igényel. Egy szol-gél úton előállított szokásos alumínium-szilikát rendszerben a tömegveszteség 400-500 °C-ig rendszerint befejeződik. 745 °C-nál DTA görbén egy újabb exoterm szakasz jelenik meg, mely 930 °C-ig tart, ez egyértelműen alumínium-tartalmú kristályos fázis kialakulásához köthető. Ezt a tényét az NMR vizsgálatok is alátámasztják.

A 6. ábra a 2,5/1,0 Al/Si molarányú, 100 °C-on szárított minta termoanalitikai diagramja látható.



6. ábra: A 2,5 Al/Si molarányú, 100 °C-on szárított minta termogramja.

20-tól 107 °C-ig tartó, éles endoterm csúccsal és 18,7 %-os tömegveszteséggel jellemezhető tartomány a bázikus Al-acetát-tartalom és a vízmolekulák párolgásából ered. Egy lassú tömegveszteség 107-től 446 °C-ig tart. 446 °C-ig az össztömegveszteség 48,2 %. Az acetáttartalom teljes egészében távozik ez alatt. Az 1,0 Al/Si molarányú mintában ez a szakasz 480 °C-on fejeződik be. A DTA görbén 450 °C-tól egy exoterm szakasz figyelhető meg 665 °C-ig. A tömegveszteség 450 és 665 °C között eléri az 53,2%-t. Itt egy kristályos fázis kialakulása játszódik le. 805 °C-on újabb DTA csúcs kezdődik, mely további fázis átalakuláshoz köthető. Az össztömegveszteség 73,9%. A kristályos fázisok azonosítása szintén későbbi feladat. A nagyobb acetát-tartalom nagyobb tömegveszteséget is okoz.

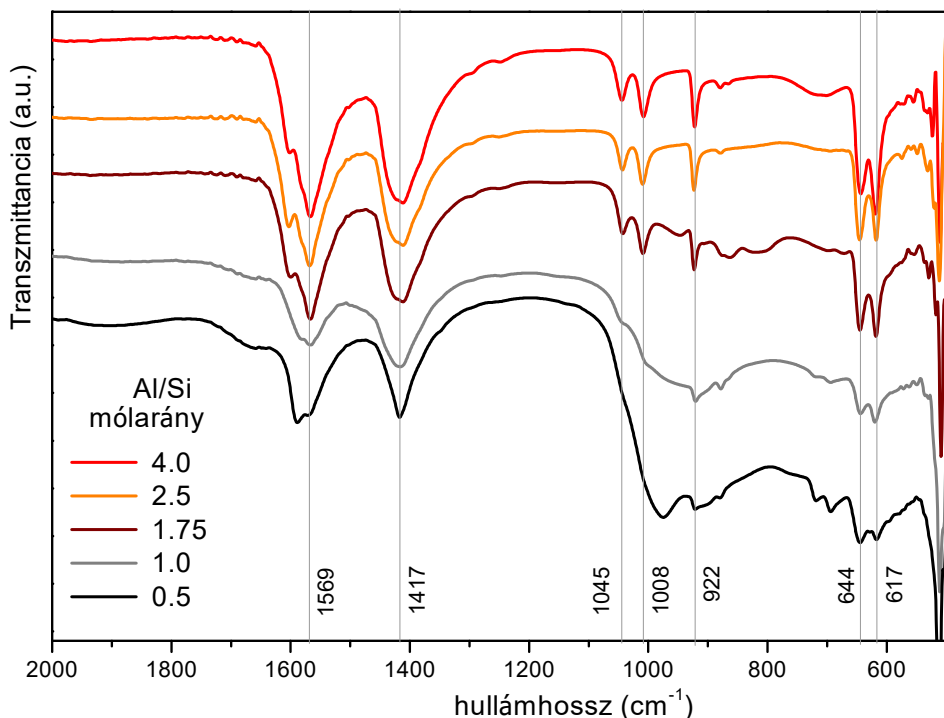
Az alapvető különbség a két minta között a kristályos fázisok kialakulásában van. Az 1,0 Al/Si molarányú mintában csak egy kristályos fázis keletkezése figyelhető meg 745-930 °C között. A 2,5 Al/Si molarányú mintában két fázis átalakulás is lejátszódik, 450 és 665 °C között, valamint 750-900 °C tartományban.

A termoanalízis magyarázatot adhat arra a tényre, hogy 500 °C felett a minták vízben már nem oldódnak. 500 °C alatt befejeződik az Al-acetát átalakulása és reakciója a vízüveggel. 500 °C felett javarészt fázis átalakulásokkal kell számolni.

### 3.4 Infravörös spektroszkópia

A geopolimerizáció után a szabályos, rendezett lánctrúrájú Si-O-Si kötések körüli környezet és az Al-O-Si kötések alakja is megváltozik. Az erős aszimmetrikus rezgési csúcsa a Si-O-Si kötésnek a metakaolinban  $1100\text{ cm}^{-1}$ , a szilikagélben  $1090\text{ cm}^{-1}$  [25]. Al-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 ~0 %-os beépülést mutató, Al-acetátból, savas közegben készült gélek Si–O–Si kötése 1094  $\text{cm}^{-1}$ -en abszorbeálnak. A 20 % kötött Al-tartalmú géleknél 1086, 65 % esetén pedig 1068  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkezik ez az abszorpciós sáv [25]. Jelen mérésorozatban <2,0 Al/Si mólaránynál ez a csúcs 1045  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható vállként (7. ábra).  $\geq 2,0$  Al/Si mólaránynál egy karakterisztikus hármas csúcs elfedi ezt a 1050-900  $\text{cm}^{-1}$  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 mólarány függvényében.

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

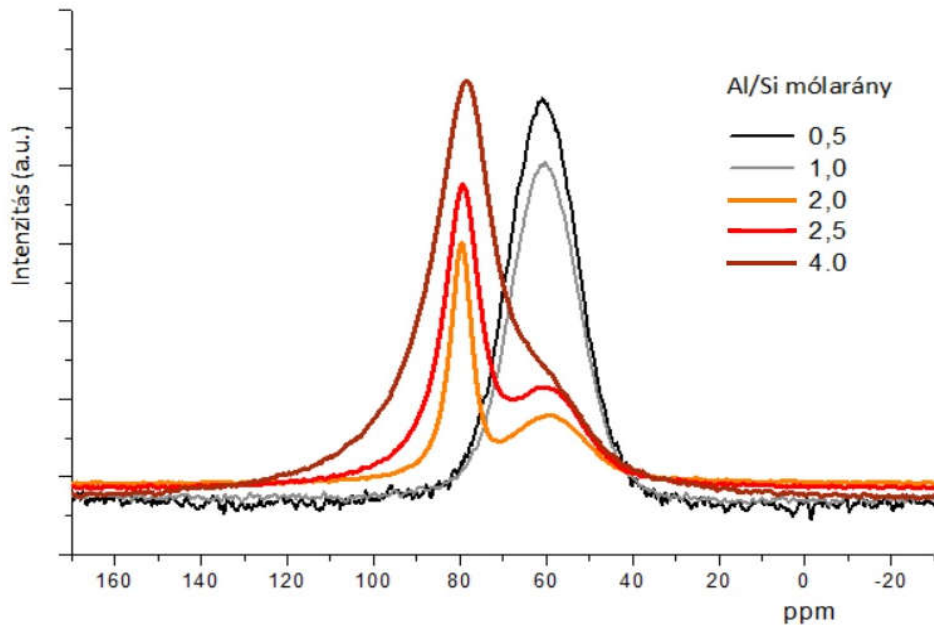
### 3.5 Magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR)

A 80 °C-on oldószermentesített minták spektrumjai a 8. ábrán láthatók. Jól látható, hogy a 0,5/1,0 és a 1,0/1,0 molarányú minták 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 Al NMR szignál egy kompozit szerkezetet igazolnak. A 78 ppm-es NMR csúcs egy Al-alapú szekunder fázishoz köthető, mely beágyazódik az amorf alumínium-szilikát térhálóba. Ez a kompozit szerkezet normál, a szakirodalomban szereplő geopolimerekben nem található meg, mert ott nem mennek 1,0 Al/Si molarány fölé. A 8. ábra NMR spektrumaiból kiderül, hogy 80 °C-on a szekunder fázis még nem kristályos. Kvantitatív kiértékelés során Gauss-görbét illesztettünk az NMR spektrumokhoz (5. táblázat).

5. Táblázat <sup>27</sup>Al MAS NMR spektrumok kvantitatív kiértékelése

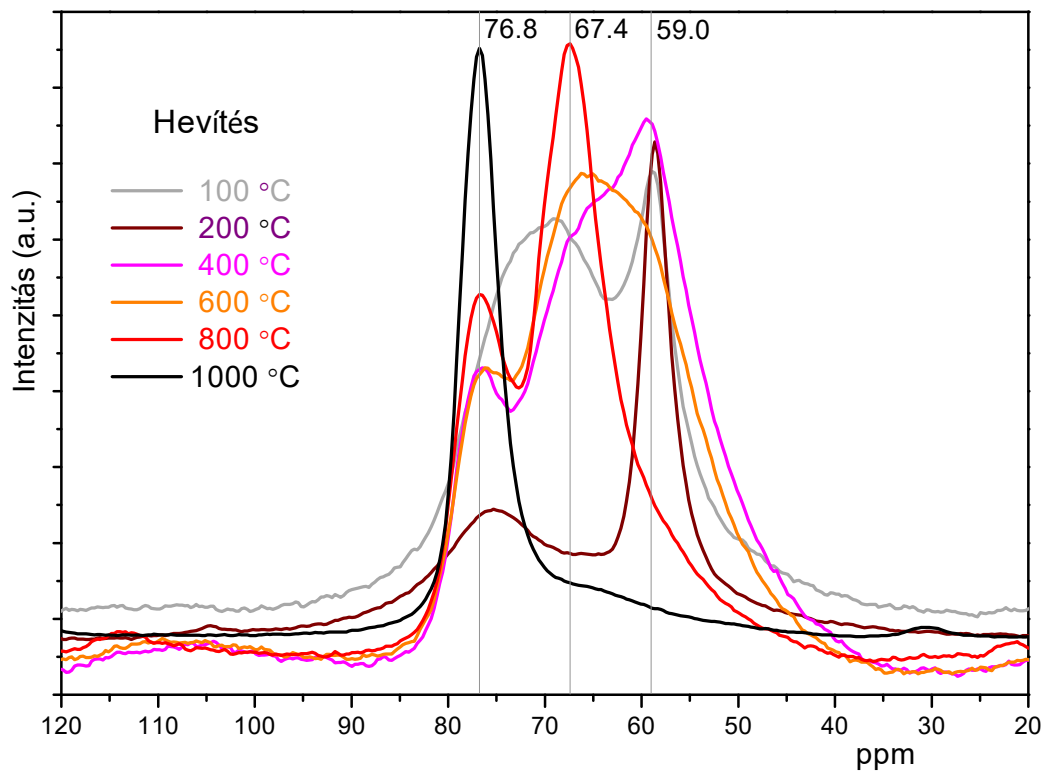
Al/Si molarány	60-61 ppm <sub>maximum</sub> (%)	78-79 ppm <sub>maximum</sub> (%)
0,5/1,0	100	0
1,0/1,0	100	0
2,0/1,0	36,8±0,4	63,2±0,5
2,5/1,0	48,3±0,6	51,7±0,5
4,0/1,0	5,6±0,4	94,4±0,4

A kvantitatív kiértékelések egyértelműen alátámasztják, hogy minél nagyobb az Al-tartalom, annál nagyobb a 78-79 ppm-es csúcshoz tartozó tetraédes Al-atomok aránya. A 0,5 és a 1,0 Al/Si molarányú minták Al MAS NMR spektrumaiban ez a csúcs még nem detektálható, tehát egyértelműen kimondható, hogy ez a csúcs a szekunder Al-tartalmú fázis kötésrendszeréből ered.



8. ábra:  $80^\circ\text{C}$ -on szárított minták  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektruma

A különböző hőmérsékleteken hőkezelt 2,5/1,0 molarányú mintákat vizsgáltuk  $^{27}\text{Al}$ -ra (9. ábra).



9. ábra: A különböző hőmérsékleten kezelt, 2,5 Al/Si molarányú minták  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektrumai

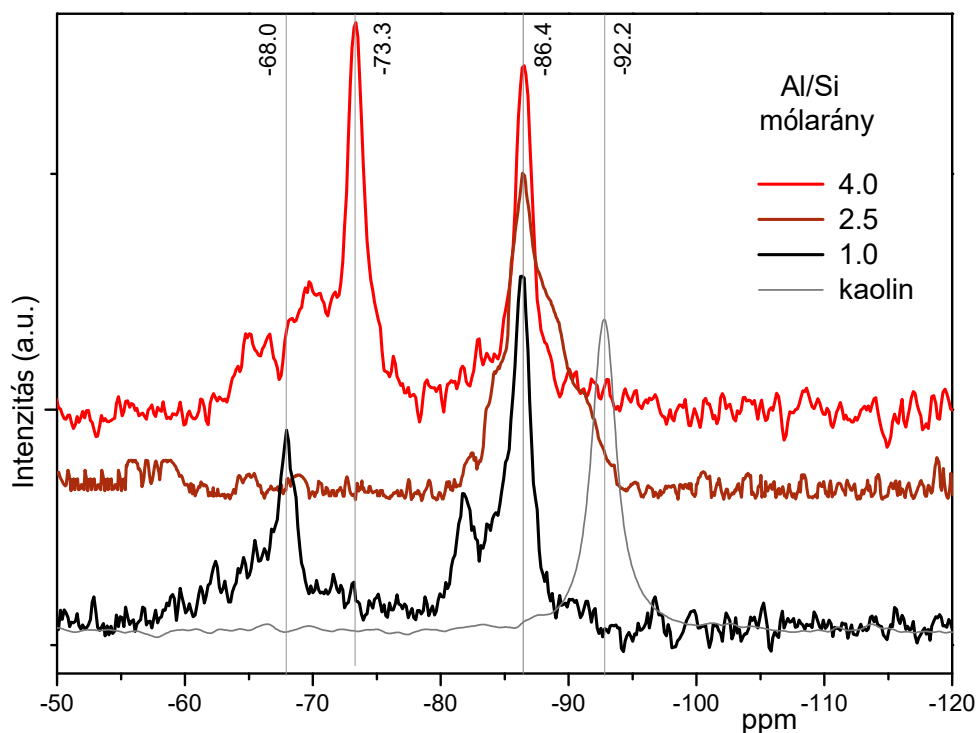
A különböző hőmérsékleten kezelt, 2,5 Al/Si molarányú minták spektrumait szintén kiértékeljük kvantitatívan is (6. táblázat).

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

T (°C)	60-62 ppm <sub>maximum</sub> (%)	67-68 ppm <sub>maximum</sub> (%)	77-78 ppm <sub>maximum</sub> (%)
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 100 és 200 °C-on hőkezelt mintában két csúcsot detektál az NMR, 58,4 és 75,3 ppm-nél. A szekunder fázist képviselő csúcs 41-48 %-t tesz ki. A 75,3 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 ppm-es csúcs képvisel. Ez a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kialakulását igazolja. Még jelentős a 76,4 ppm-es csúcs is, tehát az alumínium-szilikát térhálóban lévő Al-tetraéderek javarésze (55-60 % helyett 43,1 %) még megmarad. A szekunder fázis hányada 400 °C-on számottevően csökken, tehát a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fázis nagy arányban ebből fejlődik ki. 600 °C-on már egyértelműen a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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 egyeduralkodó. Tehát a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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-tartalomtól. 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.

Ezen minták közül az eltérő szerkezeteket reprezentáló, 1,0; 2,0 és a 4,0 Al/Si mólarányú mintákkal végeztünk  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR vizsgálatot, az eredményeket a 10. ábra szemlélteti. Az Si NMR szignálokat a geopolimerek spektrumában a szerint szokták megkülönböztetni, hogy milyen szilika tetraédereket képviselnek. A szilika tetraédereket Q-val jelölik, a hatványkitevőjük pedig azt jelképezi, hogy hány másik atomhoz kapcsolódik oxigénen keresztül. Pl. a  $Q^0$  olyan szilika-tetraédereket képvisel, amelyek szóló anionok, a  $Q^4$  pedig  $\text{Si}(\text{O-X})_4$  egységet. Az X lehet Si vagy a geopolimereknél az 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 [27]. F. Zibouche és társai [28] a  $Q^3(0\text{Al})$  szerkezetet -100 ppm körül jelhez kötötték, 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 [29]. 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 [30].



10. ábra: 80°C-on szárított minták  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektruma.

Az 1,0 Al/Si mólarányú minta Si NMR spektrumában a 68ppm-es szignál az egyszerű  $\text{SiO}_3^{2-}$ -aniont jelöli, ami a vízüvegből származik. Ez az át nem alakult metaszilikát anion, amelyet az irodalomban  $Q^0$ -val jelölik. 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 Al/Si mólarányú mintában alapvetően jelen lévő  $Q^2$ -es ( $=Si-(OSi)_2$ ) vízüveg szerkezetéhez lehet rendelni, másrészt – kis mennyiségben – a  $Q^4(3Al)$  egységhez.

A 2,5 Al/Si mólarányú minta esetén a vízüveg okozta NMR jelek már eltűnnek, jelezve, hogy az összes metaszilikát anion elreagált ennél az aránynál. Ebben a mintában a  $Q^4(3Al)$  szerkezet –  $[Si(OAl)_3]$  – a domináns, csúcsa -86,4 ppm-nél detektálható. A 4,0 Al/Si mólarányú mintában egy újcsúcs jelentkezik -73,3 ppm-nél, mely irodalmi adatok alapján a  $Q^4(4Al)$  tetraéderekhez tartozik, jelentős intenzitású még a 86,4 ppm-es szignál is, mely  $Q^4(3Al)$  tetraéderekben lévő Si jele.

A negyedik spektrumot összehasonlításként tettük be. Az összehasonlító 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. 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.

## 4. Összefoglalás

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

- Az Al/Si=1 molaránynál amorf csapadék keletkezik, melyből nem lehet tömbszerű szilárd anyagot kialakítani.
- Az Al/Si > 4 molarányú, 80-100 °C-on szárított hidrogél porrá esett szét. Ezekben a mintákban a nagy mennyiségű Al-tartalmú kristályos fázis szétrombolja a 3D-os térszerkezetet.
- Az Al/Si=2-4 molarány nagy szilárdságú mintát eredményez, sokszorosan keményebbet, mint más prekursorból 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.

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 áll, másrészt nanoméretű alumíniumtartalmú kristályos részecskékből. (A kristályos fázis XRD meghatározása későbbi feladat.) A kompozit-szerkezetet sikerült mind FTIR, mind  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektroszkópiával igazolni. Oldhatósági vizsgálatokkal, termoanalitikai és NMR spektroszkópiai mérésekkel sikerült a geopolimer mintáink ideális hőkezelését meghatározni. Ez 500-550 °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-os térszerkezetet. Annak köszönhető, hogy a kristályos fázis nem veri szét a tömbszerkezetet – ellentétben az olvasztással előállított alumínium-szilikátokkal –, hogy amíg a gélhálózat elemei növekednek a gélpontig, addig a kristályos részecskék mérete megmarad nanoméretűnek, - korábbi kisszögű vizsgálatok szerint 2 nm-es körülinek 600 °C alatt.

## **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.

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

## Felhasznált irodalom

- [1] Davidovits, J., 1988b. Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J.,Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiegne, France, 1–3 June, pp. 25–48.
- [2] Davidovits J.: Properties of geopolymer cements, Alkaline Cements and Concretes, KIEV Ukraine, (1994)
- [3] Glukhovsky 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).
- [4] 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).
- [5] J. G. S van Jaarsveld, J. S. J van Deventer: The effect of composition and temperature on the properties of flyash- and kaolinite-based geopolymers
- [6] Barbosa VFF, MacKenzie KJD 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.
- [7] Hua Xu, J. S. J. van Deventer : The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process. 59 (2000) 247-266.
- [8] Babushkin, V.I., Matveyev, G. M., Mchedlov-Petrosyan, O.P.: Thermodynamics of Silicates. Springer-Verlag, Berlin, (1985) pp. 276-281.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] J. Davidovits: „Geopolymer '88” Proc. of the 1<sup>st</sup> International Conference (1988), p. 25.
- [13] H. Xu and J. S. J. van Deventer: Int. J. Miner. Proc. Vol. 59 (2000), p. 247.
- [14] D. Pania, I. Giannopoulou and T. Perraki: Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 301 (2007) p. 246.
- [15] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Jaarsveld and L. Lorenzen: Min. Eng., vol. 10 (1997), p. 659.
- [16] Giannopoulou I, Pania D.: Structure, design and applications of geopolymeric materials. In: third international conference on deformation processing and structure of materials, Belgrade, Serbia; (2007).

- [17] C.R. De Kimpe, H.Kodama, R. Rivard: *ClaysClayMiner.* 29 (1981) 446-450.
- [18] Yi-LingTsai, John V. Hanna, Yuan–Ling Lee, Mark E. Smith, Jerry C. C. Chan: Solid-state NMR study of geopolymer prepared by sol-gel chemistry, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 3017-3022.
- [19] H. Oudadesse, A.C.Derrien, M. Lefloch, J. Davidovits, *J.Mater.Sci.* 42 (2007) 3092-3098.
- [20] Pamela J. Davis, C. JeffreyBrinker, Douglas M. Smith: Pore structure evolution in silicagel during aging/drying, *Journal of Non-Crystalline Solids* 142 (1992) 189-196.
- [21] Katalin Sinkó: Synthesis of aluminosilicate monolithic system by a novel fast ambient drying process, *Ceramics International* 42 (2016) 5100-5106.
- [22] Provis J. L. and van Deventer J. S. J, *Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications.* CRC Press. (2009).
- [23] Zákány I. és Korim T: Alkáli aktivált szervesetlen polimerek, mint a kötőanyagok újabb generációja, *Anyagtudomány: Materials Science*, 63. évf., 3-4. szám, (2011).
- [24] Zheng, Cui, Zhang: Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization, *J. Mater.Sci* (2009) 44:3991-3996.
- [25] Sinkó K. „Oxid alapú rendszerek szol-gélszintézise” DSc disszertáció (2016)
- [26] L. Chen, Z. Wang, Y.Wang, J.Feng: Preparation and properties of alkali-activated metakaolin-based geopolymer, *Materials* 2016,9,767.
- [27] Y. L. Tsai, J. V. Hanna, Y. L. Lee, M. E. Smith, J. C. C. Chan: *J. SolidStateChem.* 183,3017-3022 (2010).
- [28] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J. B. d’Espinoze de Lacaillerie: *AppliedClaySci.*, 43, 453-458 (2009).
- [29] S. M. Park, J. G. Jang, S. A. Chae, H. K. Lee: *Materials* 9, 308-317 (2016).
- [30] T. Takahashi, T. Ohkubo, K. Suzuki, Y. Ikeda: *Microporous and Mesoporous Mat.* 106, 284-297 (2007).