

## Szakmai beszámoló

### *Természetes, szintetikus és felületmódosított agyagásványok előállítás és szerkezetvizsgálata kísérletes és elméleti módszerekkel*

Dr. Zsirka Balázs, Magyar Állami Eötvös Ösztöndíj, posztdoktori kategória,  
2023. április 8 – augusztus 28., Pályázat nyilvántartási száma: 176077

A Magyar Állami Eötvös Ösztöndíjjal támogatott posztdoktori kutatómunkámat 2023 áprilisában kezdtem meg a University of British Columbia okanagai kampuszán, Kelownában. Kelowna városába április 8-án este érkeztem meg, az egyetemi kampuszon a Húsvét hétfői szünetet követően, április 11-én kezdtem meg a munkát az Irving K. Barber Faculty of Science karon működő Department of Chemistry tanszéken, Robert K. Szilágyi professzor kutatócsoportjában. A munkám első része a Science building épületében lévő laboratórium elfoglalásával és a munkakörnyezet kialakításával kezdődött. Ennek keretében megtörtént a laboratóriumi eszközök felmérése, a szükséges vegyszerek és anyagok megrendelése.

Az egyetemre érkezést követően megkezdtem a munkakapcsolati hálóm kialakítását. A kutatócsoportban a bemutatkozást a hetente megrendezett kutatócsoport összejövetel alkalmával megtettem, valamint felvettem a kapcsolatot a tanszék kutatóival és informálódtam a mérészolgáltatási és nagyműszeres analitikai laborhasználati lehetőségekről. A *Surface modified clay minerals and their application* című bemutatkozó előadásomat 2023. április 21-én tartottam meg a Chemistry Colloquium Series keretében, amelyen kutatók, doktorandusz és egyetemi hallgatók voltak jelen. A bemutatkozó előadást követően élénk szakmai beszélgetések alakultak ki, amelyek jó kezdést adtak a munkának.

A kísérleti munkámat egy, az Amerikai Egyesült Államokból, Montana államból begyűjtött, magas vastartalmú kaolin mintával, valamint egy kereskedelmi forgalomban kapható (Sigma Aldrich/Millipore Sigma) kaolin mintával végeztem. Emellett lehetőségem volt egy Japánból származó (Kasama) és egy magyarországi (Petény) kaolin mintával is dolgozni. A terepi mintákat előkezeléssel készítettem elő a laboratóriumi munkára és a felületmódosításra ( $d < 125 \mu\text{m}$ ). A Kelowna környéki kaolin terepminta gyűjtésére sajnos az előzetes tervekkel ellentétben nem volt lehetőségem. A kísérleti program elején Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) és röntgendiffrakciós (XRD) nagyműszeres analitikai módszerek segítségével minősítettem a mintákat. Az XRD mérési lehetőség rendelkezésre állása azonban a kezdeti időszakban, az igen jelentős várakozási idők (1,5-2 hónap) következtében, problémás volt a kelownai kampuszon, ezért a vancouveri Simon Fraser University 4D Labs intézményébe utaztam, ahol az XRD méréseket azonnal el tudtam végezni. A későbbiekben az UBC kelownai kampuszon az együttműködésben (School of Engineering, Cleantech Hub) megvalósuló, időszakos XRD mérések már problémamentesek voltak. Az FTIR-ATR méréseket a Department of Chemistry Teaching Labs laboratóriumában tudtam gördülékenyen elvégezni. Emellett lehetőségem nyílt Lukas Bichler professzor laboratóriumában termoanalitikai (TG/DTG/DTA/DSC) vizsgálatokat is végezni. A kísérleti eredmények alapján meghatároztam a minták minőségi és (közelítőleges) mennyiségi összetételét, a kaolinit tartalom szerkezeti rendezettségét. A kaolinit mellett jellemzően kvarc, muszkovit, ortoklász valamint a vastartalmú mintákban hematit fázisokat mutattam ki.

A magas vastartalmú kaolin minták ásványos összetételét savas kezeléssel módosítottam. A semlegesre mosott mintákban a vörös színt okozó ásványos komponens (hematit) eltávolítását

igazoltam az XRD vizsgálat alapján. Az XRD és FTIR eredmények szerint a savas kezelés a kaolinit fázisban nem eredményezett szerkezeti módosulást. A kezeléssel kioldható vas mennyiségét, felhasználói oktatás elvégzését követően, atomemissziós spektroszkópiával (AAS) határoztam meg valamint együttműködés keretében optikai emissziós spektrometria segítségével is meghatározásra kerültek. A fázisösszetételre kapott adatok jól korreláltak a különböző módszerekkel (XRD, TA, AAS) meghatározott érték között. A magas vastartalmú kaolin mintát együttműködés keretében Mössbauer spektroszkópiával vizsgálták, a filloalominoszilikát szerkezetben strukturális vas volt kimutatható, amely savas kezeléssel sem volt eltávolítható. Az izomorf szubsztitúció következtében jelenlévő strukturális vas katalitikus felhasználása (pl. exfoliált vas-kén klaszterek szintézisével) ígéretes lehetőségként merült fel a szakmai munkám során, különösen mivel a vas-ként klaszterek tanulmányozása a befogadó kutatócsoport egyik kiemelt kutatási témája.

A kezeletlen minták szerkezeti minősítését követően az agyagásványok felületmódosításával folytattam a kísérleti terv végrehajtását. Ennek során a kaolin mintákat reaktív interkalálószerrel (kálium-acetát, karbamid, dimetil-szulfoxid) kezeltem, hogy a rétegeexpánzió során interkalációs komplexeket alakítsak ki. A kísérleti paraméterek optimalizálásával a karbamidos interkaláció során 97%-os hatékonyságot is el tudtam érni, amely a legjobb hatékonyságú volt az egylépes interkalációs folyamatban alkalmazott interkalálószerek között. A további csereinterkalációs felületmódosításhoz ezt a prekursor komplexet alkalmaztam. A befogadó kutatócsoport aktuális kutatási irányvonalait figyelembe véve a kísérleti munkámat kibővítettem kéntartalmú vegyületek közvetlen interkalációs vizsgálatával, ugyanakkor a fotokatalitikusan aktív, kaolin alapú átmenetifém-oxid nanokompozitok szintézise, az előkísérleteket követően, háttérbe szorult. Ennek során részletesen vizsgáltam az egylépes interkalációs felületmódosítás megvalósíthatóságát különböző reakciókörülmények (oldószer típusa/mennyisége, hőmérséklet, reakcióidő, nyomás) között. A kutatási együttműködést hazaérkezésemet követően is folytatjuk, az eredményeket folyóirat közlemény formájában tervezzük disszeminálni.

A szintetikus kaolinit mintát hidrotermális szintézis segítségével, boehmit intermediéren keresztül állítottam elő. A szerkezetminősítés (XRD, FTIR-ATR) alapján az ásványos szennyezőktől mentes, de csak közepesen rendezett kaolinit szerkezet volt igazolható. A termoanalitikai vizsgálatok, a kaolinit oktaéderes hidroxil csoportjainak dehidroxillációs értékelése eredményeként, nem tökéletes kaolinit szerkezet jelenlétét indikálták. A többszöri interkalációs felületmódosítás sikertelennek bizonyult, a rétegek expánzióját egyelőre nem sikerült elérni. A fogadó kutatócsoport néhány agyagásvány mintát, köztük a szintetikus kaolinitet is, a saskatooni Canadian Light Source szinkrotron laboratóriumban röntgen-adszorpciós (XAS) mérés keretében vizsgálta. Az eredmények értékelése jelen beszámoló írásakor folyamatban van, azokból a minták atomi környezetéről és az elektronszerkezetéről nyerhetünk majd információt, amely várhatóan kiindulásul szolgálhat a megfigyelt kedvezőtlen interkalációs reakcióképesség értékelésében és a folyamat további tervezésében.

A csereinterkalációt karbamid prekursor metanolos szolvotermális kezelésével végeztem. A szintézis paramétereinek módosítását követően 96-97%-os hatékonyságot értem el a metanol komplex előállításánál, amely cetil-trimetilammónium só metanolos közegben történő csereinterkalációjával majd oldószeres mosással és szonikálással a réteges szerkezetű anyagásvány szétesését (exfoliációját) eredményezte. Ennek során az agyagásvány TO rétegkomplexumai a rétegszeparálást követően jellemzően felcsavarodnak és tekerces

nanoszerkezetek jönnek létre, a morfológiai változás a lejátszódását jellemzően pásztázó- vagy transzmissziós-elektronmikroszkópos (SEM/TEM) felvételekkel lehet igazolni. Az ösztöndíjas időszak végére ütemezett elektronmikroszkópos mérések, a Kelowna környékén kitört természeti katasztrófa (2023. augusztus 17-, Grouse Complex erdőtüz) miatti kampusz lezárás következtében nem voltak megvalósíthatók. A kiegészítő mérések folyamatban vannak. Habár a vastartalmú minta esetén alacsonyabb hatásokokat figyeltem meg, különösen ígéretes eredmény lehet a magas vastartalmú, szerkezeti vasat tartalmazó Észak-amerikai kaolinit morfológiai változással járó exfoliációja. Ez a szerkezeti vastartalmú anyag exfoliációját követően, a külső kémiai környezet számára is elérhetővé váló vas-centrumok következtében ígéretes katalitikus felhasználási területet nyithat meg.

A létrejövő nanostruktúrák molekuláris szintű vizsgálatára a számításon kémiai (in-silico) módszerek kiválóan alkalmasak. A befogadó kutatócsoportban nagy szakértelemmel és nemzetközi beágyazottsággal rendelkeznek a különböző kémiai rendszerek számítógépes modellezéssel történő molekuláris/atom szintű vizsgálatában. A kutatócsoportban kidolgozták a nanorétegű kaolinit modelljét, amellyel a molekuláris felület vizsgálata, köztük a rétegek felcsavarodása is tanulmányozható. Ez a folyamat különösen az izomorf szubsztitúció következtében szerkezeti vasat tartalmazó kaolinit minták esetén lehet kritikus fontosságú. Az ösztöndíjas időszak alatt hasznos ismeretekkel gazdagodtam a kaolinit struktúrák in-silico, atomi szintű vizsgálatának tervezése, végrehajtása és értékelése területén. Az eredményeink alapján a szerkezeti vasat tartalmazó kaolinit jelenleg elfogadott exfoliációs modellje felülvizsgálandó lehet, a tapasztalatainkat egy tanulmány formájában tervezzük publikálni.

A University of British Columbia egyetemen eltöltött idő alatt rengeteg hasznos szakmai ismerettel gazdagodtam. A befogadó kutatócsoport működésébe bekapcsolódva új tapasztalatot szereztem a nemzetközi tudományos közegben történő kutatómunka végzésére, új analitikai ismeretekkel gazdagodtam és jelentősen bővíthetem szakmai kapcsolati hálóm. A szakmai, kutatási ismeretek mellett hasznos ismereteket szereztem a világ egyik élvonalába tartozó egyetem oktatási rendszeréről is. A megszerzett tapasztalatokat magyarországi kutatómunkám és egyetemi oktató munkám során fogom tudni kamatoztatni. A kanadai kutatócsoporttal és megismert kutatókkal a szakmai együttműködést jelenleg és a jövőben is tervezem tovább folytatni, az együttműködésünk eredményeit közvetlenül konferencia előadások, valamint nemzetközi, referált folyóirat publikációk formájában tervezem hasznosítani. A megszerzett ismereteket szeretném a jövőben új, benyújtandó kutatási pályázatok és szakmai együttműködések során is tovább kamatoztatni.

Hálásan köszönöm a Tempus Közalapítvány támogatását a kanadai kutatómunkám lehetővé tételében és megvalósításában!

Veszprém, 2023. szeptember 21.

Dr. Zsirka Balázs  
ösztöndíjas