



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

Szervetlen és Analitikai Tanszék

**A szárítás módjának hatása a Ca_2Al -réteges kettős
hidroxid ($\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$) szerkezetére, valamint a
glükonát- és oxalátionok szerkezetmódosító
hatásának jellemzése**

Országos tudományos diákköri dolgozat

KÉSZÍTETTE:

Tóth Viktor

I. évf. Vegyész MsC hallgató

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Pálinkó István, egyetemi docens

Sipiczki Mónika, PhD hallgató

Dr. Pallagi Attila, tudományos munkatárs

SZEGED

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
1.1. Réteges kettős hidroxidok általános jellemzése	3
1.2. Ca_2Al réteges kettős hidroxid általános jellemzése	5
1.3. A réteges kettős hidroxidok jellemzésére alkalmas szerkezetvizsgáló módszerek	6
2. Célkitűzés.....	9
3. Kísérleti rész	10
3.1. Felhasznált anyagok.....	10
3.2. Az alkalmazott szintézisparaméterek és összetételek	11
4. Az eredmények bemutatása és értékelése	13
4.1. Különböző szárítási módszerek szerkezetmódosító hatásainak jellemzése a Ca_2Al réteges kettős hidroxidokban.....	13
4.2. Nátrium-glükonát-tartalmú Ca_2Al -LDH-k szerkezetének jellemzése.....	17
4.3. Nátrium-oxalát-tartalmú Ca_2Al -LDH-k szerkezetének jellemzése.....	20
5. Összefoglalás.....	23
6. Irodalomjegyzék	24

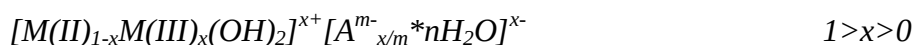
1. Bevezetés

1.1. Réteges kettős hidroxidok általános jellemzése

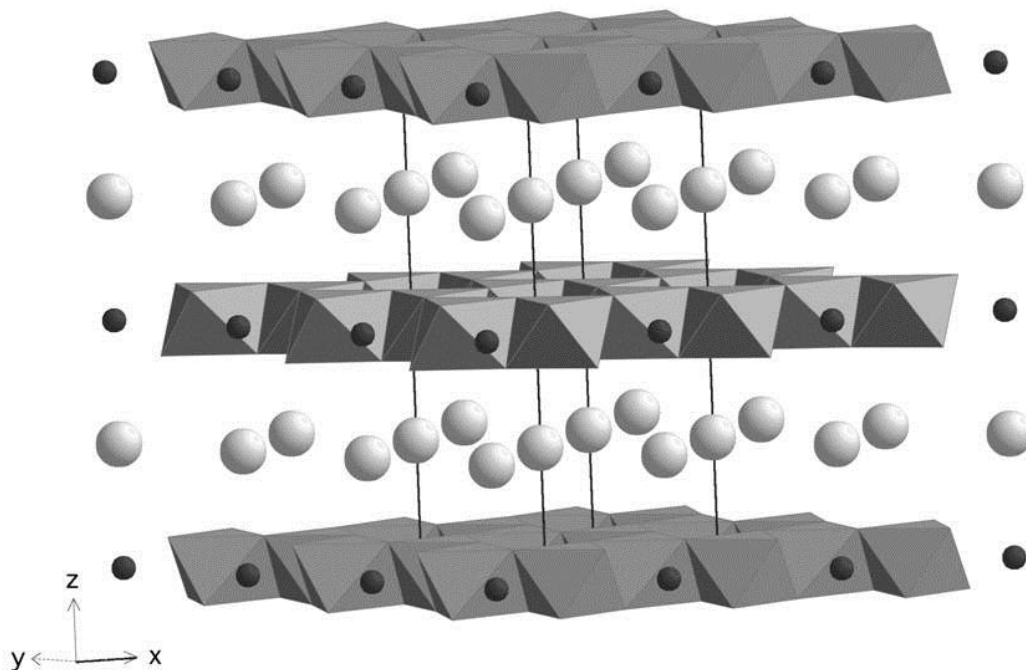
Az elmúlt években jelentősen megnőtt az érdeklődés mind kutatási, mind felhasználási téren a réteges szerkezetű anyagok, így a réteges kettős hidroxidok iránt is. Az irányukba mutatott nagy érdeklődést szerkezetük érdekessége, a sokoldalú jellemezhetőség, a sokféle szintézismódszer, az interkalációs tulajdonságaik – amelyet a széles tartományban változtatható rétegtávolság tesz lehetővé – magyarázzák. A lehetséges gyakorlati felhasználások (bázikus katalizátor, katalizátorhordozó, anioncserélő, adszorber és gyógyszermolekulák, valamint növényvédő-szerek stabilizátora vagy hordozója) is motiválják az intenzív kutatást [1-3].

Az anioncserélő tulajdonsággal rendelkező réteges szerkezetű anyagokat, gyakran nevezik (helytelenül) a kationcserélő rétegszilikátok analójaként anioncserélő rétegszilikátoknak. A helyes elnevezésük: (anioncserélő) réteges kettős hidroxid (az anyagtípus angol neve layered double hydroxide, elfogadott rövidítése az LDH; a továbbiakban a teljes, nem rövidített megnevezés mellett ezt is fogom használni).

A hidrotalcit az LDH-k alapképviselője, ami $Mg(OH)_2$ (brucit) alapú. Ebben a szerkezetben a $Mg(II)$ -ionok egy részét $Al(III)$ -ionok helyettesítik. Az eredeti szerkezet így nem változik, viszont pozitív töltés jön létre a rétegben, amit a rétegek között elhelyezkedő (interkalált) részlegesen hidratált egyszerű anionok kompenzálnak. A természetben megtalálható és mesterségesen előállított réteges kettős hidroxidok többségére általánosságban a következő képlet írható fel:



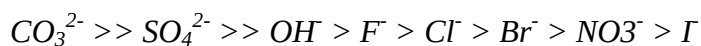
A réteges kettős hidroxidok jellemző szerkezete az 1. ábrán látható. Az LDH-k $M(II)$ és $M(III)$ kationokból álló rétegekből épülnek fel, melyekhez hat hidroxidion koordinálódik oktaéderesen a negatív töltést hordozó oxigénatomjaikon keresztül. A rétegek pozitív töltését kompenzáló anionok, kisebb-nagyobb nehézségek árán egyéb szerves, vagy szervetlen anionokra cserélhetők.



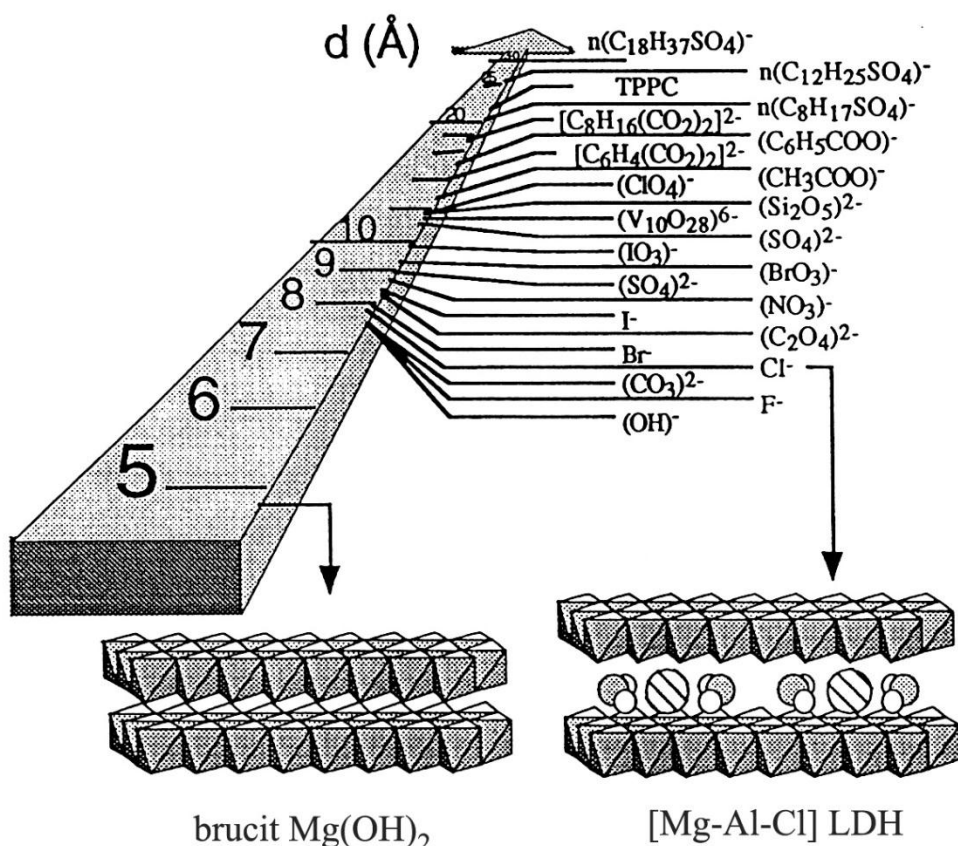
1. ábra Egy anioncserélő réteges kettős hidroxid általános szerkezete.

Alapesetben a rétegek közt egyszerű szerves anionok találhatók. A réteges kettős hidroxidok rétegtávolsága többnyire $d_0 = 6\text{--}10 \text{ \AA}$ között váltakozik. Ez a távolság, nagyobb (általában szerves) anionokkal, a többszörösére növelhető. A rétegtávolság a két réteg között lévő tér magasságának és az egyik réteg vastagságának összegeként adható meg.

Az LDH-k rétegei közé sokféle anion vihető be. Ezek közül a leggyakoribbak liotróp sorba rendezhetők. Ez alapján a kétszeresen negatív töltésű anionok erőbben kötődnek, mint az egyszeresen negatív töltésűek. A karbonátion sokkal erőbben köt be a rétegek közé, mint bármelyik másik anion.



Az előzőekből kiindulva, ha ki akarjuk használni a réteges kettős hidroxidok anioncserélő tulajdonságát, akkor lényeges kiküszöbölni a légköri CO_2 oldatba való beoldódását, ugyanis az karbonátion formájában bekötődik a rétegek közé. Abban az esetben, ha ezt nem tudjuk megakadályozni, a bekötődött karbonátionot csak nagy nehézségek árán lehet más anionra cserélni [4]. Ezért a szintéziseket N_2 atmoszférában érdemes elvégezni, így a rétegek közti anion nagy valószínűséggel vagy hidroxidion, vagy a törzsoldatban jelenlévő anion lesz. Az anionok változtatásával változtatható a rétegtávolság (2. ábra).



2. ábra Különböző anionokkal elérhető rétegtávolságok a réteges kettős hidroxidokban.

Mindezen felül nemcsak az anion mérete, hanem a rétegek közti térben való elhelyezkedése is megszabja a rétegek egymáshoz viszonyított távolságát.

Az LDH-k szabályos szerkezete hőkezelés során, egy bizonyos hőmérséklet után, összeomlik. A folyamat során az LDH amorf szerkezetű keverékké alakul, ami alapvetően bázikus tulajdonsággal rendelkező katalizátorként alkalmazható. A rehidratálás során az eredeti szerkezet többé-kevésbé helyreáll, egyesek szerint teljesen visszanyeri eredeti szerkezetét [5, 6].

1.2. Ca_2Al réteges kettős hidroxid általános jellemzése

A Ca_2Al -LDH, más néven hidrokalumit, egy nagyon fontos köztitermék a timföldgyártás során, a Bayer-eljárásban. A folyamatban Al^{3+} -ot és NaOH -ot nyernek vissza úgy, hogy közben az LDH-ból CaCO_3 keletkezik. További jelentősége ennek a réteges kettős hidroxidnak az, hogy az oldatban jelenlévő szerves és szervetlen anionok a rétegek közé be tudnak épülni (interkalálódni), valamint a külső felületére huminsavak

tudnak adszorbeálódni, ezáltal ezek, a technológiai folyamat számára kedvezőtlen vegyületek eliminálhatók. A hidrokalumit rétegeiben a Ca^{2+} és az Al^{3+} aránya minden esetben 2:1 függetlenül a kiindulási törzsoldatban uralkodó koncentrációarányoktól.

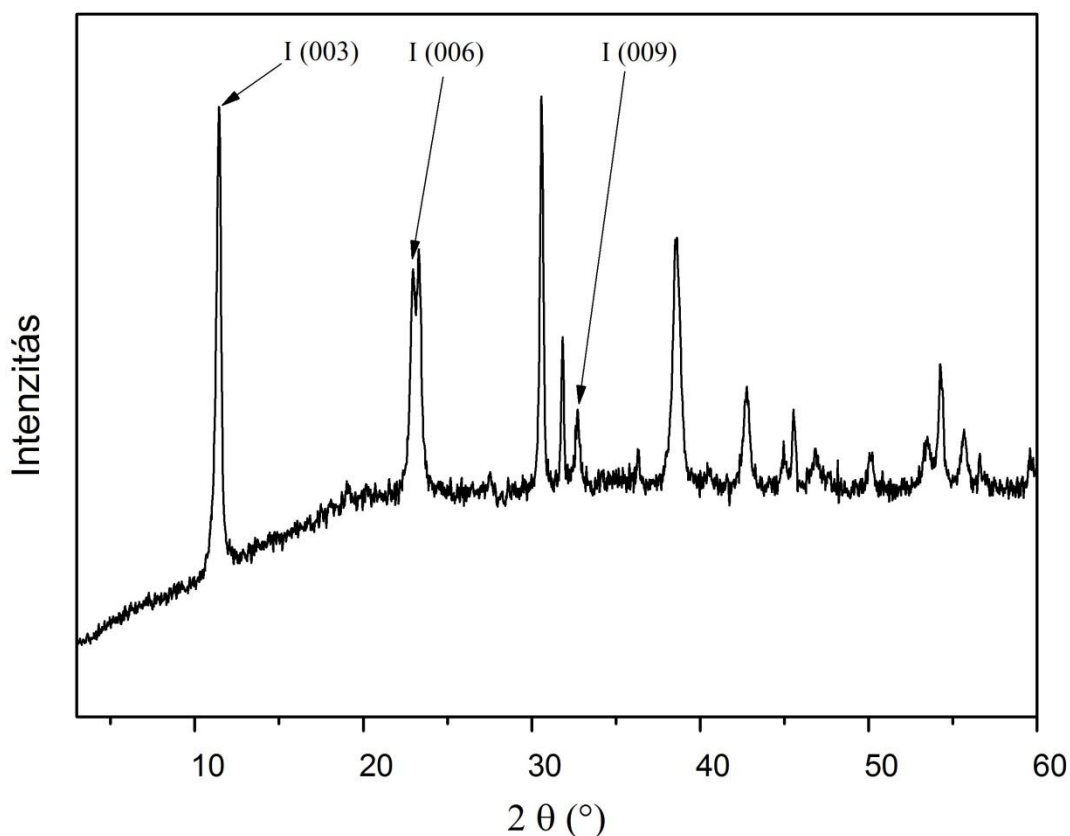
1.3. A réteges kettős hidroxidok jellemzésére alkalmas szerkezetvizsgáló módszerek

A leggyakrabba alkalmazott szerkezetvizsgálati módszer a réteges kettős hidroxidok esetében a (por)röntgendiffrakció. A mérés során a mintát monokromatikus röntgensugárzással világítjuk meg, miközben a mintatartót egyenletesen forgatjuk, így változtatva a fotonok beesési szögét.

A röntgenfotonokra jellemző energiatartomány 100 eV–100 keV között változhat. A vizsgálatok során csak a rövid hullámhossztartományba eső sugárzást használják ($\lambda=0,1$ nm körül), mivel ez a legtöbb kristályos anyag, köztük az LDH-k rácsállandóinak nagyságrendjébe esik. Monokromatikus röntgensugárzást például a Cu-atomok ionizációjának segítségével állítanak elő. A rézatomokat nagyenergiájú elektronokkal bombázzák, amelyek a belső héjról elektronokat löknek ki. A külső héjakon tartózkodó, nagyobb energiájú elektron foglalja el a kilökött elektron helyét, miközben a két energiaszint közti energiakülönbséget röntgensugárzás formájában kisugározza.

A műszer működésénél a röntgensugarak szilárd testen történő diffrakcióját használjuk ki. Feltételezzük, hogy: a) az ütközés rugalmas, azaz a röntgenfoton energiája, vagyis hullámhossza változatlan marad a szórócentrumon bekövetkező szóródást követően, b) a szóródás koherens, tehát minden centrumban azonos módon megy végbe a diffrakció, c) a szóródás egyszeres, a másodlagos és harmadlagos diffrakciót nem kell figyelembe venni. Mivel a szóródás koherensnek tekinthető, így a szórócentrumok térbeli elhelyezkedése fogja megszabni az interferenciaképet. A beesési szög változtatásával változik az atomok és a röntgenforrás távolsága, így a fotonok által megtett úthossz is, ebből az következik, hogy az interferencia is változni fog.

A diffraktogramok y tengelyén a röntgensugárzás intenzitását tüntetjük fel, míg az x tengelyen pedig az ún. 2θ szöget, ahol a θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szög. Az LDH-k diffraktogramjainak legfőbb jellegzetességük, „ujjlenyomatuk” a (003), (006) és (009) reflexiók periodicitása (3. ábra), aminek az oka az, hogy a rétegek szabályosan helyezkednek el.



3. ábra A réteges kettős hidroxidokra jellemző röntgendiffraktogram.

A szomszédos rétegek közötti távolságot a (003) reflexióhoz tartozó 2θ szögből tudjuk kiszámolni a Bragg egyenlet segítségével.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

A fenti egyenletben a λ a sugárzás hullámhosszát, d a rétegtávolságot, θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szöget jelöli. Az $n=1$ esetben elsődleges reflexióról beszélünk, általában ez a legnagyobb intenzitású. Az $n=2,3,\dots$ pozitív egész számoknak megfelelő reflexiók a 2, 3, stb. hullámhossznyi útkülönbségnek felelnek meg.

Nagyon fontos a LDH-k morfológiai vizsgálata is. Erre alkalmas eszköz a pásztázó elektronmikroszkóp (angol elnevezése: Scanning Electron Microscope, elfogadott rövidítése: SEM). A műszer működése során nagyfeszültség hatására a katódból elektronok szakadnak ki, melyek sebességét gyorsítófeszültséggel növelik, és kondenzátorlencsékkel fókuszálják a megfelelő területre. A besugárzás hatására a minta felületéről szekunder elektronok lépnek ki, amelyet a detektor érzékel. Ezt követően a számítógép képkalkoló szoftvere létrehozza a SEM felvételt.

Az infravörös spektroszkópia segítségével a vizsgált minták rezgési és forgási energiaátmeneteiről nyerhetünk információkat. Az LDH-k IR spektruma mind a rétegeket alkotó ionokról, mind az interkalált anionokról értékes adatokat szolgáltat.

2. Célkitűzés

A Ca_2Al réteges kettős hidroxid a Bayer-eljárás nagyon fontos ipari köztterméke. Mint minden iparágban, itt is nagyon fontos az információgyűjtés mind a kiindulási és végtermékekkel kapcsolatban, mind a közti/átmeneti termékekkel kapcsolatban. Lényeges, hogy minél gyorsabban elkészüljenek a mérések, valamint az, hogy a mérés előtti minta-előkészítéssel (mint például a szárítás) ne okozzunk olyan változásokat a minták kémiai összetételében és szerkezetében, amelyek befolyásolják a végeredményben kapott információkat.

A kísérleteink egyik fele arra irányult, hogy jellemezzük az egyes szárítási módszerek szerkezetmódosító hatását, illetve a szárítás szükségességét.

Az ipari folyamat során az oldatokban jelen van a glükonátion, ami a Ca^{2+} -ionnal stabilis komplexet képez, azaz kristályosítási méreg. Kísérleteink másik nagy részében az volt a célunk, hogy jellemezzük a glükonátion, illetve a feltételezhetően hasonló hatású oxalátion szerkezetmódosító hatását a Ca_2Al -LDH-kban.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

A réteges kettős hidroxidok szintéziséhez használt vízmentes kalcium-klorid (CaCl_2 , puriss 98,1%) a Molar Chemicals Kft.-től, az alkalmazott szilárd, tablettá formájú nátrium-hidroxid a Spektrum 3D-től származik. Az alkalmazott nátrium-karbonátot és nátrium-oxalátot analitikai tisztaságú formában használtuk fel, és a Reanal-tól szereztük be. A nátrium-glükonátot szintén analitikai tisztaságú formában használtuk fel. Ez a vegyület Sigma-Aldrich termék volt. Az oldatkészítéshez kétszer desztillált vizet, az inert atmoszféra biztosításához nagytisztaságú N_2 -gázt (99,95%) használtunk.

A szilárd NaOH-ból 20 M-os oldatot készítettünk, amit szűrés után azonnal felhasználtunk az elkarbonátosodás elkerülése érdekében [7]. A 20 M-os NaOH-ból hígítással 3 M-os oldatot készítettünk. A kiindulási tömény lúg pontos koncentrációját sűrűségméréssel határoztuk meg [7]. A hígítást tömegmérés alapján ellenőriztük.

A szintézisekhez használt $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oldatot magunk állítottuk elő, az irodalomban leírtak alapján [8]. A szintézis során 8,000 M-os NaOH-oldatba alumínium drótdarabokat dobáltunk olyan mennyiségben, hogy a végső koncentráció közelítőleg 4 M-os legyen. A törzsoldatot körülbelül egy hétig kevertettük állandó termosztálás mellett. Az elkészült törzsoldatot ugyanolyan körülmények közt szűrtük, mint az előállított tömény lúgot, azaz egy Pall Corporation Vesapor 450 (0.45 μm) szűrővel ellátott, vákuumpumpával működő, szűrőberendezést alkalmaztunk. Figyelembe véve a mért sűrűségértékeket valamint az alumínium drót és a párolgás okozta tömegváltozásokat, kiszámítottuk a közelítőleg 4 M-os törzsoldat pontos koncentrációját.

A felhasznált $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -t CaO kétszer desztillált víz reakciójával állítottuk elő. A folyamat során intenzív hűtést alkalmaztunk az oldat esetleges forrásának elkerülésének érdekében. A levegő CO_2 -tartalmának kizárására inert N_2 atmoszférát biztosítottunk. A CaO-t analitikai tisztaságú CaCO_3 hevítésével állítottuk elő. A CaCO_3 -t körülbelül egy napig 900°C-on hevítettük, majd exsikkátorban N_2 atmoszféra alatt tároltuk az esetleges elkarbonátosodás elkerülésének érdekében.

3.2. Az alkalmazott szintézisparaméterek és összetételek

A Ca_2Al réteges kettős hidroxid előállítására minden esetben az együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk. A szintézisek során több paramétert is módosítottunk. Változtattuk a Ca(II) kiindulási kémiai formáját. Alkalmaztunk CaCl_2 -t és Ca(OH)_2 -t is. Változtattuk a kiindulási törzsoldatban a Na_2CO_3 koncentrációját is. Az előállított mintákat négy részre osztottuk, és különböző szárítási módszerekkel kezeltük: exsikkátorban szárítás körülbelül egy hétig, szárítószekrényben szárítás 60°C -on körülbelül egy napig, liofilizálva szárítás körülbelül egy napig, valamint a negyedik mintarészletet szárítatlanul vizsgáltuk. A liofilizálást megelőzőleg a minták hőmérsékletét cseppfolyós N_2 segítségével csökkentettük.

A szintézis menetének részletes leírása:

A reakciókat Pyrex üvegedényekben végeztük. A reakcióedényeket vízfürdőben helyeztük el egy fűthető mágneses keverőn. A hőmérsékletet minden esetben 60°C -ra állítottuk be. A hőmérséklet $\pm 2^\circ\text{C}$ -ot ingadozott maximálisan. A reakciótérben előzetesen N_2 atmoszférát biztosítottunk, hogy elkerüljük a levegő CO_2 -tartalmának későbbi beoldódását. Ezt követően a Pyrex üvegekbe bemértünk 35 cm^3 3 mol/dm^3 koncentrációjú NaOH -oldatot, valamint hozzámértünk $3,65\text{ cm}^3$ $4,1\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaAl(OH)_4 -oldatot. Ezek után hozzáadtuk szilárd formában az adott összetételhez tartozó, adott tömegű vízmentes Na_2CO_3 -t. A hőmérséklet beállítását követően a rendszerbe 100 cm^3 $0,3\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú CaCl_2 -oldatot csepegtettünk nagyon lassan. Az adagolást befejezve a termosztálást kikapcsoltuk, és a mintát egy héten keresztül szobahőmérsékleten kevertettük. Ezt követően egy Pall Corporation Vesapor 450 ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) szűrővel ellátott, vákuumpumpával működő, szűrőberendezés segítségével leszűrtük. A szűrést követően a mintát desztillált vízzel mostuk, amíg a szűrlet pH-ja közel semleges nem lett. A szűrőiszapot négy részletre osztottuk és az említett módokon szárítottuk.

Az általunk alkalmazott összetételek az 1. táblázatban láthatóak.

<i>Minta típusa</i>	<i>Ca²⁺ alkalmazott formája</i>	<i>Ca²⁺:Al(OH)₄⁻:CO₃²⁻ mólaránya</i>
<i>karbonátmentes</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>2:1:0</i>
<i>hemikarbonátos</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>2:1:0,5</i>
<i>karbonátos</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>2:1:1</i>
<i>karbonátmentes</i>	<i>Ca(OH)₂</i>	<i>2:1:0</i>

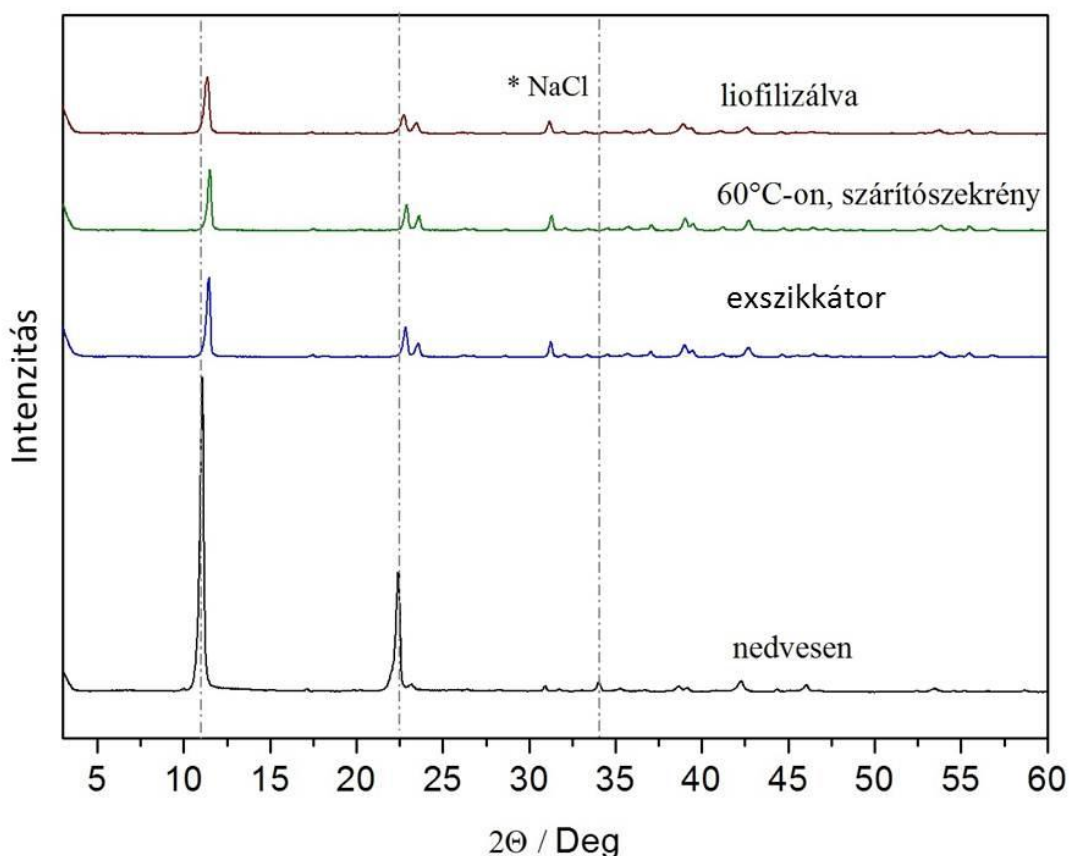
1. táblázat *A szintézisek során alkalmazott kísérleti paraméterek*

Kísérleteink másik részét képezték a glikonát- és oxaláttartalmú minták előállításai. A szintézisek során a már leírt reakció körülményeket és összetételeket alkalmaztuk azzal a különbséggel, hogy az egyes lúgos törzsoldatokhoz nátrium-glükonátot, vagy nátrium-oxalátot adagoltunk. A szerves sók koncentrációja minden esetben 1 g/dm³ volt. A szintézisek során csak CaCl₂-dal készült mintákat állítottunk elő. A Ca(OH)₂-ot használó kísérletek még folyamatban vannak.

4. Az eredmények bemutatása és értékelése

4.1. Különböző szárítási módszerek szerkezetmódosító hatásainak jellemzése a Ca_2Al réteges kettős hidroxidokban

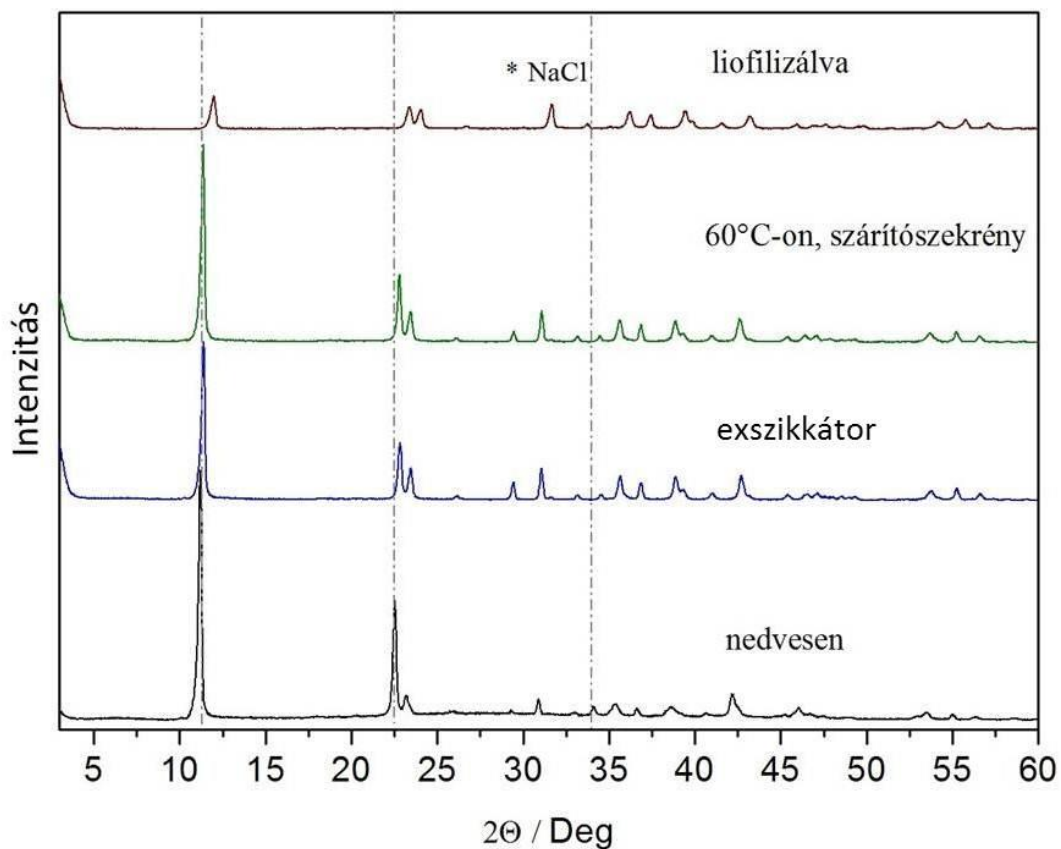
A szárítást követően minden mintának felvettük a röntgendiffraktogramját azért, hogy megállapíthassuk, hogy a szárítás hatására milyen változások következtek be a Ca_2Al réteges kettős hidroxid szerkezetében. A 6. ábrán láthatók a 2:1:0 $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}(\text{OH})_4^-:\text{CO}_3^{2-}$ molarányú minta diffraktogramjai a különböző szárítási módokat követően.



6. ábra A 2:1:0 összetételű minta röntgendiffraktogramjai különböző szárítási módok használata után

A diffraktogramokon megjelentek az LDH réteges szerkezetére jellemző reflexiók, az az a szintézis sikeres volt: a kettős hidroxid réteges kristályos szerkezete kialakult. Az is jól látszódik, hogy csak kis mennyiségű melléktermék (NaCl) keletkezett. A szárított minták esetében az első reflexiók minimális mértékben eltolódtak nagyobb 2θ szögek felé a szárítatlan minta első reflexiójához képest. Mivel az eltolódás mértéke kisebb, mint a műszer hibája, ezért azt feltételezzük, hogy a rétegtávolság nem, vagy csak jelentéktelen mértékben változott meg.

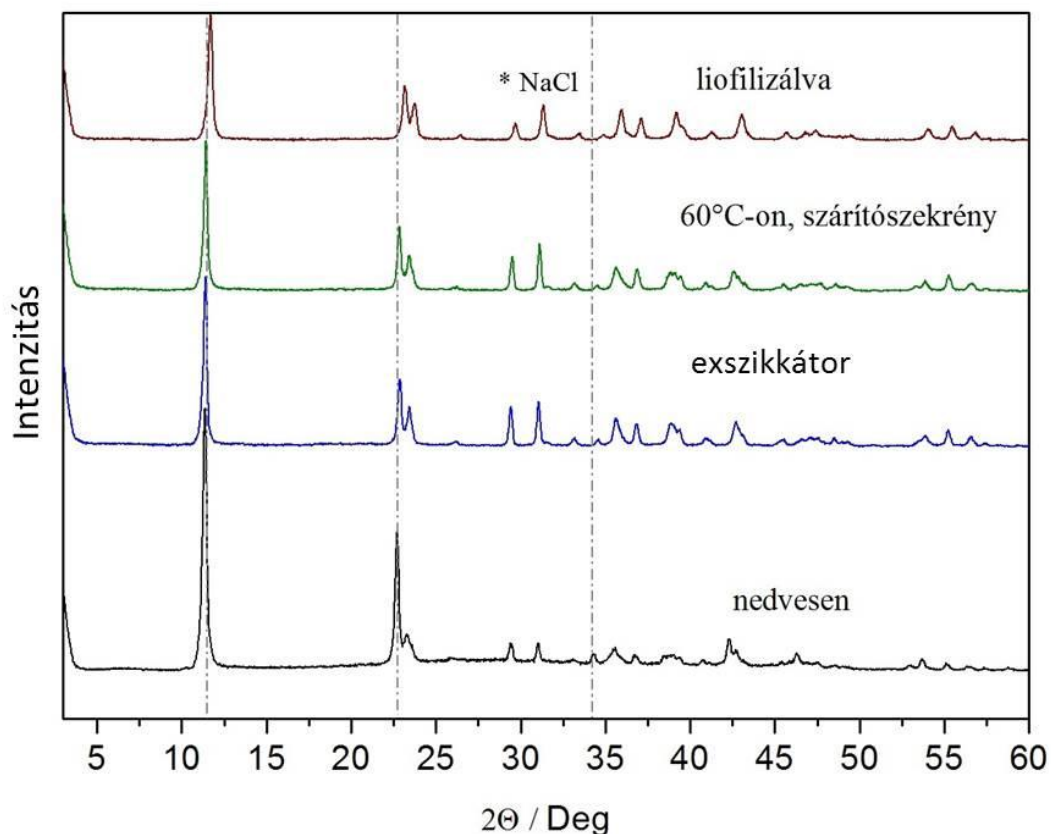
A 7. ábrán látható a hemikarbonátos (2:1:0,5 összetétel) $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ röntgen diffraktogramja.



7. ábra A 2:1:0,5 összetételű minta röntgen diffraktogramjai különböző szárítási módokat követően

A hemikarbonátos minta esetében hasonló eredményeket értünk el, mint a karbonátmentes minta esetében. A szintézis sikeres volt: a réteges szerkezet kialakult. Méréseink szerint a rétegtávolságok ezekben az esetekben sem, vagy csak elhanyagolható mértékben változtak meg.

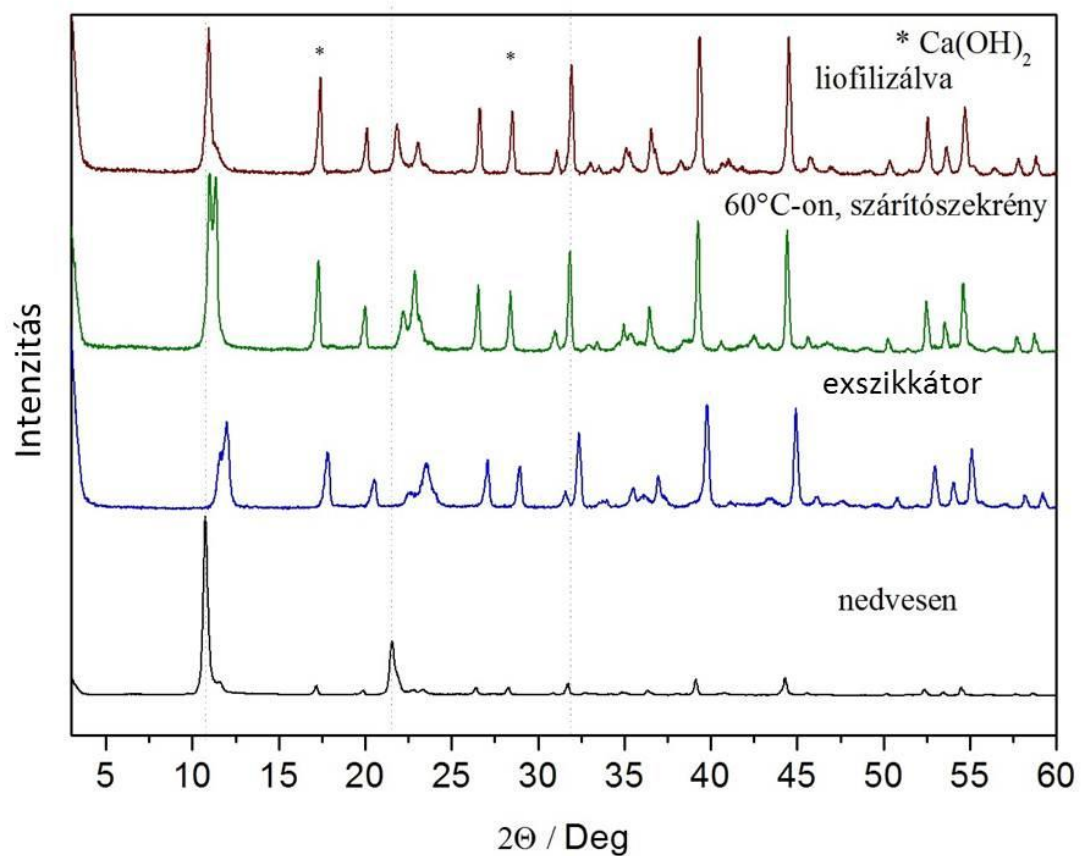
A karbonátos minta (2:1:1 összetétel) (8. ábra) esetében szintén az előzőekhez hasonló eredményekre jutottunk.



8. ábra A 2:1:1 összetételű minta röntgen diffraktogramjai különböző szárítási módokat követően

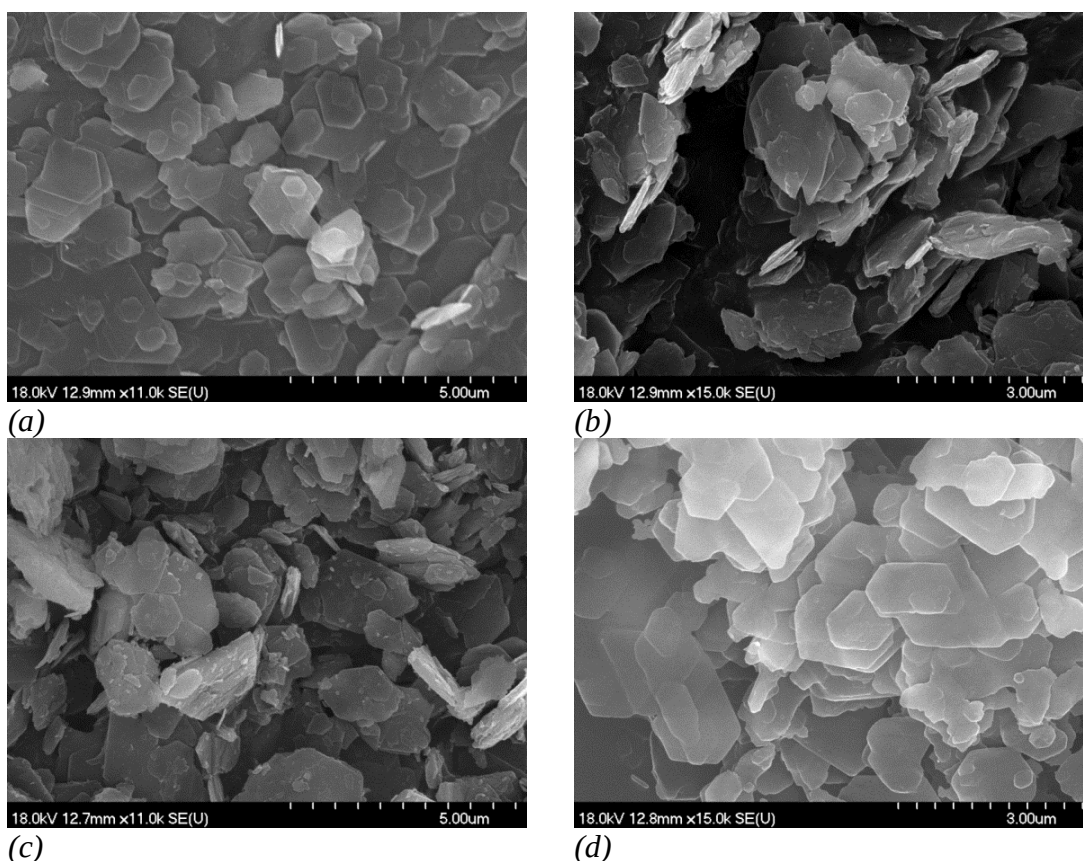
A 9. ábrán látható a 2:1:0 összetételű $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal készült mintarészletek diffraktogramjai.

A diffraktogrammok jóval reflexiógazdagabbak a CaCl_2 -dal készült minták diffraktogramjaihoz képest. Egyes reflexiókat már sikeresen azonosítottunk. Az ábrán *-val jelöltük a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -hoz tartozó reflexiókat, és függőleges vonallal a réteges kettős hidroxidhoz tartozó reflexiókat. A többi reflexió mibenlétét egyelőre még nem tisztáztuk. Jól látható, hogy a szintézis során kialakult a réteges szerkezet, ugyanakkor, jelentős mennyiségű melléktermék is jelen van a mintákban. A szárítás hatására a rétegtávolságok ismét csak változatlanok, vagy csak minimális mértékben változtak meg.



9. ábra A 2:1:0 összetételű $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal készült minta röntgen diffraktogramjai különböző szárítási módok esetén

A 10. ábrán látható a 2:1:0 összetételű CaCl_2 -al készült minta SEM felvételei a különböző szárítási módok esetén.



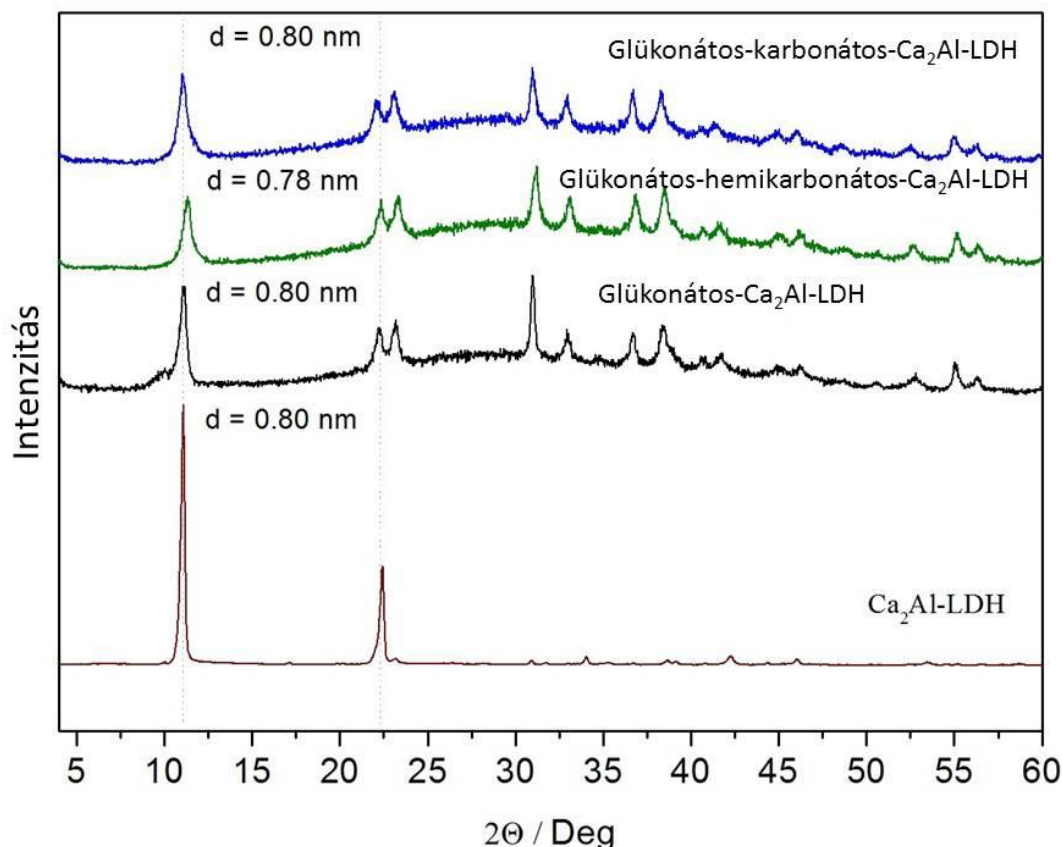
10. ábra A 2:1:0 összetételű CaCl_2 -dal készült minták SEM felvételei különböző szárítási módok esetén: (a) szárítatlan minta 11.000-szeres nagyítás, (b) szárítószekrényben szárított minta 15.000-szeres nagyítás, (c) exsikkátorban szárított minta 11.000-szeres nagyítás, (d) lyofilizálással szárított minta 15.000-szeres nagyítás

Mindegyik felvételen jól megfigyelhető a réteges kettős hidroxidokra jellemző morfológia, valamint az, hogy a szárítás hatására a morfológiában nem következett be változás. A többi összetétel esetében nem mutatok be SEM felvételt, mert az azokra vonatkozó következtetések teljes mértékben megegyeznek a 10. ábra alapján levontakkal, azaz a morfológia a többi esetben is változatlan maradt.

A különböző összetételű és szárítási módokkal kezelt minták esetében a rétegtávolság minden esetben $\sim 0,8 \text{ nm} \pm 0,04 \text{ nm}$ volt.

4.2. Nátrium-glükonát-tartalmú Ca_2Al -LDH-k szerkezetének jellemzése

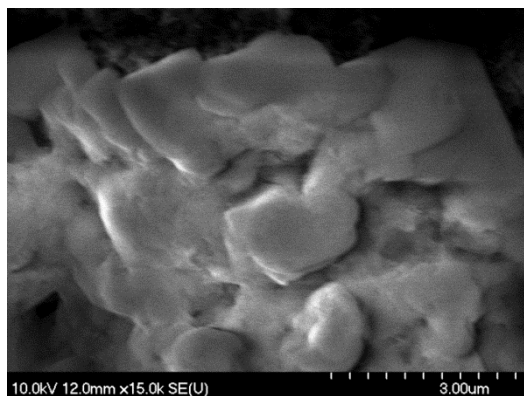
A Bayer-eljárás során a rendszerben jelen van a glükonátion, ezért tűztük ki célul, hogy jellemezzük szerkezetmódosító hatását. A glükonátion-tartalmú mintákat minden esetben szárítás nélkül vizsgáltuk. A felvett diffraktogramok a 11. ábrán láthatók.



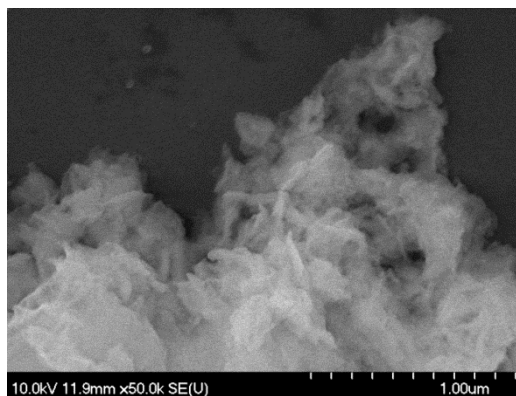
11. ábra A glükonátion-tartalmú különböző összetételű $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -k diffraktogramjai

A diffraktogramokból jól látható, hogy a szintézis sikeres volt, megtalálhatók a réteges kettős hidroxidokra jellemző reflexiók. A glükonátion nem befolyásolta a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ kialakulását érzékelhető mértékben, még annak ellenére sem, hogy a Ca^{2+} -ionnal stabilis komplexet képez. A glükonátion-tartalmú minták első reflexiója nem vagy csak elhanyagolható mértékben tolódott el a glükonátot nem tartalmazó LDH első reflexiójához képest, azaz a rétegtávolság nem változott. A glükonátion-tartalmú minták első reflexiójának félértékszélessége nagymértékben megnőtt, ez arra utal, hogy a részecskeméret csökkent. Ami számunkra a legérdekesebb, hogy alapvonal-emelkedés figyelhető meg. Ez a jelenség akkor jelenik meg a diffraktogramokban, amikor a vizsgálandó minta jelentős amorf sajátságot mutat.

A 12-13. ábrákon látható a 2:1:0 és a 2:1:1 összetételű glükonátion-tartalmú mintákról készített SEM felvételek. Technikai okok miatt a 2:1:0,5 összetételű glükonátion-tartalmú mintáról még nem sikerült használható SEM felvételt készíteni.

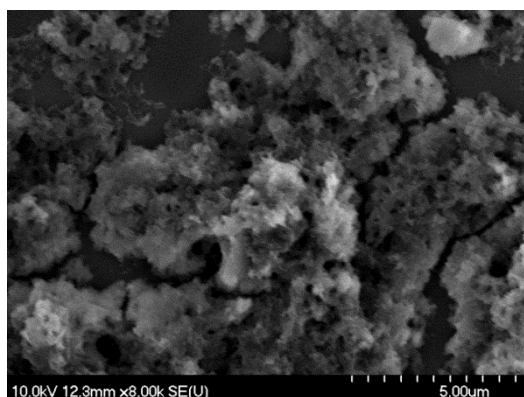


(a)

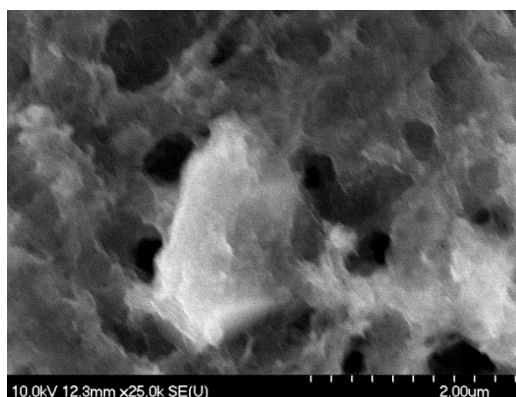


(b)

12. ábra Glükonácion-tartalmú 2:1:0 összetételű mintáról készült SEM felvételek: (a) 15.000-szeres nagyítás, (b) 50.000-szeres nagyítás



(a)

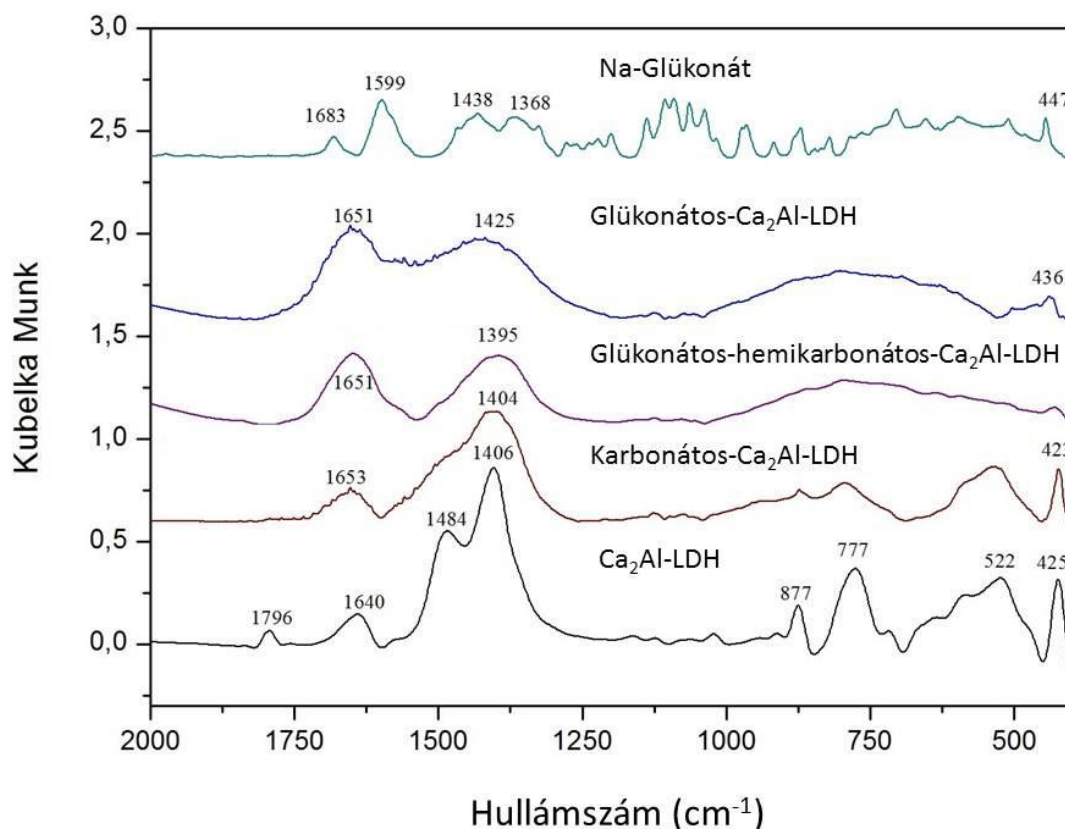


(b)

13. ábra Glükonácion-tartalmú 2:1:1 összetételű mintáról készült SEM felvételek: (a) 8.000-szeres nagyítás, (b) 25.000-szeres nagyítás

Az elektronmikroszkópos felvételek alátámasztják azt a feltételezésünket, hogy a minták jelentős hányadban amorfak.

Arra vonatkozólag, hogy a glükonácion jelen van-e a szűrést és mosást követően a mintánkban, sajnos a SEM és az XRD módszerek nem adnak választ. A kérdés megválaszolásának érdekében felvettük a nátrium-glükonát, a glükonácion-tartalmú minták, valamint a glükonáciont nem tartalmazó Ca_2Al -réteges kettős hidroxid infravörös spektrumait. A spektrumok a 14. ábrán láthatóak.



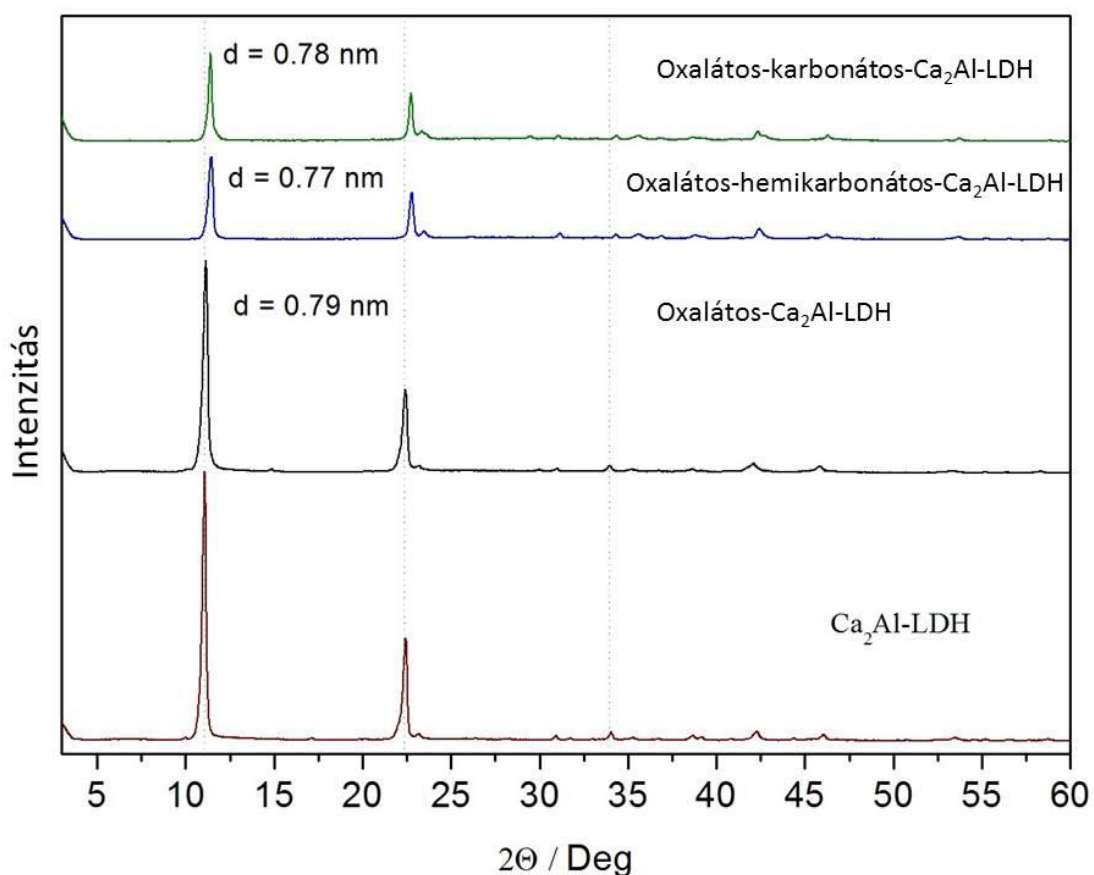
14. ábra A nátrium-glükonát, a glükonátion-tartalmú minták és glükonátiont nem tartalmazó minták IR-spektrumai

Sajnos a felvett spektrumok sem adnak arról információt, hogy a glükonátion jelen van-e a mintánkban.

Azt azonban biztosan kijelenthetjük, hogy a glükonátion nem interkalálódott (nem tartózkodik a rétegek közti térben), mert a röntgendiffraktogramok alapján a rétegtávolságnak érzékelhető mértékben meg kellett volna nőniük. Ez a növekedés még a CO_3^{2-} -t nem tartalmazó minták esetében sem figyelhető meg.

4.3. Nátrium-oxalát-tartalmú Ca₂Al-LDH-k szerkezetének jellemzése

Az oxalátion-tartalmú mintákat szintén szárítás nélkül vizsgáltuk. A felvett röntgen diffraktogramok a 15. ábrán láthatók.

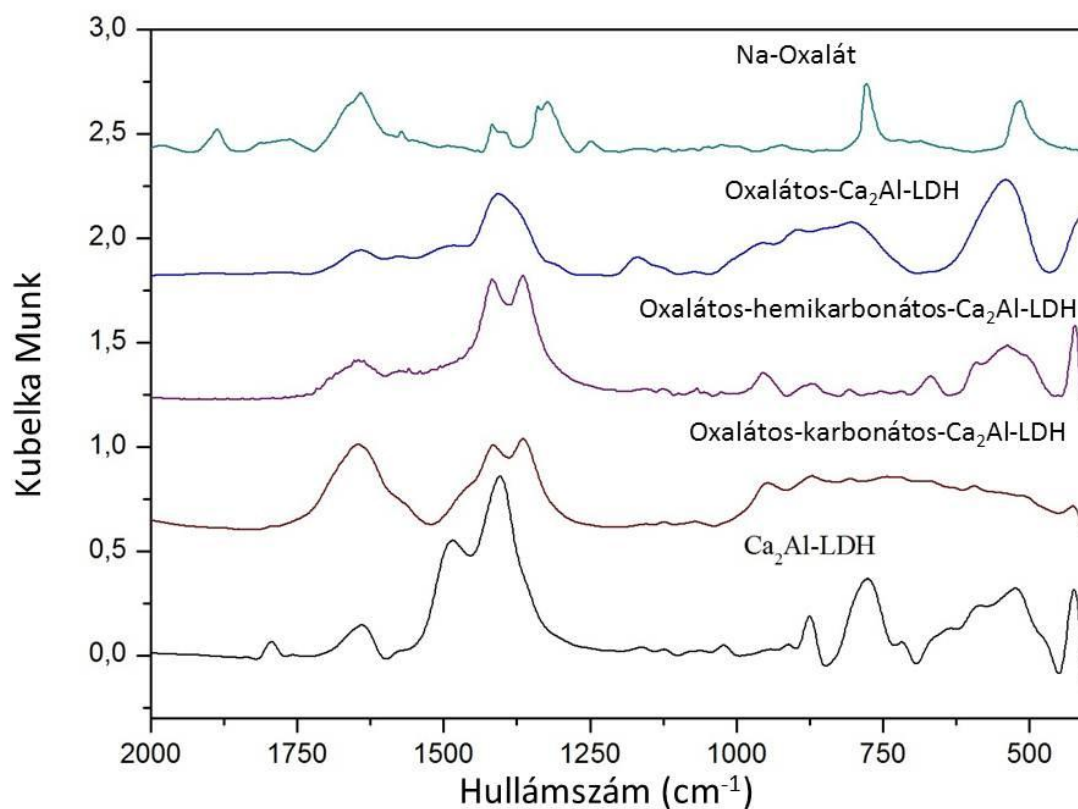


15. ábra Oxalátion-tartalmú minták és a 2:1:0 összetételű oxalátiont nem tartalmazó nedves minta diffraktogramjai

Az oxalátanion nem befolyásolta észkelhető mértékben a réteges kettős hidroxid kialakulását, még annak ellenére sem, hogy a Ca^{2+} -ionnal stabilis csapadékot képez. Melléktermék nagy valószínűséggel nem keletkezett. A rétegtávolságok csak elhanyagolható mértékben változtak az oxalátiont nem tartalmazó mintákéhoz képest. Az oxalátion nagy valószínűséggel ebben az esetben sem interkalálódott a rétegek közé.

SEM felvételeket sajnos eddig technikai okokból kifolyólag még nem sikerült rögzíteni, de az ilyen vizsgálatok szerepelnek terveink között.

Felvettük a nátrium-oxalát, az oxalátion-tartalmú mintáink, valamint az oxalátiont nem tartalmazó 2:1:0 összetételű minta infravörös spektrumait, amelyek a 16. ábrán láthatók.



16. ábra A nátrium-oxalát, oxalátion-tartalmú minták és oxalátiont nem tartalmazó minták IR spektrumai

A felvett infravörös spektrumok alapján jelen esetben sem tudunk arról információt adni, hogy a szűrést és szárítást követően az oxalátion bármilyen kémiai formában jelen van-e mintáinkban.

5. Összefoglalás

A kísérleteink során a szárítás, a glükonácion és az oxalácion Ca_2Al -réteges kettős hidroxid szerkezetére gyakorolt hatásokat igyekeztünk jellemezni.

A szintézisek során változtattuk a CO_3^{2-} -ionok koncentrációját, a Ca^{2+} -ionok kiindulási formáját. A kísérleteink első részében az előállított különböző összetételű minták részleteit eltérő szárítási módokkal kezeltük. Munkánk második részében a már alkalmazott összetételeket alkalmazva nátrium-glükonátot és nátrium-oxalátot adagoltunk rendszereinkhez.

Kijelenthetjük, hogy az egyes szárítási módok nem, vagy csak csekély mértékben befolyásolják a réteges kettős hidroxid szerkezetét, azaz a minták vizsgálhatók szárított és nedves állapotban is.

A glükonácion-tartalmú minták esetében egyértelműen elmondható, hogy a glükonácion nem befolyásolta a réteges kettős hidroxid kialakulását, de nagymértékben csökkenti a részecskeméretet, valamint hozzájárul egy amorffázis kialakulásához.

Az oxalácion szintén nem befolyásolja érzékelhető mértékben az LDH kialakulását, viszont ebben az esetben nem tapasztaltunk olyan hatásokat, mint a glükonácion esetében. Nem alakult ki amorffázis és a részecskeméret is közel változatlan maradt.

Azzal kapcsolatban, hogy a szintézist követő szűrés és mosás során a glükonácion és oxalácion kimosódott-e a mintából, vagy továbbra is jelen van, nem tudunk biztos választ adni. Amit biztosan kijelenthetünk az az, hogy az alkalmazott kristályosítási mérgek a CO_3^{2-} kizárása esetén sem interkalálódtak a rétegek közötti térbe.

6. Irodalomjegyzék

- [1] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161
- [2] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 122
- [3] C. del Hoyo, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 103
- [4] J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 207
- [5] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Catal.* 203 (2001) 184
- [6] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.* 134 (1992) 58
- [7] P. Sipos, G. Hefter, P. May, *J. Chem. Eng.* 45 (2000) 613
- [8] P. Sipos, G. Hefter, P. May, *Aust. J. Chem.* 51 (1998) 445-453