



Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki és Anyagtudományok Doktori Iskola

Nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének kifejlesztése és alkalmazása

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette:

Táborosi Attila

okleveles környezetmérnök

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Környezetmérnöki Intézet

Témavezető:

Dr. Szilágy Róbert Károly

egyetemi docens

Montanai Állami Egyetem, Kémia és Biokémia Tanszék

2017

Bevezetés

A „Molekula Mérnökség” egy interdiszciplináris kutatási megközelítés, mely a kémiai alapkutatói módszerekre és az alkalmazott (mérnöki) szemléletre épül, valamint magában hordozza technológiák molekuláris szintről kiinduló fejlesztésének lehetőségeit. Ennek az egyik legfontosabb eleme a valósághű elméleti modellek megalkotása és alkalmazása, melyek nemcsak a valós kémiai rendszerek szerkezetét, de ugyanakkor azok reaktivitását is leírják. Az így megalkotott modellek képesek alátámasztani a kísérleti megfigyeléseket, segítik a laboratóriumi munkát olyan hipotézisek felállításával, melyek kísérletileg ellenőrizhetőek, s így egy visszacsatolásként tovább fejleszthetik az elméleti modelleket.

Az agyagásványokkal kapcsolatos kísérleti munka tervezése, optimalizálása és kivitelezése jelentős akadályba ütközik, mivel jelenleg nincs megfelelő molekuláris szintű ismeretünk a rétegek külső (adszorpció), illetve belső felületén (interkaláció) zajló folyamatok molekula mérnöki leírására. Habár számos kísérleti módszer áll rendelkezésünkre, azonban a kristály vagy molekula szerkezeti változásának és reaktivitásának megértéséhez atomi szintű megközelítésre van szükség. A kaolinit kristályos szerkezetének és felületének módosításával növelhetjük reaktivitását és ezzel értékét is, mint ipari nyersanyag. A kristályos fázis felszámolásával (delamináció és exfoliáció) az általánosan használt szerkezet vizsgálati technikák, mint a röntgendiffrakció és Raman spektroszkópia már nem alkalmazhatóak, habár az infravörös spektroszkópia adhat közvetett információt egyes szerkezeti elemek kémiai környezetéről. Jelenleg nem áll rendelkezésünkre olyan közvetlen analitikai módszer, amivel meghatározhatjuk például a nano-kaolinit atomjainak pozícióját, pedig ez nagy jelentőséggel bír, mivel a kristályos és nano-kaolinit közötti szerkezeti különbség feltárása nagyban segítheti az iparilag is hasznos agyagásványok és azon nanorészecskéinek tudatos fejlesztését.

Alkalmazott módszer

A doktori munkám során először az irodalomban is használatos molekuláris klaszter modellt, periodikus réteg- és tömbmodellt alkalmaztam. Ezen modellek kísérletileg nem megbízható eredményei miatt, kidolgoztam új molekuláris klaszter modelleket a koordinációs kémiai alapszabályait alkalmazva és megalkottam egy tetszőleges méretű/generációjú, ideális szerkezetű nano-kaolinit modellt matematikai szabályok megfogalmazásával. Az optimális elméleti módszer kiválasztása céljából az *ab initio* kvantumkémiai módszerek közül a Hartree-Fock hullámfüggvény és sűrűségfüggvény módszerrel használtam különféle dupla- ζ (D95, LanL2DZ, 6-31Gd, SVP) és tripla- ζ (def2TZVP) báziskészletekkel, még a fél-empirikus

kvantumkémiai módszerek közül a Hartree-Fock módszeren alapuló (PM6, PM7) és a sűrűségfunkcionál módszereken alapuló szoros-kötés sűrűségfunkcionál („density functional tight binding”, SCC-DFTB) módszert alkalmaztam.

Tudományos eredmények és a molekuláris mérnöki eszközök fejlesztése

1. Tézis

Az exfoliált nano-kaolinitra alkotott irodalmi modellek és alkalmazott elméleti kémiai módszerek jelentős hibával rendelkeznek, és ezért nem alkalmasak a kísérleti mérésekből származó eredmények reprodukálására.

Az irodalomban használatos, erősen „csonkolt” molekuláris klaszter modellekkel és egy általánosan használt elméleti módszerrel (B3LYP hibrid funkcionál és dupla- ζ báziskészlet) meghatároztam a különböző reagensek (karbamid, etilén-glikol, kálium-acetát) adszorbeált és interkalált szerkezetét és a reagensek kötési energiáját. Vizsgálataimban megállapítottam, hogy bár a molekula szerkezetek elfogadhatónak tűnnek, viszont az energetikai viszonyok nem adják vissza várt elméleti tendenciákat, illetve a kísérleti eredményeket.

Levontam a következtetést, hogy egy új teljesebb számítógépes modellt kell kidolgozni és a használt elméleti módszereket szigorúan validálni kell.

2. Tézis

Az irodalmi példáktól eltérő, egy holisztikus számítási modell megalkotását végeztem el a nano-kaolinit Al- és Si-méhsejtekre a koordinációs kémia alapszabályait alkalmazva.

Molekuláris klaszter modelleket fejlesztettem ki fókuszálva a belső, külső és perifériális tartományokra. Első megközelítésben a semleges klaszter modell eléréséhez a széleken található Al^{3+} és Si^{4+} ionokat és azok kémiai környezetét Na^+ és Mg^{2+} ellenionokkal helyettesítettem.

Igazoltam, hogy a megalkotott modellek teljesebbek és pontosabban írják le a kristályos és nanorészecskék közötti szerkezeti változásokat, mint az irodalomban használt erősen „csonkolt” molekuláris klaszter modellek.

3. Tézis

Egy teljesebb és megbízhatóbb számítási modell használata mellett, az elméleti kémiai módszereket validálását elvégezve a nano-kaolinit legfontosabb reaktív csoportjaira a

különböző külső kémiai környezet függvényében megfogalmaztam az optimális elméleti kémiai módszert.

Az elméleti kémiai módszer validálását a molekuláris és periodikus modellek együttes használatával végeztem el. A nano-kaolinit reaktív csoportjainak és a hozzájuk kapcsolódó szerkezeti változások, illetve a külső kémiai környezet függvényében megállapítottam a legalkalmasabb elméleti kémiai módszert.

Megállapítottam, hogy az alkalmazott sűrűségfüggvényektől függetlenül a tripla- ζ (def2TZVP) minőségű báziskészlet szükséges az ideális nano-kaolinit szerkezetének és energetikai viszonyainak kísérletileg helyes leírására. Ugyanakkor egy kisebb méretű, dupla- ζ (SVP) minőségű báziskészlet használata is elfogadható szerkezeti információ szempontjából, ami jelentős számítási időigény csökkentését is jelenti (5%-ra csökken).

4. Tézis

A validált elméleti módszer segítségével felfedezhető a kristályos és nano-kaolinit közötti szerkezeti különbségek a reaktív csoportokon és ionokon keresztül.

A különböző elméleti módszerek használatával megvizsgáltam a belső-hidroxid, felületi-hidroxid és hidálású-oxid orientációját/változását változatos külső kémiai környezet alkalmazásával. A szerkezeti és energetikai különbségek a különböző elméleti módszerek között elhanyagolható.

Megállapítottam, hogy a belső-hidroxid csoport orientációja erősen függ a külső kémiai környezettől és így az, mint egy érzékeny, belső szerkezeti indikátorként kezelhető. Ezen eredmény megkérdőjelezte a korábbi FTIR irodalmat, ahol a belső-hidroxid csoport rezgéséhez tartozó spektrális jeleket referenciának tekintették. Továbbá megfigyeltem, hogy a nano-kaolinit felületi-hidroxid csoportja elektrofil/hidrogénkötés donor és nukleofil/hidrogénkötés akceptor orientációt vehetnek fel, ellentétben a kristályos kaolinnal, ahol csak elektrofil/hidrogénkötés donor orientáció tapasztalható. Ennek kémiai környezettől való függőségét is szisztematikusan tanulmányoztam, és azt tapasztaltam, hogy a felületi-hidroxidok elhelyezkedése egyedileg függ a kémiai környezet polaritásától, az oldószer felülettel létrehozott kölcsönhatásaitól.

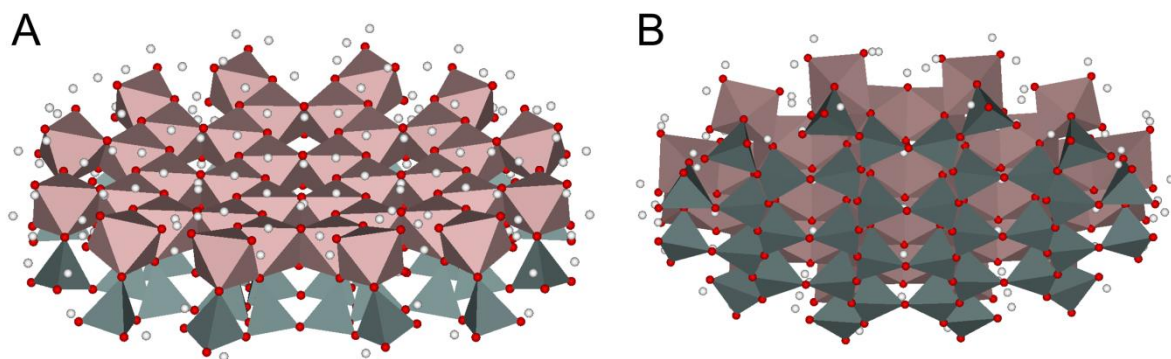
5. Tézis

A nano-kaolinit részecske szerkezeti/funkcionális vizsgálata során a semlegesítés protonálódással megoldható, mely a teljes optimalizáció elvégzéséhez és a potenciális energiafelület feltérképezéséhez. Továbbá egy algoritmust kell létrehozni a tetszőleges

méretű nanorészecskék előállítására, mellyel megfigyelhetők a kísérletileg ellenőrizhető másodlagos szerkezeti és reaktivitási tulajdonságok.

Alkalmazva a molekuláris klaszter modell építésének szabályait, modell „családokat” (G_1 , G_2 , G_3 , ..., G_i) hoztam létre, mellyel elvégezhetővé vált a nano-kaolinit felületének molekuláris szintű leírása. A kaolinit periodikus tulajdonsága alapján megfogalmaztam azokat a matematikai szabályokat, mellyel tetszőleges generációjú modell megalkotható. A nano-kaolinit szélek protonálódásának részletes vizsgálatával megállapítottam a szabályszerűségeket a perifériás felületi-hidroxid, apikális-oxid, hídállású-oxid csoportok protonálódási állapotára vonatkozóan. Ezen szabályok segítségével létrehoztam a kristályszerkezetből kiindulva a hibahely mentes nano-kaolinit molekula modelleket. A magasabb generációjú modellek A magasabb generációjú modellek mérete miatt, a fél-empirikus kvantumkémia módszerek (PM7, SCC-DFTB) alkalmazhatóságát is megvizsgáltam.

Bár ezekkel a módszerekkel elfogadható molekula szerkezeteket kaptam, melyek jól alkalmazhatóak kiindulási szerkezetként magasabb szintű számításokhoz, azonban további empirikus paraméterezés szükséges az *ab initio* módszerekkel kapott eredmények reprodukálhatóságához. Azonban a sűrűségfunkcionál módszerek megfelelő báziskészlettel és implicit szolvatáció módszer használatával lehetővé teszi a második generációs modellek teljes szerkezeti optimalizációját.



1. ábra: Az ideális szerkezetű nano-kaolinit második generációjú (G_2 , 414 atom és 2700 elektron) molekuláris klaszter modellje, melyet a koordinációs kémiai szabályainak alkalmazásával lett létrehozva. Oktaéderes (A) és tetraéderes lap (B) felőli nézetek. A modell semlegességét a szélek protonálódási szabályainak alkalmazásával értem el.

6. Tézis

Egy validált és megfelelően definiált molekuláris mérnöki technológiával közvetlen kapcsolat alakítható ki a kísérleti megfigyelések és a nano-kaolinit atomi szintű modellezése között.

A második generációs (G_2 , **1. ábra**) molekuláris klaszter modellt használtam a kísérleti megfigyelések és az elméleti kémiai modellezés összekapcsolásához. A megkötések nélküli optimalizált nanoszerkezetek morfológiáját összehasonlítottam a TEM felvételekből megállapított nanocsövek görbületével, mely alapján jó egyezést találtam a számolt és kísérleti eredmények között. Továbbá a teljes szerkezeti optimalizációt követően a nano-kaolinit elméleti rezgési spektrumát is meghatároztam a központi Al- és Si-méhsejtekre vonatkozóan. Az eredményeim az irodalomban eddig található munkák közül a legpontosabbak a saját kísérleti eredményekhez képest skálázott kvantum mechanikai erőter alkalmazása nélkül. Az optimális számítási idő és szerkezeti pontosság szempontjából ideális elméleti módszer (PW91+D/SVP/PCM) és a G_2 modell alkalmazásával megvizsgáltam a nano-kaolinit dehidratációs és dehidroxilációs lépéseit, melyekről közvetlen kísérleti adatokkal rendelkezünk. A nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének alkalmazásával a kutatócsoportban folyó kísérleti munkák eredményeit képes voltam atomi szinten leírni. Meghatároztam a metakaolinit kialakulásának energetikailag preferált öt lépése során megfigyelhető szerkezeti és összetételbeli változásokat. Kiszámoltam az elméleti tömegvesztéseget, mely jó egyezést adott a saját kísérleti termogravimetriás eredményekkel.

A nano-kaolinit részecske modellezésében jelentős áttörést értem el a stabil szerkezetek megállapításával, a potenciális energia felület feltérképezésével és az energetikai viszonyok leírásával. Ezek egyértelműen mutatják, hogy a számítások kémiai és a kísérleti kémia képes kiegészíteni egymást, mely a molekuláris mérnökség alapvető követelménye.

Összességében megállapítható, hogy olyan molekula mérnöki technológiát fejlesztettem ki a doktori kutatási munkám során, amely megteremtette a kísérleti és elméleti munka összefonódásának feltételét. A nano-kaolinit molekuláris klaszter modelljének és a validált elméleti kémiai módszer alkalmazásával azt számolunk, amit mérünk és azt mérünk, amit számolunk. Ez egy jelentős áttörés az összetételben és szerkezetileg rosszul definiált kaolinit nanorészecskék leírására, mely segítségével molekula mérnöki alapokra helyeztem a nanorészecskék tervezését és azok alkalmazási lehetőségének fejlesztését. A technológia további részeként várható még az Al- és Si-NMR spektrumok, a fotokémiai tulajdonságok

atomi szintű megértése, illetve napenergia átalakítása UV-Vis gerjesztett állapotok leírása. A kvantumkémiai eredmények feltétlenül szükségesek a molekula mechanikai erőterek kifejlesztéséhez és hosszú távú célként szerepel még a mikrométer nagyságú szerkezetek leírása.

Tudományos közlemények és előadások/poszterek

Cikk:

1. **Attila Táborosi**, Róbert Kurdi, Róbert K. Szilágyi: Adsorption and intercalation of small molecules on kaolinite from molecular modeling studies, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 42(1), 19-23, **2014**
2. **Attila Táborosi**, Róbert Kurdi, Róbert K. Szilágyi: The position of inner hydroxide groups and aluminium ions in exfoliated kaolinite as indicators of the external chemical environment, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 25830-25839, **2014**
3. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: Realistic molecular cluster models for exfoliated kaolinite, *Clay Minerals*, 50, 307-327, **2015**
4. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: Behaviour of the surface hydroxide groups of exfoliated kaolinite in the gas phase and during water adsorption, *Dalton Transactions*, 45, 2523-2535, **2016**
5. Balázs Zsirka, **Attila Táborosi**, Péter Szabó, Róbert K. Szilágyi, Erzsébet Horváth, Tatjana Juzsakova, Dávid Fertig, János Kristóf: Surface characterization of mechanochemically modified exfoliated halloysite nanoscrolls, *Langmuir*, 33(14), 3534-3547, **2017**
6. Attila Táborosi, Balázs Zsirka, Orsolya Fónagy, Erzsébet Horváth, János Kristóf, Róbert K. Szilágyi: Development and validation of molecular cluster model generations for nanokaolinite (előkészületben, *Langmuir*, **2017**)

Idegen nyelven tartott előadás csak kivonatos megjelenéssel:

1. Róbert K. Szilágyi, Róbert Kurdi, Attila Táborosi: Development of molecular cluster models for structure/property relationships of clay, *7th Mid-European Clay Conference*, **2014**
2. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: In silico examination of the exfoliated kaolinite, *2015 Montana ACS Spring Meeting*, **2015**
3. Róbert K. Szilágyi, Orsolya Fónagy, Mercedész Kiss, Balázs Zsirka, **Attila Táborosi**: A journey into the world of “molecules” in clay minerals: synthesis, spectroscopy, and computation, *Whitman College seminar*, **2015**
4. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: In silico examination of pyrite mineral structure, *Montana State University, Graduate Research Seminar*, **2015**

5. Róbert K. Szilágyi, Attila Táborosi: A discussion of molecular engineering and computational modeling of nano-clays, *Montana State University – College of Engineering Research Seminar*, **2016**
6. Róbert K. Szilágyi, Attila Táborosi, Balázs Zsirka, Scott Spring, Tacey Hicks, Takahide Yamaguchi: Quantum mechanical engineering of exfoliated kaolinite, *8th Mid-European Clay Conference*, **2016**

Magyar nyelven tartott előadás teljes szövegű megjelenéssel:

1. **Táborosi Attila**, Kurdi Róbert, Szilágyi K. Róbert: Kaolinit-komplexek interkalációs és adszorpciós vizsgálata kvantumkémiai módszerekkel, *X. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia*, **2014**

Magyar nyelven tartott előadás csak kivonatos szövegű megjelenéssel:

1. **Táborosi Attila**, Kurdi Róbert: Kaolinite belső-OH csoportjai, mint érzékeny szerkezeti indikátorok, *XI. Jedlik Ányos Szakmai Napok*, **2014**
2. **Táborosi Attila**, Kurdi Róbert, Szilágyi K. Róbert: A kaolinit agyagásvány molekuláris modelljének vizsgálata kvantumkémiai módszerekkel, *Műszaki Kémiai Napok*, **2014**
3. **Táborosi Attila**, Szilágyi K. Róbert: A pirit ásvány szerkezetének in silico vizsgálata, *Innováció a Természettudományban – Doktorandusz Konferencia*, **2015**
4. **Táborosi Attila**, Szilágyi K. Róbert: Az exfoliált kaolinit szerkezetének in silico vizsgálata, *Eötvös Loránd Tudományegyetem – Doktorandusz hallgatóktól Doktorandusz hallgatónak*, **2016**

Poszter idegen nyelven:

1. **Attila Táborosi**, Róbert Kurdi, Róbert K. Szilágyi: Investigation of the kaolinite inner-OH and outer surface-OH with new molecular cluster model using quantum chemical methods, *7th Mid-European Clay Conference*, **2014**
2. **Attila Táborosi**, Róbert K. Szilágyi: Development of molecular cluster models for nano-kaolinite from crystalline structures, *8th Mid-European Clay Conference*, **2016**
(legjobb poszter díja)