

VÁLASZ

Dr. Kótai László tudományos főmunkatárs
Győrfi Katalin „Környezettechnológiai célokra alkalmas kaolinit
nanokompozitok előállítása, szerkezeti és felületi jellemzésük” c. doktori (PhD)
értekezéséről írt bírálói véleményére

Hálásan köszönöm Bírálóm észrevételeit, megjegyzéseit. Köszönöm a rendkívül érdekes szakmai kérdéseit, melyek rávilágítanak a vas vegyértékállapotának jelentőségére. A továbbiakban a bírálatban szereplő szakmai kérdésekre szeretnék reagálni:

1. A vas vegyértékállapotának (II vagy III) lehet e szerepe abban, hogy melyik koordinációs helyre épül be, illetve függ-e a vas vegyértékállapotától a hidas (oxigén vagy hidroxid) szerkezetekben az alumínium helyettesíthetősége?

A vas vegyértékállapotának rendkívül nagy hatása van az agyagásványok tulajdonságaira, többek között befolyásolja a felületi töltést, a savasságot, fajlagos felületet, illetve a redukciós potenciált. A vas alapvetően az oktaéderes rétegben lévő Al^{3+} iont helyettesíti, mely hibahelymentes szerkezet esetén hatos koordinációban található meg a kaolinitben. Fe^{3+} helyettesítés esetén megmarad a hatos koordináció. (A. F. Gualtieri et al., 2000) Fe^{2+} helyettesítés azonban nem ennyire. Korábban azt gondolták, hogy az agyagásványokban a Fe^{3+} redukálása esetén a koordináció megváltozik és ötös koordináció alakul ki. Manceau és munkatársai azonban igazolták, hogy redukálás esetén is megmarad a hatos koordináció. (Manceau et al., 2000) Emellett a vastartalmú kaolinit és halloysit minták hőkezelését követően a Fe^{2+} négyes koordinációban is megjelenik a mintában, míg a Fe^{3+} főleg hatos koordinációban, vagy amorf szerkezetben van jelen. (MacKenzie, 1969) Ezen jelenség igazolhatja azt, a Fe^{2+} az alacsonyabb koordinációk esetén stabilabb. A vashelyettesítés korábbi kutatások alapján random módon alakul ki, nincs kitüntetett szerepe az egyes szerkezeteknek. (Jepson and Rowse, 1975) Azonban szerkezeti változás, például dehidroxiláció esetén kialakuló hidas szerkezeteknél a koordinációs szám lecsökken, így feltehetően a Fe^{2+} fogja könnyebben lecserélni az Al^{3+} ion.

2. A vas mint redox-aktív rendszer (Fe(II)/(III)) szerepe megkérdőjelezhetetlen a fotokémiai lebomlási reakciókban. A vas(II) és vas(III) tartalom vizsgálatára, a vegyértékállapot változás nyomonkövetésére milyen opciókat lehetne alkalmazni?

A vas vegyértékállapot-változásának nyomon követésére számos módszer alkalmazható. A teljesség igénye nélkül az alábbi módszereket szeretném röviden bemutatni.

Az egyik legelterjedtebb módszer a **Mössbauer spektroszkópia**, mely visszalökődésmentes γ -sugár abszorpciós analitikai módszer. A vizsgálat során a γ -sugár kibocsátáskor keletkező visszalökődési energia kompenzálása érdekében a sugárforrást kristályrácsban rögzítik; valamint a sugárforrást adott sebességgel mozgatják a Doppler effektus kihasználása érdekében. Sugárforrásként a vizsgálandó elem gerjesztett izotópja használható; ^{57}Fe vizsgálata esetén ^{57}Co alkalmazható. A módszer segítségével az atommagok kémiai környezetére vonatkozó információ nyerhető ki, a változások $10^{-8} - 10^{-9}$ eV nagyságrendűek. A keletkező spektrum a transzmisszió értékét ábrázolja a mozgatás sebességének függvényében. Analitikai információtartalma az abszorpciós csúcsok eltolódásából (izomer effektus), valamint a kvadrupólus nyomatékkal rendelkező atommagok esetében a csúcsok felszakadásából (kvadrupólus felhasadás) nyerhető. A vas vegyértékállapot-változása az izomer-eltolódás alapján határozható meg. (Homonnay et al., 2012.; Galbács et al., 2013)

Az agyagásványok vizsgálata során Mössbauer spektroszkópiával elsősorban a vas vegyértékállapota határozható meg, de információt szolgáltat arról is, hogy a vas az oktaéderes, vagy a tetraéderes rétegben helyezkedik-e el. (St. Pierre, 1992; Murad, 2010; Coulibaly et al., 2012; Silva et al., 2017)

Szintén gyakran alkalmazott módszer a **röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS/ESCA)**. Lényege, hogy a minta röntgensugárzás által gerjesztett elektronjai energiájuk szerint szétválasztva kerülnek detektálásra. A fotonok behatolási mélysége 1-10 μm , azonban a többszörös szórás miatt csak a minta legfelső atomsorából képesek kilépni. Így a módszer a felület tulajdonságainak vizsgálatára használható. Alkalmazható a mintában lévő elemek felderítésére, azok mennyiségi meghatározására, de a fotoelektron csúcsok intenzitásának eltolódásából a vegyértékállapot-változások is azonosíthatók. (https://fizipedia.bme.hu/images/2/2c/XPS_leiras.pdf)

Bár agyagásványok esetében ritkán alkalmazott módszer, segítségével meghatározható vastartalmuk, illetve a vas vegyértékállapota. (Stucki et al., 2002; Ilgen et al., 2017) A csúcsok maximumának kis mértékű eltolódása alapján feltehetően a koordinációs szám-változásra is lehet következtetni. (Stucki, 1976)

Az anyagok mágneses tulajdonságainak jellemzésére alkalmas a **mágneses szuszceptibilitás** Elsősorban a mágnesezhető vas-oxidok jelenlétének igazolására alkalmazzák. (Lourenc,o et.al., 2011, Camargo et.al.,2014.)

A **röntgen abszorpciós spektroszkópia (XAS)** szintén gyakran alkalmazott módszer a vas vegyértékállapotának meghatározására. A röntgenabszorpciós spektrum két részre különíthető el; először az adott elemre jellemző energiánál egy ugrásszerű abszorpció-növekedés figyelhető meg, melyet abszorpciós élnek neveznek. Az abszorpciós él az atomtörzsbeli elektron kötési (ionizációs) energiájának felel meg. Ennek kiértékelésével az úgynevezett XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) foglalkozik, mely a kémiai finomszerkezetek azonosítására alkalmazható. (Galbács et al., 2013)

Az abszorpciós él követő tartományban egy exponenciálisan lecsengő amplitúdójú, oszcilláló tartomány látható. Ennek a tartománynak az értékelésével az EXAFS (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy) módszer foglalkozik, mely kifejezetten alkalmas a kémiai szerkezetvizsgálatra. Az oszcilláló intenzitáscsökkenés abban rejlik, hogy a röntgensugárzás hatására a fotoelektrohullám az abszorber atomot körülvevő szomszédos atomokról visszaverődik, szóródik. A görbe alakját az abszorber atomon kívül a szomszédos atomok minősége, száma, valamint ezek távolsága is meghatározza. Ezáltal a módszer alkalmazhatóvá válik a koordinációs szám meghatározására is. Agyagásványok esetében nem alkalmazzák széles körben egyik módszert sem, habár alkalmazásával rendkívül részletesen és pontosan tanulmányozhatóak lehetnek a szerkezeti változások. (A. F. Gualtieri et al., 2000; Galbács et al., 2013; Finck et al., 2015; Kéri et al., 2019)

Még egyszer megköszönöm Bírálóm munkáját és idejét.

Veszprém, 2022.05.23.



Győrfi Katalin

PhD hallgató

Hivatkozások jegyzéke

- Coulibaly, V., Sei, J., Oyetola, S., Sougrati, M.T., Jumas, J.C., 2012. Iron Speciation in the Clays Consummated in Côte d'Ivoire: A Transmission Mössbauer Spectroscopy Study. *Asian J. Appl. Sci.* 5, 460–472. <https://doi.org/10.3923/ajaps.2012.460.472>
- Finck, N., Schlegel, M.L., Bauer, A., 2015. Structural iron in dioctahedral and trioctahedral smectites: a polarized XAS study. *Phys. Chem. Miner.* 42, 847–859. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0768-3>
- Galbács, G., Ilisz, I., Felinger, A., Csóka, B., 2013. Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához. Szegedi Tudományegyetem, Pécsi Tudományegyetem 98–101, 120.
- Gualtieri, A.F., Moen, A., Nicholson, D.G., 2000. XANES study of the local environment of iron in natural kaolinites. *Eur. J. Mineral.* 12. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0012-0017>
- Homonnay, Z., Német, Z., Kuzmann, E., Vértes, A., 2012. Ágyúval verébre? Kémiai finomszerkezet vizsgálata gammasugarakkal. Magyar Tudomány <http://www.matud.iif.hu/2012/02/07.htm>
- https://fizipedia.bme.hu/images/2/2c/XPS_leiras.pdf, n. d. 11. Oxid rétegek vizsgálata XPS-sel.
- Ilgén, A.G., Kukkadapu, R.K., Dunphy, D.R., Artyushkova, K., Cerrato, J.M., Kruichak, J.N., Janish, M.T., Sun, C.J., Argo, J.M., Washington, R.E., 2017. Synthesis and characterization of redox-active ferric nontronite. *Chem. Geol.* 470, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.010>
- Jepson, W.B., Rowse, J.B., 1975. The composition of kaolinite: An electron microscope microprobe study. *Clays Clay Miner.* 23, 310–317. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230407>
- Kéri, A., Dähn, R., Krack, M., Churakov, S. V., 2019. Characterization of Structural Iron in Smectites — An Ab Initio Based X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environ. Sci. Technol.* 53, 6877–6886. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06952>
- L. A. Camargo, J. M. Júnior, G.T. Pereira, A. Santos Rabelo de Souza Bahia, 2014, Clay mineralogy and magnetic susceptibility of Oxisols in geomorphic surfaces, <https://doi.org/10.1590/S0103-90162014000300010>
- Lourenc,o, A.M., F. Rocha, F., C.R. Gomes, C.R., 2011. Relationships between magnetic parameters, chemical composition and clay minerals of topsoils near Coimbra, central Portugal 10.5194/nhess-12-2545-2012
- MacKenzie, K.J.D., 1969. A Mossbauer study of the role of iron impurities in the high temperature reactions of kaolinite minerals. *Clay Miner.* 8, 151–160. <https://doi.org/10.1180/claymin.1969.008.2.04>
- Manceau, A., Drits, V.A., Lanson, B., Chateigner, D., Wu, J., Huo, D., Gates, W.P., Stucki, J.W., 2000. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *Am. Mineral.* 85, 153–172. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0115>
- Murad, E., 2010. Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. *Clay Miner.* 45, 413–430. <https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.4.413>
- SILVA, M.S.E., LAGES, A.S., SANTANA, G.P., 2017. Physical and chemical study of lattice kaolinites and their interaction with orthophosphate. *An. Acad. Bras. Cienc.* 89, 1391–1401. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201720160519>
- St. Pierre, T.G., 1992. Mössbauer Spectra of Soil Kaolins from South-Western Australia. *Clays Clay Miner.* 40, 341–346. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400315>
- Stucki, J.W., 1976. Analysis of Iron-Bearing Clay Minerals by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)*. *Clays Clay Miner.* 24, 289–292. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240603>
- Stucki, J.W., Lee, K., Zhang, L., Larson, R.A., 2002. Effects of iron oxidation states on the surface and structural properties of smectites. *Pure Appl. Chem.* 74, 2145–2158. <https://doi.org/10.1351/pac200274112145>