



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

**Poliakrilát-ionok interkalálása réteges kettős
hidroxidba és a kapott hibrid széleskörű jellemzése**

KÉSZÍTETTE:

Szabados Márton

Vegyész MSc. Szak

II. évfolyam

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Pálinkó István

Dr. Kukovecz Ákos

Bugris Valéria PhD. hallgató

Szeged

2012

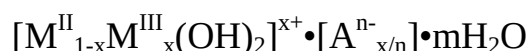
Tartalomjegyzék

1. Irodalmi áttekintés.....	- 2 -
1.1 Réteges kettős hidroxidok.....	- 2 -
1.2 A réteges kettős hidroxidok előállítása.....	- 3 -
1.3 Az interkalációs szintézismódszerek	- 4 -
1.4 CaFe réteges kettős hidroxidok	- 5 -
1.5 Polimertartalmú réteges kettős hidroxidok	- 6 -
2. Mérési módszerek	- 8 -
2.1 Röntgendiffraktometria (XRD)	- 8 -
2.2 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM).....	- 10 -
2.3 Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)	- 10 -
2.4 Energiadiszperzív spektrométer (EDS)	- 11 -
2.5 Dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS)	- 12 -
3. A használt műszerek.....	- 19 -
3.1 A DRS mérési elv és a mérőrendszer felépítése	- 19 -
3.2 TEM, SEM és XRD mérések.....	- 20 -
4. Kísérleti rész.....	- 21 -
4.1 Az általunk vizsgált poliakrilát–Ca ₃ Fe-LDH nanokompozit előállítása	- 21 -
4.2 A DRS mérés kivitelezése	- 21 -
5. A mérési eredmények és kiértékelésük	- 22 -
5.1 Poliakrilát-LDH minták TEM/SEM vizsgálata	- 22 -
5.2 Poliakrilát-LDH minták röntgendiffrakciós vizsgálata	- 24 -
5.3 A DRS méréshez szükséges platinahőmérő kalibrálása	- 25 -
5.4 Poliakrilát-tartalmú Ca ₃ Fe-LDH mély hőmérsékletű DRS vizsgálata	- 26 -
6. Összefoglalás.....	- 30 -
7. Irodalomjegyzék.....	- 31 -

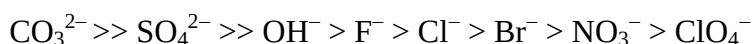
1. Irodalmi áttekintés

1.1 Réteges kettős hidroxidok

A réteges kettős hidroxidok, angolul layered double hydroxides (a továbbiakban csak LDH-k), egy az utóbbi években igen gyakran szintetizált és tanulmányozott anyagok egyike. Népszerűségük onnan származik, hogy rendkívül széles körben felhasználhatóak, rétegeik közé sokféle kémiai vegyület interkalálható, akár hosszú láncú polimerek is, kedvező irányban befolyásolva azok fizikai tulajdonságait (optikai és mágneses tulajdonságok, tűzállóság, mechanikai ellenálló képesség) [1]. Katalitikus tulajdonságuk miatt füstgázok NO_x és SO_x tartalmának csökkentésére is alkalmasak, és fontos lehet az egészségügyben betöltött szerepük is, ahol gyógyszermolekulák szállítására lennének alkalmazhatók [2]. Az LDH-k természetben előforduló, de szintetikusan is előállítható kétdimenziós, cserélhető anionokat tartalmazó, brucit [M^{II}(OH)₂] szerkezetű rétegek. A rétegek pozitív töltésűek a bennük lévő kétszeres és háromszoros töltésű fémionok miatt, melyeket oktaédes elrendezésben OH⁻-ionok vesznek körbe. Anionokra a rétegek közt a pozitív töltések kompenzálása érdekében van szükség, de ezek aránylag könnyen eltávolíthatók, kicserélhetők más anionokra, így adva a vegyészek számára rengeteg lehetőséget az LDH-k módosítására (1. ábra). A réteges kettős hidroxidok általános formulával a következőképpen adhatók meg:



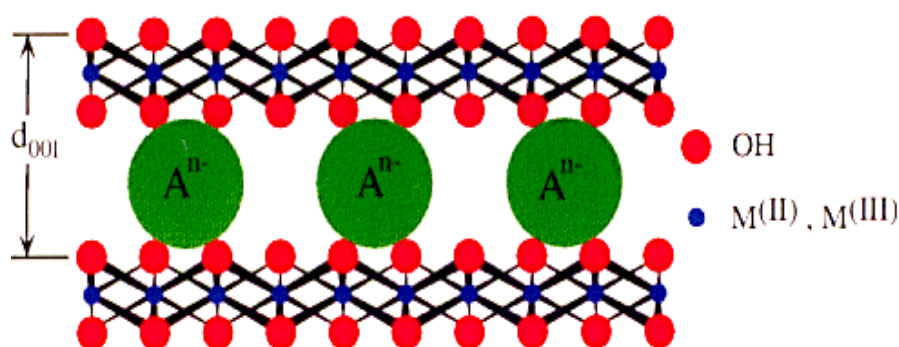
,ahol n az anionok töltése, m a rétegek között kötött vízmolekulák száma a hidratált anionokkal, és x a M^{III} fémionok anyagmennyiségének mértékét adja meg a M^{II}- és M^{III}-ionok összanyagmennyiségéhez mérten [3]. Általában x értéke 0.2-0.4 közt mozog, de könnyen változtatható és érdemes is ezt tenni, ugyanis ezzel a rétegek töltéssűrűsége és ioncserélő képessége is jelentősen befolyásolható. Abban az esetben, ha növeljük x értékét, (az M^{III} fémionok mennyiségét) nő a rétegek és a rétegek közti tér töltése és ez változásokat okoz az elemi cella geometriai paramétereiben. Ezen felül a különböző anionok különböző mértékben kötődnek és így cserélhetők ki az LDH-kban. A megkötődés erősségének csökkenő sorrendje egyszerű anionok estén:



Ebből a sorból jól látszik, hogy a két vegyértékű karbonátionok kötődnek meg a legerősebben, ezért szintézisekkor N₂ atmoszférát kell biztosítani, ha a karbonátion beépülése nem kívánatos [4]. A polimertartalmú LDH-k gyakran tartalmaznak NO₃⁻,

ClO_4^- -, vagy Cl^- -ionokat, melyekre azért van szükség, hogy csökkenteni lehessen a rétegek közti elektrosztatikus erőket a nagyméretű szerves anionok beépíthetőségének érdekében [5]. Az LDH-k szerkezete hőhatására összeomlik (az LDH anyagi minőségétől függően, de általában 773 K felett), és amorf keverénoxid, LDO (réteges kettős oxid) alakul ki. Vizes vagy vízgőzös kezelés hatására az LDO rehidratálódik, és a réteges szerkezet helyreáll (memória effektus). Ez a jelenség kitűnően felhasználható nagyobb anionok beépítésére a rétegek közé. Továbbá az újonnan kialakuló LDH-k, a nem teljesen tökéletes visszaalakulás miatt megnövekedett számú hibahelyek folytán, nagyobb katalitikus aktivitással rendelkeznek.

Réteges kettős hidroxid



1. ábra Egy LDH sematikus szerkezete

1.2 A réteges kettős hidroxidok előállítása

Az LDH-k előállítására sokféle módszer ismeretes, leggyakrabban mégis az úgynevezett együttes lecsapásos módszert használják egyszerűsége miatt. Az eljárás során általában fémionok klorid- vagy nitrátsóit használják, azok elegyét lúgos oldatba csepegtetve alakulnak ki az LDH-k. Szokás az oldat pH-ját állandó értéken tartani [6], de a pH változhat is a szintézis során [7]. Mindkét módszernek van előnye, ha a pH-át állandó értéken kívánjuk tartani, akkor a két és háromértékű fémionokat lassan adagolva, csak a megfelelő arányban jutathatjuk a reakcióterbe. Így a különböző töltésű fémionok aránya jól szabályozható a kialakuló LDH-kban és ezzel a rétegek töltése is, ami az interkalációs reakciónál igen fontos. Abban az esetben, ha nem kell állandó értéken tartani a pH-t, sokkal egyszerűbb az előállítás menete. Ilyenkor a fémionokat egy alkálikus oldatba helyezik, általában nagy koncentrációjú NaOH-oldatba és a kialakuló LDH-k rétegei közé így hidroxidionok épülnek be. Az előállítás során fém-hidroxidok alakulnak ki melléktermékként, ezért a két- és háromértékű fémionok aránya

kevésbé szabályozható, és az LDH-k kristályossági foka is kisebb lesz, mint az állandó pH-án készültké.

Az együttes lecsapásos módszeren kívül ismeretes még olyan módszer, amelynek során a komponenseket egy nagy fordulatszámú (3000 rpm) kolloid malomban keverik össze, a módszer drága, de előnye, hogy jól kontrolálhatóak az LDH részecskék méreteloszlása [8]. Egy másik eljárás során karbamidot használnak, melynek hidrolízise jól szabályozható a hőmérséklet beállításával, ugyanakkor azonban a rétegek közé karbonátionok épülnek be, melyek nem mindig kívánatosak, és nehezen is cserélhetők le [9]. A közelmúltban egy új módszerrel mechanokémiai úton is állítottak elő LDH-kat, mellyel talán a jövőben ipari méretekben és környezetbarát módon lehet majd réteges kettős hidroxidokat készíteni [10].

1.3 Az interkalációs szintézismódszerek

Szerves vagy szervetlen eredetű vegyületek beépülését réteges ásványok rétegei közé interkalációnak szokás nevezni. Egy vegyület, az LDH-k esetében egy anion, interkalálódását több tényező is befolyásolja, az anion töltése (növekedésével a beépülésre való hajlam is nő), mérete, a közeg maga és pH értéke, továbbá az LDH összetétele is. Az interkalációra több módszer is fellelhető az irodalomban, úgymint a dehidratációs-rehidratációs módszer [11], a direkt anioncserés eljárás [12], hidrotermális módszer [13], szokás még az együttes lecsapásos módszer közbeni anionbeépítés is [14], de ezeken túl is sokféle lehetőséggel találkozhatunk.

Abban az esetben, ha viszonylag kis térfogatú anion interkalációja a cél, egyszerű anioncsere is szóba jöhet. Ám a jelentősen nagyobb vegyületek (gyógyszermolekula, polimerion) beépítése esetén már általában többlépéses, bonyolultabb módszerek szükségesek, de itt is használható az együttes lecsapásos technika, ha a lúgos oldatba már a szintézis során feloldják a kívánt iont. Így az LDH létrejöttkor az interkaláció szintén megtörténik. A dehidratációs-rehidratációs metódusnál az LDH-k memória effektusát használják ki az interkaláció lebonyolításához. Melegítéssel a rétegek közti anionokat, vízmolekulákat és hidroxidionokat eltávolítják, de nagyon fontos, hogy a kezelés során ne érje egy meghatározott értékünél nagyobb hőhatás az LDH-kat, ugyanis ilyenkor a réteges szerkezetek helyreállíthatatlanul megváltozhatnak. Majd a hőkezelt LDH-kat a beépíteni kívánt anion vizes oldatához adják, szerves ionok esetén víz-etanol keverékéhez, azért, hogy az anion jobban oldódjék. Az LDH rehidratálódik,

helyreáll eredeti szerkezete, és közben a kívánt anion épül be. A hőmérséklet és a relatív páratartalom változtatásával az eljárás jól szabályozható.

A hidrotermális gyakorlat során, hasonlóan az együttes lecsapásos módszerhez, a fémionok és a megfelelő anion oldatát állandó pH-án és hőmérsékleten tartják, akár hetekig is, folyamatos kevertetés mellett. A keverés idejének és a hőmérséklet értékének szabályozásával változatos részecskeméretű LDH-k hozhatók létre.

1.4 CaFe réteges kettős hidroxidok

Az LDH-kban lévő fémionok, ahogy az anionok is, különbözőek lehetnek (2. ábra). Kísérleteink során, olyan LDH-t használtunk, mely kétszeresen pozitív töltésű ionként kalcium(II)-iont tartalmazott, (de vannak Mg(II)-, Ni(II)-, Zn(II)- és Cu(II)-tartalmú LDH-k is), háromszorosan pozitív töltésű kationként pedig vas(III)-iont (de léteznek, illetve készíthetők Al(III)-, V(III)-, Cr(III)-, Ga(III)-ionokat tartalmazó réteges kettős hidroxidok is) [15].

H He

Li Be B C N O F Ne

Na Mg Al Si P S Cl Ar

K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr

Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe

Cs Ba * Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn

Fr Ra ** Lr Rf Db Sg Bh Hs Mt

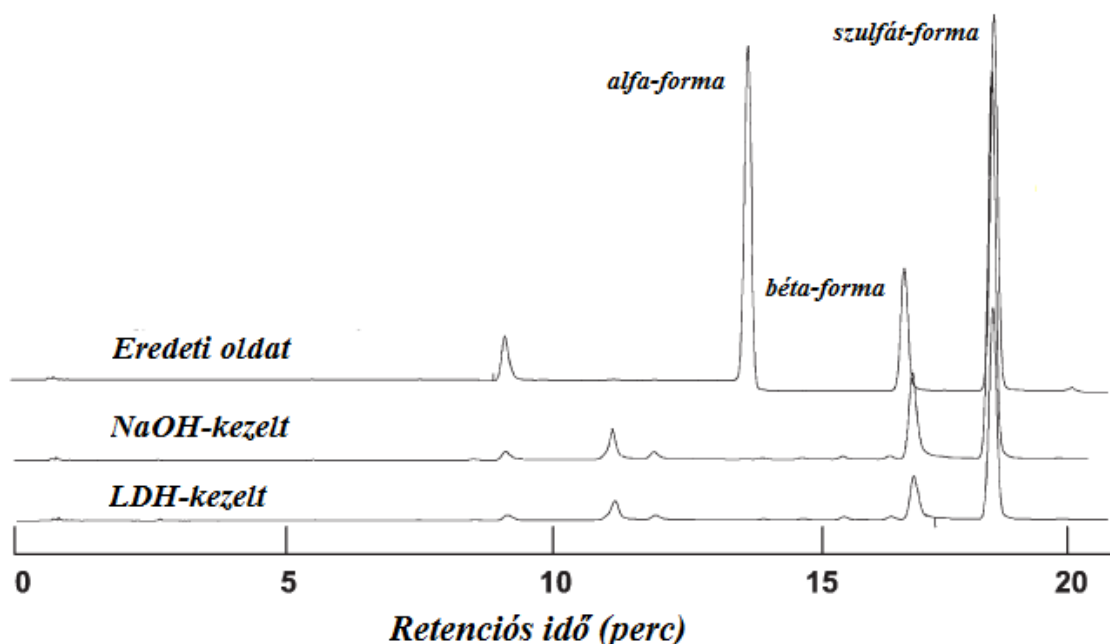
*Lantanoidák * La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb

**Aktinoidák ** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

2. ábra Létező LDH-k fémionjai feltüntetve, $\diamond$ folyóiratokból, Δ szabadalmakból, $\square$ $\circ$ az elemek oxidációs számától függően.

A CaFe-LDH-król viszonylag kevés információ található a tudományos folyóiratokban, ezért is választottuk ezt a területet, de azért fellelhetők közlemények e tárgyban is. Dél-koreai kutatók CaFe-LDH szuszpenziókkal megpróbálták lebontani az egyébként nehezen bomló és mérgező endoszulfátot és endoszulfán izomereket [16]. Ezek a növényvédőszeresek NaOH-dal ugyan teljesen ártalmatlaníthatóak, de az egy korántsem környezetbarát eljárás, ezért gondoltak a kutatók a katalitikus tulajdonságú LDH-k kipróbálására. A kísérletek során az előállított LDH-kat 2 ppm-es endoszulfán-szulfát oldatban kevertették (melyek még az endoszulfán α - és β -izomerjét is

tartalmazták) különböző ideig, majd ezeket hexánnal kiextrahálták az oldatokból, és mennyiségüket gázkromatográfiásan (GC) határozták meg (3. ábra).



3. ábra GC spektrum: Az endoszulfán-szulfát oldat kromatogramjai kezelés előtt, egy órás NaOH-os és egy órás LDH-s kezelés után.

Ahogy a képen is látszik, a két izomer könnyen elbomlott minden esetben. A mérések alapján az LDH-val kezelt oldatoknál már 15 perc elteltével 45%-os mennyiségcsökkenés jelentkezett a szulfátformában, és további 45 perc során 50%-ra emelkedett ez az arány, míg a NaOH-dal kezelt minta esetén csak 10%-os csökkenés volt tapasztalható egy óra elteltével. A CaFe-LDH jó lebontóképességét a kutatók annak nagyfokú anionadszorpciós kapacitásával és különleges kristályos szerkezetével magyarázták.

1.5 Polimertartalmú réteges kettős hidroxidok

Sok közlemény található arra vonatkozóan, hogy különféle polimerek (polipropilén, polietilén, politiofén) és LDH-k felhasználásával multifunkcionális nanokompozitok készíthetők [17]. A kísérletek során vagy a polimerszegmensek közé juttatnak réteges hidroxidokat vagy az LDH-kba interkalálnak polimer anionokat. Abban az esetben, ha az előbbi gyakorlatot követik, akkor lehetségessé válik az adott polimerek fizikai tulajdonságainak kedvező irányú befolyásolása. Létrehoztak már olyan poliamid műanyagot, amely az átlagosnál lényegesen jobban tűrte a magas hőmérsékleteket, így felvetve egy a jövőben gyártható olcsó, környezetbarát (lebomló) és tűzálló polimer előállításának lehetőségét [18]. Egy viszonylag friss közleményben olasz és német

tudósok polipropilén–MgAl-LDH nanokompozitok létrehozásáról számoltak be [19]. A keletkezett kompozitok nagyobb üvegesedési hőmérséklettartománnyal rendelkeztek, mint a tiszta polipropilén. A kutatók ebből a jelenségből arra következtettek, hogy polimer és LDH részecskék között erős kölcsönhatások léphettek fel, melyek korlátozták a polipropilén-láncok mozgékonyosságát.

A mi munkánk során poliakrilát-aniont tartalmazó CaFe-LDH-t tanulmányoztunk, ezért a továbbiakban az ilyen kompozitokról közöltek tekintem át. Egy teljesen frissen megjelent közleményben arról lehet olvasni, hogy a kutatók poliakrilsavat interkaláltak MgAl-LDH-kba azért, hogy olyan anyagot készítsenek, amely javíthatja a talaj vízháztartását [20]. A poliakrilát polimerek viszonylag olcsón előállíthatóak, és nagyfokú vízadszorpciós képességgel rendelkeznek, sók hatására azonban könnyen elbomlanak, ezért nem lehet őket a talajban felhasználni. A munkából az is kiderült, hogy LDH-k rétegei közé interkalálva ellenállóbbá váltak a poliakrilsav molekulák a különböző sókra, melyek mindenképp előfordulhatnak egy földmintában. Továbbá mivel az LDH-k a természetben is megtalálhatók, tehát talajbarát anyagoknak tekinthetők, ez az LDH–polimer kompozit a jövőben sikerrel alkalmazható lehet, mint talajjavító anyag.

Cseh kutatók, MgAl- és ZnAl-LDH-ba interkaláltak, többek között, polibutilmetakrilát (PBMA) ionokat [21]. Kiderült, hogy a kompozitból készült membrán alkalmas gázok szétválasztására. Emellett egy másik kísérletben a polimertartalmú LDH-kat még a polimerizáció során porfirin anionokkal érzékenyítették, melyek így fotoaktívvá váltak. Ezek után látható fénnel világították meg a mintákat, és triplet oxigénből szingulet oxigén képződését tapasztalták. A jövőben ezek az anyagok alkalmasak lehetnek felületek sterilizálására, vagy fotodinamikus terápiáknál, rákos sejtek kezelésére.

2. Mérési módszerek

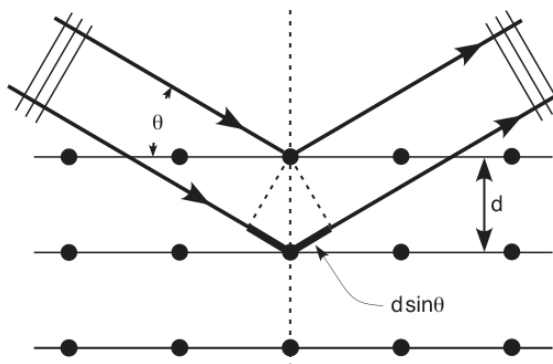
2.1 Röntgendiffraktometria (XRD)

XRD méréseknél kristályos anyagok szerkezetét kutatjuk úgy, hogy röntgensugárzást (100 eV – 100 keV) bocsátunk a mintáinkra. Ez az LDH-k jellemzésére alkalmazott leggyakoribb vizsgálati módszer. A mérés során a rácssíkok közötti távolsággal összemérhető hullámhosszúságú, 0,1 nm-es tartományú sugárzást használunk, ugyanis így idézhető elő diffrakció, elhajlás a kristályokon. A mérések során a minta felületétől számított 1–2 nm-es mélységekbe is behatolhatnak a nagyenergiájú röntgensugarak, így a tömbfázis szerkezetéről is adnak információt a mért adatok. A megfelelő sugárzás előállításához általában röntgensövek használatosak, melyben fókuszált elektronsugarat gyorsítanak nagyfeszültséggel, és vezetnek bele egy anódba (esetünkben egy réz anódba). Az elektronok az anód atomjainak Coulomb erőterébe érve lelassulnak és energiájuk egy részét folytonos spektrumú fékezési röntgensugárzás formájában adják le. Abban az esetben, ha ütköznek is az atomokkal, elektronokat lökhetnek ki a belső héjakról, üres helyek keletkeznek, melyek azonnal pótlódnak egy külső kisebb energiájú héjról származó elektronnal, és az eközben felszabaduló energia az atomra jellemző közel monokromatikus karakterisztikus röntgensugárzás formájában távozik. Számunkra ez a sugárzás a lényeges, a mintára bocsátva azok kölcsönhatásba lépnek az atomok elektronjaival, melyek a tér mindenirányába szórják a röntgen fotonokat. Attól függően, hogy a sugarak veszítenek-e erejükből különböztetünk meg rugalmas (Thompson szórás) és rugalmatlan (Compton szórás) szóródást. Diffrakciós vizsgálatoknál csak a Thompson szórást vesszük figyelembe.

Az atomok által szórt röntgenhullámok egymást gyengíthetik és erősíthetik is, azaz egymással interferenciába léphetnek, így a hullámtér egy adott helyén a sugárzás intenzitását az összes elemi hullám szuperpozíciója adja meg. Abban az esetben, ha az atomok szabályos elrendeződésűek, és az ismétlődő egységek távolsága azonos nagyságrendben van a sugárzás hullámhosszával, az erősítő interferenciáknak megfelelő sugárzást úgy észleljük, mintha a beeső sugár adott szöggel való elhajlást szenvedett volna (4. ábra). Az elhajlított sugarak beesési szögét mérjük és a Bragg egyenlet alapján számoljuk ki mintáink kristályos rétegeinek távolságát. Az egyenlet:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1)$$

ahol d a kristályrác síkjainak távolsága, λ az elektronok hullámhossza, n az elhajlás rendje (egész számok), θ a Bragg szög (beesési szög). Egy diffraktogramon a röntgensugarak intenzitását 2θ szög függvényében ábrázoljuk, ahol θ a beesési sugár és a kristálysíkok által bezárt szög. Az elhajlított sugarak kúppaláston terjednek, melyeknek tengelye a beeső sugárzás iránya, félnyílásszöge pedig 2θ .



4. ábra Bragg reflexió

A Bragg egyenlet megmutatja, hogy az adott kristályunk milyen szögű röntgensugarakat térít el legnagyobb mértékben, ha a kristályatomok távolsága és a röntgensugár hullámhossza ismert. Röntgendiffrakciós méréseknél azonban a kristályatomok távolságát mérjük ki úgy, hogy az elhajlított sugarakat regisztráljuk.

Egykristály vizsgálatnál széles spektrumú röntgensugárzást kell használnunk, mert kicsi a valószínűsége, hogy a kristály alkalmas helyzetben van ahhoz, hogy diffrakciós rácsként viselkedjék, de polikristályos (por)mintánál ennek a valószínűsége jóval nagyobb, így lehetséges monokromatikus sugárzást használni. Polikristályos anyagok krisztallitjainak átlagos részecskeátmérőjét (D) a Scherrer egyenlettel adhatjuk meg:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}, \quad (2)$$

ahol β a mintára meghatározott vonalszélesség, $\beta = \beta_s - \beta_0$ (β_s , a csúcs félértékszélessége és β_0 a makrokristályos anyagra kiszámított vonalszélesség), k a részecskealakra jellemző állandó, λ a hullámhossz és θ a beesési szög.

A kristályos fázisok meghatározásakor irodalmi adatokat használunk fel, azokkal egyeztetjük össze a mintáink mérésekor kapott „ d ” értékeket és intenzitásokat. Ennek a módszernek az a hátránya, hogy az új, még nem ismert fázisok így nem azonosíthatók [22].

2.2 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)

A hagyományos fénymikroszkópokhoz hasonlóan működnek az elektronmikroszkópok, fénysugár helyett azonban elektronokból álló sugárral világítják meg a mintákat. Ennek előnye az, hogy sokkal nagyobb felbontású képeket lehet készíteni, míg a fénymikroszkópok maximális felbontása $0,1\mu\text{m}$, addig az elektronmikroszkópoké a lencsehibák teljes kiküszöbölésével akár $0,1\text{nm}$ is lehet.

Hasonló elven működnek, így felépítésük is közel hasonló, ám sok fontos különbség van köztük. Pontosan csiszolt üveglencsék helyett, mágneses lencsét használnak az elektronmikroszkópokban, melyek inhomogén forgásszimmetrikus mágneses tereket képeznek. A másik lényeges eltérés, hogy vákuum használata szükséges ahhoz, hogy az elektronsugár veszteség nélkül eljuthasson a mintához. TEM esetén az anyagunkon áthaladó sugarakat vizsgáljuk, ezért igen vékony mintát és persze mintatartót lehet csak használni. Az áthaladó sugarak révén a leképezett tárgyak felületéről és belső felépítéséről kaphatunk információt.

A TEM-ben található objektív lencsék egyrészt a mintákból kilépő sugarakat fókuszálják és így képet hoznak létre, melyet képlemezen vagy töltéscsatolt diódás tv-kamerán rögzít végül a gép, másrészt a lencsék képoldali gyűjtősíkjában is képet készítenek. Ide a minták pontjaiból kiinduló és közös irányokba elhajlított elektronsugarakat gyűjtik össze a lencsék. Ilyenkor elhajlási képeket kapunk, melyek polikristályos tárgyak esetén gyűrűs szerkezetűek, egykristályosoknál pedig pontreflexiókból állnak [23]. A TEM felvételekkel jól tanulmányozhatók az LDH-k réteges szerkezete és a réteg vastagságok és távolságok értékei is jól becsülhetőek.

2.3 Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópok nem az átmenő, (primer elektronok) hanem a tárgy felületéről visszavert (szekunder elektronok, karakterisztikus röntgensugárzás stb.) sugarakat vizsgálják (1. kép). Az alkalmazott sugárnyaláb pontról-pontra képezi le a minták felszínét, a katódsugaras képalkotáshoz hasonlóan.

A SEM használata során folyamatosan tudjuk változtatni a nagyítást, nagyon széles tartományban (néhány~10X-től egészen ~100000X-ig), a mintákról jó mélységélességgel és sztereojellel is készíthetünk felvételeket. A TEM módszerekkel ellentétben a minták vastagságát itt nem kell korlátozni, könnyű azok létrehozása, fagyasztott, nedves, sőt élő anyag is vizsgálható. A pásztázó elektronmikroszkópokkal elemanalízis

is végezhető (EDS), a mintákról visszaverődő röntgensugárzás segítségével [24]. Az LDH-król készült SEM képekkel a részecskék morfológiáját szokás tanulmányozni.

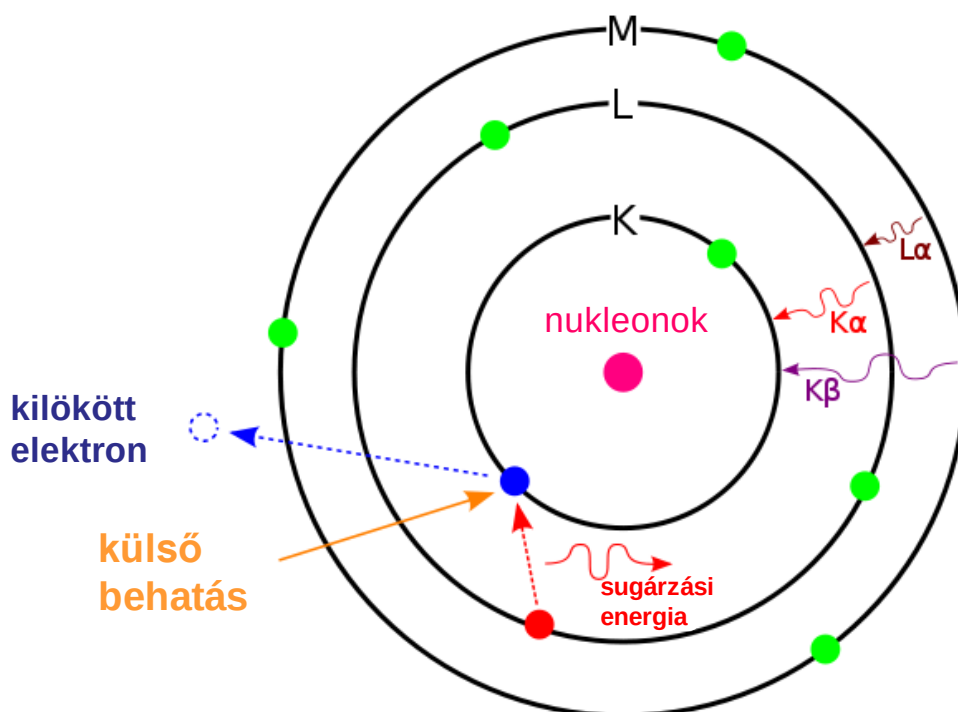


1 kép Egy régebbi elektronmikroszkóp képe

2.4 Energiadiszperzív spektrométer (EDS)

Pásztázó elektronmikroszkópoknál használható egyik elemanalitikai eljárás, a sugárzás által a mintából kiváltott és annak atomjaira jellemző, az XRD esetén már megismert karakterisztikus röntgensugárzás (5. ábra) energiájának vizsgálata.

Az energiadiszperzív spektrométerekben nagy tisztaságú germánium-kristálydetektorok, vagy kevés lítiummal kevert szilícium kristálydetektorok találhatók. Ezek a detektorok elektromos árammá alakítják a röntgensugárzást, annak energiájától függően, így adva a számítógépek számára feldolgozható jelet. EDS-sel a teljes spektrum gyorsan átfogható a bórtól egészen az uránig, ráadásul ez az eljárás a hullámdiszperzív spektrométerrel (WDS) szemben olcsóbb, igaz kevésbé pontos, ugyanis az abszolút detektálhatósági határ a WDS esetén 10^{-16} g, az EDS-nél pedig egy nagyságrenddel kevesebb, 10^{-15} g [25].



5. ábra Karakterisztikus röntgensugárzás

2.5 Dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS)

Ez a spektroszkópia gerjesztésként 10^{11} Hz – 10^{-6} Hz közötti frekvenciájú váltakozó elektromos teret használ. Így az anyagok frekvenciafüggő elektromos/dielektromos tulajdonságait tudjuk feltérképezni. Azon a jelenségen alapszik, hogy a mintákat felépítő molekulák dipólmomentumának iránya külső elektromos erőter hatására megváltozhat, és ez a dielektromos válasz mérhető a besugárzás frekvenciájának függvényében. Már egyre szélesebb körben alkalmazott módszer, minden olyan anyag mérhető vele, amelyben orientációra képes dipólusok vagy migráló töltéshordozók találhatók. A módszerrel tanulmányozhatók többek között az üvegek, polimer elektrolitok, ionos folyadékok, szerves és szervetlen amorf anyagok, a fázisátmenetek fizikája, elektron- és iontranszport, félvezetők, és biológiai rendszerek is.

A minta minőségétől függően sokféle kölcsönhatás lejátszódhat a külső elektromos tér hatására [26].

a.) Elektromos polarizáció:

Elektronpolarizáció: nempoláris molekulák esetén magának a külső elektromos térnek a hatására jönnek létre dipólmomentumok a molekulákban. Ilyenkor a külső térrel megegyező irányba állnak be a pozitív töltések és ellenkező irányba a negatívak. Kísérleti tapasztalatok szerint az indukált dipólmomentumok nagysága arányos az elektromos térerősséggel;

$$\bar{p} = \beta \varepsilon_0 \bar{E}, \quad (3)$$

ahol ε_0 a vákuumpermittivitása, azaz a vákuum dielektromos állandója, értéke SI-ben: $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$. A molekulára jellemző β állandó pedig a molekula polarizálhatóságát jelenti, amely a molekulán belüli töltések eltolhatóságának, a molekula elektromos deformálhatóságának a mértéke. SI egysége: $1/\text{m}^3$.

Orientációs polarizáció: Poláris molekulák esetén lép fel, amikor a külső elektromos tér hatására a molekulák úgy próbálnak elmozdulni, hogy saját dipólmomentumuk a tér irányába álljon.

Atompolarizáció: Az alkalmazott tér a molekulákban az atomok, atomcsoportok egymáshoz viszonyított térbeli helyzetét is megváltoztathatja. Ilyenkor a molekulák meghajlanak, megfeszülnek, és az ehhez szükséges idő közel a molekuláris rezgési frekvencia reciproka lesz [27].

Ionpolarizáció: Ionos anyagok polarizációs típusa, mikor a negatív töltésű atomok alkotta „rács” a térrel ellentétes irányba, a pozitív töltésű atomok alkotta „rács” pedig az azzal megegyező irányba mozdul el, így hozva létre dipólmomentumot az anyagban [28].

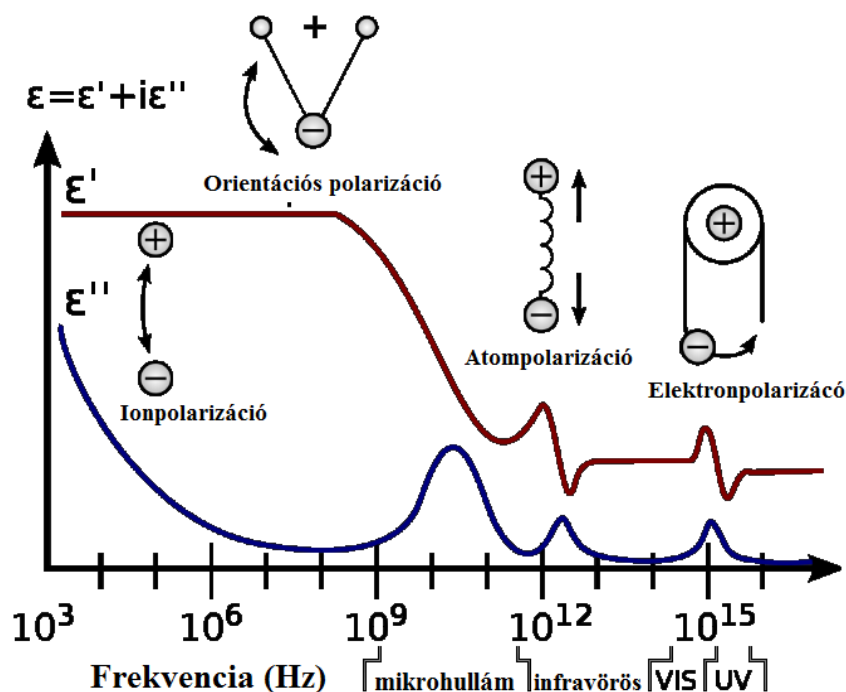
Az anyagokat felépítő atomok elektronszerkezetétől és a köztük lévő kémiai kötések tulajdonságaitól függnék, hogy milyen effektusok lépnek fel, és azok mennyire dominálnak.

A vizsgált frekvenciatartomány különböző szakaszaiból más-más dielektromos folyamatokról kaphatunk információt, ahogy ezt a 6. ábra szemlélteti.

b.) Áramvezetés:

Az elektromos tér hatására létrejövő irányított töltésáramlás azokban az anyagokban, amelyekben töltések mozdulhatnak el a mintán belül.

Elektronvezetés és ionvezetés különböztethető meg aszerint, hogy a töltéshordozók elektronok, a fémrácsot alkotó atomok elektronburkából (félvezetők esetén elektronok és lyukak) vagy mobilis kationok, anionok elektrolitok oldatában.



6. ábra A permittivitás valós és képzetes részének változása a frekvencia függvényében a különböző kölcsönhatásoknál.

c.) Dielektromos függvény

Az anyagok elektromos/dielektromos tulajdonságait többféle fizikai mennyiséggel jellemezhetjük. A dielektromos relaxációs spektroszkópiában legelterjedtebb az anyagi minőségtől függő komplex permittivitás [29]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (4)$$

ahol $\varepsilon'(\omega)$ a permittivitás valós, $\varepsilon''(\omega)$ a képzetes része – mindkettő dimenziómentes mennyiség.

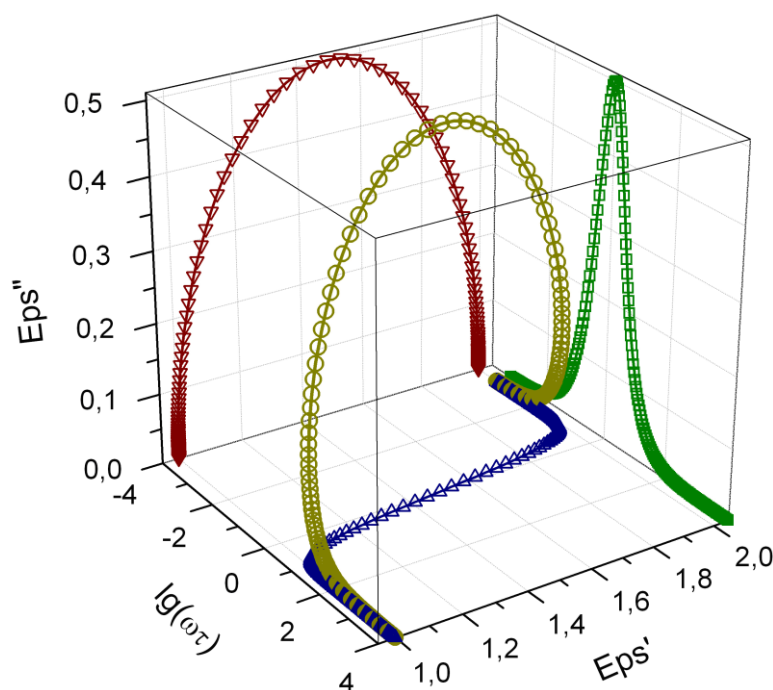
A dielektromos relaxáció:

A polarizáció folyamata nem pillanatszerű és anyagtól függően különböző időket vehet igénybe. A legegyszerűbb esetben feltételezhető, hogy a részecskék polarizációja, az elektromos tér bekapcsolása és későbbi megszűnése után, exponenciális lefutású és egy adott karakterisztikus relaxációs idővel jellemezhető. Ez esetben a következő Debye egyenlettel kielégítően leírható a rendszer permittivitásának frekvenciafüggése [30]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (5)$$

ahol ε_s , ε_∞ a minta relatív permittivitása kisfrekvenciás és nagyfrekvenciás terek esetében. A kettő különbsége, a fenti sorrendben, $\Delta\varepsilon$ a relaxáció ereje, ω mérés frekvenciája körfrekvenciaként, rad/s egységben, τ a karakterisztikus idő (s), i pedig az

imaginárius egység. A karakterisztikus relaxációs idő a következő egyenlettel adható meg, $\tau=1/(2\pi f_{\max})$, ahol $f_{\max}$ a frekvencia értéke maximális ε'' esetén. A 7. ábra egy normált Debye egyenlet ($\Delta\varepsilon = 1$, $\varepsilon_{\infty}= 1$) lefutását mutatja. A komplex függvény kivetítése a frekvenciatengely és a valós rész tengelye által kifeszített síkra egy diszperziós görbét ad, a frekvencia és a képzetes tengely alkotta síkban pedig egy csúcs jelenik meg a karakterisztikus frekvenciánál. Továbbá a valós és képzetes tengelyek alkotta síkban egy tökéletes félkör adódik. Mind a három projekció és a komplex függvény is ugyanazt az információt hordozza.



7. ábra A komplex Debye egyenlet lefutása adott projekcióval

A Debye egyenlet csak ritkán érvényes. A polarizáció le- és felfutása nem minden esetben exponenciális, és a relaxációs időknak is lehet eloszlása. Azokra az esetekre, ahol csak az utóbbi változás lép fel, többféle empirikus egyenletet is kidolgoztak a Debye formula paraméterezésével:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}}, \quad (6)$$

Abban az esetben, mikor a relaxációs időeloszlás kiszélesedése szimmetrikus Cole-Cole egyenletet alkalmazunk [31], β értéke 1, α pedig 0 és 1 között változik. Aszimmetrikus kiszélesedés esetén $\alpha=1$ és β értéke változik 0 és 1 közt, ez a Cole-Davidson egyenlet [32]. A Havriliak-Negami egyenlet, akkor használható, ha mindkét kiszélesedési forma fellép, mind α és mind β értéke 0 és 1 közt változik [33]. A legtöbb

kísérleti görbére remekül lehet illeszteni az utóbbi egyenletet, de mindig érdemes a legegyszerűbb formulát használni, ha az még fizikailag és matematikailag is helyesen írja le a görbét, a minél kevesebb paraméterrel történő számolás érdekében. Abban az esetben, ha a polarizáció folyamata egy relaxációs idővel jellemezhető, de az csak nyújtott exponenciális függvény adhatja meg, akkor a Kohlrausch-Williams-Watts egyenletet kell használhatni a folyamat leírására [34]. Nagyobb vezetőképességgel rendelkező anyagok spektrumának felvételekor, új relaxációs folyamatok jelentkezhettek, nagy intenzitással. Ilyen jelenség lehet a Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) polarizáció, melyet a heterogén mintában található határfelületeken történő töltésfelhalmozódás okoz, az elektródpolarizáció révén, pedig mindez a minta és az elektród közös felületén történik meg [35]. A Maxwell-Wagner-Sillars polarizáció és az elektródpolarizáció is elfedheti az orientációs polarizációkból eredő relaxációs csúcsokat, az utóbbi azonban megszüntethető, ha az elektród és a minta felületét jól vezető nemesfém réteggel borítják be. Az ilyen esetekben a kibővített Havriliak-Negami egyenletet alkalmazható az elektródpolarizáció és a vezetési polarizáció paramétereivel [36]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty(T) + \sum_N \frac{\Delta\varepsilon(T)}{\{1 + (i\omega\tau)^{\alpha(T)}\}^{\beta(T)}} - i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^S} \right) + \frac{A}{\omega^S}, \quad (7)$$

ahol α a szimmetrikus, míg β az aszimmetrikus kiszélesedési paraméter, σ_0 [S/m] a minta fajlagos vezetése $\omega=0$ pontban, S a vezetés típusára jellemző érték, míg A az elektródpolarizáció nagyságát adja meg és N a spektrum csúcsainak száma, ε_0 a vákuum permittivitása. Az egyenlet paramétereit az adat pontokra történő nemlineáris illesztéssel kaphatjuk meg.

2.5.1 A relaxációs folyamatok hőmérséklet függése

A relaxációs folyamatok és a mintákban jelentkező ionos, elektronos vezetések mértéke jelenösen függ a rendszer hőmérsékletétől. Magasabb hőmérsékleteken az elektronoknak és az ionoknak is megnő a mozgékonyasága, így növelve meg a minta vezetőképességét. A molekulák pedig nagyobb energiával rezegnek, így könnyebben képesek beállni a külső tér irányába, relaxációs idejük csökken és a hozzá tartozó csúcs, illetve diszperzió is a nagyobb frekvenciák felé tolódik el. Ezen okok miatt kiértékelésnél a Havriliak-Negami egyenlet csak úgy használható, ha a körfrekvencián és az imaginárius egységen kívül, minden az egyenletben szereplő paraméter

hőmérsékletfüggését is figyelembe vettük. Legjelentősebben $\Delta\varepsilon$ és τ függ a hőmérséklettől. Az Arrhenius egyenlettel általában megadható a relaxációs idő hőmérsékletfüggése:

$$\tau = \tau_A e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (8)$$

E_A a dipólusok szögének megváltoztatásához szükséges aktiválási energia [kJ/mol], k a Boltzmann állandó, T a mérés hőmérséklete [K] és τ_A a preexponenciális tényező [37]. Vannak esetek mikor Arrhenius egyenlet nem alkalmazható, ilyenkor több egyéb képlet is rendelkezésre áll – mi a kalibráció során a Vogel-Flucher-Termann (VFT) egyenletet alkalmaztuk:

$$\ln \tau = \ln \tau_v + \frac{DT_v}{T - T_v} \quad (9)$$

Ez esetben τ_v a preexponenciális tényező, T_v a Vogel-Flucher hőmérséklet, T itt is a mérés hőmérsékletet és D az úgynevezett "fragility" (nyersfordításban törékenységi, nincs magyar elnevezése) paraméter [38].

2.5.2 A hőmérsékletek regisztrálása

Abban az esetben, ha két test egymással diatermikus falon keresztül érintkezik, a hőmérséklet az a tulajdonságuk, ami megmutatja, hogy a két test egymással termikus egyensúlyban van-e [39]. A mérések során nagyon fontos pontosan tudni a minta hőmérsékletét a fenti paraméterek hőmérsékletfüggése miatt. Kontakt platina RTD szenzortípussal regisztráltuk a hőmérsékleteket, mivel -200°C és 650°C közt nagy pontossággal lehet a mért ellenállásadatokról hőmérsékletértékeket számolni a Callendar-Van Dusen egyenlet alapján [40]:

$$R(t) = R(0^\circ\text{C}) \left[1 + AT + BT^2 + (T - 100)CT^3 \right] \quad (10)$$

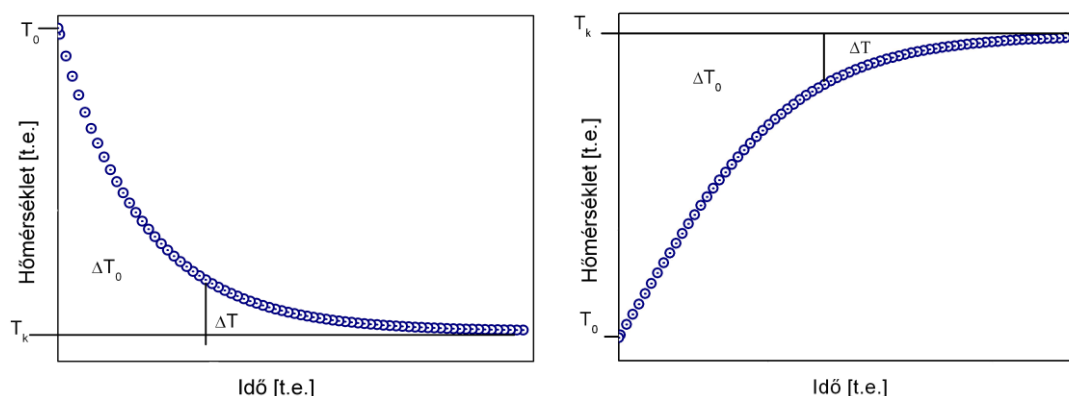
Az egyenletben szereplő $R(0^\circ\text{C})$, 0°C -on a platinaszál ellenállása, míg T a mérés hőmérséklete [$^\circ\text{C}$]. A , B és C állandók a gyártó által meghatározott értékek, de minden egyes külön legyártott hőmérőnél értékük kicsit eltérhet, így a mérési tartományban a hőmérőt is kalibrálni kell.

2.5.3 Newton-féle hőátadási törvény

Két különböző hőmérsékletű test között mindig hőáram indul meg a hőmérsékletkülönbség csökkentése érdekében. A folyamat lefutása a Newton-féle hőátadási egyenlettel modellezhető [41]:

$$T - T_k = (T(t=0) - T_k)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (11)$$

Az egyenletben $\tau = \frac{C}{\alpha \cdot A}$, az a hőmérséklet kiegyenlítődére vonatkozó időállandó, amely megmutatja, hogy a test és a környezete közti hőmérsékletkülönbség mikor csökken e-ed részére (8. ábra) – percben és másodpercben is meg szokás adni, A a testek érintkezési felülete m^2 -ben. A fenti egyenlet csak a következő kikötésekkel használható: a test hőkapacitása, C (J/K mértékegységgel) a folyamat során állandó, ahogy közeg hőmérséklete, T_k [K] és a test és a közeg közti hőátadási állandó α [$J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$] is, valamint a test hőmérséklete T [K] annak minden részében azonos. Az időállandó értéke a test hőkapacitásával nő, és csökken a hőátadási tényező értékével, valamint a hőátadó felületek méretével. Az időállandó helyett gyakran használják annak reciprokát a sebességi állandót, a k -t, mértékegysége 1/s, vagy 1/min. Az egyenletből jól látható, hogy a hőmérsékletkülönbség időben exponenciálisan csökken és $t \rightarrow \infty$ határesetben el is tűnik.



8. ábra A Newton-féle hőátadási törvény alapján számolt exponenciális lefutású lehülési és felmelegedési görbék tetszőleges idő- és hőmérsékletegységnél

3. A használt műszerek

3.1 A DRS mérési elv és a mérőrendszer felépítése

A mérések történhetnek idő- vagy frekvenciatartományban – mi az utóbbiban mértünk frekvenciaválasz analízis módszerrel. A mérés során a mintára harmonikus gerjesztőfeszültség van kapcsolva, és így áram folyik át rajta, a keletkező áram áramerősségét egy konverter arányosan feszültséggé alakítja, és az asztali számítógép ezt rögzíti. A gerjesztő feszültség és a hatására keletkező áram áramerőssége között fáziskülönbség léphet fel, amit φ -vel jelölnek. Mivel a permittivitásokra komplex számok formájában vagyunk kíváncsiak, így a gerjesztő feszültséget és az áramerősséget is így kell kezelnünk.

$$U(t) = U_0 \cos(\omega \cdot t) = \operatorname{Re}(U^* e^{i\omega t}), \quad (12)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega \cdot t + \varphi) = \operatorname{Re}(I^* e^{i\omega t + \varphi}), \quad (13)$$

Ohm törvényének értelmében, ahol az ellenállás a feszültség és az áramerősség hányadosa, $Z^*(\omega)$ a minta komplex impedanciája, váltakozó áramú ellenállása:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)}, \quad (14)$$

Ezek után már megadható a minta komplex permittivitása:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)}, \quad (15)$$

A mérőcella kapacitása adja C_0 értékét, ez és U_0 , I_0 valamint a fáziskülönbség értékei a minta geometriáitól és vezetőképességétől nagyban függenek.

A mérések során egy moduláris felépítésű Novocontrol Alpha-A FRA rendszert használtunk [42]. A mintát egy hengerkondenzátorba helyeztük, és két aranyozott elektródpaár közé tettük, ami egy BDS 1200-as mintatartó része volt. A mintatartó vezetékeken keresztül egy ZG2 interface-hez csatlakozott, amely az áram feszültséggé konvertálásáért volt felelős, valamint egy referencia ellenállást is tartalmazott. Ezután az Alpha-A fejegység következett, egy egyenfeszültség-forrás szinuszgenerátorral és korrelátorokkal. A fejegység még egy asztali számítógéphez is csatlakozott. A dielektromos mérési pontok digitálisan a WinDETA 5.56 programmal [43], a

hőmérsékletek LabVIEW 8.5-tel írt programmal rögzítettük. A további kiértékelések során a Mathematica 7.0 és az Origin 8.1 nevű programcsomagok voltak segítségünkre.

3.2 TEM, SEM és XRD mérések

Az XRD felvételek egy Rigaku MiniFlex II típusú Röntgen pordiffraktométerrel készültek 3° és 60° között (2Θ), 4° /perc szkennelési sebességgel, $\text{Cu}_{K\alpha}$ sugárzást ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) használva. A (003)-as reflexiókat használtuk a rétegtávolságok (rétegek közötti tér plusz egy réteg vastagsága) számítására.

A TEM képek egy FEI TECNAI G²20 X-TWIN, 200kV-os transzmissziós elektronmikroszkóppal készültek, a SEM mérésekhez egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóp (18kV gyorsító feszültséggel) állt rendelkezésünkre.

4. Kísérleti rész

4.1 Az általunk vizsgált poliakrilát–Ca₃Fe-LDH nanokompozit előállítása

A mérésekhez használt LDH az úgynevezett együttes lecsapásos módszerrel készült. A két- és háromértékű ionokat tartalmazó sóoldatból LDH válik ki lúgos kezelés hatására. Az általunk használt réteges kettős hidroxid CaCl₂ és FeCl₃ 3:1 arányú keverékéből NaOH-oldat segítségével készült. A poliakrilát interkalálását a dehidratációs/rehidratációs módszerrel hajtottuk végre. Első lépésben a Ca₃Fe-LDH-t 500°C-on kezeltük inert atmoszférában, ekkor történt a dehidratáció, melynek eredményeként a réteges szerkezet összeomlott. A rehidratálást etanolos és vizes, lúgos közegben oldott Na-poliakriláttal végeztük el, melynek során a rétegek közé beépült a polimer anionos formában. A felhasznált anyagok közül a CaCl₂·2H₂O, FeCl₃·6H₂O, és a Na-poliakrilát a Sigma-Aldrich cégtől érkezett, a szemcsés NaOH Spektrum 3D-től.

4.2 A DRS mérés kivitelezése

A dielektromos relaxációs folyamatok nagyrészt 10⁻³-10¹⁰ Hz tartományban jelentkeznek, ezek jóval lassabbak a molekuláris vagy rezonancia átmeneteknél, és relaxációs idejük széles tartományban változhat. A relaxációs időt befolyásolhatja a relaxáló dipólus moláris tömege, a közeg belső súrlódása, az edényfal és az ahhoz közeli molekulák által kialakított potenciáltér. Abban az esetben, ha a rendszer mozgékony ionokat is tartalmaz, azok koncentrációja, típusa, ionmozgékonyysága és a minta heterogenitása is meghatározó. Kisméretű dipólusok orientációs polarizációja, ha a közeg viszkozitása nem túl nagy, a mikrohullámú tartományban jelentkezik, de az általunk használt spektrométer méréshatára 20 MHz volt. Ezért a relaxációs mechanizmusok hőmérsékletfüggését felhasználva, -180 °C és -20 °C között vizsgáltuk mintáinkat, amihez azonban nem állt rendelkezésünkre megfelelő kriosztát, és ilyen alacsony hőmérsékletre kalibrált hőmérő sem. A problémát általunk hozzáférhető eszközökkel oldottuk meg, a nagy pontosságú hőmérsékletmérést (± 0,5 K) egy alacsony hőátadási együtthatójú és nagy hőkapacitású mintatartó (Dewar edény) alkalmazásával értük el. A hőmérsékletet egy platina ellenálláshőmérővel mértük, melyet 50-60 mol% glicerín-víz oldat DRS mérésével kalibráltunk, és 55 mol% oldattal ellenőriztünk. A glicerín a Sigma-Aldrich cégtől rendeltük, mely ≥99,5%-ban glicerint és 0.5% vizet tartalmazott. A glicerínoldatokhoz kétszer desztillált vizet használtunk, így is csökkentve a zavaró ionvezetést.

5. A mérési eredmények és kiértékelésük

5.1 Poliakrilát-LDH minták TEM/SEM vizsgálata

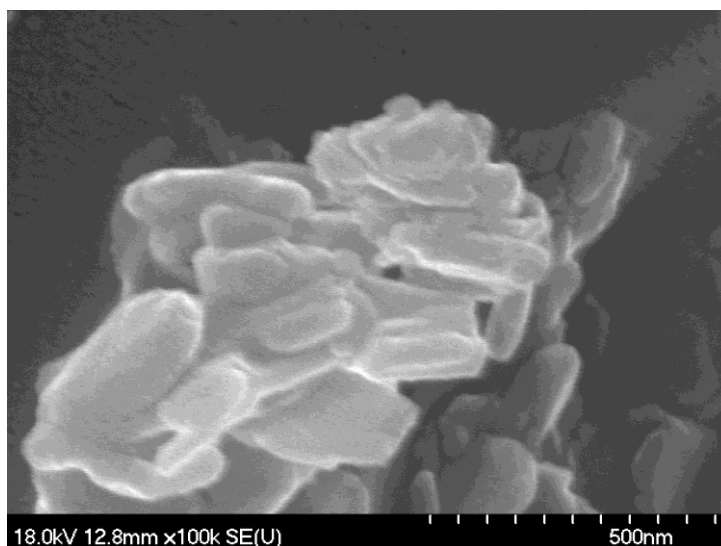
A TEM felvételek megmutatták, hogy az interkalált $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ megőrizte réteges szerkezetét és lehetőséget adtak a rétegtávolságok és réteg vastagságok értékének megbecslésére. A rétegek vastagsága 0,60 nm volt, míg a távolságuk 0,69 nm. A réteges szerkezet a 2. képen látható.



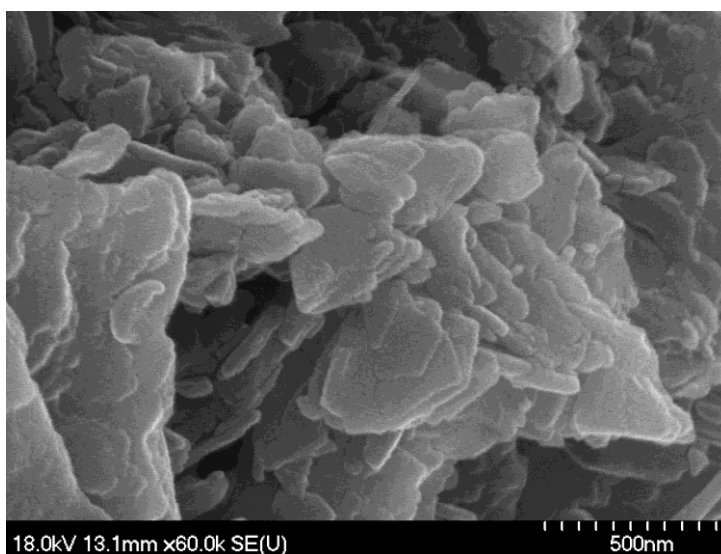
2. kép Poliakrilát-ionnal interkalált $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ TEM felvétele

A továbbiakban pásztázó elektron mikroszkóppal is készültek képek, a részecskék morfológiájának szemrevételezésére és annak érdekében, hogy megállapíthassuk valóban a rétegek közé épültek-e be a poliakrilát-ionok és nem az LDH felszínére kötődtek.

Az eredeti $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ -ről (3. kép), az interkalált LDH-ről (4. kép) és az átkristályosított Na-poliakrilátról (5. kép) is készültek SEM felvételek, melyeken jól látható a kettős hidroxidok réteges szerkezete és a Na-sónak a többitől jelentősen eltérő morfológiája.



3. kép A $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ SEM felvétele 100000-szeres nagyítással

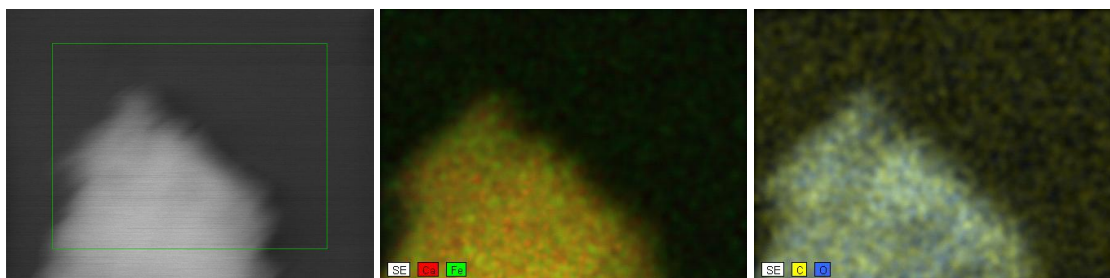


4. kép Az interkalált $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ SEM képe 60000-szeres nagyítással



5. kép A Na-poliakrilátról készült SEM fotók 70000-szeres nagyításban.

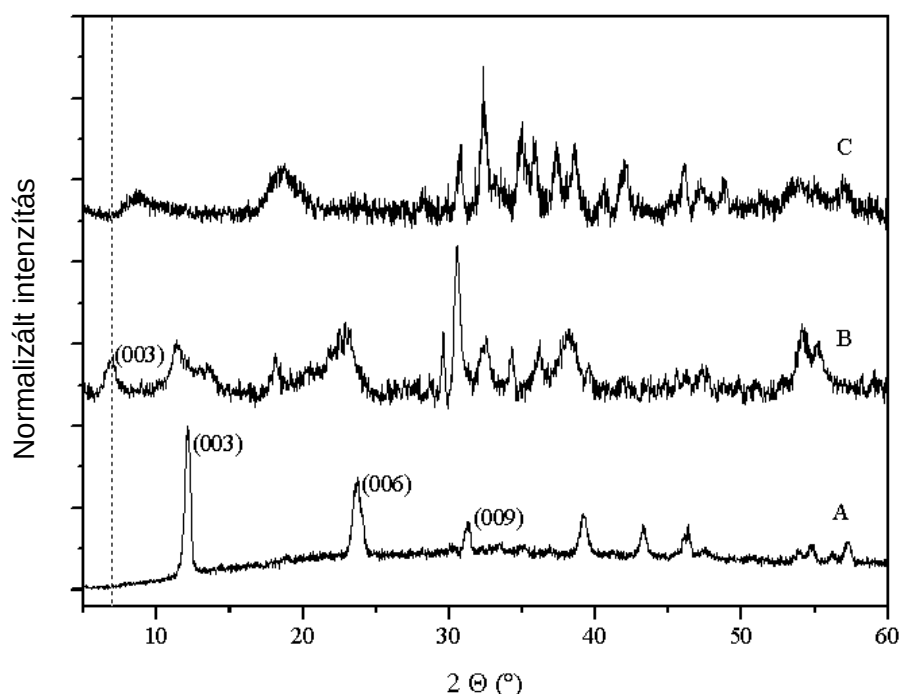
A SEM–EDS mérésekkel készített elemtérképek (9. ábra) alapján jól látható, hogy a Ca és Fe atomok egyenletesen elszórva találhatók a mintákban, ami azt jelzi, hogy tényleg réteges kettős hidroxid van a kezünkben. A szén- és oxigénatomok szintén egyenletesen eloszlást mutattak, ami pedig arra utal, hogy a szerves poliakrilát-ionok rendezetten helyezkedtek el a mintában.



9. ábra A minta SEM képe, a Ca–Fe elemtérkép, a C–O elemtérkép (rendben balról jobbra haladva)

5.2 Poliakrilát-LDH minták röntgendiffrakciós vizsgálata

A kristályos szerkezetek összehasonlítása érdekében az eredeti Ca_3Fe -LDH-ről, az interkalált LDH-ről és magáról a Na-poliakrilát sóról is készült diffraktogram (10. ábra).



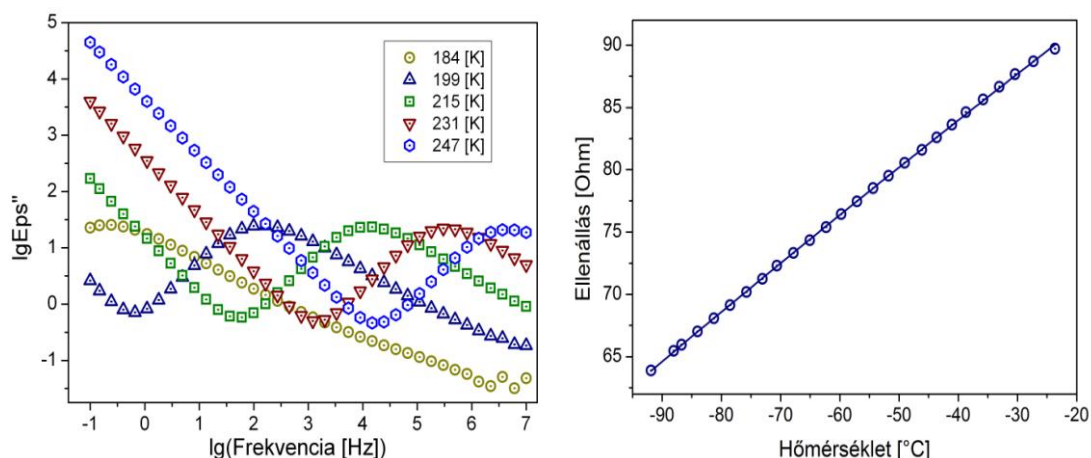
10. ábra XRD diffraktogramok az eredeti Ca_3Fe -LDH-ről (A görbe), az interkalált LDH-ről (B görbe) és a nátrium-poliakrilátról (C görbe)

A diffraktogramok alapján az eredeti LDH nagy kristályossági fokkal rendelkezik, a rétegek távolságaihoz tartozó reflexiók jól azonosíthatók. A Na-só már jóval amorfabb, a reflexiók kisebb intenzitásúak és nagy félértékszélességűek. Az interkalált LDH

(003)-as reflexiója kisebb 2θ intenzitásnál jelent meg, ami az interkaláció sikerességére, a megnövekedett rétegtávolságokra enged következtetni, kristályossági foka kisebb, valószínűleg a rehidratáció nem tökéletes lejátszódása miatt. A (003)-as reflexióból rétegtávolság (rétegeközi tér nagysága plusz egy réteg vastagsága) 1,28 nm-re adódott (az eredeti LDH-nál 0,78 nm volt), ami jó korrelációban van a TEM mérések során kapott adattal.

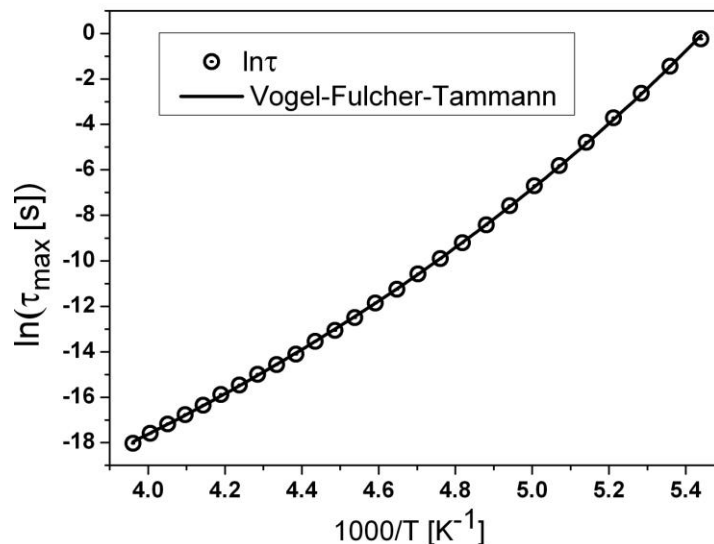
5.3 A DRS méréshez szükséges platinahőmérő kalibrálása

A kalibrálás során mindkét oldaton 0.1 Hz és 10^6 Hz között végeztünk vizsgálatot, 26 mérési frekvencián. Az egyes glicerinololdatok dielektromos relaxációs spektruma tartalmazott egy a nagyfrekvenciás részen átfedő, „excess wing” nevű nagyméretű csúcsot és az ionos szennyezőktől származó vezetési hozzájárulást. A fő relaxációs folyamatok csúcsaihoz tartozó frekvenciákat leolvastuk, majd kiszámoltuk a hozzájuk tartozó relaxációs időket. A fő relaxációs folyamatok hőmérséklet függését a VFT egyenlet írta le. Illesztési paraméterek segítségével kiszámoltuk a spektrumok mérési hőmérsékletét, és azok függvényében ábrázoltuk a platina-100 szenzor mért ellenállásértékeit (11. ábra). Az így kapott platinaszenzor karakterisztikára illesztettük a négyzetes tagig felírt Callendar-Van Dusen egyenletet, így kapva meg $R(0^\circ\text{C})$, A és B paraméterek értékeit.



11. ábra 60 mol% glicerinoladat spektruma öt hőmérsékleten (bal kép), és ebből a mintából számolt platinaszenzor karakterisztikája (jobb kép)

A kalibráció ellenőrzése folyamán, az 55 mol% glicerinoladat spektrumainál mért ellenállásértékeket a kapott paraméterekkel számoltuk hőmérsékletté, majd a hőmérsékletek reciprokának függvényében ábrázoltuk a spektrumok maximális relaxációs időinek természetes alapú logaritmusát (12. ábra).



12. ábra 55 mol%-os glicerínoldat főrelaxációjának Arrhenius-féle ábrázolása; a folytonos vonal az illesztett VFT egyenlet

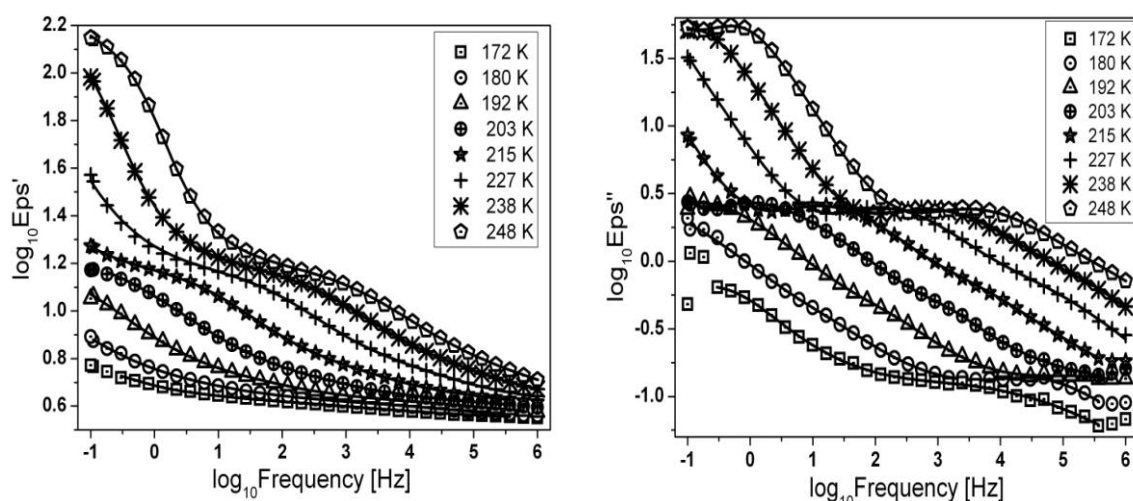
A pontokra VFT egyenletet illesztettünk és a kapott paramétereket egyeztettük az irodalmi értékekkel (1. táblázat). A táblázat adataiból jól látható, hogy számolt értékeink az irodalmiakkal jól egyeznek, azaz a kalibráció a tervezettnél megfelelően sikerült [44].

	Irodalmi érték	Mért érték	Relatív eltérés
D	22,7	22,7	Rögzítve
T_v	113,3	112,89	0,36%
$\ln \tau_v$	-36,3	-36,27	0,083%

1. táblázat Az 55 mol%-os glicerínoldat főrelaxációjának VFT paraméterei, az irodalmi értékek összehasonlítása az általunk kalibrált rendszerben mértekkel

5.4 Poliakrilát-tartalmú $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ mély hőmérsékletű DRS vizsgálata

A poliakrilát-tartalmú réteges kettős hidroxidokat por alakban helyeztük el a mintatartóban és mintánk kváziizoterm spektrumainak felvétele a 125-284 K közti tartományban történt, (75 spektrum rögzítésével), amit a korábban elmondottak szerint legalább $\pm 0,5\text{K}$ pontosság mellett végeztünk. A poliakrilát-tartalmú $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ tipikus valós és képzetes spektrumát szemlélteti a 13. ábra 8 különböző hőmérsékleten.



13. ábra A poliakrilát-tartalmú Ca_3Fe -LDH minta valós (bal) és képzetes (jobb) dielektromos spektruma

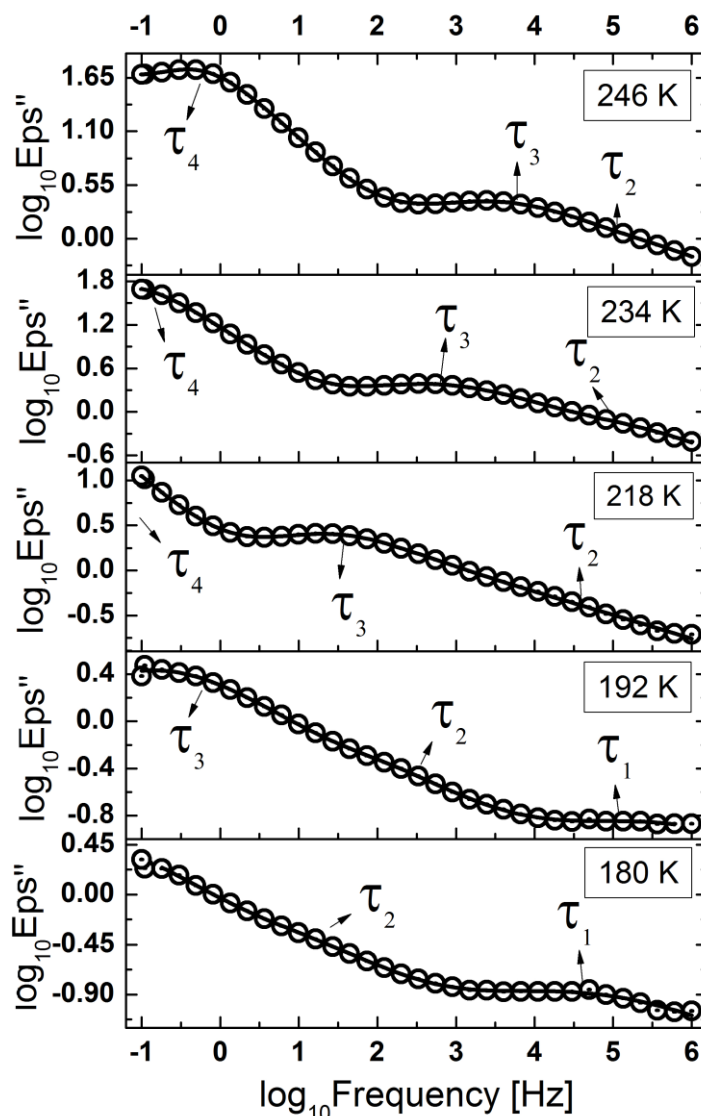
A spektrumokon négy különböző folyamat különíthető el. A képzetes spektrumban alacsony hőmérsékleten két rövid relaxációs idejű átfedő csúcs figyelhető meg a nagyobb frekvenciatartományban. Ezek a csúcsok a hőmérséklet emelkedésével tolódnak a nagyobb frekvenciák felé, ahol már alig kivehető vállat képeznek, majd lassan kilépnek a mérési tartományunkból. A két csúcs igen rövid relaxációs idejéből, és az általuk okozott kis dielektromos veszteségből arra következtethetünk, hogy ezek az anyagunk orientációs polarizációjából származó csúcsai.

A harmadik folyamat nagyveszteségű csúcsként jelentkezik közepes frekvenciatartományban. Az ilyen hosszú karakterisztikus idő és nagy permittivitás a töltés felhalmozódáshoz köthető folyamatok jellemzője. Minden valószínűség szerint MWS relaxációról van szó. A hőmérséklet növekedésével ez a folyamat is tolódik a nagyfrekvenciás tartományba.

A negyedik megfigyelhető folyamat a permittivitás nagymértékű növekedése a hőmérséklettel egy adott mérési frekvencián. Az effektus a kisebb frekvenciákon egyre kifejezettebb, ami mobilis töltéshordozók jelenlétére utal. Ez az MWS relaxáció felbukkanásának előfeltétele is. Ehhez kapcsolódik még a vezetési hozzájárulás. A valós spektrumban az ilyen folyamatok által okozott diszperziók láthatók, illetve kis frekvenciáknál a gátolt töltésátlépésből származó elektródipolarizáció (EP). Az ábrákon a folytonos vonalak minden esetben komplex nemlineáris illesztések eredményei. A négy csúcsot Cole-Cole típusú relaxációs egyenlettel vettük figyelembe. Ez az MWS csúcsra pontos leírás [45, 46], a többi csúcsnál önkényesen döntöttünk emellett a függvény mellett. A kevés mérési pontból kirajzolódó átfedő csúcsokat ugyanis a lehető

legkevesebb paraméterrel szeretnénk volna jellemezni. A szimmetrikusan kiszélesedett Cole-Cole-csúcs tökéletes választásnak tűnik, ha figyelembe vesszük, hogy a legtöbb folyamat szimmetrikus relaxációs csúcsot, illetve diszperziót hoz létre.

A 14. ábra részletesen szemlélteti anyagunk relaxációs folyamatait 5 különböző hőmérsékleten:

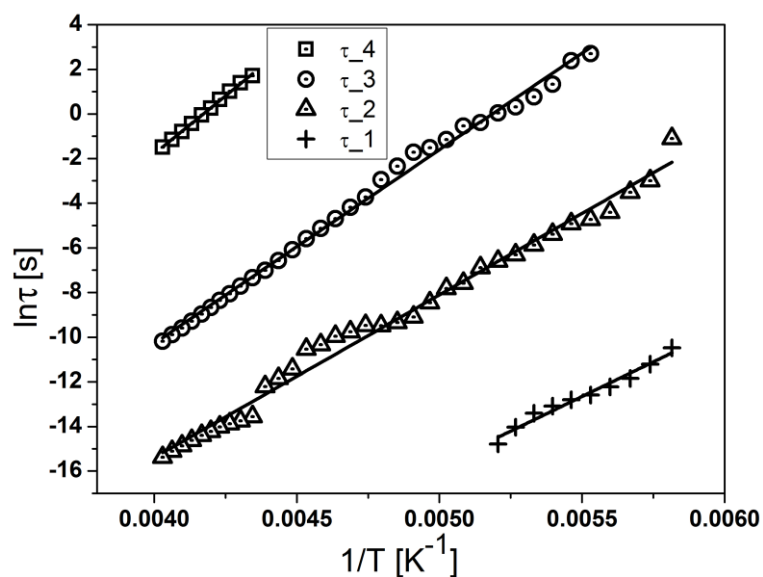


14. ábra A jelentkező relaxációs folyamatok a hőmérséklet emelkedésével

A spektrumokon felismerhetők a korábban azonosított folyamatok, okozta hozzájárulások: τ_1 , τ_2 csúcsok két rövid relaxációs idejű orientációs polarizáció csúcsai a nagy frekvenciákon, a nagyveszteségű MWS-csúcsok (τ_3 , τ_4) a kis, illetve közepes frekvenciákon, valamint a vezetési hozzájárulás. A folytonos vonalak ebben az esetben is komplex nemlineáris illesztés eredményei.

A négy relaxációs folyamat relaxációs idejének természetes alapú logaritmusát ábrázolva a hőmérsékletek reciprokanak függvényében Arrhenius-féle görbékhez jutunk (15. ábra).

A görbék meredeksége megadja az adott folyamatok aktiválási energiáit, vagyis azt, hogy mekkora energia kellett a gerjesztés során a mintánk dipólusainak szögének megváltozásához.



15. ábra A fellépő dielektromos relaxációk Arrhenius-féle ábrázolása

6. Összefoglalás

Az elmúlt években sokat tanulmányozott anyaggá váltak a réteges kettős hidroxidok (layered double hydroxides), röviden LDH-k. Széles körben felhasználhatók, mivel rétegeik közé sokféle kémiai vegyület interkalálható, így módosítva azok tulajdonságait. Alkalmazhatók, például hordozóként, nem mellékesen pedig polimerekbe keverve azok fizikai tulajdonságait kedvezően módosíthatják. Munkám során a rétegek közé interkalált poliakrilát-ionokat tartalmazó $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ mintákat vizsgáltam. Röntgendiffraktométerrel (XRD), transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM), pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és egy kevésbé ismert vizsgálati eljárással, a dielektromos relaxációs spektroszkópiai módszerrel (DRS).

A TEM felvételek megerősítették, hogy megmaradt az LDH-k réteges szerkezete az interkaláció után is, és lehetőséget adtak a rétegtávolságok és rétegvastagságok becslésére. A SEM felvételek megmutatták az interkalált LDH részecskék morfológiáját, az elemtérképeknek hála megtudtuk, hogy a poliakrilát-ionok valóban, közel egyenletes eloszlásban, beépültek a rétegek közé, és nem csak az LDH-k felszínére kerültek. Az XRD mérések is megerősítették az interkalált LDH-k kristályos szerkezetét és a diffraktogramok, valamint a TEM felvételek azt mutatták, hogy a rétegek közti távolság lényegesen megnőtt (0,78 nm-ről 1,28-29 nm-re), az interkaláció eredményeként. Mélyhőmérsékletű DRS méréssel megállapítottam, hogy négy fő relaxációs folyamat jellemzi a kompozitot. Kétféle kis relaxációs idejű és kevés dielektromos veszteséggel járó orientációs polarizáció és szintén kétféle jelentősen nagyobb relaxációs idejű Maxwell-Wagner-Sillars polarizáció. Továbbá megállapítottuk, hogy a poliakrilát-ionok erősen az LDH rétegeihez kötődve helyezkednek el, mivel az interkalált, és az eredeti LDH relaxációs folyamatai közt csak kicsiny különbség lelhető fel.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Purohit, P.J., Wang, D.-Y., Emmerling, F., Thünemann, A.F., Heinrich, G., Schönhals, A., *Polymer*, **53** 2245 (2012).
- [2] Ahmed, A.A.A., Talib, Z.A., bin Hussein, M.Z., *Appl. Clay Sci.*, **56** 68 (2012).
- [3] Velu, S., Shah, N., Jyothi, T.M., Sivasanker, S., *Mic. Mes. Mater.*, **33** 61 (1999).
- [4] Muksing, N., Magaraphan, R., Coiai, S., Passaglia, E., Akpan, U.G., Hameed, B.H., *eXPRESS Polymer Letters*, **5** 428 (2011).
- [5] Coiai, S., Passaglia, E., Hermann, A., Augier, S., Pratelli, D., Streller, R.C., *Polym. Comp.*, **31** 744 (2010).
- [6] Meyn M., Beneke K., Lagaly G., *Inorg. Chem.* **29** 5201 (1990).
- [7] Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S., *J. Catal.* **101** 352 (1986).
- [8] Zhao Y., Li F., Zhang R., Evans D.G., Duan X., *Chem. Mater.* **14** 4286 (2002).
- [9] Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R., *Eur. J. Inorg. Chem.* 1439 (1998).
- [10] Iwasaki T., Yoshii H., Nakamura H., Watano S., *Appl. Clay Sci.* **58** 120 (2012).
- [11] Miyata S., *Clays Clay Miner.* **28** 50 (1980).
- [12] Bish D.L., *Bull. Minéral* **103** 175 (1980).
- [13] Oh J.M., Hwang S.H., Choy J.H., *Solid State Ionics* **151** 285 (2002).
- [14] Ren L.L., He J., Zhang S.C., Evans D.G., Duan X., *J. Mol. Catal. B* **18** 3 (2002).
- [15] Martínez-Gallegos, S., Herrero, M., Barriga, C., Labajos, F.M., V. Rives, V., *Appl. Clay Sci.*, **45** 44 (2009).
- [16] Parka, M., Lee, C.-I., Lee, E.-J., Choy, J.H., Kim, J.-E., Choi, J., *J. Phys. Chem. Solids*, **65** 513 (2004).
- [17] Yan, D., Lu, J., Wei, M., Qin, S., Chen, L., Zhang, S., Evans, D.G., Duan, X., *Adv. Funct. Mater.*, **21** 2497 (2011).
- [18] Wang D. Y., Leuteritz A., Wang Y. Z., Wagenknecht U., Heinrich G., *Polym. Degr. and Stabil.* **95** 2474 (2010).
- [19] Coiai S., Passaglia E., Hermann A., Augier S., Pratelli D., Streller R. C., *Polym. Comp.*, 744 (2010).
- [20] Hafez H. I., Berber R. M., Minagawa K., Mori T., Tanaka M., *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, **6** 138 (2012).
- [21] Kovanda, F., Jindová, E., Lang, K., Kubát, P., Sedláková, Z., *Appl. Clay Sci.*, **48** 260 (2010).

- [22] Csanády A., Kálmán E., Konczos G., *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó 129, 148-149 (2009).
- [23] Csanády A., Kálmán E., Konczos G., *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó 124-127 (2009).
- [24] Csanády A., Kálmán E., Konczos G., *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó 160-162 (2009)
- [25] Csanády A., Kálmán E., Konczos G. *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó 166 (2009)
- [26] -Hevesi I., *Elektromosság*, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, (1998).
- [27] -Atkins P.W., *Fizikai Kémia II. Szerkezet*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, (2002).
- [28] Szkanavi G.I., *A dielektrikumok fizikája*, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1953).
- [29] Kremer F., Schönhals A. (eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, (2003).
- [30] B. Nagy S., *Dielektrometria*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1970).
- [31] Cole K.S., Cole R.H., *J. Chem. Phys.*, **9** 341 (1941)
- [32] Davidson D.W., Cole R.H., *J. Chem. Phys.* **19** 1484 (1951)
- [33] -Havriliak S., Negami S., *J. Polym. Sci. C*, **16** 99 (1966)
- [34] Puzenko, A., Hayashi, Y., Ryabov, Y.E., Balin, I., Feldman, Y., Kaatz, U., Behrends, R., *J. Phys. Chem. B* **109** 6031 (2005).
- [35] Wagner, K.W., *Arch. Elektrotech.*, Berlin **2** 371 (1914)
- [36] Schönhals A., Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Application Note Dielectrics I., (1998).
- [37] Atkins P.W., *Fizikai Kémia III. Változás*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, (2002)
- [38] Hayashi Y., Puzenko, A., Feldman, Y., *J. Non-Cryst. Solids*, **352** 4696 (2006).
- [39] Atkins P.W., *Fizikai Kémia I. Egyensúly*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, (2002).
- [40] Honeywell Sensing and Control, Reference and Application Data – Temperature Sensing
- [41] Budó Á., *Kísérleti Fizika I.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, (1997).
- [42] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System USER's Manual, (2005).

- [43] Novocontrol Technologies Gmbh & Co. KG, WinDETA 5.56 Owner's Manual, (2006).
- [44] Hayasi Y., Puzenko A., Feldman Y., *J. Non-Cryst. Solids* **352** 4696 (2006).
- [45] Asami K., *Prog. Polym. Sci.*, **27** 1617 (2002).
- [46] Hammami H., Arous M., Lagache M., Kallel A., *J. Alloy Comp.*, **430** 1 (2007).