

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

Kémia BSc

Országos Tudományos Diákköri Dolgozat

ZnAl-réteges kettős hidroxidok szintézise szonokémiai és mechanokémiai módszerek kombinálásával



Bús Csaba

Témavezetők: Dr. Pálinkó István, egyetemi docens

Szabados Márton, PhD. hallgató

Szeged, 2014

Tartalmi összefoglaló

Az utóbbi években jelentősen megnőtt az érdeklődés a réteges kettős hidroxidok (angol nevük: layered double hydroxides, rövidítve LDH-ák) iránt. A réteges kettős hidroxidok az ionos réteges szilárd anyagok fontos csoportját alkotják. A rétegeket két- és háromértékű fémionok alkotják, melyekhez hidroxidionok koordinálódnak oktaéderesen. A rétegek pozitív töltését anionok kompenzálják. Ezek az anyagok nemcsak a kutatásban fontosak, gyakorlati felhasználásuk is széleskörű (ioncsere eljárásokban, katalizátorként, szelektív adszorbensként, polimer adalékanyagként, stb.). Munkám során ultrahang és őrlés segítségével, szonokémiával kombinált mechanokémiai módszerrel, ZnAl-LDH-ák szintézisét hajtottam végre, valamint a cisztin anionjait is sikeresen építettem be a réteges kettős hidroxid rétegei közé.

A szintézisek során különböző paramétereket változtattunk az optimális körülmények beállításához (előőrlés ideje, a hozzáadott lúgoldat koncentrációja, ultrahangos kezelés ideje), majd az optimális paraméterek alkalmazásával szintetizáltam a szerves-szervetlen kompozitot. Az előőrlést rázómalomban végeztem, ennek célja a kiindulási anyagok homogén eloszlása, és mechanokémiai aktiválása volt. Ultrahang alkalmazása során a folyadékban kavitációs buborékok jönnek létre, melyek keletkezése és összeomlása okozza a kívánt hatásokat.

A kapott anyagokat röntgendiffraktometriával (XRD), infravörös spektroszkópiával, pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), energia-diszperzív röntgenanalízissel (EDS), és termogravimetriás mérésekkel (TG) jellemeztük. XRD mérésekkel követtük nyomon az optimalizálási kísérletek eredményeit, a keletkező LDH-ára jellemző reflexiók vizsgálatával. Az interkalálási reakciók esetén az XRD mérések rétegtávolság-növekedést mutattak, ez igazolja a szerves anion beépítésének sikerességét. Az IR vizsgálatok az LDH-ákra jellemző spektrumokat adták, valamint a cisztin anionjának spektruma is regisztrálható volt a módosított réteges kettős hidroxidok esetén. TG mérések szintén az LDH-ákra jellemző tömegvesztéseket mutatták, valamint a SEM-EDX mérések szerint is sikerült az LDH-ák szintézise.

Kulcsszavak: ZnAl-LDH, szerves nanokompozit, XRD, SEM-EDX,

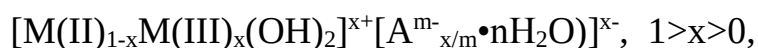
Tartalomjegyzék

1. Irodalmi áttekintés	3
1.1 Réteges kettős hidroxidok	3
1.2 Réteges kettős hidroxidok előállítására és módosítására alkalmas módszerek	4
1.3 Mechanokémia és szonokémia	5
1.4 Az ultrahangos kezelést befolyásoló tényezők	7
1.5 ZnAl-réteges kettős hidroxidok alkalmazásai	9
2. Célkitűzés	12
3. Felhasznált vegyszerek és műszerek	13
4. Réteges kettős hidroxidok vizsgálati módszerei	14
4.1 Röntgendiffraktometria (XRD)	14
4.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	16
4.3 Infravörös spektroszkópia (IR)	17
4.4 Termogravimetria (TG)	18
5. Kísérleti rész	19
5.1 Az előőrlés idejének változtatása	19
5.2 A hozzáadott lúgkoncentráció változtatása	19
5.3 Ultrahangos kezelés idejének változtatása	19
5.4 A cisztin anionjainak interkalálása	20
6. A mérési eredmények kiértékelése	21
6.1 Az előőrlés idejének változtatása	21
6.2 A hozzáadott lúgkoncentráció változtatása	22
6.3 Ultrahangos kezelés idejének változtatása	23
6.4 Szintézis az optimális paraméterek beállításával és a cisztin anionjainak interkalálása	25
6.5 A minták infravörös spektroszkópiás vizsgálata	27
6.6 A minták termogravimetriás vizsgálata	28
6.7 A minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata	29
7. Összefoglaló	32
8. Irodalomjegyzék	33

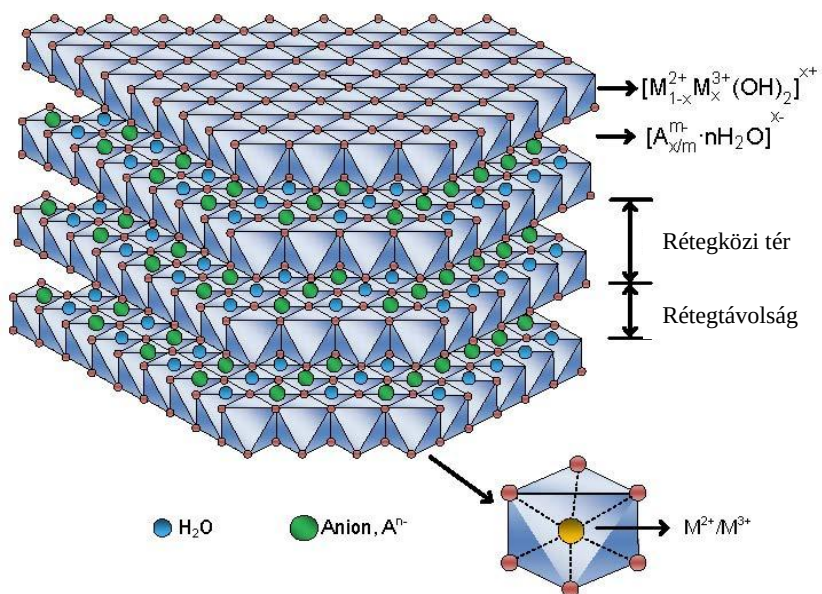
1. Irodalmi áttekintés

1.1 Réteges kettős hidroxidok

Az elmúlt két évtizedben jelentős népszerűsége tettek szert a réteges kettős hidroxidok (angolul layered double hydroxides, rövidítve: LDH-ák), széleskörű felhasználhatóságuk miatt. Az LDH-ák a természetben is előforduló ásványszerű anyagok, melyek a trigonális kristályrendszerű brucitból származtathatók úgy, hogy a kétértékű kationok (pl. Mg^{2+}) egy részét izomorf szubsztitúcióval háromértékű fémionra (pl. Al^{3+}) cseréljük. Az LDH-ák szerkezetét általánosan leíró képlet [1]:



ahol M(II) és M(III) jelenti a két-, illetve háromértékű fémionokat – amelyekhez oktaéderesen koordinálódnak a hidroxidionok –, A^{m-} pedig a rétegek közt elhelyezkedő, a rétegek pozitív töltését kompenzáló aniont jelenti. A réteges kettős hidroxidok szerkezetét szemlélteti az első ábra.

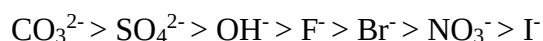


1. ábra A réteges kettős hidroxidok szerkezete

A réteges kettős hidroxidok jelentősége abból ered, hogy laboratóriumban könnyen előállíthatók, szerkezetük könnyen módosítható, a rétegek is, de méginkább a rétegeközi tér, mégpedig úgy, hogy a rétegek közé különféle anionokat építenek be (interkalálnak). Ez utóbbi

anyagok iránt fokozott a érdeklődés, mivel az interkaláció jelentősen módosíthatja az LDH-ák eredeti fizikai és kémiai tulajdonságait [2].

A tiszta és módosított LDH-ák felhasználhatók többek között katalizátorként, szelektív adszorbensként, ioncsere eljárásokban, polimer adalékanyagként, nanorészecskék szintézisének alapanyagaként (a mechanikai tulajdonságok javítása mellett mintaként szolgálhatnak a szupramolekuláris szerkezetek felépüléséhez) [1,3]. A felsorolt alkalmazási területek többsége az LDH-ák anioncsere folyamatain alapul, ilyenkor nagyon fontos, hogy a pozitív töltést kompenzáló anion gyengébben kötődjék meg a rétegek közt, mint a bejuttatni kívánt anion. Az anioncsere-izotermák alapján felállítottak egy, az anionok bekötődésének erősségét bemutató sorrendet, ezt nevezzük liotróp sornak [3]:



A sorrend alapján látható, hogy a karbonátion kötődik meg legerősebben a rétegek között, az egyértékű anionok (pl. nitrát, jodid) gyengébben. A karbonátion megkötődése az esetek többségében nem kívánatos, ilyenkor a szintéziseket nitrogénatmoszféra alatt hajtják végre, a szén-dioxid kizárásával [3].

A rétegek közti távolságot befolyásolja a pH, a kristályosodás hőmérséklete, és az anion tulajdonságai (mérete, elrendeződés, stb). A réteges kettős hidroxidok szerkezeti módosításának egy praktikus módja még a fémionok arányának változtatása [3].

1.2 Réteges kettős hidroxidok előállítására és módosítására alkalmas módszerek

A réteges kettős hidroxidok szintéziséhez többféle technika áll rendelkezésre, legelterjedtebb az együttes lecsapás módszere [3], melynek során a fémionok (általában nitrát) sóinak oldatához lúgot adnak, a pH-t állandó értéken tartják, bár ez utóbbi nem is minden esetben szükséges. Az állandó pH-n végzett szintézis esetén lehetőség van az M(II)/M(III) arány változtatására, ami kihatással van a megkötődő anionok számára és elrendeződésére. Ha a pH-t nem tartják állandó értéken, akkor egyszerűbb a szintézis kivitelezése, ám ilyenkor a kialakuló LDH-ák amorfabb szerkezetet mutatnak.

Egy másik módszer szerint a komponenseket egy kolloidmalomban keverik össze nagy fordulatszám mellett (3000 rpm). Az eljárás költséges, de nagy előnye hogy jól kontrollálható a szemcsék méreteloszlása [4].

Az előbbieken ismertetett technikák mellett használatos a karbamidos eljárás is [5]. A karbamid használata együttes lecsapásos szintézisek során számos előnyös tulajdonsága miatt terjedt el. Többek között nagyon gyenge Brönsted bázis, jól oldódik vízben, és hidrolízise könnyen szabályozható a reakció hőmérsékletének megfelelő beállításával. A hidrolízis két lépésben megy végbe, meghatározó lépés az ammónium-cianát képződése, amely gyorsan ammónium-karbonáttá alakul. A folyamat a hőmérséklettől függően körülbelül 9-es pH-t szolgáltat, ez a pH sokféle fém-hidroxid lecsapására biztosít lehetőséget, hátránya pedig az, hogy ilyenkor mindig épül be karbonátion.

Interkalált termék előállítása is történhet együttes lecsapásos módszerrel, ilyenkor a kívánt anionok az LDH-ák szintézisével egy lépésben épülnek be. Abban az esetben ha ez nem alkalmazható, célszerű lehet az anioncsere alkalmazása. Ilyen eset például, ha valamelyik fémion vagy az anion lúgos oldata nem stabilis, feloldódik a lúgban vagy reagál vele. A módszer lényege hogy ilyenkor a vendég anion kicserélődjék a rétegek között lévő anionnal, és így módon egy anionokkal kitámasztott LDH keletkezik [6].

Egy másik lehetőség a hőkezelt LDH-ák rehidratálása [7]. Az eljárás első szakaszában az LDH elveszti a rétegek közti vizet, hidroxil-csoportokat és a rétegek közötti anionokat, ezt követően az interkalálni kívánt anion vizes oldatával érintkezésbe hozva rehidratálódik, visszaalakul a réteges kettős szerkezet (ezt hívják az LDH-ák memóriaeffektusának). A módszer előnye hogy elkerülhető a fém sókból eredő anionok közötti kompetíció, hátránya viszont, hogy a felsoroltak közül a legbonyolultabb kivitelezésű, és sokszor amorf fázis is képződik.

A fémionok és a megfelelő anionok oldatát állandó hőmérsékleten és pH-n tartva, hosszú időtartamú, folyamatos kevertetés mellett történik a hidrotermális szintézis. Változatos szemcseméretű LDH-ák nyerhetők a kevertetés időtartamának és az oldat hőmérsékletének változtatásával [8].

1.3 Mechanokémia és szonokémia

A mechanokémia megszületése Ostwald nevéhez fűződik, aki rámutatott, mekkora jelentősége van a mechanikai energiának különböző kémiai folyamatok lejátszódásában (a reakciópartnerek halmazállapotától függetlenül) [9]. Ez a megközelítés a reakciók széles körére alkalmazható, azonban a mechanokémiát manapság leginkább szilárdtestkémiai reakciók tanulmányozásánál használják. Ezzel egy időben, a mechanokémiai reakciókhoz

kapcsolódó jelenségek kutatása gáz- és folyadékfázisban, olyan egyedi területek kialakulásához vezetett, mint pl. a szonokémia, amelyek azután önállóan fejlődtek tovább.

Az elméletek szerint a mechanokémiai folyamatok többsége impulzusszerűen megy végbe, számos lépésen keresztül, amelyek során valamilyen mechanikai erőhatás lép fel, illetve szűnik meg [10]. A mechanokémiai reakciók tulajdonságait a térbeli elrendeződés határozza meg, vagyis a szilárd részecske csak egy meghatározott régióján megy végbe kémiai átalakulás, és nem az egész szemcsén. Az átalakulás kinetikai tulajdonságait az ilyen régiók száma és elhelyezkedése határozza meg, ugyanis itt történik a mechanikai energia felvétele. Legtöbb esetben mechanokémiai folyamatok azokban a régiókban játszódnak le, amelyek mechanikai erőhatásnak vannak kitéve, és a szemcsék kölcsönhatásban állnak egymással.

Munkám szempontjából lényeges mechanokémiai jelenség a mechanikai aktiválás [9], mely fogalom megalkotása Smékal nevéhez fűződik, aki többlépéses folyamatként tekintett a mechanikai aktiválásra, amely során az anyag kémiailag változatlan marad. Később számos további definíció született, és Butyagin tevékenysége nagyban hozzájárult ezek rendszerezéséhez, aki úgy írta le, mint egy a szilárd fázisban bekövetkező reakcióképesség-növekedést. Szilárd testek tulajdonságainak mechanikai erők hatására bekövetkező változásait vizsgálva három lépést különített el: szerkezeti változást, az azt követő relaxációt, és szerkezeti mozgásokat. Butyagin szerint a mechanikai aktiválás során maradandó szerkezeti változás valósul meg. Számos relaxációs folyamat lejátszódhat: hőátadás, új felület kialakulása, aggregáció, kémiai reakció lejátszódása. A mechanikai aktiválás lépései során megváltoznak a szilárd anyag energetikai sajátságai, és a felhalmozódott energia mennyisége.

A mechanokémiai alkalmazások során fellépő hatásokhoz nagyon hasonló az ultrahangot felhasználó folyamatoknál jelentkezők [10]. A szonokémiában a folyamatok az üregképződés (kavitáció) környezetében játszódnak le. Fizikailag valóban üreg, de legtöbb esetben buboréknak nevezzük. Definíciószerűen buborékon azt a térrészt értjük, amelyikben a gőz egy vékony folyadékfilm csapdájában van. Az üreg a folyadékban lévő, gőzzel töltött lyuk [11]. A szakirodalomban a kavitációs buborék és az üregképződés jelensége is elterjedt fogalmak. A hang (beleértve az ultrahangot is) bármilyen fizikai közegen hullámként halad keresztül, ezek áthaladáskor összenyomják, illetve megnyújtják a molekulák közti teret, miközben a köztük lévő távolság megváltozik. Amikor az ultrahang hatására bekövetkező nyomáscsökkenés elég nagy, a molekulák közti távolság meghaladja azt a legkisebb értéket, amely a folyadék állapot

megtartásához szükséges, a folyadékállapot felbomlik, üregek keletkeznek, melyeket kavitációs buborékoknak nevezünk. Ezekre a buborékokra úgy tekinthetünk, mint mikroreaktorokra, összeomlásuk extrém mértékű nyomás- és hőmérsékletnövekedést okoz (akár 1000 atm és 5000 K) [12].

Vizes közegben ultrahang hatására különböző szabadgyökök és kémiai reagensek is létrejöhetnek, elsősorban hidroxilgyökök ($\text{OH}\cdot$) és hidrogén-peroxid (H_2O_2) [13], amelyek a vízben oldott anyagok oxidációját segíthetik. Amennyiben a folyékony közeg szilárd anyagokat is tartalmaz, azok kisebb egységekre szakadhatnak szét, ezáltal megnövekszik a folyadékkal érintkező felületek mérete, gyorsulnak a reakciók, vagy új folyamatok indulnak be.

A kavitációs buborékok [12] két típusa ismert, a stabilis kavitációs buborékokat kis intenzitású ($1\text{--}3\text{ Wcm}^{-2}$) ultrahang hozza létre, méretük számos hullámperiódus alatt változatlan marad. Az átmeneti jellegű kavitációs buborékok nagy intenzitású hullámok (10 Wcm^{-2}) hatására jönnek létre, és mielőtt megsemmisülnek, néhány hullámperiódus alatt az átmérőjük kb. a kétszeresére nő. A kavitáció jelensége az ultrahang széleskörű alkalmazását teszi lehetővé például szintézisek, analitikai alkalmazások, enzimreakciók, anyagtranszport, extrakciók fokozása, környezeti kármentesítés, gyógyászat, élelmiszeripar, anyagok roncsolásmentes ipari vizsgálat, szépsészeti beavatkozások vagy épp az orvosi képzőképzés terén.

A kavitációs buborék keletkezése rendkívül összetett jelenség, számos egymástól nem teljesen független paraméter befolyásolja a buborék dinamikai paramétereit, és így az eljárás kémiai és fizikai hatását (pl. az ultrahang frekvenciája, légköri nyomás, a folyadék hőmérséklete). Továbbá a buborék összeomlását, és az oldatban található szilárd részecskék fragmentálódását befolyásolja a felület stabilitása, adott pontban az áramlási viszonyok és más buborékok jelenléte is [14].

1.4 Az ultrahangos kezelést befolyásoló tényezők

Frekvencia

Magasabb frekvenciatarományban, MHz nagyságrendű frekvenciát alkalmazva nehezebben keletkezik kavitációs buborék, mint alacsonyabb frekvenciák (kHz-es nagyságrend) esetén.

Ennek az a fizikai magyarázata, hogy magasabb frekvencián a kompressziós és dekompressziós zónák olyan sűrűn követik egymást, hogy a folyadékmolekulák nem távolodhatnak el egymástól, így nem történik meg az üregképződés. A kavitáció létrejöttéhez az alkalmazott frekvencia mellett az intenzitást is növelni kell, ez biztosítja a folyadék kohéziós erőinek felszakítását, és ezáltal az üregképződést [12].

Oldószer

Általános esetben vizes közegű minták vizsgálata történik, de elterjedt kisebb viszkozitású oldószerek, szerves vegyületek használata is, az azokban fellépő gyengébb kohéziós erők miatt könnyebben létrejövő kavitációs buborékok intenzívebb hatása miatt [12].

Intenzitás

Az ultrahangos kezelés intenzitását az ultrahangforrás rezgésének amplitúdója határozza meg. Növelésével a fluidumban terjedő rezgések intenzitása is és így szonokémiai hatásuk is megnő. Nagyobb intenzitás folyamatos használata viszont az ultrahangos berendezés gyors amortizációját eredményezheti.

Ezzel szemben nagy viszkozitású közegekben (pl. vér), szükség van nagyobb intenzitásra, mert a viszkozitás növekedésével nő a minta ellenállása az ultrahanggal szemben, a már említett nagyobb kohéziós erők miatt [12].

Hőmérséklet, külső nyomás

A hőmérséklet két szempontból fontos paraméter. Egyrészt magasabb hőmérsékleten könnyebb felszakítani az oldószermolekulák közti erős kölcsönhatásokat (Van der Waals-kötések, hidrogénkötések, dipól-dipól kölcsönhatások). Ám a nagyobb hőmérséklet nem feltétlenül csak kedvező a kavitációs jelenség létrejöttében, ugyanis magasabb hőmérsékleten nagyobb az oldószer tenziója, nagyobb térfogatú telített gőz tölti ki a buborékot, így annak megsemmisülése a vártnál kevésbé lesz intenzív. A két tényező figyelembevételével egy optimális hőmérsékletet kell kiválasztani.

Ha nagyobb a külső nyomás, nagyobb energiabefektetés szükséges a molekuláris kölcsönhatások megszüntetéséhez. Habár a legtöbb ultrahangos kezelés légköri nyomáson történik, egy adott frekvenciához kiválasztható a szonokémiai reakcióhoz optimális nyomás [12].

1.5 ZnAl-réteges kettős hidroxidok alkalmazásai

Az interkalált anionok felhasználhatók többek között mint gyógyszer alapanyag vagy segédanyag. Például a p-hidroxibenzoésav alkalmazása elterjedt az egészségügyben (mint fungicid és antiszeptikus szer) és a vegyiparban (fertőtlenítőszer), az utóbbi időben számos munkában újra előtérbe került. Az egyik ilyen kutatás során azt tapasztalták, hogy a p-hidroxibenzoát hatása erősödik az interkaláció következtében, a hatás ideje pedig csökken. Kínai kutatók próbálkoztak a p-hidroxibenzoát interkalálásával. Különböző szintézismódszereket alkalmaztak, amelyek közül a hőkezelt LDH rehidratálása során kapták a legtisztább terméket, valamint változtatták a Zn/Al arányt is. Az LDH hőkezelés során (800 °C-on) cink-alumínium oxiddá alakul, p-hidroxibenzoésav oldatában az oxid rehidratálódik, és 2 órás melegítés után újra LDH-ává alakul. Az interkalált termék hőálló 434 °C-ig, széles tartományban elnyeli az ultraibolya sugarakat. A termékek röntgendiffraktometriás vizsgálata rámutatott a rétegek közti távolság változására beágyazódás során, valamint arra, hogy minél nagyobb a Zn/Al arány, annál kisebb lesz a beágyazódott anionsűrűség. Az infravörös spektrum jelezte a komponensek közti szelektív abszorpciót és további kölcsönhatásokat is. A termikus analízis is alátámasztotta az interkaláció lejátszódását, a termék 434 °C-ig hőálló volt, míg a p-hidroxibenzoésav 213 °C-on elbomlott. [1]

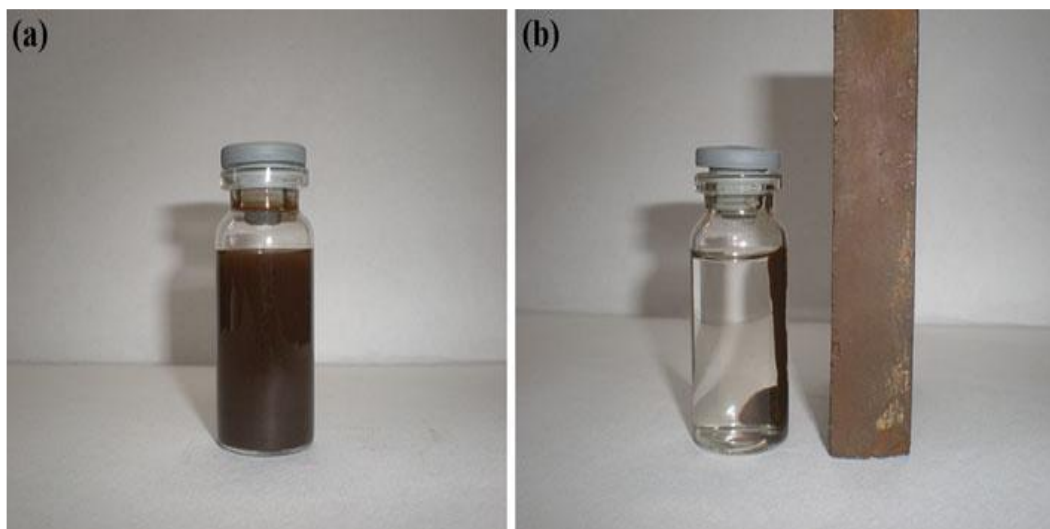
Ugyancsak kínai kutatók nevéhez fűződik egy másik munka, amely során ZnAl-LDH/poliimid (PI) kompozitok mágneses tulajdonságait vizsgálták. A mágneses Zn-Al-LDH-át együttes lecsapásos szintézissel állították elő, ehhez Fe_3O_4 -et ágyaztak be, nátrium-dodecil szulfát módosítóanyaggal történő kezelés, majd poliimid (PI) mátrixszal való egyesítés után keletkezett a nanokompozit.

Az LDH-ák javítják a nanokompozitok mechanikai tulajdonságait, valamint építőelemként is szolgálnak a különböző szerkezetű és funkciójú nanoszerkezetekhez. Emellett az LDH-akat alkalmasnak találták hőálló nanokompozitok fejlesztésében is.

Az előállítás során az imidizálást különböző hőmérsékleteken végezték a ZnAl-LDH/PI filmek nyeréséhez. A nanokompozit erős mágnes (0,6 T) hatására rendeződött össze. A röntgendiffraktogramok alapján a szerves anionnal módosított LDH nagy kristályossági fokkal rendelkezik. A nanokompozit keletkezéséhez vezető szerkezeti változások tanulmányozásához hőkezelték az LDH-át, melynek eredményeként a jellegzetes reflexiók eltűntek. A termogravimetriás vizsgálatok során három jelentős tömegvesztést figyeltek meg: 25 °C és

170 °C közt párolgott el a megkötött víz; 170°C és 470°C közt a kristályrendszer a hidroxidionok távozása következtében összeomlik, valamint felbomlik a nátrium-dodecil szulfát alkilánca is (az imidizálást ezen a hőmérséklettartományon hajtották végre); a szulfátcsoport hőbomlása 580 és 800 °C között ment végbe.

A kísérletek során azt tapasztalták hogy a szerves anionnal módosított LDH szuszpenziója kölcsönhatásba lép a mágneses mezővel, ugyanis mágneses tér jelenlétében homogén, rendezett rendszer jön létre az oldatfázisban. Ezt az érdekes jelenséget szemlélteti a 2. ábra. Szilárd halmazállapotban ferromágneses tulajdonságokat figyeltek meg. A kompozitok hőtani tulajdonságai nem változnak lényegesen a szerves anionnal módosított LDH mennyiségének növelésével, viszont a nedvesíthetőség változása jelentős volt [7].



2. ábra A mágneses LDH szuszpenziója: mágneses tér hatása nélkül (a), valamint mágneses tér jelenlétében (b)

Német kutatóknak sikerült először karbamidos eljárással NO_3^- ionokat interkalálni ZnAl-réteges kettős hidroxidba. A kutatás során nem gyakorlati alkalmazás, hanem a karbamidos eljárás fejlesztése volt a cél. Együttes lecsapásos szintézis esetében az oldatok összeöntésekor fellépő inhomogenitások miatt a terméket általában rossz kristályossági fok, nagyfokú aggregáció és inhomogén eloszlás jellemzi. A kristályszerkezet beállítása és a szintézis reprodukálhatósága viszont nagyon fontosak a gyakorlatban. A karbamidos eljárás során a hidroxidionok in situ keletkeznek ammónia fejlődés mellett, például karbamidból. Nincsenek lokális inhomogenitások, az így előállított LDH-áknak megfelelő a kristályossági fokuk, homogén a szemcsék eloszlása, és nagy kristályok állíthatók elő (akár μm -es méretűek is). A

módszer hátránya a karbamid bomlásából eredő karbonátionok folyamatos jelenléte és interkalálódása a fémionoktól függetlenül. A karbonátionok kicserélése utólagos kezelésekkel lehetséges, ásványi savakkal, sókkal, esetleg ezek kombinációjával, ami nem előnyös megoldás az elhasznált vegyszerek, a befektetett munka és idő miatt. Emellett a sav részben feloldhatja a réteges kettős hidroxidot, anyagvesztést és a kristályszerkezet torzulását előidézve.

A kutatás elsődleges céljának tűzték ki a NO_3^- -ion interkalálását karbamidos eljárással, a szintézis időbeli lefolyásának tanulmányozását, valamint az olyan paraméterek felderítését és szabályozását, amelyek meghatározzák a szintézis folyamatát.

Kristályos termék előállításához 10 órás reakcióidő volt szükséges. A minta röntgendiffraktogramja alapján a nitrátionok bekötődésének sikerességét állapították meg, folytatva a reakciót azonban a karbonátionok interkalálását figyelték meg, 220 óra szintézis után a nitrátionok teljesen kicserélődtek. A jelenség megértéséhez a reagáló elegy pH-ját regisztrálták folyamatosan a szintézis alatt. A pH értéke kezdetben gyorsan nőtt, majd fokozatosan egyre kisebb mértékű növekedést mértek. A jelenségnek több magyarázata van: a karbamid mennyiségének csökkenésével egyre kevesebb OH^- keletkezik; a pH növekedésével az ammónia és ammóniumion közti protoncsere egyensúly eltolódik az ammónia irányába; valamint magasabb pH-n több HCO_3^- képződik az oldatban.

A mérési eredmények szerint tehát a nitrátionok interkalálása pH=6 (10 óra reakcióidő) alatt nem megy végbe, pH=7 értéket elérve azonban megkezdődik a karbonátionok bekötődése a rétegek közé. Megállapítható, hogy időtől függetlenül két paraméter befolyásolhatja a bekötődő anion minőségét: a pH és a nitrátion/karbamid arány. Nagy karbamidkoncentráció alkalmazása a karbonátionok interkalálódását idézi elő. A NO_3^- /karbamid arányt 0,667 és 0,707 közé beállítva, 30 órás szintézissel csak a nitrátionok interkalálódtak. Alacsony karbamidkoncentráció mellett is a nitrátionok interkalálódása történik, de az LDH-akat melléktermék szennyezi, amely keletkezésének magyarázata az alacsony pH. A körülmények tovább javíthatók ammónium-nitrát hozzáadásával, mert az csökkenti a reagáló elegy végső pH értékét és növeli a nitrát/karbamid arányt. [2]

2. Célkitűzés

A dolgozat elkészítése során munkánk célja az volt, hogy egy újszerű eljárással, mechanokémiai és szonokémiai módszerek kombinálásával valósítsuk meg ZnAl-réteges kettős hidroxidok szintézisét, és tanulmányozzuk az előállítást befolyásoló paraméterek hatását a termék keletkezésére. Továbbá az, hogy a kapott kísérleti adatok alapján, az optimális paraméterekkel, a lehető legjobb minőségű ZnAl-réteges kettős hidroxidot állítsuk elő, a legnagyobb kitermelés mellett. Emellett megkíséreltük tisztin interkalálását is a rétegek közé anionos formában, hogy megtudjuk, vajon ez a módszer alkalmazható-e szerves anionok beépítésére. A keletkezett anyagokat röntgendiffraktométerrel, infravörös spektroszkópiával, termogravimetriával és pásztázó elektronmikroszkóppal jellemeztük.

3. Felhasznált vegyszerek és műszerek

A nátrium-hidroxidot és a cink-kloridot a VWR International szolgáltatta, az alumínium-hidroxidot a Reanal Finomvegyszergyár Zrt.-től szereztük be, L-cisztint pedig a Sigma Aldrich vállalatától vásároltuk.

A röntgendifraktogramokat egy Rigaku MiniFlex II típusú Röntgen pordiffraktométerrel vettük fel 4° és 60° között (2θ), $4^\circ/\text{perc}$ szkennelési sebességgel, $\text{CuK}\alpha$ sugárzást ($\lambda = 0.15418$ nm) használva.

A Fourier transzformált infravörös spektrumokat egy BIORAD FTS-65 A/896 típusú, MCT detektorral felszerelt infravörös spektrofotométerrel vettük fel, 2 cm^{-1} felbontással. Egy spektumot 256 szkemből állítottunk elő. A spektrumok feldolgozása (alapvonal-korrektúra) az Origin nevű programcsomag segítségével történt.

A SEM méréseket egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük el. A mikroszkóp a hozzá csatolt Röntec QX2 energiadisperzív mikroanalitikai rendszer révén alkalmas volt a kapott anyagok elemtérképének és elemösszetételének vizsgálatára is.

A termogravimetriás vizsgálatokhoz egy Setaram Labysys derivatográf állt rendelkezésünkre, a méréseket levegőben, $5^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességgel hajtottuk végre.

Az őrléshez egy 150 W teljesítményű Retsch MM 400-as típusú rázómalmost használtunk, ehhez tartozik két darab 50 cm^3 térfogatú acél őrlőtégely, és két darab 25 mm átmérőjű acélgolyó.

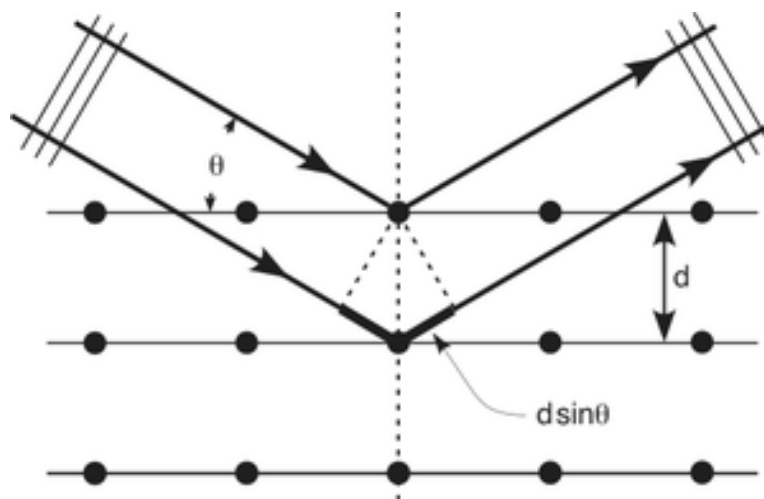
Az ultrahangos szintéziseket egy Elmasonic One terméknevű, 30 W-os teljesítményű ultrahangos kádban hajtottuk végre, mely 35 kHz frekvenciájú ultrahangot bocsájtott ki.

4. Réteges kettős hidroxidok vizsgálati módszerei

4.1 Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgendiffraktometria a molekulák szerkezetfelderítésének hatékony eszköze. A karakterisztikus röntgensugárzás az atomok belső energiaszintjeiről ad felvilágosítást, a röntgensugár-interferencia pedig a kristályok és molekulák szerkezeti vizsgálatát teszi lehetővé. A röntgensugarak elektromágneses hullámok, melyek hullámhossza 100 pm körüli, keletkezésük a fémek nagyenergiájú elektronbesugárzásához kötődik. A fémekbe behatoló elektronnyaláb lefékeződve nemcsak folytonos spektrumú röntgensugárzást (ún. fékezési sugárzást) vált ki, hanem a fémre jellemző hullámhosszúságú röntgenfotonok kilépését is. A fémbe jutó nagyenergiájú elektronok ugyanis ütközés révén a fématomok egy-egy alsó elektronhéjának (1s vagy 2s) elektronjait kilöki, és az így keletkezett lyukakat magasabb energiájú elektronok azonnal kitöltik, miközben energiafeleslegük a fémre jellemző röntgenfotonok formájában kisugárzódik (karakterisztikus röntgensugárzás). Minthogy az így nyert röntgensugarak hullámhossza összemérhető a molekulák kötэшosszával és a kristályok rácsállandóival, ezért a röntgensugarak ezeken az objektumokon diffrakciót szenvednek.

A diffrakció szemléltetésére tekintsünk a kristály rácspontjai által meghatározott rácssíkjait olyan egymástól d távolságra lévő tükröknek, melyeken a beeső röntgensugárzás θ szöggel visszaverődik, ezt a folyamatot szemlélteti a 3. ábra.



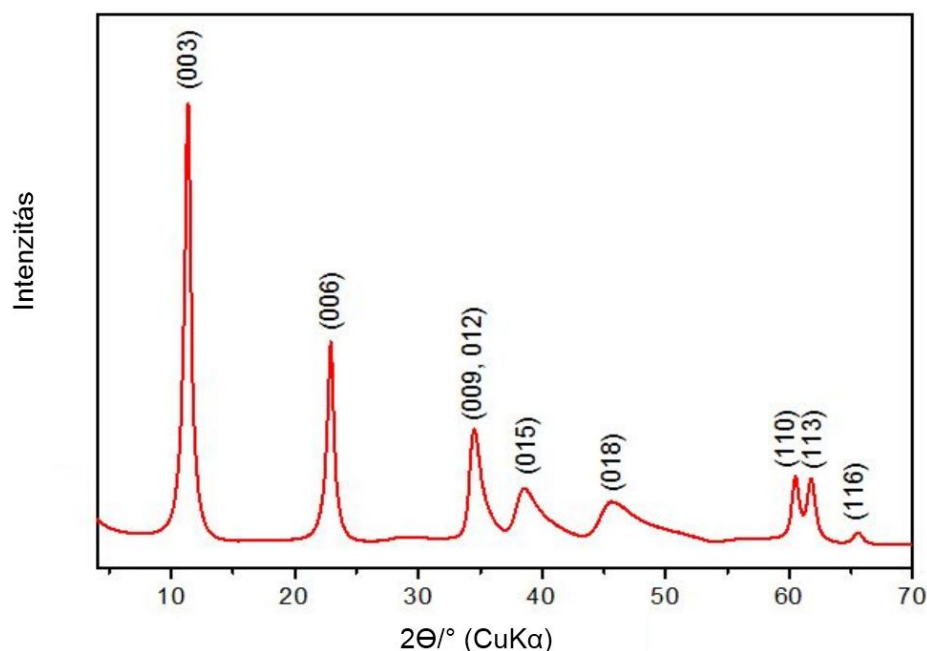
3. ábra A Bragg-reflexió vázlatos folyamata

A röntgensugarak diffrakciója után útkülönbség lép fel, és mivel a hullámok interferenciája során erősítés (amplitúdónövekedés) akkor lép fel, ha azonos fázisú hullámok találkoznak, a hullámok útkülönbsége a diffrakció után a beeső sugárzás hullámhosszának egész számú többszörösével egyenlő – ezt írja le a Bragg-egyenlet [15]:

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

A képletben λ jelöli a sugárzás hullámhosszát, d a rétegtávolságot, Θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szöget. Az $n=1$ -nek megfelelő reflexió az elsődleges reflexió, ez a legnagyobb intenzitású. Az $n = 2,3,\dots$ stb.-nek megfelelő reflexiókat rendre másodrendű, harmadrendű, ...stb. reflexiónak nevezzük; ezek rendre a $2,3,\dots$ stb. hullámhossznyi útkülönbségnek felelnek meg. A reflexiók a kristálysíkok periodicitásának következményei, és függetlenek a kristálysíkokat alkotó atomok minőségétől. A Bragg-egyenletet elsősorban arra használjuk, hogy a síkok közötti távolságot meghatározzuk [15].

A diffraktogramokon a röntgensugarak intenzitását ábrázolják az ún. 2Θ függvényében. Az LDH-ák diffraktogramjainak jellegzetes sajátossága a (003), (006), (009) reflexiók periodicitása, melyre egy példa a 4. ábrán látható [8].



4.ábra ZnAl-LDH diffraktogramja

A röntgendiffrakciós méréseknél polikristályos mintákat használunk, mivel így nagyobb az esélye, hogy lesz olyan helyzetben kristály, amely diffrakciós rácsként tud viselkedni a rábocsájtott monokromatikus röntgensugárzás során. A polikristályos minták krisztallitjainak átlagos átmérőjét írja le a Scherrer-egyenlet:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \Theta}$$

A képletben β jelöli a mintára meghatározott vonalszélességet, $\beta = \beta_s - \beta_0$, (β_s a csúcs félértékszélessége, β_0 a makrokristályos anyagra meghatározott vonalszélesség), λ a hullámhosszt, k a részecskealakra jellemző állandó, Θ pedig a beesési szöget jelöli [15].

4.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

Az elektronmikroszkópos módszerek előnye a fénymikroszkópokhoz képest az, hogy a felbontóképességük lényegesen nagyobb (akár 0,1 nm is lehet). Fontos eltérés a fénymikroszkópoktól, hogy az elektronmikroszkópokban üveglencsék helyett mágneses lencsét használnak, valamint annak érdekében, hogy az elektronnyaláb haladás közben minél kevesebb gázmolekulával ütközzék, és veszteség nélkül érje el a mintát, a teljes berendezésben vákuumot, illetve nagymértékben csökkentett nyomást hoznak létre.

A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) [11] az LDH morfológiai jellemzőinek vizsgálatára alkalmas módszer – pásztázó üzemmódban a minta felszínének leképezése pontról-pontra történik. A készülék a tárgyról visszavert sugarakat (mintából kilépő, szekunder elektronok, karakterisztikus röntgensugárzás) detektálja, ellentétben a transzmissziós mikroszkópokkal (TEM), ahol a mintán átmenő (primer) elektronok szolgáltatják a jelet.

A kép létrehozásához fókuszált elektronsugarat alkalmaznak, mely kölcsönhat a minta atomjaival. Ennek során az elektronok az atomok elektromos terén szóródhatnak, és másodlagos elektronokat üthetnek ki különböző elektronhéjakról. A megüresedett alacsonyabb belső héjra egy külső héjról elektron lép át, és a héjak közti energiakülönbség karakterisztikus röntgensugárzás formájában távozik, vagy az energiakülönbséget az elektronok vihetik el (Auger-elektronok). Emellett az elektron-anyag kölcsönhatás során keletkezik a röntgentartományba eső folytonos spektrumú fékezési röntgensugárzás, látható fény és hő is.

A mintáról visszaverődő röntgensugárzás segítségével elemanalízis is végezhető az energiadisziperzív röntgenspektrométer (EDS) detektor feltét segítségével, mely egy olyan

félvezető szerkezet (többnyire Si(Li) vagy nagy tisztaságú Ge), amelyben a detektált röntgensugárzás energiája elektron-lyuk párok keltésére fordítódik. Elektronikus úton mérik a keltett töltéshordozó párok számát, és ebből meghatározzák a detektorba érkezett röntgensugárzás energiáját. Az EDS képes egyidejűleg detektálni a különböző elemek sugárzását (párhuzamos detektálás), feltéve, hogy a detektor elég vékony ablakkal rendelkezik [11].

4.3 Infravörös spektroszkópia (IR)

Az elektromágneses spektrum infravörös tartománya a látható spektrumtartomány végétől a mikrohullámú tartományig, $14\,000\text{ cm}^{-1}$ től 20 cm^{-1} -ig terjed, de az analitikai gyakorlatban a 200 cm^{-1} és a 4000 cm^{-1} közé eső tartomány a legfontosabb. A molekulák atomjai, illetve atomcsoportjai egymáshoz képest állandó mozgásban vannak. Ez a mozgás kaotikusnak és véletlenszerűnek látszik, azonban ha a rezgőmodellt változtatható frekvenciájú fénnel sugározzuk be, akkor az atomok bizonyos rezgésszámú sugárzásnál állónak látszanak. Ezek az adott mozgás specifikus rezgési frekvenciái. Ily módon azok a rezgések gerjeszthetők, amelyek során a molekula dipólusmomentuma változik. Olyan csoportok esetében, amelyeknél a rezgés során a dipólusmomentum kevésbé változik, az abszorpciós sávok intenzitása is kicsi lesz. Az infravörös színekép kvantitatív analitikai információt is hordoz, de elsősorban kvalitatív analitikai célokat szolgál. Szerves és többatomos szervesetlen molekulák azonosítására, kimutatására használatos. Az infravörös spektrum a vizsgált vegyületek különböző kötéseire, atomcsoportjaira jellemző abszorpciós sávokat tartalmaz. Ezek egy része a molekula egyéb részeinek hatását csak kevésbé tükrözi, vagyis ugyanaz a csoport különböző kémiai környezetben is közel azonos vagy legalábbis hasonló frekvenciatartományban jelenik meg. Egy-egy molekularészlethez több abszorpciós sáv is tartozhat. Ezek közül vannak jellemzőbbek és kevésbé jellemzőek, az adott csoport jelenlétét egyértelműen csak az bizonyítja, ha az ahhoz tartozó sávok közül több is azonosítható. Réteges kettős hidroxidok infravörös spektrumából hasznos adatok nyerhetők a rétegeket alkotó fémionokról, valamint az interkalált anionokról és vízről [16].

4.4 Termogravimetria (TG)

A vegyületeknek a hőmérsékletemelés hatására végbemenő tömegváltozását a termogravimetria segítségével követhetjük. A módszerrel jellemezhetők az LDH-ák dehidratációjával, bomlásával, oxidációjával járó folyamatok.

A termogravimetria eszköze a termomérleg, amelynek egyszerű formája egy programozhatóan fűthető kemencéből és analitikai mérlegből áll. A kemencébe benyúlik az analitikai mérleg egyik karja, annak serpenyőjén helyezkedik el a mintatartó tégely a mintával. Az analitikai mérleggel követjük a vizsgálandó anyagunk tömegváltozását a kemence felfűtése során. A minta tömegét ábrázolva a hozzá tartozó hőmérséklet függvényében kapjuk a termogravimetriás görbét, amelyből az egyes bomlási folyamatok sztöchiometriája számítható, a vízszintes szakaszok a bomlástermékek tömegállandóságát mutatják. Az egymást követő folyamatok egymással átfedésben lehetnek, ilyenkor az egyik termikus folyamat teljes végbemenetele előtt már elkezdődik a következő. Ilyenkor a TG görbe deriválásával nyert DTG görbe használatos. A DTG görben szemléletesebben ábrázolja a tömegvesztést, mert csúcsokat rajzol ki, míg a TG görbén lépcsőket látunk.

Az LDH-ák jellemzően három lépésben veszítenek jelentős mennyiségű vizet: 100 °C alatt távozik a gyengén kötött felületi víz, 100-250 °C között a rétegek közti víz, 250-450 °C között pedig a szerkezeti víz. A szerkezeti víz távozását a réteges szerkezet összeomlása követi [16].

5. Kísérleti rész

Kísérleteink során mechanokémiai és szonokémiai úton próbálkoztunk ZnAl-LDH-ák szintézisével. Különböző paramétereket (előőrlés ideje, hozzáadott lúgkoncentráció, ultrahangos kezelés ideje) változtattunk az optimális körülmények beállításához, végül a szintézis szempontjából legideálisabb paraméterek mellett végeztük el a cisztin interkalálását anionos formában.

A cink- és alumínium-hidroxidot minden szintézisnél 3:1 molarányban kevertük össze, az ultrahangos kezelések ideje alatt az ultrahangos kád vizét 25 °C-ra termosztáltuk.

5.1 Az előőrlés idejének változtatása

A cink-alumínium hidroxidkeverék előőrlését rázómalommal végeztük el. Ennek célja a homogén eloszlás biztosítása mellett a mechanokémiai aktiválás volt. A malom tégelyébe 0,6 g anyagot mértünk be. Öt mintát készítettünk elő, a rázási sebesség 11,6 Hz volt, az első minta előőrlésének ideje 30 perc, a másodiké 60, a harmadiké 90, a negyediké 120, az ötödiké pedig 150 perc volt. A keverékekből ezután Eppendorf csövekbe öntöttünk 0,5 grammot, és automata pipettával mértünk mindegyikbe 2 mL desztillált vizet. Alapos összerázás után helyeztük a csöveket az ultrahangos kádba, 4 óra időtartamra. A mintákat szárítás után röntgendiffrakciós méréseknek vetettük alá.

5.2 A hozzáadott lúgkoncentráció változtatása

A kísérlethez öt mintát készítettünk elő, mindegyiket 30 perces előőrléssel a szintézis elősegítése érdekében. Az Eppendorf csőbe desztillált víz helyett nátrium-hidroxid oldatokból mértünk be 2 mL-t. Mindehhez 0,001 0,01 0,1 0,5 és 1 mol/dm³ koncentrációjú oldatokat készítettünk.

5.3 Ultrahangos kezelés idejének változtatása

A kísérlet során vizsgált nyolc mintát 30 perces előőrléssel készítettük elő. Az elporított keverékekhez 2 mL desztillált vizet mértünk be. Azonos körülmények mellett csak az ultrahangos kezelés idejét változtattuk: az első minta szintézisének ideje 1 óra volt, a szintézis idejét mintáról mintára egy órával növeltük, majd a 4 órás szintézis után két órával. Így az első minta esetében 1, a nyolcadik esetében 12 óra volt az ultrahangos kezelés időtartama.

5.4 A cisztin anionjainak interkalálása

Az optimális paraméterek beállításával készítettük el a mintákat. A kiindulási porkeveréket 90 perces előőrlés után helyeztük Eppendorf csövekbe, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ nátrium-hidroxidból mértünk mindegyikhez 2 mL-t automata pipettával, majd alapos összerázás után négy óráig ultrahangos kezeléssel hajtottuk végre a szintézist.

Ezzel a kísérlettel párhuzamosan kíséreltük meg a cisztin anionjainak interkalálását is. A cisztin nátrium sóját szilárd formában adtuk az őrölt hidroxidkeverékhez, majd az előbb ismertetett mintákkal teljesen analóg módon zajlott le az előállítási folyamat.

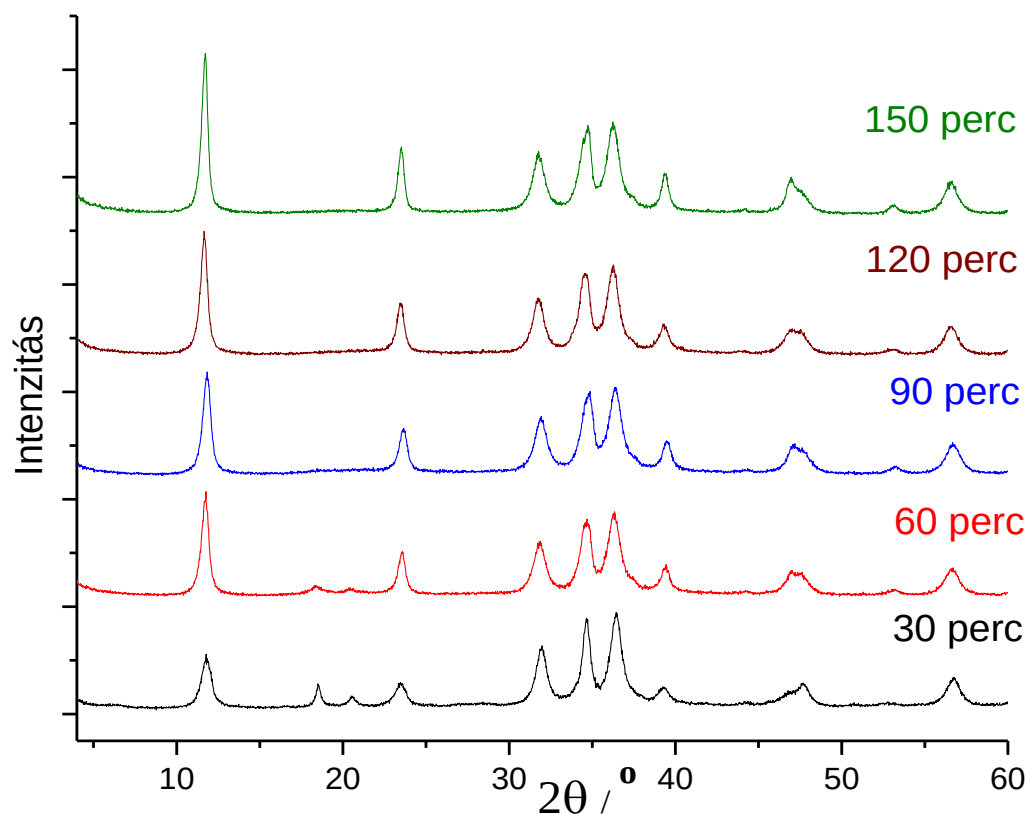
Az optimális paraméterekkel szintetizált, valamint az interkalációval nyert LDH-ákról készültek IR, TG és SEM felvételek, a kapott anyagok széleskörű jellemzésének érdekében.

6. A mérési eredmények értékelése

A kísérletek végrehajtásakor törekedtünk arra, hogy lehetőleg a legkevesebb körülmény változzon a vizsgálni kívánt paraméteren kívül, hogy minél egyértelműbb eredményeket kaphassunk.

6.1 Az előőrlés idejének változtatása

Az előőrlés idejének növelésétől vártuk az LDH-ákra jellemző reflexiók minél határozottabb megjelenését és az alumínium-hidroxid valamint a cink-hidroxid reflexióinak gyengülését. A kapott röntgendiffraktogramokat az 5. ábrán mutatom be.



5. **ábra** Az előőrlés idejének változtatásával kapott LDH-ák röntgendiffraktogramjai (3:1 Zn:Al arány, 2mL víz, 4 óra ultrahangos kezelés).

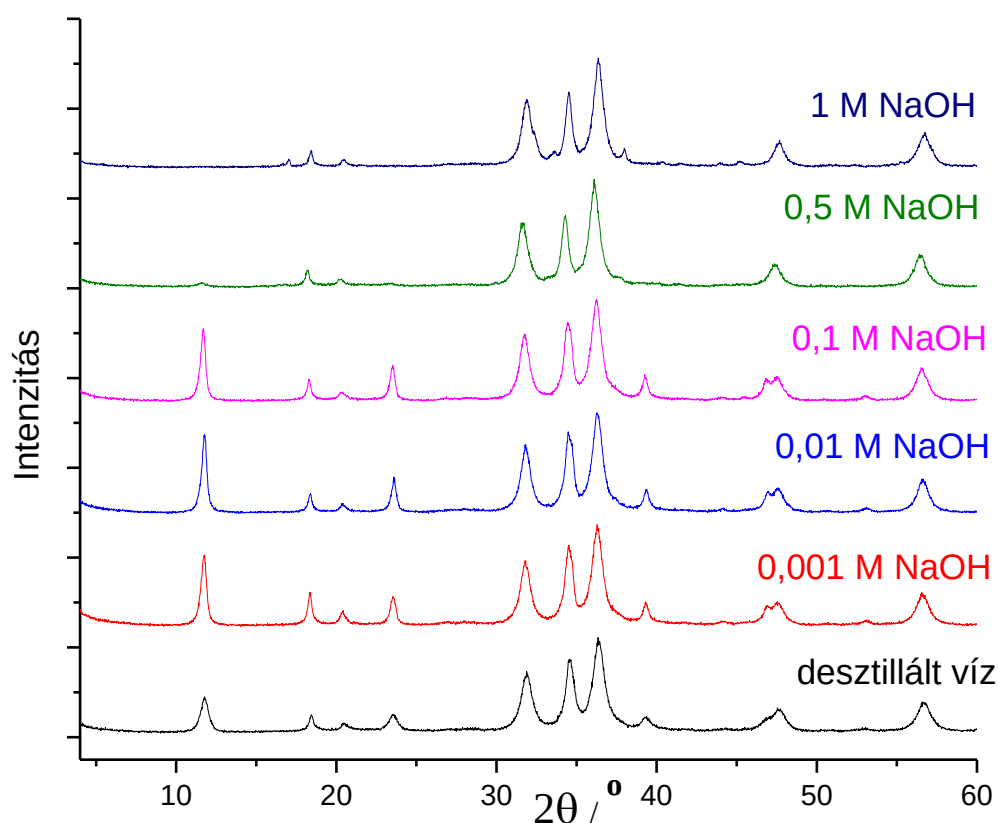
A röntgendiffraktogramok alapján elmondható, hogy az ultrahangos szintézis minden esetben sikeresnek bizonyult, jól látható az LDH-ákra jellemző (003) 11,7° 2θ-nál, (006) 23,5° 2θ-nál reflexiók megléte. A (009)-es reflexiót (35,2° 2θ környékén) eltakarja a cink-hidroxid jele, de a (015)-ös reflexió jól látszik 39,4° 2θ körül. Az előőrlés idejének

változtatásával az LDH-ákhoz tartozó reflexiók intenzitása jelentősen növekszik, emellett az alumínium-hidroxid reflexiója $18,5^\circ 2\theta$ -nál fokozatosan gyengül, 90 perces előőrlésnél pedig teljesen eltűnik.

Mindezek alapján az előőrlés szempontjából úgy láttuk, hogy a 90 perces időtartam már elegendőnek bizonyult.

6.2 A hozzáadott lúgkoncentráció változtatása

Két mintasorozaton vizsgáltuk a nátrium-hidroxid hatását az LDH-ák képződésére. Az első kísérletben hígabb oldatokat használtunk, és ezeknél a szintéziseknél vártuk csak a hozzáadott bázis jótékony hatását, merthogy a cink-, és alumínium-hidroxid is amfoter sajátosságú, lúgfeleslegben képesek feloldódni. A kísérletek során keletkezett LDH-ák röntgendiffraktogramjait mutatom be a 6. ábrán.



6. ábra A hozzáadott lúgkoncentráció változtatásával kapott LDH-ák röntgendiffraktogramjai (3:1 Zn: Al arány, 30 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos kezelés).

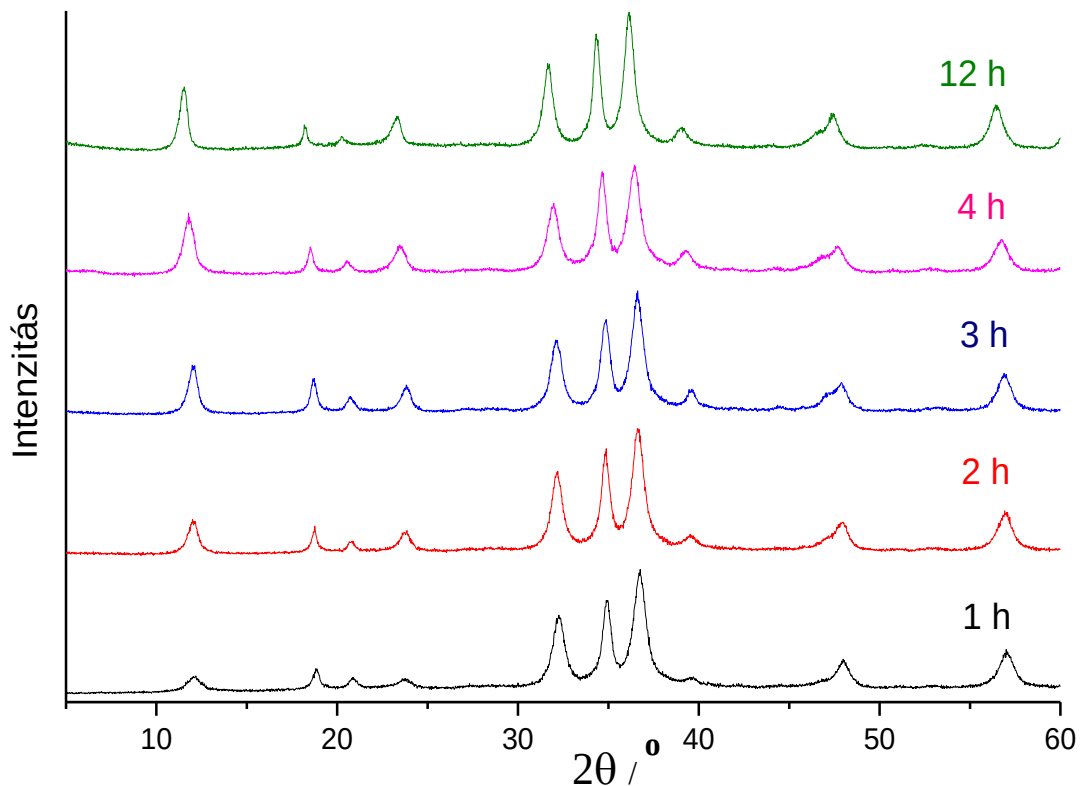
A mérés során igazolódott a hozzáadott nátrium-hidroxid oldat jótékony hatása a szintézis lefolyására. A reakció desztillált vízzel is jól megy, de több hidroxidot adva a rendszerhez még

jobban, ami ahhoz köthető, hogy az LDH-ák fő építőeleme a hidroxidion. Valószínűleg a rétegek közt ellenionként is részben hidroxidionok vannak jelen, a hozzáadott hidroxid segíti a kristályosodás folyamatát, ez látszik is az élesebb és intenzívebb csúcsokból. Az XRD felvételek alapján látható, hogy az LDH-ákra jellemző reflexiók csak az első négy minta esetben jelennek meg, intenzitásuk pedig a hígabb koncentrációtartományokban fokozatosan növekszik a 0,01M NaOH oldattal készült mintáig.

A többi minta röntgendiffraktogramjának vizsgálata során fény derült a lúgoldat káros hatására is. Ha a nátrium-hidroxid oldat elég tömény volt, akkor képes volt feloldani a cink-, és alumínium-hidroxidot hidroxokomplex formájában. Ez a jelenség 0,5 mol/dm³ koncentrációjú oldatban már megfigyelhető, az LDH-ákra jellemző reflexiók intenzitásai drasztikusan csökkentek, a (003) reflexió kivételével el is tűntek, a 1 mol/dm³-es oldatban pedig már ez utóbbi sem volt látható. A kísérleti eredmények alapján optimálisnak választható a 0,01 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid oldat alkalmazása.

6.3 Az ultrahangos kezelés idejének változtatása

A szonokémiában legtöbbször az ultrahang szerepe a lejátszódó reakciók gyorsítása. Elméletileg az ultrahangos kezelés meghosszabbításával a réteges kettős hidroxidokra jellemző reflexiók intenzitásának növekedését várnánk. A kísérleteket ezen feltevés alátámasztása érdekében hajtottuk végre nyolc minta vizsgálatával. A röntgendiffrakciós vizsgálat meglepő eredményeket mutatott. A releváns felvételeket a 7. ábrán mutatom be.

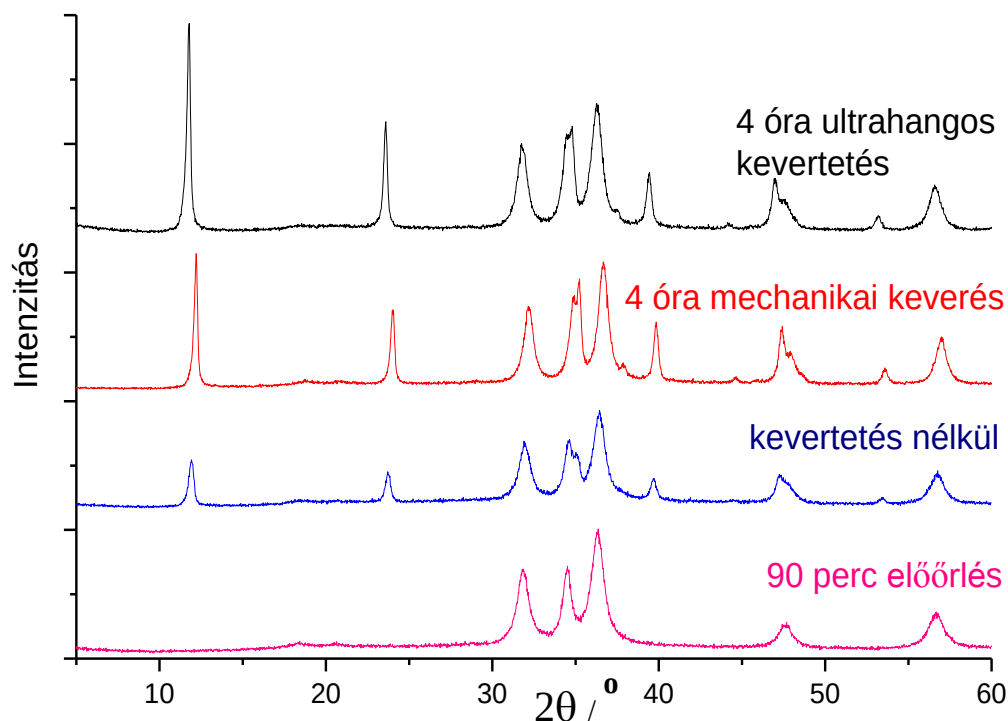


7. ábra Az ultrahangos kezelés idejének változtatásával készített minták röntgendiffraktogramjai (3:1 Zn:Al arány, 30 perces előőrlés, 2 mL desztillált víz).

Az összes minta röntgendiffraktometriás felvételéről elmondható, hogy tisztán kivehetők az LDH keletkezését bizonyító reflexiók. A mérési eredményekből meglepő módon az a következtetés vonható le, miszerint az LDH-ákra jellemző $11,7^\circ$ 2θ környékén található reflexió intenzitása kezdetben fokozatosan erősödik, a 4 órás időtartam után azonban nem észleltünk számottevő változást, így ez kezelési idő választható az optimális időtartamnak.

Egy másik kísérlet során felvettük a hidroxidkeverék röntgendiffraktogramját előőrlés után, majd a mintát 0,01M NaOH oldatban hagytuk állni négy órán át, keverés nélkül, illetve mechanikai keverést is alkalmaztunk. A kísérlet során az ultrahang konkrét hatását szeretnénk volna felmérni. A releváns röntgenfelvételeket személtetem a 8. ábrán.

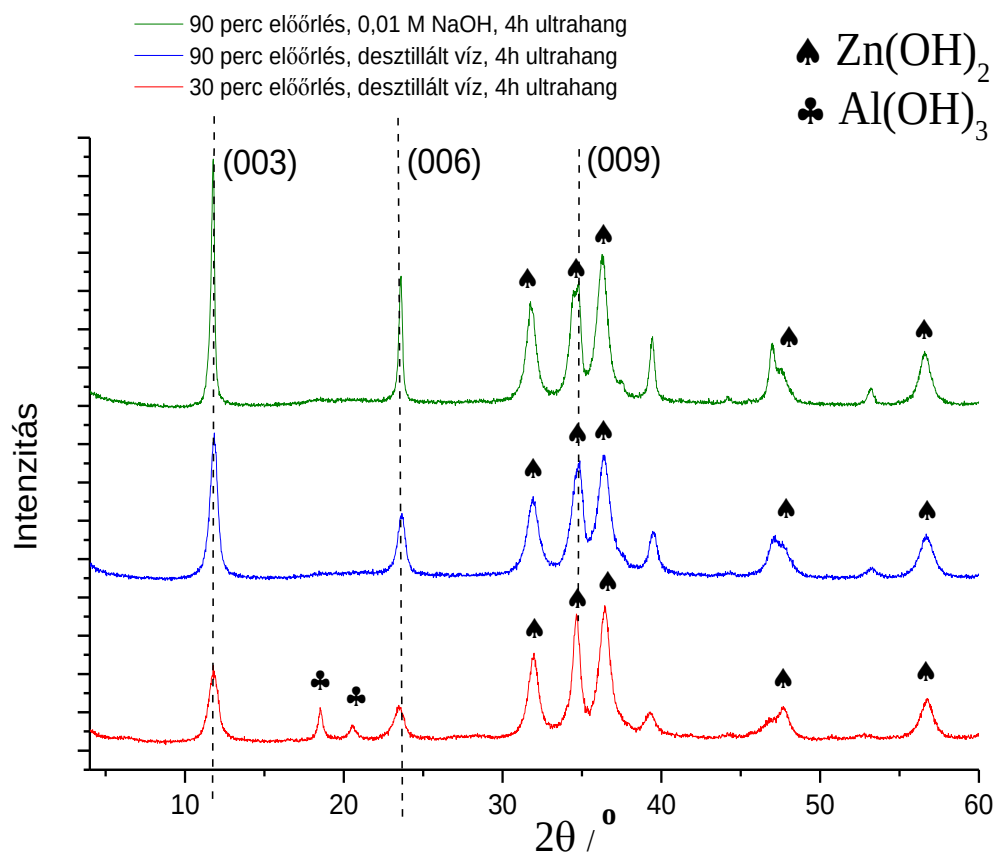
A röntgendiffraktogramokból jól kivehető hogy száraz őrléssel nem keletkezhet LDH (mert ennek feltétele a víz jelenléte). 4 órás állás után már megjelentek az LDH-ra jellemző reflexiók, de nem lettek olyan intenzívek mint az ultrahangos kezelés után. Ezek alapján jól látható az ultrahangos kezelés jótékony hatása, ami feltehetően az intenzív keveréshez köthető.



8. ábra Az ultrahangos kezelés hatásának vizsgálata során kapott röntgendiffrakciós felvételek.

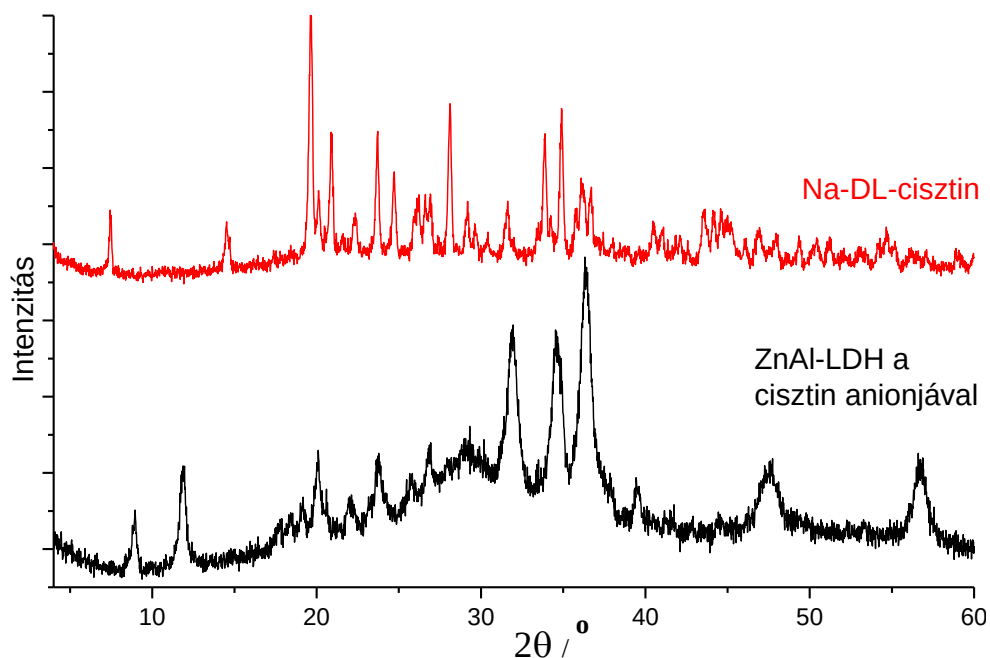
6.4 Szintézis az optimális paraméterek beállításával és a cisztin anionjainak interkalálása

A 9. ábrán három röntgendiffraktogramot mutatok be, amelyek szemléltetik a jellegzetes reflexiók mellett a paraméterek módosításával elért javulásokat is a kísérletek folyamán. Az interkaláció elemzését segíti a 10. ábra, ahol az interkalációval nyert termékek XRD felvételeit hasonlítjuk össze a cisztin nátrium-sójának röntgendiffraktogramjával.



9. ábra Az előőrlés és a lóg hatásának szemléltetése, valamint az optimális paraméterekkel előállított LDH röntgendiffraktogramja

A röntgendiffraktogram alapján elmondható, hogy a paraméterek optimális beállítása sikeresnek bizonyult. A felvételen tisztán kivehetők az LDH-ák reflexiói, melyekre jellemző az erős intenzitás, tehát a szintézis jó hozammal ment végbe, továbbá az alumínium-hidroxid jelei is eltűntek, és egy kivétellel ($54^\circ 2\theta$ környékén) minden reflexió azonosítható volt.



10. ábra Az interkalációval nyert LDH és a cisztin Na-sójának röntgendiffraktogramja

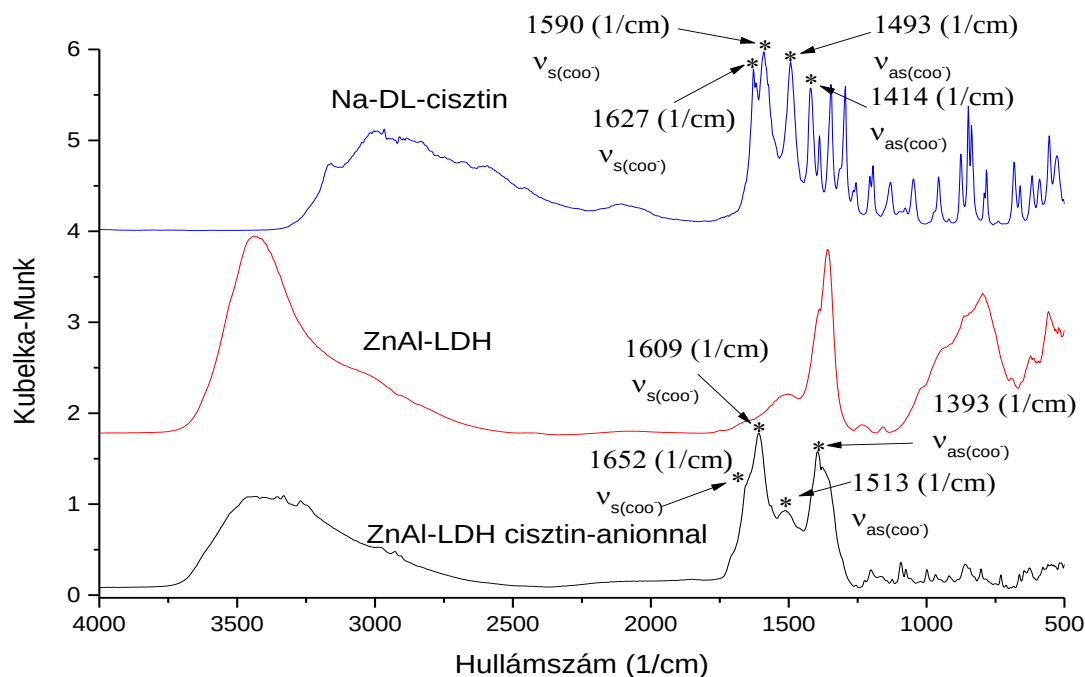
A kapott röntgendiffrakciós felvételek bizonyítják, hogy a cisztin anionjainak interkalálása a ZnAl-réteges kettős hidroxidba sikeresen végbement. Az interkalált termék röntgendiffraktogramján megjelennek az LDH-ára jellemző reflexiók, igaz jóval kisebb intenzitással mint a tiszta anyag előállítása esetén, ebből már következtethetünk az interkaláció lejátszódására. A beépülés bizonyítéka, hogy a kisebb 2θ -nál jelentkező reflexióból számított rétegtávolság $11,78^\circ$ 2θ értékről ($0,75$ nm) nőtt $8,95^\circ$ 2θ értékre ($0,98$ nm), ami több mint $0,2$ nm-es rétegtávolság növekedést jelent.

6.5 A minták infravörös spektroszkópiás vizsgálata

A felvett infravörös spektrum is alátámasztotta réteges kettős hidroxidok képződését. A színeképen széles sávot figyelhetünk meg az OH^- vegyértékrezgési tartományában, ami jelentős mennyiségű, hálózatban lévő hidrogénhidas kötésekkel kapcsolódó OH^- jelenlétére utal, melyek a két fémionhoz kötődnek. Ezek a csoportok lehetnek az LDH felületén és a rétegek között egyaránt. A nagy hullámszámnál (3400 cm^{-1}) elhelyezkedő éles sáv jelzi a monomer, valószínűsíthetően szerkezeti hidroxilcsoportok jelenlétét. Az 1360 cm^{-1} -nél a CO_3^{2-} -ionra

jellemző aszimmetrikus nyújtórezgés is megjelenik a spektrumon, mivel a szintézist nem N_2 -atmoszféra alatt hajtottuk végre.

Az optimális paraméterekkel szintetizált, valamint az interkalált LDH és a nátrium-DL-cisztin infravörös spektrumait szemlélteti a 11. ábra.



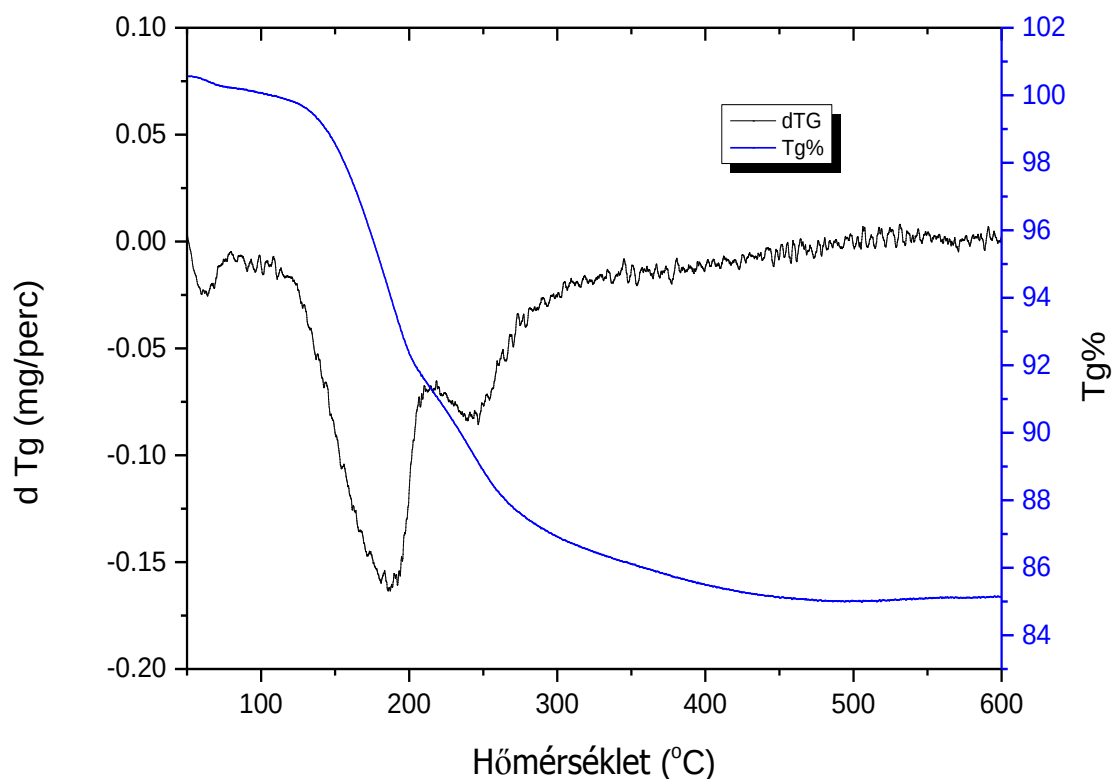
11. ábra Az optimalizált szintézissel előállított és az interkalált LDH, valamint a nátrium-DL-cisztin infravörös spektruma

A réteges kettős hidroxidokra jellemző sávok az interkalációval nyert minta esetében is megfigyelhetők, de kisebb intenzitással, mert az interkalálás rontja a kristályossági fokot. Az 1700 cm^{-1} alatt megjelenő sávok az anionos formájú cisztin jelenlétét mutatják, annak ellenére, hogy a mintákat mérés előtt etanollal mostuk. A sikeres beépítést támasztja alá a spektrumon a karboxilátionok rezgési frekvenciájának kismértékű eltolódása, ami a rétegekkel való kölcsönhatásra utal.

6.6 A minták termogravimetriás vizsgálata

Az optimális paraméterekkel szintetizált LDH-ák termikus tulajdonságait termogravimetriás méréssel tanulmányoztuk. A mérés alátámasztotta, hogy a szintézis során réteges kettős hidroxid keletkezett. A DTG görbén megfigyelhető, hogy a fiziszorbeált víz elpárolgása (100°C -ig) történik először, a jel kis intenzitása a minta előzetes szárításával magyarázható. Második lépésben a rétegek között megkötött víz távozik az anionokkal együtt

(150-250 °C tartományban), amelyet rögtön a szerkezeti víz távozása követ (250-350 °C közt).

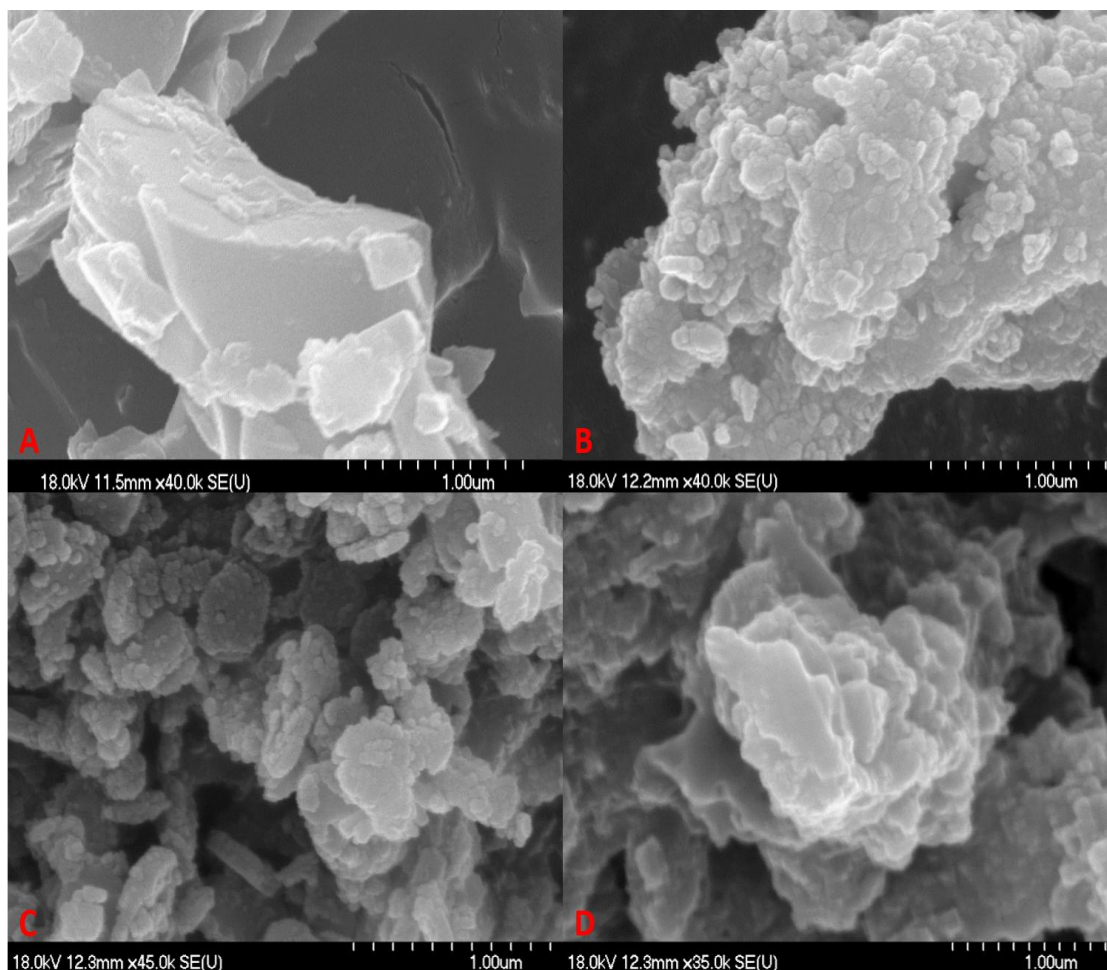


12. ábra Az optimális paraméterekkel szintetizált ZnAl-LDH TG és DTG görbéi

6.7 A minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata

A SEM felvételeket a kiindulási anyagok és az előállított termékek morfológiájának szemléltetése céljából vettük fel. A képeken látszanak a szerkezetbeli különbségek, valamint jól kivehető a kettős hidroxidokra jellemző réteges szerkezetet (13.ábra).

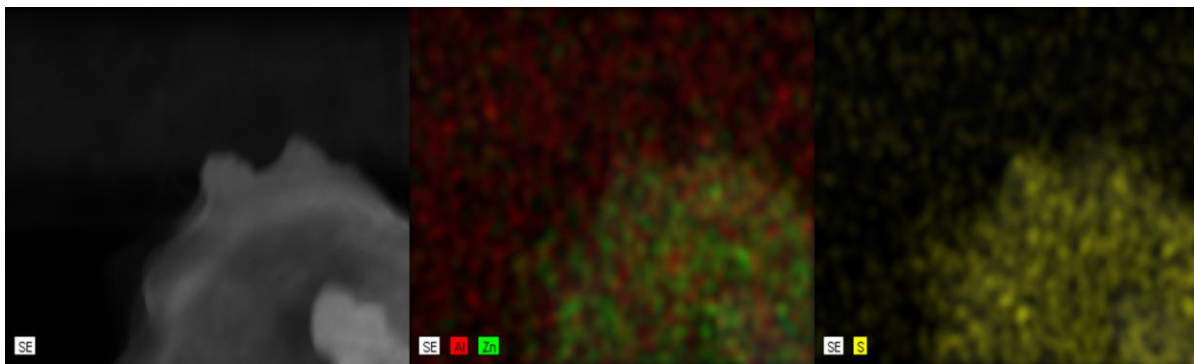
További célunk volt annak megállapítása, hogy a cisztin anionjai valóban a rétegek közé épültek be, és nem a réteges kettős hidroxid felületén kötődtek csak meg, ezért az aninos formájú cisztin interkalálásával nyert LDH SEM képeit is felvettük. A módosított réteges kettős hidroxid SEM felvételén is jól látható az LDH-ákra jellemző kristályalak, valamint nem láthatóak Na-DL-cisztin kristályok, mely bizonyítja, hogy a cisztin-anionok legnagyobb részt az LDH-ák rétegei között foglalnak helyet.



13. ábra Az alumínium (A)- és cink-és hidroxid (B), valamint az LDH (C) és az interkalált termék (D) SEM felvételei

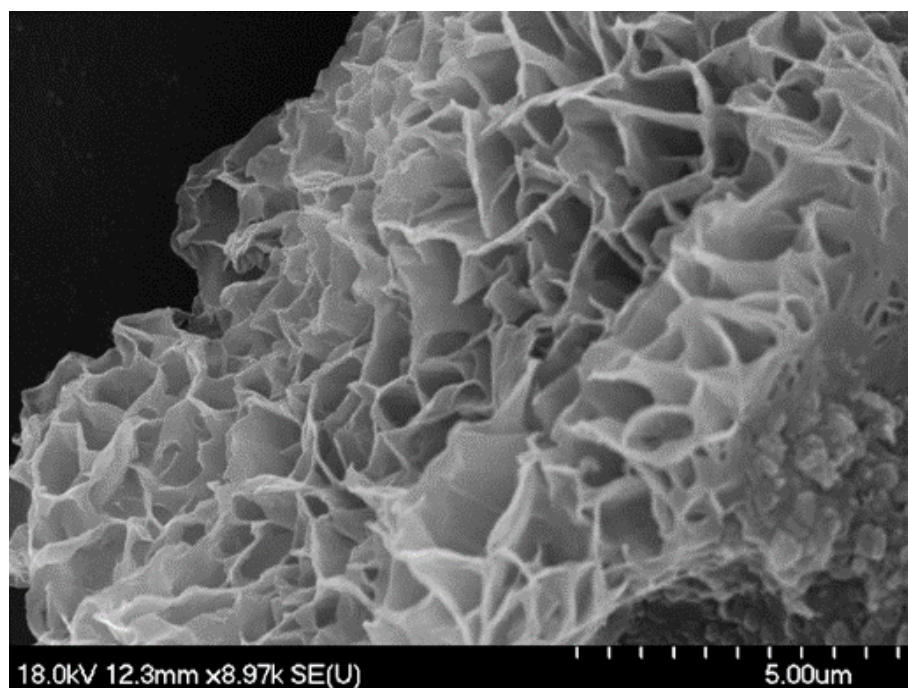
Az LDH kristályokról készült SEM-EDS felvételek jól szemléltetik a Zn és Al atomok egyenletes eloszlását, mely szintén azt bizonyítja, hogy réteges kettős hidroxid keletkezett.

A kénatommal készült elemtérképen ugyancsak egyenletes az elemeloszlás, ami azt mutatja, hogy a szerves anionok rendezetten helyezkedtek el a mintában. (14. ábra).



14. ábra Balról jobbra haladva az interkalált termék SEM képe 13000-szeres nagyításban, a cink és alumínium, valamint a kén elemtérképe

Érdekességképpen jegyezném meg, hogy a pásztázó elektronmikroszkópos képek felvétele során talákoztunk egy érdekes, úgynevezet rózsára hasonlító képződménnyel, mely az LDH-ák irodalmában ritka, de nem ismeretlen jelenség [17].



15. ábra Az LDH-ák rózsás szerkezete

7. Összefoglalás

Kísérleti munkám során ZnAl-réteges kettős hidroxidok szintézisét valósítottuk meg mechanokémiai és szonokémiai módszerek kombinálásával, számos paraméter változtatásával. Módosítottuk az előőrlés idejét, a hozzáadott lúgoldat koncentrációját, és az ultrahangos kezelés idejét is, így sikerült a keletkezett LDH minőségén és tisztaságán javítani. Végül optimalizált körülmények mellett a tisztin anionjainak sikeres interkalálását hajtottuk végre. Minden minta porröntgendiffraktogramját felvettük, valamint az optimális szintézissel és az interkalációval nyert termékeket további módszerekkel is jellemeztük (infravörös spektrométerrel, termogravimetriás méréssel és pásztázó elektronmikroszkóppal). Az eredmények alapján sikeres szintéziseket könyvelhetünk el.

Célunk az volt, hogy kiderítsük, hogy ezzel az újszerű szintézismódszerrel előállíthatóak-e ZnAl-réteges kettős hidroxidok, illetve vajon interkalációs folyamatok véghez vihetőek-e így – szerencsére mindkét kérdésünkre igen válasz adható.

A jövőben ezzel az eljárással talán olyan réteges kettős hidroxidok előállítására is lehetőség nyílhat majd, amelyek szintézise más módszerrel eddig nem sikerült, mivel a megfelelő fémionok nem voltak kapcsolatba hozhatóak folyadékfázisban az ott szokásos reakciókörülmények mellett. A szilárdfázisú mechanokémiai és szonokémiai reakciók az ilyen problémák megoldására nyújthatnak lehetőséget a közeljövőben.

8. Irodalomjegyzék

- [1] Hu G.-J., Wang H.-X., Ling-Yan L., Pu M., He J., G. Evans D., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71** (2010) 1290-1294.
- [2] Zhi Ping Xu, Paul S. Braterman, *Applied Clay Science*, **48** (2010) 235-242.
- [3] Inayat A., Klumpp M., Schweiger W., *Applied Clay Science*, **51** (2011) 452-459.
- [4] Zhao Y., Li F., Zhang R., Evans D.G., Duan X., *Chem. Mater.* **14** 4286 (2002).
- [5] X. Duan, D.G. Evans: *Layered Double Hydroxides* (119 Structure and Bonding).
- [6] S. Carlino, *Solid State Ionics* **98** 73. (1997)
- [7] Lv F., Wu Y., Zhag Y., Shang J., K. Chu P., *J Mater Sci*, **47** (2012) 2033-2039.
- [8] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, 2001 Nova Science Publishers, Inc (2001).
- [9] V.V Boldyrev, *Mechanochemistry and sonochemistry*.
- [10] Balaž P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, 8, (2008).
- [11] Atkins P.W., *Fizikai Kémia I. Egyensúly*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (2001).
- [12] Santos H. M., Lodeiro C., Capelo Martinez J.-L.: *The Power of Ultrasound*.
- [13] Mason, T.J., *Sonochemistry*, Oxford Chemistry Primers, Oxford, UK. (2000).
- [14] Merouani S., Hamdaoui O., Rezgui Y., Gemini M., *Ultrasonics*, 54 (2014) 227-232.
- [15] Atkins P.W., *Fizikai Kémia II. Szerkezet*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1992).
- [16] Burger K., *Az analitikai kémia alapjai: kémiai és műszeres elemzés*, Semmelweis Kiadó, Budapest 245 (2012).
- [17] Okamoto K., Iyi N., Sasaki T., *Applied Clay Science*, **37** (2007) 23.