

Kaolinit kilinin hidrojen depolama amaçlı kullanımını için modifikasyonu ve karakterizasyonu

Berna KOÇER KIZILDUMAN*

Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, 10145, Çağış kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 16.04.2022

Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.12.2022

Öz

Dünyada var olan enerji kaynaklarının son yıllarda azalmasına bağlı olarak, güvenli ve sürdürülebilir enerji alanlarında alternatif olabileceği düşüncesiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasına yönelik bilimsel çalışmalar hızla devam etmektedir. Hidrojen, güç üretimi, ısı, ulaşım ve enerji depolama sistemleri gibi farklı alanlarda kullanım potansiyeline sahip küresel olarak çevre üzerinde herhangi bir etkisi olmayan temiz yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Kaolinit, 1:1 tabakalı yapıya sahip ve katmanlar arası mesafesi düşük bir kil mineralidir. Kil minerallerinin adsorpsiyon kapasitelerinin ilgi çekici olması sebebiyle kaolinit birçok depolama uygulamaları için kullanılabilir. Yapılan çalışmalar, kil minerallerinin hidrojen depolama materyali olarak kullanılabilmesi göstermektedir ancak katmanlar arası mesafesi diğer killere oranla daha az bir kil minerali olması sebebiyle hidrojen moleküllerinin kaolinit tabakaları arasında tutulması zordur. Bu nedenle, kaolinitin hidrojen depolama kapasitesinin artırılmasına yönelik ön işlemler dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, kaolinit üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonunun artırılması amacıyla 1:1 kil tabakasına sahip kaolinit (K) öncelikle dimetil sülfoksit (DMSO) organik bileşegi ile aralanarak interkale kaolinit (KD), sonrasında ise organik bir modifiyer madde olan 2,6-diaminopiridin (2,6-DAP) molekülleri ile DMSO moleküllerinin yer değiştirmesi sağlanarak modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) organokili oluşturulmuştur. Elde edilen örneklerin temel olarak karakterizasyonunda BET yüzey alanı tayin cihazı ile yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları; SEM cihazı ile morfolojisi; FTIR ve XRD cihazları ile yapısal karakterizasyonu; TGA cihazı ile termal kararlılığı belirlenmiştir. Aralanarak modifiye edilen kaolinitin hidrojen depolama kapasitesi, kriyojenik sıcaklıkta ve 0-7 bar basınç aralığında kaolinitten daha yüksek olarak ölçülmüştür. 7 bar basınçta kaolinitin ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi %0,002, modifiye kaolinitin ise %0,018 olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen tüm bu karakterizasyon işlemleri ışığında killerin modifikasyon ile hidrojen depolama kapasitelerinin artırılabilmesi ve enerji alanında hidrojen depolama materyali olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kaolinit, interkalasyon, modifikasyon, karakterizasyon, hidrojen depolama.

*Berna KOÇER KIZILDUMAN, bernakocer@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0826-3556>

Modification and characterization of kaolinite clay for hydrogen storage

Abstract

In recent years, due to the decrease in energy resources in the world, scientific studies on the use of renewable energy resources are continuing rapidly with the thought that it can be an alternative in the fields of safe and sustainable energy. Hydrogen is a clean renewable energy source that has the potential to be used in different fields such as power generation, heat, transportation and energy storage systems and has no impact on the environment globally. Kaolinite is a clay mineral with a 1:1 layered structure and a low interlayer distance. Kaolinite can be used for many storage applications because the adsorption capacity of clay minerals is interesting. Studies show that clay minerals can be used as hydrogen storage material, but it is difficult to keep hydrogen molecules between the kaolinite layers, since the distance between layers is less than other clays. Therefore, pretreatments attract attention to increase the hydrogen storage capacity of kaolinite. In this study, kaolinite (K), which has a 1:1 clay layer, was first intercalated (KD) with dimethyl sulfoxide (DMSO) in order to hold hydrogen molecules to kaolinite, and then 2,6-diaminopyridine (2,6-DAP) molecules were replaced with DMSO molecules. In the basic characterization of the samples obtained, surface areas and pore size distributions with BET surface area determination device; morphology with SEM device; structural characterization with FTIR and XRD devices; the thermal stability was determined with the TGA device. The hydrogen storage capacity of the modified kaolinite was measured to be higher than kaolinite at cryogenic temperature and pressure range of 0-7 bar. At 7 bar pressure, the hydrogen storage capacity of kaolinite by weight was determined as 0.002% and modified kaolinite as 0.018%. In the light of all these characterizations, it was concluded that the hydrogen storage capacity of clays can be increased by modification and can be used as a hydrogen storage material in the energy field.

Keywords: Kaolinite, intercalation, modification, characterization, hydrogen storage.

1. Giriş

Fosil yakıtların kullanımı, küresel ısınma, yerel ve bölgesel kirlilik gibi ciddi çevre sorunları ile doğrudan ilişkilidir [1]. Fosil yakıtların yerini alacak temiz ve yeşil enerjiye olan acil ihtiyaç, son yılların en büyük enerji sorunu haline gelmiştir [2]. Hidrojen, birim kütle başına yüksek enerji yoğunluğu ve kullanılabilirliği nedeniyle bir enerji kaynağı olarak umut verici bir adaydır [3]. Son zamanlarda sayısız faydaları nedeniyle hidrojen, petrol ve doğal gaz gibi geleneksel yakıtların yerini alacak alternatif bir yakıt olarak araştırmaların odak noktası olmuştur. Hidrojen içten yanmalı motorlarda yaygın olarak kullanılan benzin ve kömürle karşılaştırıldığında, sudan elde edilerek yandığında tek yan ürünü su olduğundan yenilenebilir bir enerji kaynağı olması ve kütle birimi başına daha yüksek enerji içeriğine sahip olması gibi özellikleri ile temiz bir enerji taşıyıcısı olarak

bilinir [4]. Hidrojen, fotoelektrokimyasal ve biyolojik işlemler yoluyla minimum çevresel etki ile yenilenebilir kaynaklardan üretilebildiğinden, depolama çalışmalarında hidrojenin yeşil bir yakıt olarak kullanılması önemli bir adımdır [5,6,7]. Hidrojen yakıtlı ekonomiyi gerçeğe dönüştürmede, hidrojenin geleceğini engelleyen depolama sorunlarının üstesinden gelinmelidir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi için çeşitli malzemelerde güvenli ve uygun fiyatlı bir şekilde depolanması için yapılan çalışmalar son zamanlarda büyük ilgi görmektedir [8]. Sıkıştırılmış gaz, sıvılaştırma, metal hidrürler hidrojeni depolamak için kullanılan yaklaşımlar arasındadır, ancak yine de boyut, verimlilik, maliyet ve araç içi güvenlik kriterlerini karşılamamışlardır [9, 10]. Bu nedenle farklı depolama yöntemleri denenerek hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, kullanımı basit ve uygulanabilir olduğu için en popüler yöntemlerden birisidir [11]. Bu nedenle, birçok araştırmacı aktif karbonlar [12], karbon nanotüpler [13], karbon küreler [14], metaller [15,16], alaşımlar [17], mineraller [18], organo-metalik bileşikler dahil olmak üzere farklı malzemelerde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon kullanarak hidrojenin depolanmasını deneysel olarak çalışmışlardır. Adsorpsiyon yöntemiyle hidrojen depolayan bir malzemenin hidrojen depolama kapasitesi, gram katı adsorbent başına adsorplanan gram hidrojen miktarı olarak tanımlanabilir.

Kil mineralleri; metal oksit nanoparçacıkları, polimerler veya biyolojik bileşenler ile birleştirilebildiği gibi diğer uygulamaların yanı sıra katalizörler, polimer-kil nanokompozitleri ve adsorbent materyaller gibi fonksiyonel nanomalzemeler geliştirmek için yaygın olarak kullanılmıştır [20]. Kaolinit, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ kaolin grubu minerallerine ait 1:1 tipi tabakalı yapıya sahip tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşan bir alüminyum silikattır [21]. Temel birim olan 1:1 katman, ortak oksijen atomları ile birbirine bağlanan oktahedral (alüminyum) ve tetrahedral (silikon) tabakalardan oluşur. Bitişik tabakalar, tetrahedral tabakanın oksijenleri ile oktahedral tabakanın iç yüzey hidroksilleri arasında oluşan hidrojen bağları ile bir arada tutulur [22]. Diğer kil minerallerinin aksine, kaolinit tabakası elektriksel olarak nötrdür. Yükün olmaması ve tabakalar arası mesafenin yaklaşık 7 Å olması nedeniyle, kaolin grubu mineralleri başlangıçta interkalasyon yapılarak kimyasal modifikasyonları gerçekleştirilebilir.

Kaolinitin ara katman yüzeyindeki hidroksil gruplarının organik olarak işlevselleştirmesi, kaolinitin ara katman ortamlarının özelliklerini interkalasyon ile değiştirir. İnterkalasyon komplekslerinin hazırlanması aynı zamanda misafir (guest) moleküllerinin polaritesine, bağlanma kabiliyetine ve boyutuna da bağlıdır. Dimetilsülfoksit (DMSO), N metilformamit (NMF) ve piridin-N-oksit gibi oldukça polar organik bileşikler, elektrostatik çekim, van der Waals ve kaolinit katmanları arasındaki H-bağları kırılarak doğrudan kaolinit katmanlarına eklenebilir. Ayrıca kaolinit tabakaları arasındaki kohezif kuvvetlerin üstesinden gelen formamit, potasyum asetat, asetamitler, hidrazin, üre ve amonyum asetat gibi bazı organik moleküller, iç yüzey hidroksilleri ve iç yüzey oksijenleri ile H-bağları oluşturabilirken, reaksiyona girmeyen büyük boyutlu moleküller. N,N-dimetil formamit, N,N-dimetil üre, benzamit, silik imidler, b-alanin, laktam, piridin, piridinyum klorür, 1-metil-2-pirrolidon, piridin-karboksilik asitler, inorganik tuzlar, yağ asitleri, alkilaminler DMSO, metanol ve NMF gibi öncüllerin yer değiştirmesi ile araya girebilir [23]. Bir piridin türevi olan 2,6-diaminopiridin organik maddesi kullanılarak kaolinitin modifikasyonuna ait literatüre ise rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu makale kaolinitin ara katman yüzeyinin organik modifikasyonu hakkında daha kesin verilerle bu alana daha fazla katkıda bulunmaktadır. Ayrıca elde edilen organo-modifiye kaolinit örneğinin hidrojen depolama kapasitesi araştırılmış olup saf

kaolinit ile kıyaslanmıştır. Yine literatürde kaolinitin hidrojen depolanma alanında kullanılabileceğini gösteren yalnızca bir teorik çalışma bulunmasına rağmen deneysel bir çalışmaya rastlanmamıştır [24]. Bu makale, kaolinit ve organo-modifiye kaolinit örneğinin hidrojen depolamada kullanılabileceğini ve modifikasyonla hidrojen depolama kapasitesinin artabileceğini gösteren öncü bir çalışmadır.

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Materyal

Bu çalışmada kaolinitin interkalasyonu için dimetil sülfoksit, modifiye ara bileşiklerin hazırlanması için ise piridin türevi kimyasallar kullanılmıştır. Kaolinit (K), Acros Organics'ten; dimetil sülfoksit (DMSO), Merck Chemical Co'dan; 2,6-diaminopiridin (2,6-DAP) ise Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Reaksiyon ortamında kullanılan tetrahidrofuran (THF) ve n-bütanol Acros Organics'ten satın alınmıştır. Bu çalışmada saflaştırılmadan kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

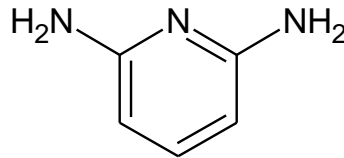
2.2. Metot

2.2.1. Kaolinitin interkalasyonu

İnterkalasyon, kaolinitin tabakaları arasındaki mesafeleri genişletmek için kullanılan bir yöntemdir. Dimetil sülfoksit (DMSO), kaolinitin hem oktahedral tabakaları hem de tetrahedral tabakaları ile etkileşime girerek kaolinitin interkalasyonunda literatürde sıklıkla kullanılır. İnterkalasyon için ilk olarak kaolinit 25 µm'lik elek açıklığına sahip elekler ile elenmiş ve deneyler için elek altı örnekler kullanılmıştır. 5 g elenmiş kaolinit, 100 mL DMSO içinde iyice süspansiyon edilmiş ve süspansiyon 20 dk boyunca bir ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu süspansiyon daha sonra 80 °C'de reflüks altında 10 gün boyunca karıştırılmıştır. Son olarak, interkale kaolinit mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek sırasıyla etanol ve metanol ile yıkanmıştır. Daha sonra katı ürün 105 °C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş ve KD olarak adlandırılmıştır [25].

2.2.2. İnterkale kaolinitin 2,6-diaminopiridin ile modifikasyonu

Modifikasyon için 1 g KD ve 1 g 2,6-diaminopiridin (2,6-DAP) reaksiyon balonuna konulmuş, 100 mL n-bütanol eklenmiş ve 115 °C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda 7 gün boyunca karıştırılmıştır. Belirtilen süreden sonra karışım, vakum altında süzülüp, sırasıyla THF, metanol ve aseton ile yıkanmış ve 50 °C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen modifiye kaolinit KD_2,6-DAP olarak adlandırılmıştır. İnterkale KD'nin modifikasyonunda kullanılan 2,6-diaminopiridin (2,6-DAP) kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. 2,6-diaminopiridin (2,6-DAP) molekül yapısı.

2.3. Killerin karakterizasyonu

Kaolinit (K), interkale KD ve modifiye KD_2,6-DAP kaolinit örneklerinin yüzey alanı (BET) ve gözenek boyutu dağılımları analizleri Quantachrome Instruments NOVA 2200e BET yüzey alanı tayin cihazı ile analiz edilmiştir. Ölçümden önce numuneler 80 °C'de

vakum altında 24 saat süreyle degaz edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden belirlenmiştir. Örneklerin yapısal analizleri Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile 4000 ile 400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki bölgede PerkinElmer Spectrum 100 FTIR-ATR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin X-Işını Kırınımı (XRD), 40 kV'da çalışan bir arka monokromatör ve X-ışını kaynağı olarak bir Cu katot ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ile donatılmış Analitik Philips X'Pert-Pro X-ışını difraktometresi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kırınım eğrileri, dakikada 2°'lik tarama hızında, 5°-50° tarama açısı aralığında alınmıştır. Killerin tabakaları arasındaki uzaklığı hesaplamak için $n\lambda=2d\sin\theta$ olarak tanımlanan Bragg Yasası kullanılmıştır. Kaolinit ve interkale/modifiye kaolinit örneklerinin termogravimetrik analizi ve termal kararlılığı, PerkinElmer Diamond eş zamanlı DTA/TG termal analizöründe azot atmosferi altında 20 °C/dk ısıtma hızında ve seramik krozelerde yaklaşık 10 mg numunenin 30 °C sıcaklıktan 1200 °C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Örneklerin morfolojisinin belirlenmesi amacıyla farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır. Yüzey morfolojisi görüntülenmeden önce tüm örneklerin yüzeyi 60 saniye süresince 20 mA akım altında Au-Pd ile kaplanmıştır.

2.4. Hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi

Kaolinit (K), interkale KD ve modifiye KD_2,6-DAP kaolinit örnekleri 80 °C'de 24 saat süresince degaz edildikten sonra kriyojenik sıcaklıkta (-196 °C) ve 0-7 bar basınç aralığında Hiden IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile hidrojen depolama kapasitesi ölçülmüştür.

3. Bulgular ve tartışma

Bu bölümde kaolinit (K), interkale (KD) ve modifiye (KD_2,6-DAP) kaolinit örneklerinin karakterizasyon verilerine ait bulgular ile deneysel verilerin tartışmasına ait değerlendirmeler verilmektedir.

3.1. BET yüzey alanı analizleri

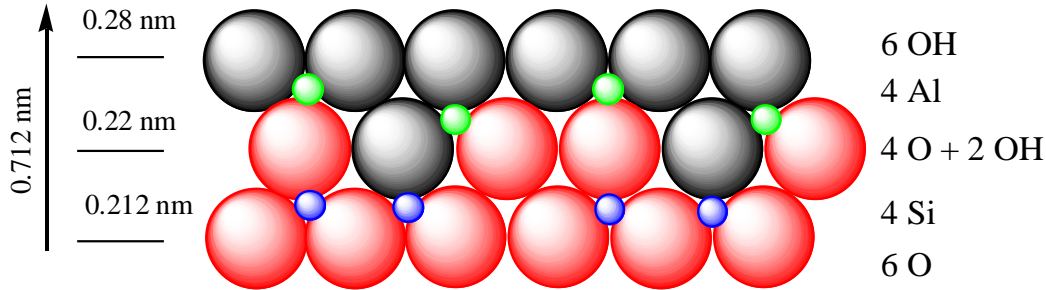
Kaolinit (K), interkale (KD) ve modifiye (KD_2,6-DAP) kaolinit örneklerinin yüzey alanları Tablo 1'de verilmektedir. Kaolinitin yüzey alanı literatürde 9-25 m²/g arasında değişmektedir [26]. Bu çalışmada ise kaolinitin yüzey alanı 23,2 m²/g olarak bulunmuştur. DMSO moleküllerinin kaolinitin tabakaları arasına girmesiyle tabakalar arası mesafe (d-space) arttığından yüzey alanının artmasına sebep olmuştur. BET yüzey alanı analizlerinde, KD'ye ait yüzey alanı 67 m²/g olarak belirlenmiştir. 2,6-DAP ile modifiye edilmiş KD_2,6-DAP kaolinit örneğinin yüzey alanı ise 3,9 m²/g olarak bulunmuştur. Mezo gözenekler (2–50 nm) ve makro gözenekler, mikro gözeneklerle aynı değişim eğilimlerine sahiptir. KD_2,6-DAP kaolinit örneğinin gözeneklilik ve özgül yüzey alanı, aşılı 2,6-DAP'nın kaolinit yüzeyindeki gözenekleri tıkayabilmesi nedeniyle azalmıştır.

Tablo 1. Kaolinit (K), interkale (KD) ve modifiye (KD_2,6-DAP) kaolinit örneklerine ait yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımı verileri.

Örnekler	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cc/g)	DFT gözenek hacmi (cc/g)	Makro gözenek hacmi (cc/g)	Mezo gözenek hacmi (cc/g)	Mikro gözenek hacmi (cc/g)
K	11,6	3,62.10 ⁻²	2,60.10 ⁻²	1,02.10 ⁻²	2,60.10 ⁻²	-
KD	67,0	6,70.10 ⁻²	5,63.10 ⁻²	1,07.10 ⁻²	5,63.10 ⁻²	-
KD_2,6-DAP	3,9	3,95.10 ⁻²	2,43.10 ⁻²	1,52.10 ⁻²	2,43.10 ⁻²	-

3.2. FTIR-analizleri

Kaolinit ve polimorfları, iç-yüzey hidroksil, dış hidroksil ve adsorbe su hidroksili olmak üzere üç tür hidroksil grubu içerir. Dış hidroksil grupları dış (üst) paylaşılmamış düzlemde bulunan hidroksil gruplarıdır. İç O–H grupları ise paylaşılan oktahedral alt düzlemde yer alırlar. Şekil 2’de kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin FTIR-ATR spektrumları yer almaktadır. 3685 cm⁻¹ bandı iç yüzey hidroksil gruplarına, 3651 cm⁻¹ bandı adsorbe edilen suya ve 3619 cm⁻¹ bandı ise dış hidroksil gruplarına atfedilmektedir [27]. 3619 cm⁻¹’deki bant, iç hidroksil grubu olan ve literatürde kaolinitin oktahedral tabakalarına hemen hemen paralel yönlendiği ve modifikasyon reaksiyonlarından etkilenmediği ifade edilen hidroksil grubuna ait gerilme bantıdır [28]. 1114, 1023 ve 909 cm⁻¹ bantları Si–O gerilme titreşimleri ve 788 ve 749 cm⁻¹ bantları ise O–Al–OH gerilme titreşimlerine ait olan kaolinitin diğer karakteristik bantlarıdır.



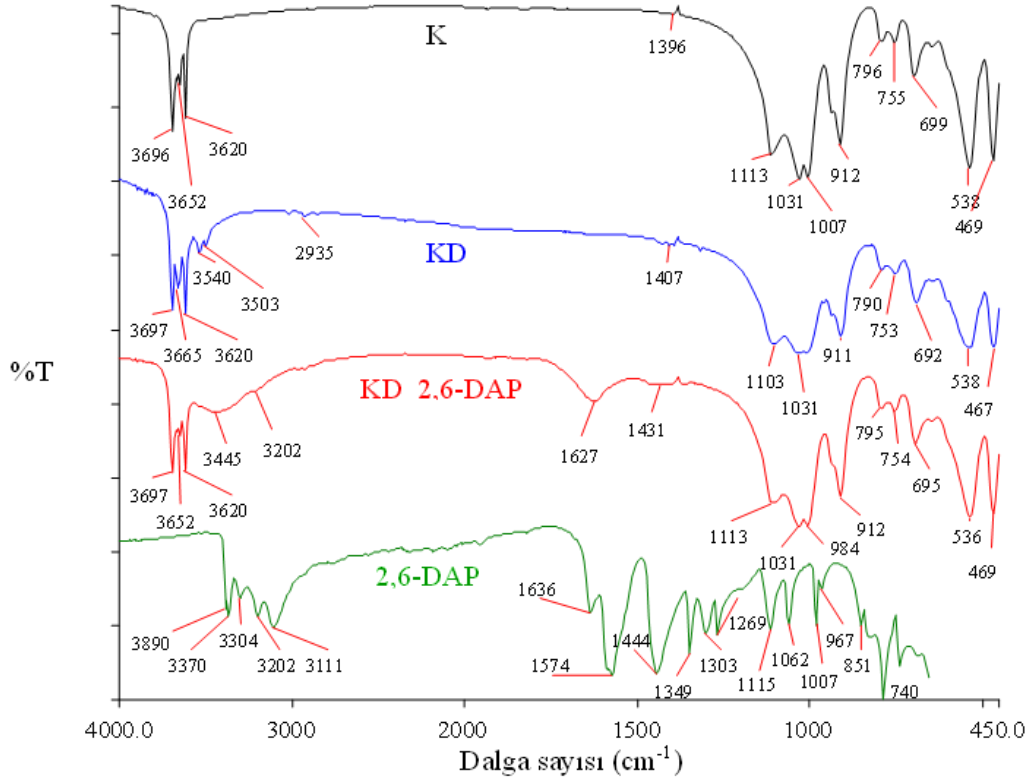
Şekil 2. Kaolinitin kristal yapısı [25].

1:1 tipi tabakalı yapıya sahip olan kaolinit, tabaka aralarındaki hidrojen bağlarından dolayı DMSO ve N-metilformamit gibi sadece sınırlı sayıda polar moleküllerle interkale olabilmekte yani tabakalar arasındaki mesafe genişletilebilmektedir. Tabakalar arası mesafe genişlerken aynı zamanda bu polar moleküller kaolinitin tabakaları arasında misafir (guest) molekül olarak yerlerini alırlar. Böylece bu polar moleküllerle interkale olan kaolinit, yer değiştirme reaksiyonları ile yeni organik moleküllerle modifiye edilebilir, tabakalar arası mesafe daha da artabilir ve hatta tabakalı yapının tamamen ortadan kalktığı dağılmış (eksfolye) yapıya dönüşebilirler.

Ara tabaka modifikasyonlarının anlaşılabilmesi için IR gerilme bantlarının değerlendirilmesi çok önemlidir. Şekil 3’ten kaolinitin DMSO ile interkalasyonundan sonra 3655 ve 3534 cm⁻¹’de yeni piklerin ortaya çıktığı, 3619 cm⁻¹’deki pikin etkilenmediği görülmektedir. Kaolinitte 3687 cm⁻¹’de çıkan –OH gerilmesine ait bant 3691 cm⁻¹’e kaymaktadır. 3691, 3655 ve 3534 cm⁻¹’deki bu bantlar, O–H gerilme

titreşimini gösteren DMSO'nun $-S=O$ grubuna hidrojen bağıyla bağlanmış iç-yüzey hidroksil grubuna aittir. Kaolinitin DMSO ile interkalasyonu sonrası, $O-Al-OH$ grupları tarafından oluşturulan gerilme titreşimlerine ve $Si-O$ eğilme bağı titreşimlerine atfedilen parmak izi bölgesindeki bantlarının şiddetlerinde ve yerlerinde değişiklik gözlenmektedir. Spektrumlardan elde edilen veriler ve literatürden edinilen bilgiler sonucunda aralanmış KD ara bileşiğinin elde edildiği söylenebilir.

Kaolinitin yüzeyinde 2,6-diaminopiridin varlığını kanıtlamak için Şekil 3'te verilen FTIR spektrumları incelendiğinde, KD_2,6-DAP örneğinin kaolinit ve KD'den farklı bantlar gösterdiği açıktır. 2,6-DAP'ın yapısında 3390 , 3304 , 3202 ve 3111 cm^{-1} 'de bulunan bantlar, KD_2,6-DAP örneğinde yeni oluşum göstererek $\sim 3440-3200$ cm^{-1} aralığında bant şiddeti azalarak ve genişleyerek belirginleşmiştir ve bu bantlar sırasıyla $N-H$ asimetrik ve $N-H$ simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmektedir [29]. Ayrıca, 1627 cm^{-1} 'de bulunan bant piridin halkasının $N-H$ eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [30]. KD_2,6-DAP örneğinde gözlenen bu yeni bantlar kaolinit ve KD'de bulunmadığından, KD ve 2,6-DAP arasında yeni etkileşmeler olduğunu ve kaolinitin 2,6-diaminopiridin tarafından başarıyla modifiye edildiğini doğrulamaktadır.



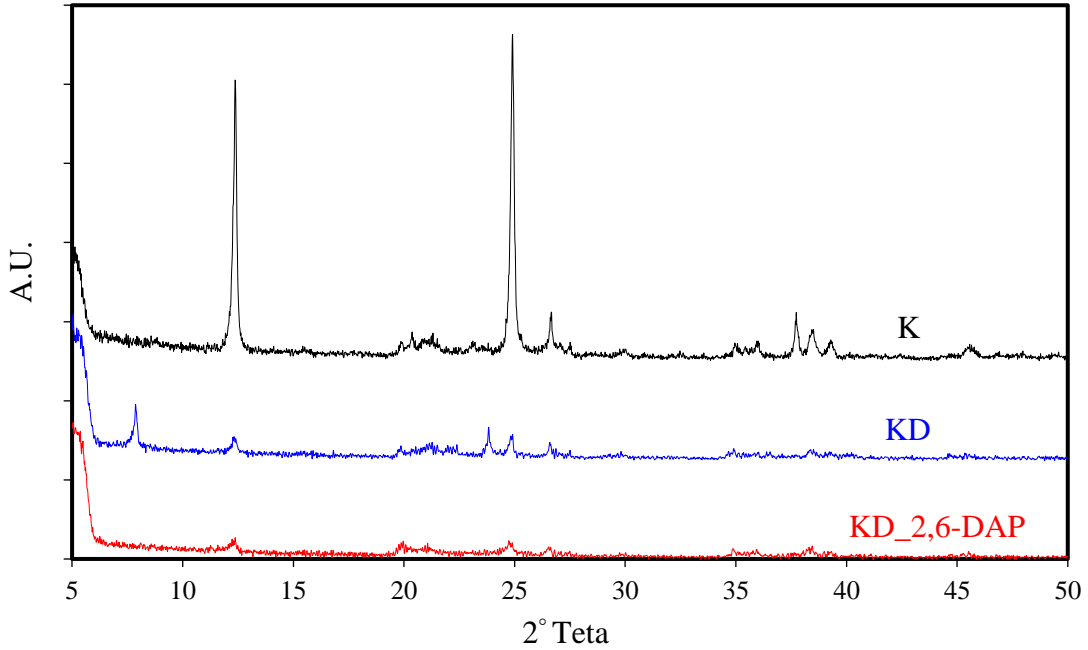
Şekil 3. Kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin FTIR spektrumları.

3.3. XRD analizleri

Kaolinitin tabakaları arasında hidrojen bağları söz konusu olduğundan ve değiştirilebilir iyonlar bulunmadığından, organik bileşikler ile interkalasyonu zordur. Bu nedenle çeşitli bileşiklerle ön işlemler yapılması gerekir ve bu ön işlem için hidrazin, formamit, asetamit, alkilamin, potasyum asetat, sezyum asetat, üre, dimetilsülfoksit, N-metilformamit ve benzeri gibi sınırlı sayıda organik bileşik bulunmaktadır [31-34]. İnterkale (aralanmış)

komplekslerin hazırlanmasında, DMSO direkt olarak kaolinit tabakaları arasına girebilir ve daha büyük organik maddelerle yer değiştirerek öncül bir madde olarak davranabilir. Çünkü DMSO, polar bir moleküldür ve büyük bir dipol momentine ($\mu=3.9D$) sahiptir [34-37].

Kaolinit (K), interkale (KD) ve modifiye (KD_2,6-DAP) kaolinit örneklerinin XRD desenleri Şekil 4'te ve bu desenlerdeki spesifik piklere ait veriler Tablo 2'de görülmektedir. Kaolinit literatürle uyumlu olarak, $2\Theta=12,38^\circ$ civarında 001 düzlemine ait ($d=7,14 \text{ \AA}$) ve $2\Theta=24,92^\circ$ 'de 002 düzlemine ait karakteristik piklere ($d=3,57 \text{ \AA}$) sahiptir [25]. Kaolinitin $2\Theta=12,38^\circ$ civarındaki pik DMSO ile interkalasyonu sonrası $2\Theta=7,88^\circ$ 'ye kaymıştır. Pikin daha düşük 2Θ açılara kayması, kaolinitin DMSO ile interkalasyonu sonucu 001 düzlemleri arasındaki uzaklığın (d mesafesi) $11,21 \text{ \AA}$ 'a artmasındandır. Ayrıca KD'de kaolinite ait $2\Theta=12,34^\circ$ 'de şiddeti azalan küçük bir pik gözlenmektedir. Bu pikin gözlenmesi aralanmadan kalan kaolinit örneklerinin olabileceğini göstermektedir. Yine $2\Theta=23,82^\circ$ 'de düşük şiddetli küçük spesifik bir pik görülmektedir. KD, 2,6-DAP ile interkale edildiğinde ise $2\Theta=7,88^\circ$ 'ye ait pik kaybolmuştur. Bu durum aralanmış kaolinit örneklerinin tabakaları arasındaki etkileşmenin tamamen ortadan kalktığını ve Şekil 5'ten de ifade edilmeye çalışıldığı üzere dağılmış yapının oluştuğunu göstermektedir. KD_2,6-DAP örneğinin göze çarpan diğer bir spesifik piki $2\Theta=12,3^\circ$ ise saf kaolinitte de gözlenen bir piktir ancak çok düşük şiddettedir. Bu durum ise az miktarda aralanmadan kalan kaolinit örneklerinin olabileceğini göstermektedir. Yine KD_2,6-DAP örneğine ait $2\Theta=19,8^\circ$ ve $2\Theta=24,76^\circ$ de spesifik pikler bulunmaktadır.

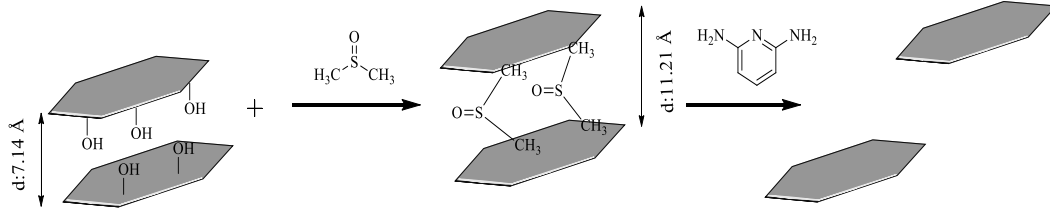


Şekil. 4. Kaolinit (K), interkale (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin XRD desenleri.

Tablo 2. Kaolinit (K), interkale (KD) ve modifiye (KD_2,6-DAP) kaolinit örneklerine ait yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımı verileri.

Örnekler	Pos. [°2Th.]	d-mesafesi [Å]	Şiddet [%]
K	12,3852	7,14683	85,55
	24,9150	3,57387	100,00
KD	7,8779	11,21359	44,79
	12,3429	7,16528	13,61
	23,8227	3,73211	29,27
KD_2,6-DAP	12.3165	7.18060	10.67
	19.8426	4.47080	8.98
	24.7624	3.59256	14.10

XRD deseni ve FTIR-ATR spektrumları birlikte değerlendirildiğinde DMSO'nun kaolinitin tabakaları arasına girerek KD'yi oluşturduğu, aralanmış kaolinitteki (KD) DMSO molekülünün tabakalar arasından çıkarak 2,6-DAP ile yer değiştirdiği dolayısıyla kaolinit ile 2,6-DAP arasında hidrojen bağlarının oluştuğu ve sonuç olarak kaolinit tabakaları arasındaki mesafenin arttığı görülmektedir.



Şekil 5. Kaolinitin DMSO ile aralanması ve 2,6-DAP ile modifikasyonu sonucu tabakaların dağılmasını ifade eden şematik gösterim.

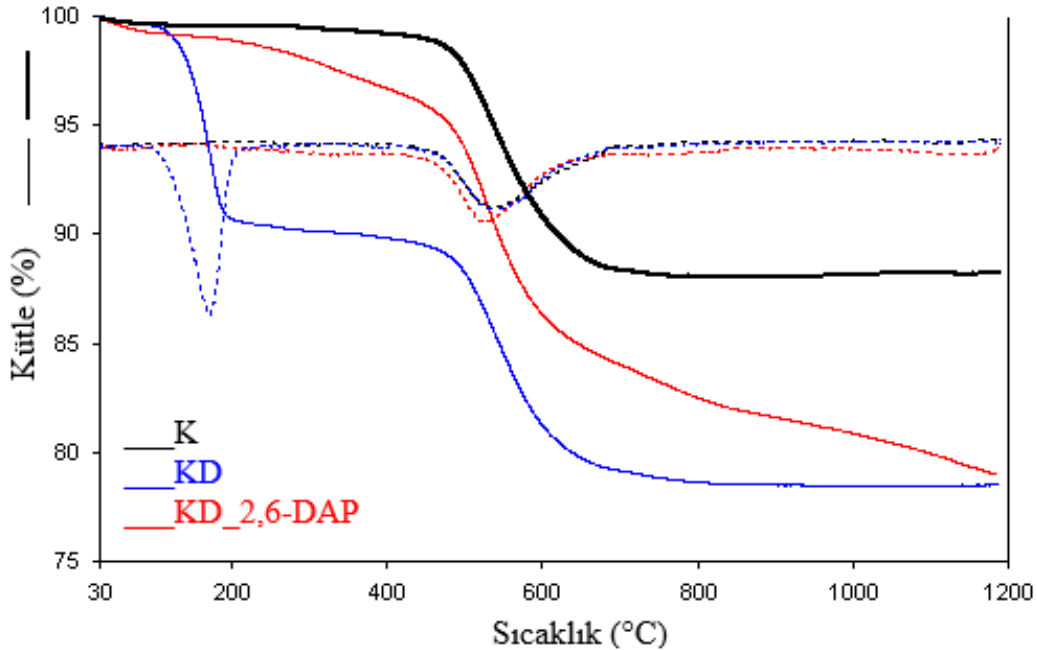
3.4. TG analizleri

Termal analiz işlem görmemiş, interkale olmuş ve organik modifiyer ile modifiye edilmiş kaolinit örneklerinin termal davranışı hakkında bilgi verebilir. Kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin TG/d[TG] eğrileri Şekil 6 ve bu eğrilere ait veriler Tablo 3'te verilmektedir. Tabloda verilen T_{max} , maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerini; Onset, bozunma basamağının başlangıç sıcaklık değerini; End, bozunma basamağının sonlandığı sıcaklık değerini ve % rezidü miktarı ise analiz sonunda 1200 °C'de kalan madde miktarını belirtmektedir. Şekil 6 incelendiğinde, kaolinitin 497 °C'ye kadar termal olarak kararlı davrandığı görülmektedir. DMSO ile interkale edilen KD örneğinde ise ilk ayrılma 141 °C'de başlamaktadır ki bu kaolinitin tabakaları aralarına girdiğini doğrulayan aynı zamanda DMSO'nun yapıdan çıkışını ifade eden maksimum kütle kaybıdır. Maksimum kütle kaybı 172 °C'de gerçekleşmiş olup, DMSO bu sıcaklıkta tamamen uzaklaşmıştır. KD_2,6-DAP modifiye örneğine bakıldığında ise onset sıcaklığının 443 °C olarak kaydedildiğini Tablo 3 göstermektedir. Onset sıcaklığı, TGA eğrisinde, termal olaydan önce belirlenmiş taban çizgisinden sapmanın ilk gözlemlendiği noktadır. Yani termal bozunmanın başladığını ifade eden ilk baseline kaymasının gözlemlendiği noktadır. KD_2,6-DAP örneğine ait onset sıcaklığının 443 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta gözlenmesi yine DMSO'nun kaolinit tabakaları arasından çıkıp 2,6-DAP ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Yine maksimum

kütle kaybı kaolinitin T_{max} sıcaklığı ile kıyaslandığında daha düşüktür çünkü organik bir madde ile modifikasyon söz konusudur ve organik maddelerin bozunma sıcaklıkları inorganik maddelere kıyasla daha düşüktür. Ayrıca rezidü miktarlarının da modifiye kaolinitte daha düşük olmasının nedeni modifikasyonda organik maddenin kullanılmasına bağlı olarak analizin başındaki sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşmasındandır.

Kaolinitin dehidroksilasyonuna atfedilen $548\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %11,5'lik kütle kaybı gözlenmiştir [38]. Bununla birlikte, Şekil 6'da kaolinit-DMSO interkalasyon kompleksinin TG eğrisindeki iki farklı maksimum kütle kaybının gerçekleştiği $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ilk %8,4'lük kütle kaybı DMSO'nun desorpsiyonuna, $541\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlemlenen ikinci %10,6'luk kütle kaybı ise kaolinitin dehidroksilasyonu ile ilgilidir [39].

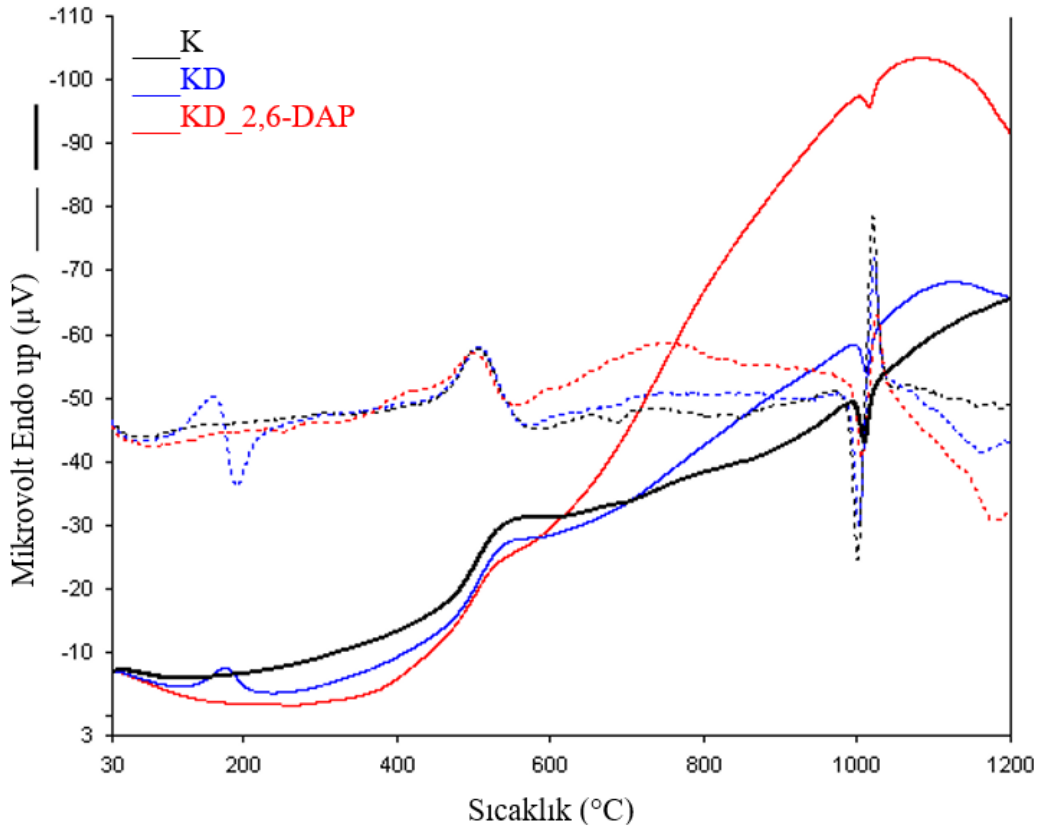
Şekil 7, Kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin DTA/d[DTA] eğrilerini göstermektedir. KD'ye ait DTA eğrisinde $20\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen ilk endotermik kütle kaybı DMSO'nun yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Diğer iki örneğe ait DTA eğrilerinde nem kaybından kaynaklanan herhangi bir endotermik pike rastlanmamış olmasının sebebi ise düşük sıcaklıklarda kalsine edilmesidir. Örneklerin ana endotermik kütle kayıpları ise $450\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlemlenmiştir. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde meydana gelen kütle kaybı dehidroksilasyon (veya alternatif olarak dehidrasyon) ile ilgili olup DTA eğrisinde endotermik pik olarak gözlemlenmiş olup düzensiz metakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Eğrinin devamında izlendiği üzere dehidroksilasyon $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam etmektedir [40,41].

$$2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$


Şekil 6. Kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin TG ve d[DTA] eğrileri.

Tablo 3. Kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin termal analiz verileri.

Örnekler	Onset (°C)	End (°C)	T _{max1} (°C)	Delta Y ₁ (%)	Onset (°C)	End (°C)	T _{max2} (°C)	Delta Y ₂ (%)	Rezidü (%)
K	497	621	548	11,5	-	-	-	-	88,3
KD	141	189	172	8,7	490	615	541	10,6	80,8
KD_2,6-DAP	292	365	323	4,1	443	649	518	17,5	78,2

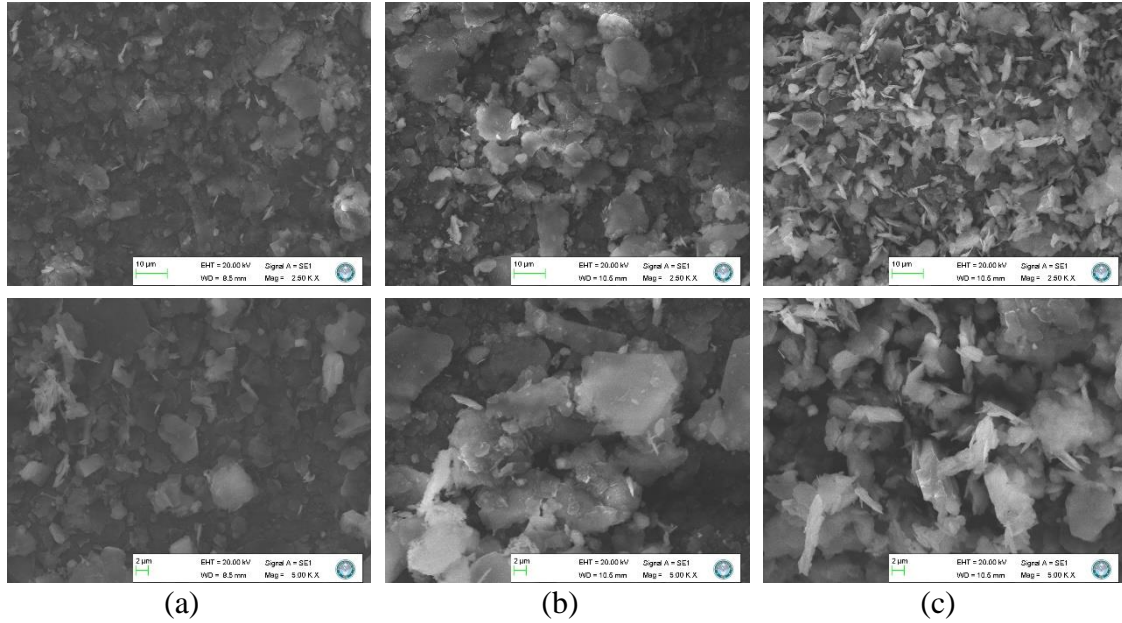


Şekil 7. Kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin DTA ve DTA türev eğrileri.

3.5. SEM analizleri

Kaolinit (K), interkale kaolinit (KD) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin SEM görüntüleri ve interkalasyon ve modifikasyon işlemleri ile yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler Şekil 8’de gösterilmektedir. Şekil 8(a)’daki SEM görüntüleri, kaolinitin tipik altıgen plakaları ve yığınları tarafından ortaya çıkarılan bir pul görünümüne sahip olduğunu göstermiştir [42]. Plaka benzeri parçacıkların boyutlarının 2-10 mm aralığında olduğu tahmin edilmektedir. İşlem görmemiş kaolinit ile karşılaştırıldığında KD ve KD_2,6-DAP örneklerinin morfolojisinde belirgin farklılıklar vardır. Şekil 8(b)’de verilen SEM görüntüsünde, kaolinitin DMSO ile etkileşimi, daha büyük partikül kümelerinin ve daha geniş gözeneklerin oluşumunu desteklemiştir. Bu

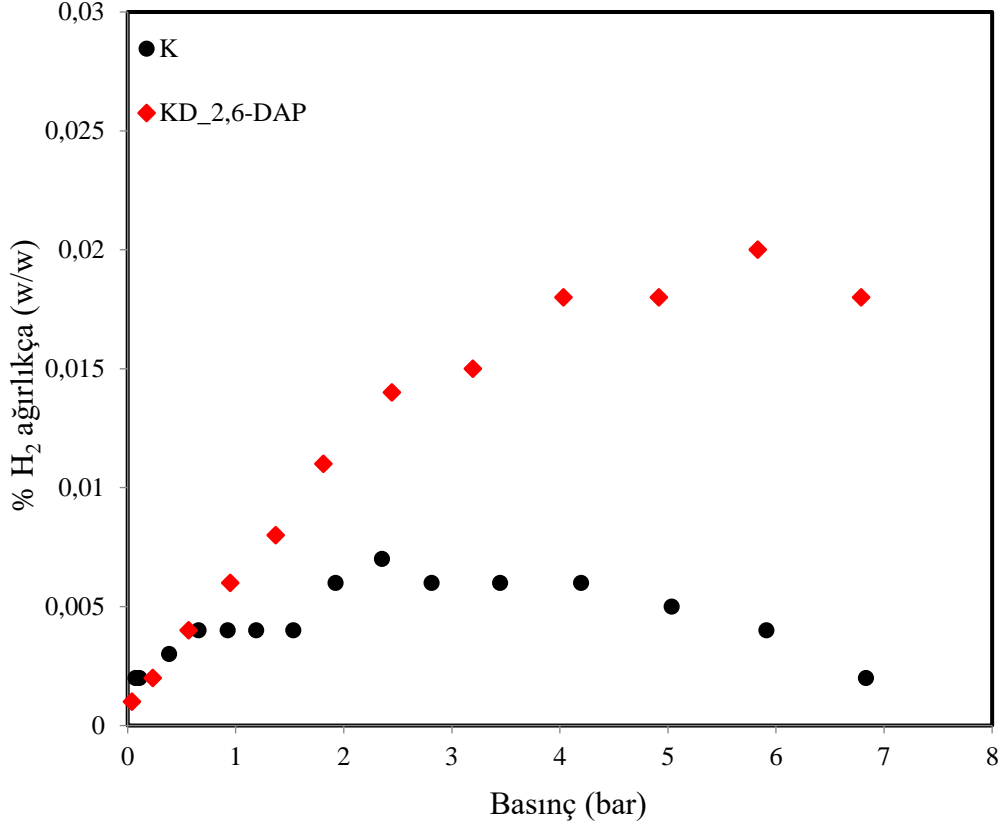
interkalasyon işlemi ile elde edilen interkale kaolinit (KD), düşük yüzey alanına sahip kaolinite göre önemli ölçüde daha büyük olan pul tipi parçacık kümelerinden oluşmuştur. Şekil 8(c)'de gösterilen modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneğinin SEM görüntüsünde ise, 2,6-DAP organo-modifiyeri ile kaolinitin işlevselleştirmesi, tabakalı yapının parçacıkların daha süngerimsi bir doku oluşumuyla kısmi parçalanmasına neden olmuştur ve kaolinitin parçacık boyutu azalmıştır. Tüm örneklerin SEM görüntüleri, önceki çalışmalarda bildirilen diğer farklı interkale ve modifiye kaolinit örnekleri için de benzer sonuçlar göstermiştir [43-46].



Şekil 8. (a) Kaolinit (K), (b) interkale kaolinit (KD) ve (c) modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin SEM görüntüleri.

3.6. Kaolinit ve KD-2,6 DAP örneklerinin hidrojen depolama kapasitesi

Dünyadaki enerji kaynaklarının geleceğine ilişkin beklentilere göre hidrojen, birkaç yıl içinde sabit ve mobil uygulamalar için en önemli enerji taşıyıcısı olacaktır [47]. Katmanlı kil mineral gruplarından kaolinitler ve talkların katman yükü yoktur, bu nedenle ara katman katyonlarını çekmezler ve H_2 için katyon bağlama yerleri sağlamakta zorlanırlar [48]. Ek olarak, kaolinitin tabakalar arası mesafesi bir hidrojen molekülü için çok küçüktür ve ara katman hidratlanamaz. Bu çalışmada, hidrojen moleküllerinin 1:1 kil mineraline tutunabilmesi için kaolinitin tabakalar arası mesafesinin artırılması amacıyla, kaolinit tabakaları polar bir çözücü olan dimetil sülfoksit organokükürt bileşiği ile aralanmıştır. Sonrasında ise, interkale kil yapısında bulunan DMSO moleküllerinin yer değiştirme kapasitesinden faydalanarak heterosiklik aromatik bir bileşik olan 2,6-diamino pridin molekülleri ile modifiye kil örneği hazırlanmıştır. Saf kaolinitin ve elde edilen bu örneğin hidrojen depolama kapasiteleri kriyojenik şartlarda belirlenmiştir. Şekil 9'da görüldüğü üzere 7 bar basınçta, işlem görmemiş kaolinit için hidrojen depolama kapasitesi %0.002'den, modifiye kaolinit için %0.018'e yükselmiştir. Ayrıca kaolinit (K) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin 0-7 bar aralığında ölçülen hidrojen depolama kapasitelerinde en yüksek değer K örneği için 2,4 bar basınçta ağırlıkça %0,007 ve KD_2,6-DAP örneği için 5,8 bar basınçta ağırlıkça %0,02 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kaolinitin hidrojen depolama kapasitesinin artırılması için organik maddelerle modifiye edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 9. İşlem görmemiş kaolinit (K) ve modifiye kaolinit (KD_2,6-DAP) örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri.

4. Sonuç

Özetle, bu çalışmada, hidrojen depolama uygulamaları için 1:1 tabakalı yapıya sahip kaolinitin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Modifiye kaolinit organokili, ham kaolinitin tabakalarının DMSO ile aralanması ve ardından 2,6-DAP organik bileşiği ile modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Böylelikle, hem ham kaolinitin hem de modifiye kaolinitin hidrojen depolama materyali olarak kullanım potansiyeli değerlendirilmiştir. Kil örneklerinin BET analizlerinden, kaolinitin $11,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olan yüzey alanının interkalasyon ile $67 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a arttığı ve sonrasında 2,6-DAP organomodifiyeri ile modifiye edilmesiyle $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a azaldığı görülmüştür. XRD, FTIR ve SEM analizlerinden interkalasyon ve modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır. TG eğrilerinden kaolinitin DMSO ile aralanması ve organik modifiyer ile modifikasyonu ile maksimum kütle kaybı sıcaklıklarının, rezidü miktarlarının ve ilk bozunma sıcaklıklarının değiştiği belirlenmiştir ve ham kilin bozunma mekanizmasının değişmesi de modifikasyonu doğrulamaktadır. Ham kaolinit ve modifiye kaolinit örneklerinin hidrojen depolama kapasitesi kriyojenik sıcaklıkta ve 0-7 bar basınç aralığında ölçülmüştür. 7 bar basınçta, ham kaolinit için ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi %0,002 ve modifiye kaolinit için ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi %0,018 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçları, hidrojen depolama materyali olarak işlem görmemiş kaolinite kıyasla aralanmış/modifiye edilmiş/dağılmış katma değerli killerin kullanımının daha büyük bir potansiyel olduğunu göstermiştir.

Kaynaklar

- [1] Fayaz H., Saidur R., Razali N., Anuar F.S., Saleman A.R. ve Islam M.R., An overview of hydrogen as a vehicle fuel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 5511-5528, 2012.
- [2] Roszak R., Firlej L., Roszak S., Pfeifer P. ve Kuchta B., Hydrogen storage by adsorption in porous materials: Is it possible?, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 496, 69-76, 2016.
- [3] Zhao, J., Gao, W., Tao, Z.G., Guo, H.Y. ve He, M.C., Density functional theory investigation of different coverage hydrogen adsorption on the kaolinite (001) surface, **Clay Minerals**, 1-27, 2018.
- [4] Sawai, N. ve Harun, F., Hydrogen Adsorption on Agricultural-Based Activated Carbons, Zeolite Templated-Carbons and Clay-Based Materials; A Review, **Journal of Industrial Engineering Research**, 1, 5,1-7, 2015.
- [5] Zhang W.B., Zhang S.L., Zhang Z.J., Wang L.L. ve Yang W., The hydrogen adsorption on Zr-decorated LiB (001): A DFT study, **Vacuum**, 110, 62-68, 2014.
- [6] Ren J.W., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M. ve Liao S.J., Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review, **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 289-311, 2017.
- [7] Mondelli, C., Bardelli, F., Vitillo, J.G., Didier, M., Brendle, J., Cavicchia, D.R., Robinet J.C. ve Charlet L., Hydrogen adsorption and diffusion in synthetic Namontmorillonites at high pressures and temperature, **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, 2698-2709, 2015.
- [8] Alver, B.E., Adsorption studies of hydrogen and ethylene on cation-exchanged bentonite, **Clay Minerals**, 52, 1, 67-73, 2017.
- [9] Almasoudi, A. ve Mokaya, R., Preparation and hydrogen storage capacity of templated and activated carbons nanocast from commercially available zeolitic imidazolate framework, **Journal of Materials Chemistry**, 2, 1, 2012.
- [10] Cai, J., Li, L., Lv, X., Yang, C. ve Zhao, X., Large surface area ordered porous carbons via nanocasting zeolite 10x and high performance for hydrogen storage application, **ACS Applied Materials and Interfaces**, 6, 1, 167-175, 2014.
- [11] Niaz, S., Manzoor, T. ve Pandith A.H., Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 50, 457-469, 2015.
- [12] Bicil, Z. ve Doğan, M., Characterization of Activated Carbons Prepared from Almond Shells and Their Hydrogen Storage Properties, **Energy&Fuels**, 35, 12, 10227-10240, 2021.
- [13] Doğan, M., Selek, A., Turhan, O., Kızılduman, B. K. ve Bicil, Z., Different functional groups functionalized hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage, **Fuel**, 303, 121335, 2021.
- [14] Kızılduman, B.K., Turhan, Y. ve Doğan, M., Mesoporous carbon spheres produced by hydrothermal carbonization from rice husk: Optimization, characterization and hydrogen storage, **Advanced Powder Technology**, 2, 11, 4222-4234, 2021.

- [15] Sun Q.Q., Yang T.L., Yang L., Fan K., Peng S.M., Long X.G., Zhou X.S., Zu X.T. ve Du J.C., First-principles study on the adsorption and dissociation of H₂ molecules on Be (0001) surfaces, **Computational Condensed Matter**, 117, 251-258, 2016.
- [16] Bachurin D.V. ve Viadimirov P.V., Ab initio study of beryllium surfaces with different hydrogen coverages, **Acta Materialia**, 134, 81–92, 2017.
- [17] Mahdi R.S. ve Sahar Y., Theoretical study of adsorption of H₂ gas on pristine and AsGa-doped (4, 4) armchair models of BPNTs, **Computational Condensed Matter**, 3, 21-29, 2015.
- [18] Sigot L., Ducom G. ve Germain P., Adsorption of hydrogen sulfide (H₂S) on zeolite (Z): 404 Retention Mechanism, **Chemical Engineering Journal**, 287, 47-53, 2016.
- [19] Gu C., Gao G.H. ve Yu Y.X., Density functional study of the adsorption of hydrogen in 343 carbon nano-tube, **Journal of the Chinese Rare Earth Society**, 22, 97-100, 2004.
- [20] Ruiz-García, C., Pérez-Carvajal, J., Berenguer-Murcia, A., Darder, M., Aranda, P., Cazorla-Amorós, D. Ve Ruiz-Hitzky, E., Clay-supported graphene materials: application to hydrogen storage, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, 42, 18635, 2013.
- [21] Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V. A. ve Stanjek, H., Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006, **Clays and Clay Minerals**, 54, 6, 761-772, 2006.
- [22] Neder, R.B., Refinement of the Kaolinite Structure from Single-Crystal Synchrotron Data, **Clays and Clay Minerals**, 47, 4, 487-494, 1999.
- [23] Caglar, B., Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite, **Journal of Molecular Structure**, 1020, 48-55, 2012.
- [24] Zhao, J., Gao, W., Tao, Z.G., Guo, H.Y. ve He, M.C., Density functional theory investigation of different coverage hydrogen adsorption on the kaolinite (001) surface, **Clay Minerals**, 1-27, 2018.
- [25] Turhan Y., Doğan M. ve Alkan, M., Poly(vinyl chloride)/Kaolinite nanocomposites: Characterization and thermal and optical properties, **Industrial&Engineering Chemistry Research**, 49, 1503-1513, 2010.
- [26] Kristóf, É., The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite, **Clays and Clay Minerals**, 41, 5, 608-612, 1993.
- [27] Johnston, C.T., Agnew, S.F. ve Bish, D.L., Polarized single-crystal Fourier-Transform Infrared Microscopy of ouray dickite and keokuk kaolinite, **Clays and Clay Minerals**, 38, 573-583, 1990.
- [28] Kristó, J., Frost, R.L., Felinger, A. ve Mink, J., FTIR spectroscopic study of intercalated kaolinite, **Journal of Molecular Structure**, 410-411, 119-122, 1997.
- [29] Trivedi, M.K., Tallapragada, R.M., Branton, A., Trivedi D., Nayak G., Mishra, R.K. ve Jana, S., Characterization of physical, thermal and spectral properties of biofield treated 2, 6-diaminopyridine, **Journal of Developing Drugs**, 4, 3, 2015.

- [30] Li, D., Chang, X., Hu, Z., Wang, Q., Tu, Z. ve Li, R. Selective solid-phase extraction of trace Au(III), Pd(II) and Pt(IV) using activated carbon modified with 2,6-diaminopyridine, **Microchim Acta**, 174, 131-136, 2011.
- [31] Frost, R. L., Kristof, J., Paroz, G. N. ve Klopogge, J. T., Role of water in the intercalation of kaolinite with hydrazine, **Journal of Colloid and Interface Science**, 208, 1, 216-225, 1998.
- [32] Komori, Y., Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate, **Applied Clay Science**, 15, 1-2, 241-252, 1999.
- [33] Frost, R. Kristof, J., Horvath, E. ve Klopogge, J., Vibrational spectroscopy of formamide-intercalated kaolinites, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 56, 6, 1191-1204, 2000.
- [34] Michalková, A., Tunega, D. ve Nagy, L.T., Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules, **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 581, 1-3, 37-49, 2002.
- [35] Hayashi, S., NMR study of dynamics and evolution of guest molecules in kaolinite/dimethyl sulfoxide intercalation compound, **Clays and Clay Minerals**, 45, 724-7322, 1997.
- [36] Thompson, J.G. ve Cuff, C., Crystal structure of kaolinite: Dimethylsulfoxide intercalate, **Clays and Clay Minerals**, 33, 490-500, 1985.
- [37] Frost, R.L., Kristof, J., Paroz, G.N. ve Klopogge, J.T., Intercalation of kaolinite with acetamide, **Physics and Chemistry of Minerals**, 26, 257-263, 1999.
- [38] Cruz, M.D.R. ve Franco, F., Thermal behavior of the kaolinite–hydrazine intercalation complex, **Clays and Clay Minerals**, 48, 5, 586-592, 2000.
- [39] Zhang, Y., Liu, Q., Wu, Z., Zheng, Q. ve Cheng, H., Thermal behavior analysis of kaolinite–dimethylsulfoxide intercalation complex, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 110, 3, 1167-1172, 2011.
- [40] Bellotto, M., Gualtieri, A. ve Artioli, G., Kinetic study of the kaolinitemullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation, **Physics and Chemistry of Minerals**, 22, 207-214, 1995.
- [41] Gualtieri, A., Bellotto, M. ve Artioli, G., Kinetic study of the kaolinitemullite reaction sequence. Part II: mullite formation. **Physics and Chemistry of Minerals**, 22, 215-222, 1995.
- [42] Shahwan, T., Zünbül, B., Tunusoğlu, Ö. ve Eroğlu, A.E., AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR characterization of Zn²⁺ retention by calcite, calcite–kaolinite, and calcite–clinoptilolite minerals, **Journal of Colloid and Interface Science**, 286, 2, 471-478, 2005.
- [43] Avila, L.R., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A. ve Trujillano, R., New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents, **Journal of Colloid and Interface Science**, 341, 1, 186-193, 2010.
- [44] Cheng, H., Liu, Q., Zhang, J., Yang, J. ve Frost, R.L., Delamination of kaolinite–potassium acetate intercalates by ball-milling, **Journal of Colloid and Interface Science**, 348, 2, 355-359, 2010.
- [45] de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Vicente, M.A., Trujillano, R. ve Calefi, P.S., Novel reactive amino-compound: Tris(hydroxymethyl)aminomethane covalently grafted on kaolinite, **Applied Clay Science**, 48, 3, 516-521, 2010.

- [46] Sun, D., Li, B., Li, Y., Yu, C., Zhang, B. Ve Fei, H., Characterization of exfoliated/delamination kaolinite, **Materials Research Bulletin**, 46, 1, 101-104, 2011.
- [47] Campos, F., De La Torre, L., Román, M., Garcia, A. ve Elguezabal, A.A., Montmorillonite clay intercalated with nanoparticles for hydrogen storage, **Journal of Ceramic Processing Research**, 9, 5, 482-485, 2008.
- [48] Deer, W., Howie, R. ve Zussman, J., An introduction to the rockforming minerals, **New York: Wiley-Interscience**, 2nd ed., 1992.