



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

**A hőkezelés, majd rehidratáció hatása a CaFe réteges kettős
hidroxidok szerkezetére**

KÉSZÍTETTE:

Anitics Tamás

Kémia BSc szak

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Ádok Mónika

Dr. Pálinkó István

Szeged

2014

Tartalom

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. Réteges kettős hidroxidok.....	4
2.2. Előállítási módszerek	5
2.3. Vizsgálati módszerek – strukturális jellemzés.....	6
2.3.1. Röntgen-diffraktometria – XRD.....	6
2.3.3. Mössbauer-spektroszkópia	8
2.3.4. Termikus analízis.....	14
2.4. Hőkezelés hatása a szerkezetre	14
3. Célkítűzés	15
4. Kísérleti rész.....	15
4.1. Felhasznált anyagok.....	15
4.2. Szintézis	15
4.2.1. Hőkezelés.....	16
4.2.2. Rehidratálás	17
4.3. Minta előkészítés	17
4.4. Felhasznált műszerek	18
5. Mérési eredmények és kiértékelésük	19
5.1. Hőkezelés hatása.....	19
5.2. Rehidratáció hatása	22
6. Összefoglaló.....	26
7. Irodalomjegyzék	27

1. Bevezetés

Az utóbbi években fokozatosan nőtt a réteges szerkezetű anyagok utáni érdeklődés. A jelenség kiváltó oka az anyag rendkívül jó tulajdonságainak és felhasználhatóságának köszönhető. Említésre méltó a kedvező fizikai-kémiai tulajdonságok mellett az egyszerű előállítási mód, alacsony költségek, magas kitermelési arány, magas fokú szelektivitás katalitikus reakciókban, stb. Ezen tulajdonságok következtében a réteges anyagok kiválóan alkalmazhatóak környezetbarát technológiák megalkotására, vagy akár biológiai rendszerekben is.

Két fő típust különböztethetünk meg az alapján, hogy milyen töltésű ionokra van szükség a rétegek stabilitásához. Ezek az ionok a rétegek között helyezkednek el és cserélhetőek.

- A kationos szerkezetnél negatív töltésű alumino-szilikát-oxidokból épül fel a réteg és valamilyen kisméretű kationok egyenlítik ki a töltést. Agyagásványokként is ismertek.
- Az anionos szerkezetet más néven a réteges kettős hidroxidoknak (angolul layered double hydroxides, - LDHs) hívjuk. A rétegek pozitív töltését negatív interlamelláris ionok egyenlítik ki.

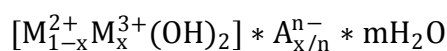
Mindkét válfaja előfordul a természetben, de az utóbbi esetén sokkal egyszerűbb, olcsóbb előállítani laboratóriumi és ipari körülmények között, mint kitermelni a természetben található ásványt.¹

Sokrétű felhasználásuk ismert a kerámia- és építőiparban, gyógyszeriparban és kozmetikumok gyártásban,² mezőgazdaságban, de megfelelő NO_x és SO_x gázok adszorbenseként,³ aflatoxin szennyezés csökkentésre,⁴ ioncserélőként,⁵ katalizátorként is.

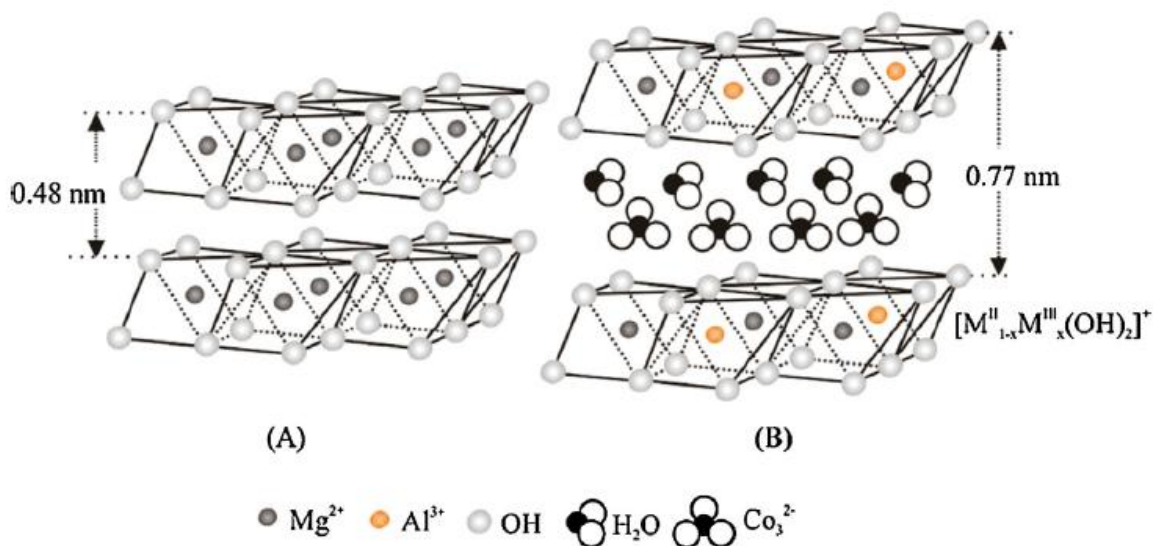
2. Irodalmi áttekintés

2.1. Réteges kettős hidroxidok

Az LDH-k réteges szerkezetű, keverék fémhidroxidok, melyek természetben is előforduló brucithoz $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ hasonló anyagok. Pozitív töltésű rétegekkel rendelkeznek, ami a kétértékű fémionok közé beépülő háromértékű fémionoknak a következménye. A fémionokat oktaéderez szerkezetbe rendeződött, OH^- ionok veszik körbe. A rétegek között található anionok és vízmolekulák stabilizálják a szerkezetet. Az LDH-k általános képlete:



ahol M^{2+} és M^{3+} a két fémiont, x a sztöchiometriai arányukat, A a rétegek közt található aniont, n a töltését, m pedig a vízmolekulák mennyiségét jelöli. A szintézisben felhasznált fémionok és anionok nagyon sokfélék lehetnek, ami tömérdek variációt biztosít az előállításnál. A természetes ásványként is ismert hidrotalcit $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is ilyen szerkezettel rendelkezik, ebből kifolyólag a réteges kettős hidroxidokat „hidrotalcit-szerű” anyagoknak is hívják.^{6,7,8}



1. ábra: (A) brucit és (B) hidrotalcit sematikus szerkezete⁹

Szintézisekben legtöbbször felhasznált kétértékű fémek: Ca, Mg, Ni, Co, és Zn. Lehetséges háromértékű fémek: Fe, Mn, Al, Cr, Si, Sc és Ga. Az irodalomban találhatunk olyan cikkeket is, melyekben egy és négyértékű ionokat használtak fel szintéziskor.¹⁰ A

két- és háromértékű fémionok aránya az ionok anyagi minőségétől és a szintézis körülményeitől függ, de általános esetben $0,10 \leq x \leq 0,33$. A rétegek közé beépülő egyszerű anionok eltérő stabilitásúak, ezen belül a kétértékűek kötődnek erősebben. Csökkenő sorrendben a következők: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$.¹¹ Ebből a sorozatból az a következtetés is levonható, hogy a levegő szén-dioxidjából származó karbonácion könnyedén beépül a rétegek közé szintéziskor és az eltávolítása nehézségekbe ütközik. Ebből kifolyólag ajánlott inert atmoszférát (legtöbbször N_2 vagy Ar gáz bevezetésével) alkalmazni előállítás közben különösen, ha az előállítás után valamilyen ionokat akarunk a rétegek közé juttatni.

2.2. Előállítási módszerek

A réteges kettős hidroxidok szintézisére elég sok módszer ismeretes, legtöbbször azonban az együttes lecsapás módszerét használjuk. A folyamat során, a felhasználni kívánt fémionok sóinak elegyét lúgos oldatba csepegtetik, és ennek következtében alakulnak ki a réteges kettős hidroxidok. Az együttes lecsapást alacsony illetve magas túltelítettség mellett szokták végrehajtani. Alacsony túltelítettség esetén az oldat pH-ját állandó értéken tartják. Az állandó pH érték mellett végzett előállításnál lassan, egyszerre adják hozzá a fémionokat tartalmazó oldatot és a lúgoldatot egy vizes puffer oldathoz, ennek köszönhetően az arányuk jól szabályozható lesz, mely a későbbi felhasználás szempontjából lehet fontos, pl. ha a rétegek közé valamilyen anionokat akarunk juttatni. Az előállítás folyamata sokkal egyszerűbb abban az esetben, ha a pH értékállandósága nem mérvado. Ekkor a fémionok oldatát nagy koncentrációjú lúgoldatba csepegtetik, a rétegek közé pedig hidroxid ionok kerülnek. Ennél a folyamatnál a beépülő kationok aránya kevésbé szabályozható és rendszerint a fő termék mellett egyéb hidroxidok is megjelennek.

A klasszikus módszerek mellett már lehetőség van más módszerekkel is előállítani réteges kettős hidroxidokat. Ezek a módszerek lehetnek pl.: mechanokémiai, szonokémiai, stb. módszerek, melyeknek lényege, hogy valamilyen energiaközlés útján hozzák létre az anyagokat.

2.3. Vizsgálati módszerek – strukturális jellemzés

A réteges kettős hidroxidok szerkezeti jellemzésére sok fajta technika alkalmazható. Vannak egészen általánosak, mint pl.: röntgen-diffraktometria, infravörös spektroszkópia, különböző mikroszkópiás módszerek, termikusan analizáló berendezések. A ritkábban használt berendezések közé tartozik pl.: ESR, NMR, Mössbauer spektroszkópia, stb. Továbbiakban azokat a módszereket fogom ismertetni, melyek a szakdolgozat kísérleti részében is használtunk.

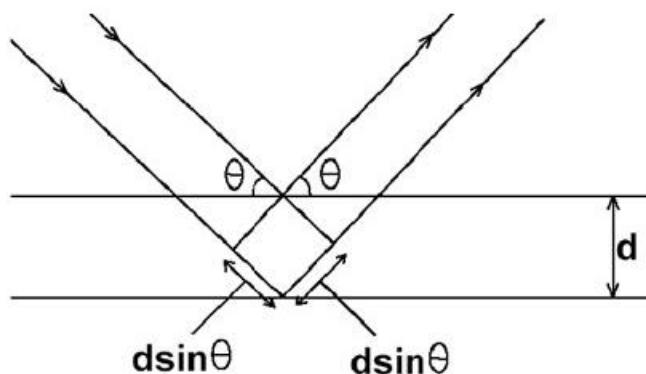
2.3.1. Röntgen-diffraktometria – XRD

Ezzel a módszerrel különböző kristályos anyagokat vizsgálhatunk oly módon, hogy röntgensugárzásnak tesszük ki az anyagot. A röntgensugarak energiája 100 eV-100 keV lehet. A vizsgálatoknál általában csak a rövid hullámhosszú, 100 pm-es ún. kemény sugárzást használják. Ez a hullámhossz egy nagyságrendbe esik a legtöbb anyag rácsállandójával, így legtöbbször diffrakció jön létre, melyből értékes információ szűrhető ki.

A megfelelő röntgensugárzás előállításához irányított, nagyenergiájú elektronokat vezetnek bele egy anódba, mely általában rézből készül. Az elektronok ütköznek a Cu-atomokkal és a belső elektron héjakról elektronokat löknek ki. A kilöködött elektronokat a külső elektron héjon lévő elektronok azonnal pótolják, miközben a felesleges energiát röntgensugárzás formájában sugározzák ki. Ezt az átmenetet $K\alpha$ -nak is nevezik, a kibocsátott energia az atomra jellemző és kvantált. Ezt a sugárzást hasznos az anyagvizsgálat szempontjából, ugyanis a sugárzás kölcsönhatásba lép a vizsgált minta atomjaival, szóródik azokon. Ez hívjuk röntgenszórásnak. Számunkra az a szóródás lesz érdekes, amikor a sugárzás nem veszít az energiájából, vagyis rugalmas lesz. Ezt Thompson szórásnak hívjuk. Az energia veszteséggel járó, vagy rugalmatlan szóródást Compton szórásnak nevezik.

A szóródó röntgen hullámok egymással kölcsönhatásba lépnek, vagyis interferencia jelensége alakul ki. Ha az atomok szabályos kristálysíkokban helyezkednek el és az ismétlődő egységek távolsága a sugárzás hullámhosszával együtt azonos nagyságrendben van, akkor az erősítő interferenciának tulajdonított sugárzást úgy érzékeljük, mintha a beesési sugár szöge elhajlott volna. A kristálysíkokon létrejövő diffrakció legelső

értelmezésében a rácssíkokat tükröknek tekintették. A kristályt egymástól d távolságban lévő visszaverő síktükröknek vették.



2. ábra: Bragg-reflexió¹²

A beeső θ szöget, vagy Bragg-szöget tudjuk mérni. A mért adatokból a Bragg-egyenlet (1) segítségével ki tudjuk számolni a kristálysíkok közti távolságot:

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

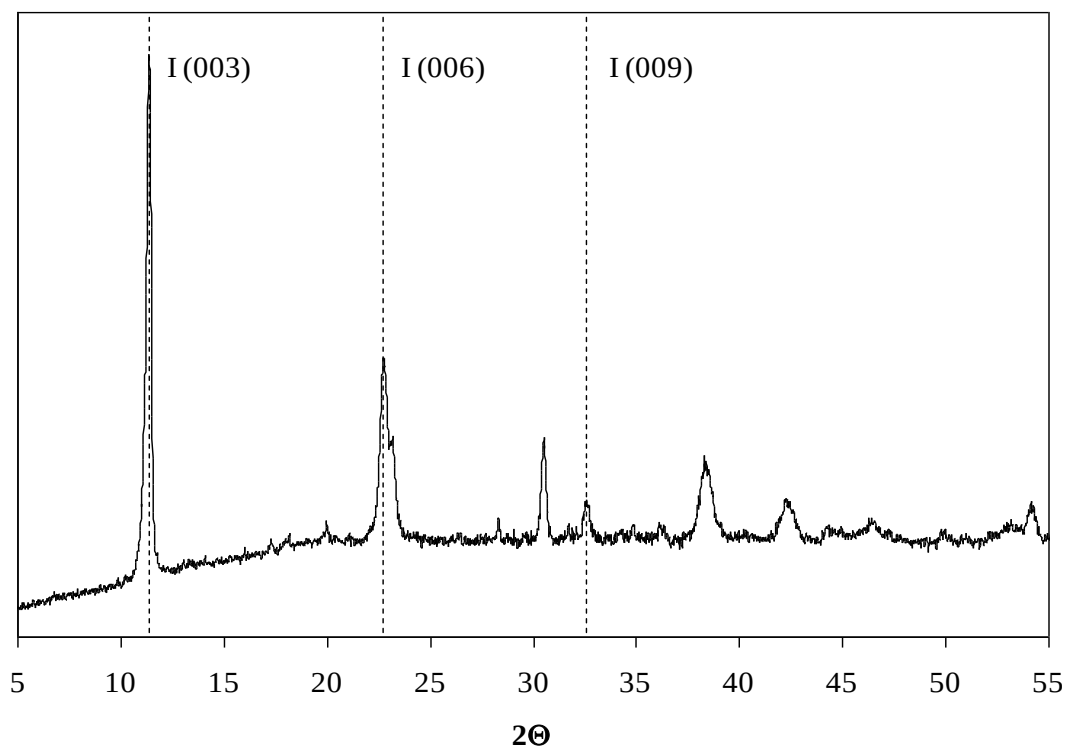
ahol d a rétegek közötti távolság, λ a röntgensugarak hullámhossza, θ a beesési szög. A képletben található n mindig egész szám és attól függ, hogy hányadrendű a reflexió.

Egykristályok vizsgálatánál célszerű széles spektrumú röntgensugárzást használni, mert nem valószínű, hogy a kristály olyan pozícióban helyezkedik el, amelyről a sugárzás visszaverődik. Ha azonban porított állapotú polikristályos mintát mérünk, a visszaverődés valószínűsége jóval nagyobb, így itt már használhatunk monokromatikus sugárzást. A polikristályos minták felépítő egységeinek mérete, vagyis a kristallitok részecskeátmérője a Scherrer-egyenlettel (2) számítható ki:

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

Ahol D a részecskék átmérője, k a részecskealakra vonatkozó állandó, β a mintára meghatározott vonalszélesség ($\beta = \beta_s - \beta_0$, ahol β_s a csúcs félértékszélessége, β_0 pedig a kristályos anyagra számolt félértékszélesség), θ a beesési szög.^{13,14}

A réteges kettős hidroxidok szerkezetére jellemző (003), (006) és (009) Miller-indexű reflexiók a röntgendiffraktogramon a 3. ábrán látható módon jelennek meg.



3. ábra: az LDH-ra jellemző röntgendiffraktogram

2.3.2. Infravörös spektroszkópia – IR

Az infravörös spektroszkópia alkalmazása során a minta rezgési és forgási energiaátmeneteiről nyerünk információt. A mérések megkezdése előtt a réteges kettős hidroxidokat KBr-dal közösen porítottam, így megelőztem, hogy a préseléssel járó hő- és nyomás a mintát jelentősen károsítsa. Ezzel a módszerrel értékes információkat kaphatunk az LDH-k rétegeibe interkalált anionokról.

2.3.3. Mössbauer-spektroszkópia

A nanométeres mérettartományban tartozó anyagok különleges makroszkopikus és szerkezeti tulajdonságaik között fellelhető kapcsolatok vizsgálatára alkalmazható módszer a roncsolásmentes vizsgálatokat lehetővé tévő Mössbauer-spektroszkópia. A vizsgálatok lágy gammasugárzás tartományában történnek, így ez az egyik legérzékenyebb anyagkutatási módszer, ezért sokszor hiperfinom kölcsönhatásoknak is hívják a megfigyelhető folyamatokat.

A módszer Rudolf Mössbauer nevéhez köthető, aki már 32 éves korában Nobel-díjat kapott felfedezésért. A rezonancia abszorpció jelenségén alapuló spektroszkópia gyorsan terjedt el Mössbauer-spektroszkópia néven. Népszerűségét az energia változások nagy érzékenységgű követése (10^{-8} eV), és az extrém pontos hangolhatósága hozta meg ($\sim 10^{-13}$). Kezdetekben a módszert csak kis energiájú magfizikai folyamatok vizsgálatára használták, de később Kistner és Sunyar az $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vizsgálatával rájött, hogy a módszer hasznos lehet szilárd fázisú anyagok kutatásában, illetve különböző problémák megoldására a fizika, kémia, metallurgia, biológia, anyag- és földtudomány illetve régészet területén is.¹⁵ Kutatva az irodalomban, mintegy 60000 személy neve fellelhető, aki ezzel a módszerrel végez különböző típusú méréseket és publikál. Ezek a cikkek főként a Mössbauer-aktív fémek és nem vezető anyagok elektronszerkezetével, mágneses hatásaikkal, elektromos fluktuációval, relaxációs folyamatokkal, elektron- és molekulaserkezettel valamint kötésekkel foglalkoznak. Ezen tulajdonságok biztosítják egy olyan spektroszkópia módszer alapjait, amely nem okoz roncsolást a mintában. Mivel minden Mössbauer-aktív elemre mások az említett értékek, ezért „ujjlenyomat” technikának is nevezik. Eddig közel 100 magfolyamatot sikerült megfigyelni 80 magban, ez tulajdonképpen 43 elemet jelent. Természetesen jó néhány folyamat megértését és tisztázását el kell még végezni, de közel 20 elemet már biztosan lehet használni különböző meghatározásokra. Ezek főként az átmeneti fémekre koncentrálódnak: Fe, Ni, Zn, Tc, Ru, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg. Ezek közül messzemenően a legtöbbet használt az ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia.¹⁶

2.3.3.1. Előzmények

Az optikai spektroszkópiában ismerős az a jelenség, amikor egy gerjesztett atom által kibocsátott foton perturbál egy ugyanolyan, de alapállapotú atomot. Ezt a jelenséget hívjuk rezonancia-abszorpciónknak. Természetesen a jelenség korántsem ilyen egyszerű. Induljunk ki abból, hogy ha egy atom E_2 gerjesztett energia szintről E_1 energia szintre relaxál. Foton emisszió közben a gerjesztés E_0 energiája két részre oszlik. Egyik részét az emittált foton viszi magával, másik részét pedig az impulzus megmaradás törvénye alapján az atomnál marad, mint E_R visszalökődési energia:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (3)$$

Ebből az következik, hogy az emittált fotonnak már biztosan nem lesz elegendő energiája ahhoz, hogy egy újabb atomot perturbáljon. Ahhoz, hogy a foton gerjeszteni tudjon egyébként is a visszalökődési energia duplájára lenne szükség, ugyanis először az emisszió, majd utána az abszorpció (a másik atomon) is energiavesztéssel jár. Így tulajdonképpen a gerjesztésre maradt energia:

$$E_0 - 2E_R \quad (4)$$

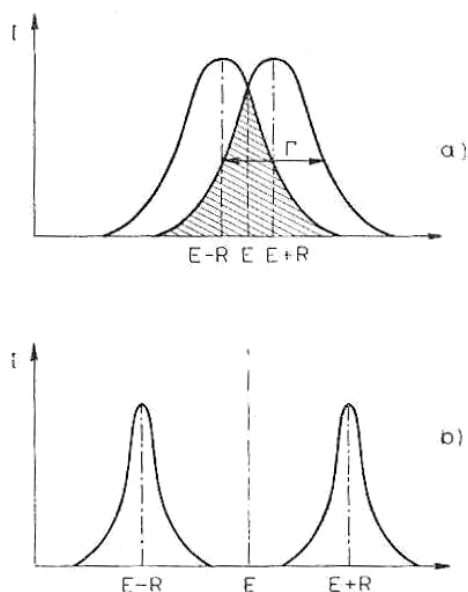
A gerjesztő sugárzás E_0 energiájú vonalszélessége számolható a Heisenberg-féle összefüggés alapján. A Γ természetes vonalszélesség a gerjesztés τ időtartamától függ, h a Planck-állandó:

$$\Gamma = \frac{\tau}{h} \quad (5)$$

Az optikai spektroszkópiában szerencsére a vizsgált atom természetes energia félértékszélessége ($\Gamma \sim 10^{-6} \text{ eV}$), egy (jobb esetben két) nagyságrenddel nagyobb, mint a visszalökődési energia ($E_R \sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ eV}$). Ez a különbség bőven kielégíti a rezonancia-abszorpció feltételét ($2E_R \leq \Gamma$), így az mindig jelentkezik (4.a ábra).

Ez a jelenség átvethető atommagok és γ -sugárzás kapcsolatára is, azonban nagyon sokáig nem tudták ezt kimutatni. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a magátmenetek folyamataiban a visszalökődési energia sokkal nagyobb, megszűnnek az abszorpciós és az emissziós sávok átfedései (4.b ábra), pl.: ^{57}Fe gerjesztésénél a sugárzás energiája $E_0 = 14,4 \text{ keV}$, a $\Gamma = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ a visszalökődés energiája pedig $E_R = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$.

Többen is foglalkoztak a probléma megoldásával. 1951-ben P.B. Moon ^{198}Hg izotóppal hozott létre sikeres magrezonancia abszorpciót. A hiányzó energiát Doppler-effektus elve alapját ($\Delta E = \frac{v}{c} * E$), nagysebességű centrifuga igénybevételével pótolta.¹⁷ Malmfors a hőmérséklet emelésével növelte azoknak a fotonoknak a számát, melyek energiája megfelelő volt a rezonancia-abszorpcióhoz.¹⁸



4. ábra: a) Emissziós és abszorpciós sávok átfedés optikai átmeneteknél
 b) Az átfedések hiánya a nagy visszalökődési energia miatt γ -sugárzásnál

2.3.3.2.A Mössbauer effektus

Rudolf Mössbauer 1958-ban az előbb említett kísérletet akarta megismételni ^{191}Ir -mal, azzal a változtatással, hogy lehűtötte a forrást és az abszorbenst.^{19,20,21} Ezzel tulajdonképpen a termikus Doppler-kiszélesedés miatt létrejövő rezonancia-abszorpciót akarta csökkenteni. A várttal ellentétben azonban azt tapasztalta, hogy a rezonancia-abszorpció ugrásszerűen növekedett. Mössbauer ezzel lehetővé tette a visszalökődésmentes rezonancia-abszorpciót oly módon, hogy nem a szükséges energia pótlására irányította kísérleteit. Az effektus alapja, hogy a magok az alacsony hőmérséklet hatására szilárdabban építik fel a kristályt. A visszalökődés energiáját már nem egy atommagtömege, hanem az egész kristályszemcse tömege alakítja, ami így meglehetősen kicsi lesz.

A visszalökődés energiája bizonyos esetekben a rácsrezgések gerjesztésére is fordítható. Mivel a rácsrezgések kvantált értékek, így nem lehetséges tetszőleges energia felvétele. Mindemellett, ha a visszalökődés energiája kisebb, mint a rácsrezgés megváltoztatásához szükséges fononenergia, a visszalökődés energiáját egyáltalán nem tudja felvenni a kristály, vagyis létrejön a visszalökődésmentes rezonancia-abszorpció. A jelenség valószínűsége Mössbauer–Lamb faktor segítségével adható meg.²²

A visszalökődésmentes abszorpció létrejöttéhez az emissziós és abszorpciós vonalak megfelelően nagy átfedése szükséges. Ez csak akkor lehetséges, ha a mérendő minta és az abszorbens azonos anyagok, vagy hasonló környezetben vannak, pl.: sugárforrásként használhatunk rozsdamentes acélban szétoszlatott ^{57}Co izotópot, abszorbensként pedig olyan rozsdamentes acélt, amely ismert arányban tartalmaz ^{57}Fe izotópot. Ha a forrás és az abszorbens eltérő anyagok, ami a mérések folyamán általában elő is fordul, a forrás többnyire $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ izotópok, az abszorbens pedig a mérendő anyag. Ilyenkor a rezonancia abszorpció az atomi az elektromos és mágneses mezők hiperfinom kölcsönhatásának révén jelentkezik az atommag és az elektronok között. Ezek a hiperfinom kölcsönhatások nem csak eltolják, hanem legtöbbször fel is hasítják az atomi energiaszinteket, ami eredményeként több átmeneti vonal jön létre. Az eltérő lokális környezettel rendelkező atommagok rendszerint különböző eltolódást és felhasadást tanúsítanak. Ebben az esetben azonban az átmeneti vonalak is eltolódnak, ami azt eredményezni, hogy nem jön létre az rezonancia abszorpció. Szerencsére az átfedés könnyen visszaállítható a Doppler-effektus segítségével. A forrás vagy az abszorbens egymáshoz viszonyított, eltérő sebességgel való mozgatással sikeresen lehet kompenzálni a jelentkező energiahianyot. Általában az abszorbenst állandó pozícióban tartják, és a forrás végez valamilyen vibrációs mozgást, ami rendszerint $\pm$ néhány mm/s sebességgel mozog. Ez a sebesség elegendő a megfelelő hiperfinom energiák és az átfedés, vagyis az abszorpció és az emisszió létrejöttéhez. A hiperfinom kölcsönhatási energia összefügg a Doppler sebességgel:

$$\Delta E_\gamma = E_0 * \frac{v}{c} \quad (6)$$

azaz, ha a sugárforrás v sebességgel közelít az abszorbenshez, az emittens magok által kibocsájtott γ -sugarak energiája az eredeti E_0 energiájukhoz képest ΔE_γ értékkel nő meg (c a fénysebesség). A hiperfinom ΔE_γ energia tehát a (6) összefüggés alapján számolható.

A spektrum felvétele során a kibocsájtott és modulált γ -sugaraknak a minta által átengedett mennyiségét mérjük, a moduláció, vagyis a forrás mozgási sebességének függvényében. A spektrumot tökéletesen le lehet írni Lorentz-görbék segítségével.

2.3.3.3.A spektrum finomszerkezete

Izomereltolódás

Ha az emittens és abszorbens magok gerjesztett állapotaira jellemző energiaértékek között különbség tapasztalható, akkor a rezonancia-abszorpció bekövetkezését megadó Lorentz-görbe centruma nullától eltérő $v = v_0$ sebességnél jelentkezik, vagyis fellép a vonaleltolódás, vagy izomereltolódás. Ez a paraméter olyan érzékeny tulajdonsága az elektronszerkezetnek, amivel megadható az atom oxidációs állapota is.

Mágneses felhasadás

Ha az atommagra B fluxus sűrűségű hiperfinom mágneses tér hat, akkor mágneses felhasadás, vagy más néven Zeeman-effektus lép fel. Ennek köszönhetően, pl. a ^{57}Fe alapállapota négy, a gerjesztett pedig két alnívóra hasad fel. Ezek között összesen hat átmenet lehetséges, figyelembe véve a kiválasztási szabályokat. Ebből következik, hogy a mágneses felhasadást mutató ^{57}Fe Mössbauer-spektruma hat csúcsból áll. A felhasadás mértéke arányos a fluxus sűrűséggel, így azt ki lehet számolni a felhasadás mértékéből.

Kvadrupólus-felhasadás

Egy elektromos kvadrupólus momentummal rendelkező atommag kölcsönhatásba lép a környezetében lévő töltések által indukált térrel abban az esetben, ha az atommag helyén az elektromos térgradiens tenzora nem nulla. Az ^{57}Fe mag esetében a kvadrupólus kölcsönhatás nem vezet az alapállapot felhasadásához, mert az $I=1/2$ magspinű állapot kvadrupólus momentuma nulla. A spektrumról a két abszorpciós csúcs közti távolsággént olvasható le a kvadrupólus-felhasadás.²³

2.3.3.4.A módszer felhasználásának lehetőségei

- oldatok szerkezetének vizsgálata fagyasztott oldatok módszerével, felületi kémia (korrodált felületek, különböző bevonatok, elektródfelületek, mágneses és szerkezeti vizsgálata)
- koordinációs kémia vizsgálatok – fém organikus vegyületek szerkezetvizsgálata
- vasötvözetek vizsgálata – kristályos és amorf
- Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása ipari problémák megoldásában

- magas hőmérsékletű szupravezetők vizsgálata
- Mössbauer-aktív atomokat tartalmazó fullerének vizsgálata²⁴

2.3.4. Termikus analízis

Termikus analízissel a minták hőkezelés hatására kiváltott tulajdonságait tudjuk vizsgálni. Növekvő hőmérséklet hatására bekövetkező, tömegvesztéssel járó folyamatokat termogravimetriás (TG) vizsgálatokkal tudunk követni. A műszer tulajdonképpen egy fűthető kemence, melykontrollált fűtési program mellett a mintát egy speciális analitikai mérlegre, nevezetesen termomérlegre helyezzük, és így regisztrálni tudjuk a kemence hőmérsékletének a függvényében a minta tömegét. Ezekből az adatokból ábrázolni lehet a termogravimetriás görbét. Ismert minta vizsgálata esetén, a TG görbéről általában könnyen leolvasható hol tömegálló a minta, illetve azt is, hogy hol zajlik le bomlási folyamat. Előfordulhat olyan eset, amikor a TG görbéken nehezen kiértékelhető csúcsok, áthajlási pontok jelennek meg. Ilyen esetekben szokták rögzíteni a TG görbe első deriváltjának az értékét is az idő, vagy a hőmérséklet függvényében, vagyis a DTG görbét.²⁵

2.4. Hőkezelés hatása a szerkezetre

A réteges kettős hidroxidok hőmérséklet hatására megváltoztatják szerkezetüket. A hidrotalcit-szerű agyagásványok szerkezeti átalakulása – hőkezelés hatására – több lépésben megy végbe: először alacsonyabb hőmérsékleten (100°C - 150°C) a felületen fizisorbeált és a rétegek közti víz (175°C - 300°C) párolog el, utána magasabb hőmérsékleten a szerkezeti víz távozik a rétegeket alkotó OH⁻ csoportok kilépésével (400°C - 475°C), mely a szerkezet teljes összeomlásához vezet 600°C felett. Ezek a folyamatok szépen követhetők DSC, DTG vagy TG analízissel.²⁶ Amikor a rétegekben kötött víz is eltávozik, a szerkezet összeomlik, átalakul egy keverékké. Ez az átalakulás CaFe-tartalmú réteges kettős hidroxidok esetén 400°C és 500°C között játszódik le. Ekkor a folyamat még megfordítható, azaz ha a hőkezelést követően vízbe rakjuk, újból kialakul az LDH-ra jellemző szerkezet, azzal a különbséggel, hogy a visszaalakulás nem lesz teljesen pontos, vagyis sokkal több rácshiba lesz jelen a szerkezetben. Ezt a jelenséget hívjuk memória effektusnak. Bizonyos hőmérséklet fölött (~700°C) kialakul a

termodinamikailag stabil spinell-szerű szerkezet, ami nem képes többé visszaalakulni.^{27,28,29}

3. Célkitűzés

Munkám során az volt a célom, hogy CaFeLDH 3:1 mol arányú mintáit előállítva tanulmányozzam azok mikro- és makroszerkezeti változásait, hőkezelés majd azt követő rehidratálás után. Azért választottuk ezt az arányt, mert megfelelően tiszta fázisú és kellő stabilitással rendelkezik.³⁰ Kutatócsoportunkban már végeztek néhány termikus szerkezetmódosítást, illetve tanulmányozták a memória effektus teljesülését is. Ezek megfigyelések eddig inkább a rétegek között lejátszódó vízvesztési folyamatokra fókuszáltak és nem a réteg szerkezetváltozásaira.³¹

Ezekből az eredményekből kiindulva, egyrészt arra voltunk kíváncsiak, vajon milyen strukturális módosító hatása lehet annak, ha különböző értékű hőmérsékleteken (100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 700°C) kezeljük a mintákat. Másodsorban a még spinell-szerű szerkezettel nem rendelkező, vagyis maximum 500°C-on hevített mintákon a memória effektus érvénysülését akartuk vizsgálni abban az esetben, ha eltérő páratartalmakon (9 %, 18 %, 29 %, 38 %, 53 %, 62 % és 79 %) végezzük a visszaállítást.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A réteges kettős hidroxidok előállításánál használt szilárd kalcium-kloridot (CaCl_2) és szilárd vas(III)-kloridot ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a Molar Chemicals cégtől, a nátrium-hidroxidot pasztilla formában a VWR-től vettük. A kalcium- és vas-klorid további kezelése és tisztítása szükségtelen volt a szintézis szempontjából.

4.2. Szintézis

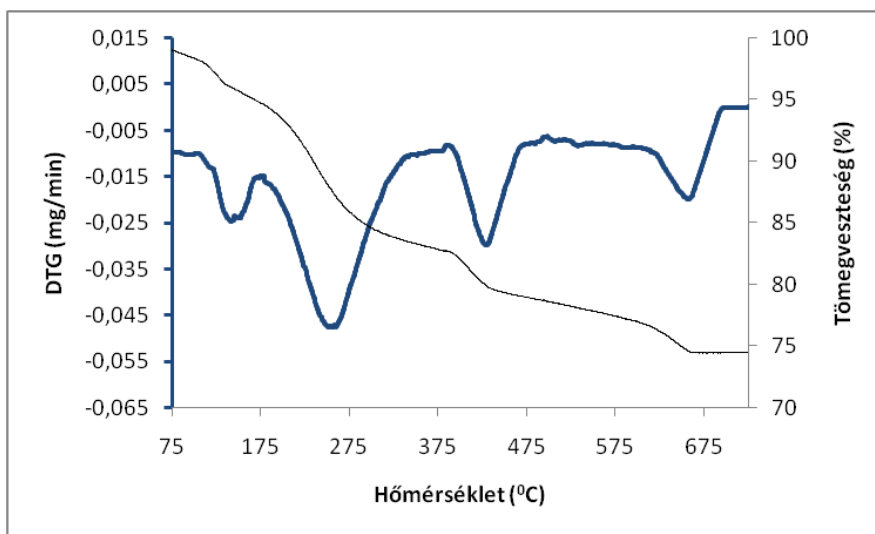
Munkánk során a réteges kettős hidroxidokat az együttes lecsapás módszerével állítottuk elő. Először szilárd NaOH pasztillákból tömény, ~20 M-os oldatot készítettünk,

majd ezt követően membránszűrő segítségével eltávolítottuk a levegőből megkötött CO₂-ot.³² Az oldat pontos koncentrációjának meghatározását sűrűségméréssel lehet elvégezni.³³ A tömény NaOH oldatot 3M-ra hígítottuk. A kiválasztott fém sókból kimértük a 3:1 arányú keverékhez szükséges tömegeket Pyrex-üvegedénybe. Hozzáadtunk V=100 cm³ desztillált vizet, illetve 20%-os sósavval beállítottuk a kezdeti pH=2 értéket, hogy elkerüljük a vas(III) hidrolízisét. Ehhez az elegyhez cseppenként adtuk hozzá a 3M-os nátrium-hidroxid, amíg a pH elérte a 13-as értéket. A szintézis során japán kutatók által kifejlesztett recept alapján dolgoztunk.³⁴ A reakciók során nem használtunk inert N₂ atmoszférát, mert nem az volt a célunk, hogy különböző anionokat jutassunk be a rétegek közé. A rétegek közé beépülő karbonát tehát nem zavart bennünket.

Az elkészült mintákat membránszűrővel leszűrtük, és egy hétre exikkátorba helyeztük kihevített foszfor(V)-oxid fölé, hogy a minta összetételét nem befolyásoló felesleges víz eltávozzon.

4.2.1. Hőkezelés

Az elkészült kettős hidroxidok további mérésekhez és vizsgálatokhoz szükséges egységes részleteit (m=1g) Nabertherm N9 típusú programozható fűtésű kemencében hőkezeltük. A hőkezelést minden hőfokon egységes ideig, 5 óra hosszán át végeztük. A hőmérsékletek kiválasztásában segítségünkre volt, egy ugyanilyen összetételű mintáról korábban felvett TG és DTG görbe (5. ábra). Az ábrán jól követhetőek a réteges kettős



5. ábra: Ca₃Fe-LDH TG és DTG görbái

hidroxidokra jellemző, hő hatására történő tömegvesztések. A gyengébben fiziszorbeált és rétegekőzi víz távozása 350°C-ra való hevítéssel teljesen lejátszódik, az LDH ekkor tömegének 18%-át veszítette el. A rétegek dehidroxilációja 500°C elérésével megtörténik, így ezt a hőmérséklet értéket választottuk ki azon minták hőkezelésre melyeket majd rehidratálni fogunk.

4.2.2. Rehidratálás

Ebben a szakaszban, az előzőleg 500°C hőmérsékleten kezelt minták szerkezetének visszaállítását végeztük el tudva, hogy a kezelt minták még képesek visszaalakulni. Arra voltunk kíváncsiak, hogy az összeomlott szerkezetű kettős hidroxidok milyen mértékben képesek visszaalakulni eredeti, vagy ahhoz hasonló szerkezetre, ha eltérő páratartalmakat alkalmazunk.

Irodalmi adatokból tudtuk, hogy bizonyos sók túltelített oldatai felett adott értékű relatív páratartalom alakul ki, így mi is ezt a módszert választottuk a víz mennyiségének pontos szabályozására. A felhasznált sók, és a hozzájuk tartozó relatív páratartalmak a következők voltak: 9 % ($\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 18 % ($\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 29 % ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 38 % ($\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 53 % ($\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 62 % (NH_4NO_3), 79 % (NH_4Cl).³⁵

A beállítás úgy történt, hogy egy üveg aljára helyezett megfelelő só vizes oldata biztosította a kívánt páratartalmat. A folyadék szintje felett, egy emelvényen Petri-csészében helyeztünk el a mintát. Az egy hetes rehidratáció után a réteges kettős hidroxidokat előkészítettük a Mössbauer-mérésekhez: két polimer lapka közé szórtuk, majd fixálás után még egy hétig adott páratartalmon tartottuk. A mintákat folyékony N_2 -ben fagyasztottuk és tároltuk.

Készítettünk egy referencia rehidratálást is klasszikusnak tekinthető módon. Ez a rehidratáció úgy történt, hogy a mintát desztillált vízbe helyeztük, és egy hétig Pyrex üvegedényben kevertettük.

4.3. Minta előkészítés

Az elkészült mintáknak mérés előtt még az adott módszer által megkövetelt minta-előkészítési folyamatokon is át kellett, hogy essenek.

Röntgendiffrakciós méréseknél a különböző hőmérsékleteken kezelt mintákat csak egyszerűen elporítottuk és megmértük.

Infravörös-spektroszkópiával csak az eltérő hőmérsékleten kezelt mintákat vizsgáltuk, KBr-dal elporítva. A kálium-bromid tömege a mintának tízszeresét tette ki. Az eltérő páratartalmakon rehidratált minták vizsgálatát nem végeztük el, mert a készüléket átöblítő száraz levegő hibás eredményeket okozott volna.

Mössbauer-spektroszkópiás mérésekhez a mintákat folyékony nitrogénnel fagyasztottuk meg. Erre azért volt szükség, hogy egy részt az eltérő páratartalmakon rehidratált minták ne változzanak a külső páratartalom hatására, illetve a mérést 78K akartuk elvégezni, mivel ezen a hőmérsékleten figyelhető meg szerkezetre jellemző spektrum. A lefagyasztott mintákat ezután Dewar-edényben vittük a mérés helyszínére.

4.4.Felhasznált műszerek

A dehidratált és részlegesen rehidratált minták röntgendiffraktometriás adatait egy Rigaku Miniflex II típusú XRD berendezés segítségével vettük fel. Az értékeket $2\theta = 3-60^\circ$ között rögzítettük $4^\circ/\text{perc}$ szkennelési sebességgel, $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) sugárzást használva.

Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát (FTIR) használtunk a dehidratált minták vizsgálatára. Egy BIORAD FTS-65A/896 típusú, DTGS detektorral felszerelt műszer segítségével vettük fel az infravörös spektrumokat, melynek felbontása 4 cm^{-1} , a spektrum 256 szkennből állt össze. A spektrum alapvonal korrekcióját és a finomítását a WIN-IR programcsomaggal végeztük, amennyiben ezekre szükség volt.

A minták ^{57}Fe Mössbauer spektrumát egy Wissel-típusú Mössbauer spektrométerrel vettük fel transzmissziós geometriában 78 K-en. Sugárforrásként $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ γ -sugárzást használtunk $3 \times 10^9 \text{ Bq}$ aktivitás mellett. A spektrométert $20 \text{ }\mu\text{m}$ α -vassal kalibráltuk. A kapott spektrum a MOSSWIN programmal lett kiértékelve, Lorentz-görbék illesztésével. A Mössbauer-mérések az ELTE Magkémiai Laboratóriumában készültek, én a kapott spektrumok kiértékelésében és értelmezésében vettem részt.

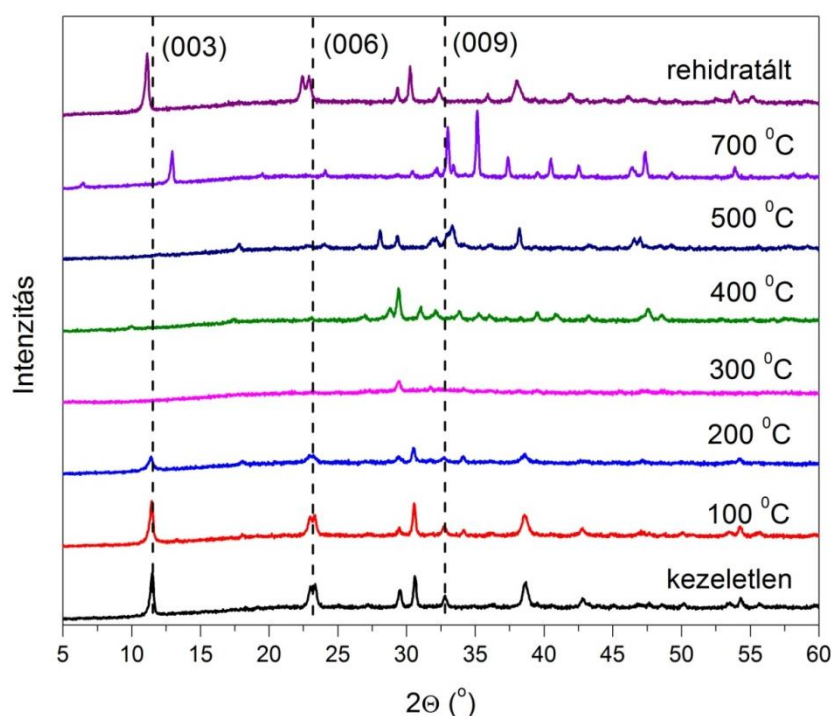
5. Mérési eredmények és kiértékelésük

Az eredmények bemutatását két fő részre osztottam. Először az eltérő hőmérsékleteken kezelt minták eredményeit mutatom be, majd ezt követi az eltérő páratartalmú minták eredményeinek kiértékelése.

5.1. Hőkezelés hatása

Röntgendiffraktometria eredményei

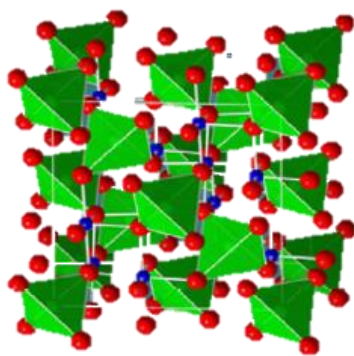
Először röntgen diffraktometriás módszerrel vizsgáltuk a mintákat, hogy a réteges kettős hidroxidok sikeres kialakulását bizonyítani tudjuk.



6. ábra: Hőkezelés hatása a réteges kettős hidroxidok szerkezetére: a különböző hőmérsékleten kezelt illetve a vízben rehidratált LDH diffraktogramja

A diffraktogramokon megfigyelhető, hogy a réteges kettős hidroxidokra jellemző diffrakciók (függőleges szaggatott vonalak) megjelennek a kezeletlen mintánál, vagyis a szerkezet kialakult. A hőmérséklet fokozatos emelésével a szerkezet fokozatosan, majd 300°C-nál teljesen összeomlik. A hőmérséklet további emelésére új csúcsok jelennek meg, ami azt mutatja, hogy egy más szerkezet alakult ki. Ezek az újonnan kialakult csúcsok 700°C-nál spinell-szerű szerkezet kialakulását mutatják.

A 200-500 °C-os tartományban játszódnak le a legfeltűnőbb változások. A jól definiált reflexiók helyett magasabb 2 θ értékeknél jelennek meg kis intenzitású, nagy félértékszélességű csúcsok, így jelezve egy hosszabb távon rendezett fázist. Ezek a széles reflexiók kis részecskeméretű anyag, akár amorf fázis jelenlétére utalnak. Ez a drasztikus változás azt feltételezi, hogy a hő hatására történő bomlás egy nagymértékben rendezetlen fázison keresztül zajlik. A hőmérséklet további emelésével a széles reflexiók újra keskenyedni kezdenek és egyre inkább határozottá válnak, egy új kristályos fázis kialakulását jelezve.³⁶ Ezek között valószínűleg megjelenik a CaFe₂O₄ is, melynek szerkezete a 7. ábrán látható. A kalcium-ferrit azonban bizonyára nem az egyetlen fázis, hiszen amint ezt majd később is látjuk Mössbauer-spektruma nem felel meg az általunk mértnek, tehát a vas mikrokörnyezete eltér, egy spinell-szerű fázis feltételezése is szükséges már 500 °C hőkezelés után is.



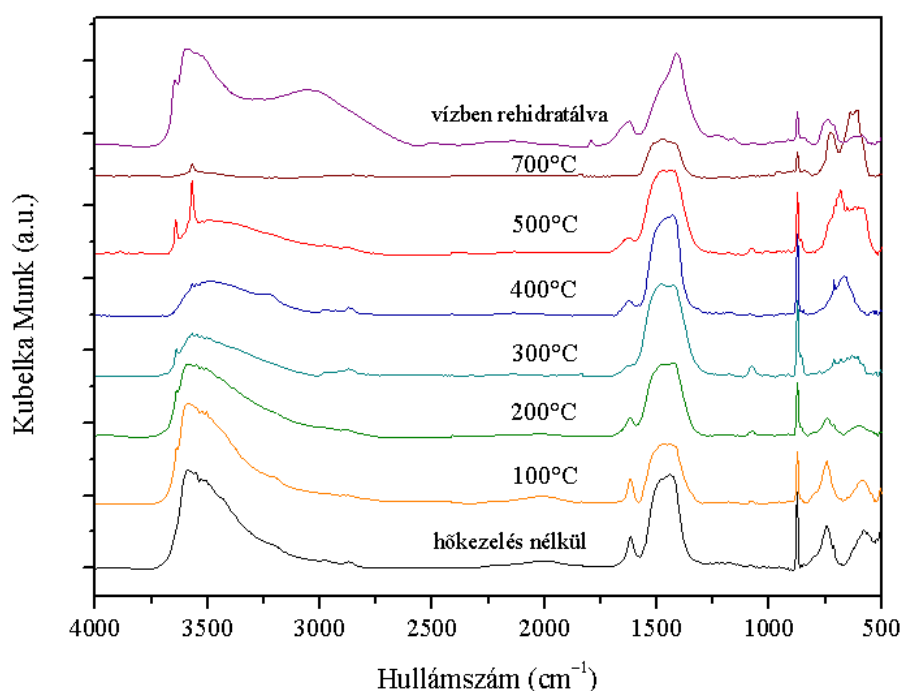
7. ábra: A kalcium-ferrit sematikus szerkezete

Az ábrán láthatunk egy rehidratált minta diffraktogramját is. Ezt a mintát 500°C-on kezeltük és vízben végeztük a rehidratálást. Megfigyeltünk némi eltérést a rehidratált és a kezeletlen minta jellegzetes reflexióinak pozícióját illetően. Az eltérés azért jelentkezik, mivel a szerkezet újra épülése során nem az eredeti anionok épülnek vissza, valamint valószínűleg sokkal több vízmolekula hidratálja a rétegek közötti anionokat, így kis mértékben nő a rétegtávolság.

FT-IR spektroszkópia eredményei

Az infravörös spektroszkópiás felvételek igazolják a röntgendiffraktometriából levonható következtetéseket, a spektrumok a 8. ábrán láthatóak.

Megfigyelhető, hogy a szerkezetben található víz és hidroxid a hőmérséklet emelésével lassan távozik, majd 700°C-on teljesen összeomlik a szerkezet (erre utaló jelek a 3500 cm⁻¹ érték körüli széles sávban figyelhetők meg). 3500cm⁻¹ környékén az O–H nyújtórezgéseknek megfelelő csúcsokat figyelhetjük meg (ν_{O-H}) amely mind a rétegekben, mind az interlamelláris vízben megtalálható. Ha megfigyeljük a rehidratált minta spektrumát, látható hogy a szerkezet visszaalakult. Egyetlen különbség a 3100 cm⁻¹ értéknél jelentkező csúcs, aminek az ott léte azzal magyarázható, gyenge H-híd kötések alakultak ki a rétegek közötti vízmolekulák és karbonát-ionok között, hiszen a minta nem lett kiszárítva szárítószekrényben illetve exikátorban sem, vagyis meglehetősen sok vizet tartalmazott. Erre utal 1640 cm⁻¹-nél a HOH deformációs rezgése is. Az 1390 cm⁻¹ hullámszámnál jelentkező csúcsok a karbonáttá alakult, légkörből beoldódott szén-dioxid jelenlétére utalnak. Ezeket a csúcsokat végig megfigyelhetjük, mivel a CO₂ csak 800°C fölötti hőmérsékleteken távozik. A hullámszámok eltolódása és kiszélesedése a szabad formájukhoz képest annak tudható be, hogy a rétegek közötti behatárolt tér gátolja a rezgésüket-forgásukat, ezáltal csökkenti a szimmetriát. Az 1000 cm⁻¹ hullámszám alatti értékek fém-oxigén-fém kötés jelenlétére utal. Ez tulajdonképpen mindvégig megfigyelhető, a spinell-szerű szerkezetben is jelen lesz.



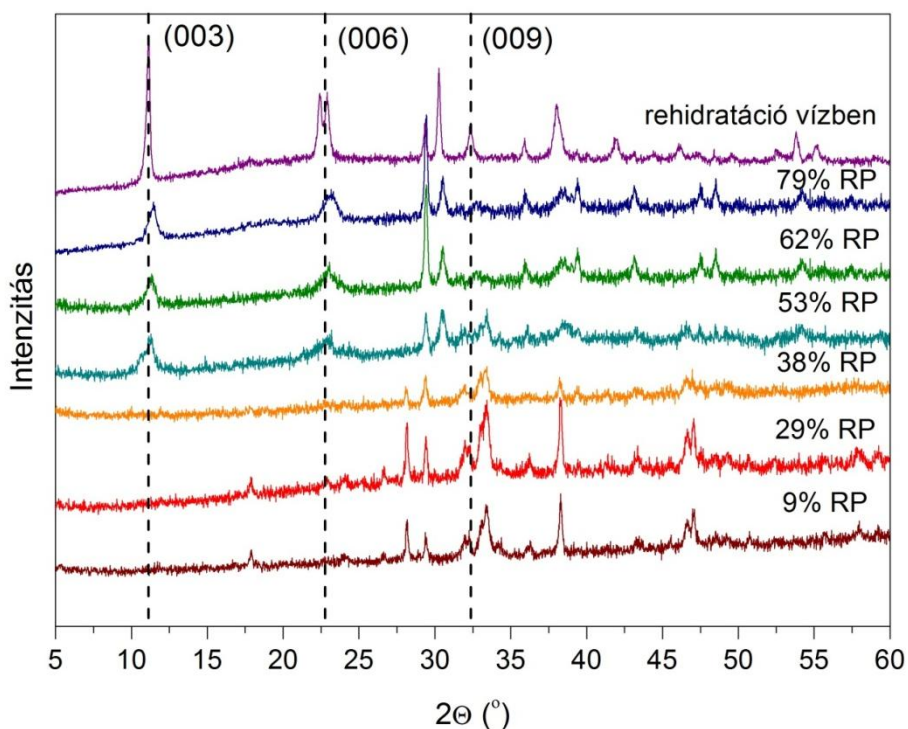
8. ábra: *Hőkezelés hatása a réteges kettős hidroxidok szerkezetére: a különböző hőmérsékleten kezelt illetve a vízben rehidratált LDH IR spektruma*

Az a megfigyelés, hogy 200 °C környékéig történő hőkezelés hatására nem történik jelentős változás a spektrumokban, arra utal, hogy a rétegek közötti térben és az interkalálódott speciesek változatlanok maradnak, vagy csak kisebb mértékű módosulások történnek. 500 °C felett mind az O–H csoportra, mind a karbonátra jellemző csúcsok drasztikusan csökkennek, hiszen a szerkezet jelentős változásokon megy végbe, a kötőhelyek megszűnnek és ezek a csoportok víz és CO₂ formájában eltávoznak.

5.2.Rehidratáció hatása

Röntgendiffraktometria eredményei

Az 500 °C-on, N₂ atmoszféra alatt hőkezelt, majd különböző páratartalmakon rehidratált minták diffraktogramjai a szerkezet visszaalakulásáról nyújtanak információkat. A 8. ábrán megfigyelhető, hogy a páratartalom emelésével a jellegzetes csúcsok is egyre nagyobb intenzitásúak. Az első, réteges kettős hidroxidra utaló jelek 53% relatív páratartalomnál jelentkeznek, még az ez alatti értékek befolyásoló hatása nem mérhető ezzel a módszerrel. Az említett páratartalom fölötti diffraktogramok mutatják a szerkezet visszaalakulását. A vízben rehidratált minta eredményei is alátámasztják ezt a megállapítást.

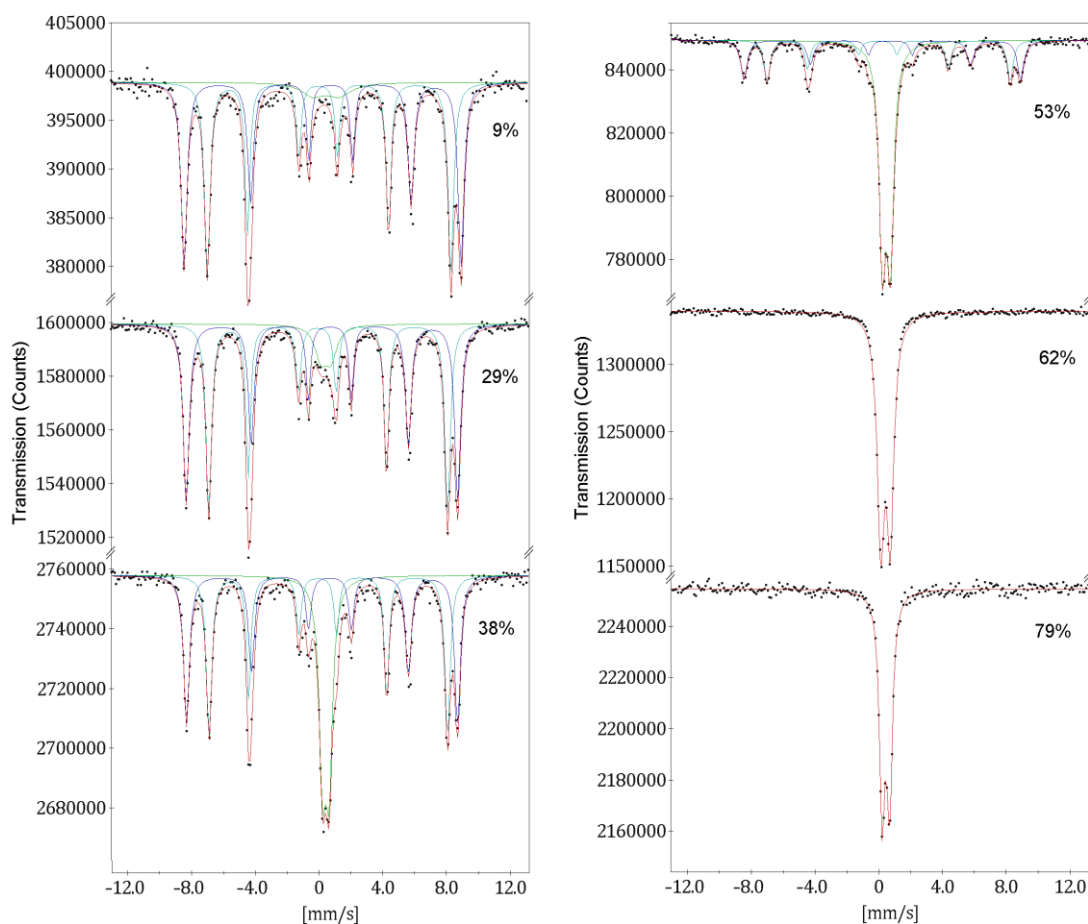


9. ábra: Különböző páratartalmakon rehidratált minták diffraktogramjai

A (003)-as reflexió félértékszélességének csökkenése a páratartalom növekedésével arra utal, hogy a szerkezet kiépülésével párhuzamosan a minták kristályossági foka is növekszik.

Mössbauer-spektroszkópia eredményei

A minták spektrumainak a kiértékelése optimálisan egy aszimmetrikus dublett, illetve két szextett illesztésével történt, attól függően, hogy melyik szerkezet típus volt jelen. A spinell-szerű szerkezetet szextettek jellemzik, míg a réteges kettős hidroxidokra dublett a jellemző.



10. ábra: A rehidratáció hatása a réteges kettős hidroxidok szerkezetére: a különböző páratartalmakon rehidratált minták Mössbauer-spektrumai

Megfigyelhető, hogy a relatív páratartalom növelésével a szextettek jelenléte fokozatosan csökken, a dubletté pedig nő. Ez azt jelenti, hogy a 29%-os páratartalomnál már biztosan megkezdődött a szerkezet újra alakulása, a 62% illetve 79%-os

páratartalmaknál pedig teljesen eltűnik a szextett, vagyis nincsenek további nyomok a spinell-szerű szerkezet jelenlétére.

1. táblázat: *A rehidratált minták Mössbauer-spektrumának eredményei*

Relatív páratartalom	9%	29%	38%	53%	62%	79%
dublett A_d	2%	9 %	27 %	58 %	100 %	100 %
szextett(ek) A_s	98%	91%	73 %	42 %	0 %	0 %

Az eredményekből az is kiderül, hogy már 500°C-on sikerült létrehozni spinell-szerű szerkezetet, viszont az irodalmi adatok szerint csak 700°C felett alakul ki. A nem egyenlő dublett vonalterülete azzal magyarázható, hogy a $Fe(OH)_6$ oktaédereken belül a Fe^{3+} nem szabályos elrendeződésű. A szomszédos oktaéderekben véletlenszerűen helyezkedhet el a Ca^{2+} vagy Fe^{3+} ami eltérő perturbációt okoz.^{37,38}

A továbbiakban részletesen bemutatom a réteges kettős hidroxid dublettjére vonatkozó adatokat, mivel azok az értékek nyújtanak megfelelő információt számunkra, illetve a szextettek a 62% és 79%-os páratartalomnál már teljesen eltűntek.

2. táblázat: *A rehidratált minták Mössbauer-spektrumainak dublettjeire vonatkozó adatai*

Relatív páratartalom	Izomereltolódás (mm/s)	Kvadrupól-felhasadás (mm/s)	Vonalszélesség (mm/s)
9%	$0,42 \pm 0,001$	$1,62 \pm 0,001$	$1,77 \pm 0,003$
29%	$0,44 \pm 0,001$	$0,63 \pm 0,001$	$0,91 \pm 0,003$
38%	$0,43 \pm 0,001$	$0,41 \pm 0,001$	$0,51 \pm 0,003$
53%	$0,44 \pm 0,001$	$0,48 \pm 0,001$	$0,49 \pm 0,003$
62%	$0,44 \pm 0,001$	$0,59 \pm 0,001$	$0,52 \pm 0,003$
79%	$0,44 \pm 0,001$	$0,47 \pm 0,001$	$0,42 \pm 0,003$

A mért izomereltolódások (0,44 mm/s) nagy-spinű Fe(III) mikrokörnyezetre utalnak, ez az érték a mérési hibákkal együtt minden mintánál ugyanaz. Ezt a megfigyelés jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal.³⁹ A Mössbauer-spektrumok a dublett relatív területének a monoton növekedését, egyidejűleg a szextettek relatív területének a monoton csökkenését mutatják a páratartalom függvényében. Ez azzal lehet kapcsolatos, hogy az 500 °C-on lezajló LDH – spinell átalakulást a relatív páratartalom meghatározó módon

befolyásolhatja. Ez megfelel annak is, hogy a szobahőmérsékleten végzett korábbi mérés az 500 °C-n hőkezelt mintára vonatkozóan mágnesezen felhasadt spektrumot mutatott, míg a megfelelő rehidratált minta spektruma egy dublett volt. Az LDH-spinell átalakulásra vonatkozó következtetést a röntgendiffrakciós mérések is igazolják. Ellenkező esetben a Mössbauer-mérések interpretálhatók lehetnek a szemcseméret változás következtében létrejövő szuper paramágneses átmenet révén is.

A 9% páratartalomnál mind a kvadrupól-felhasadás, mind a vonalszélesség értéke jelentősen eltér. Ez összhangban van az XRD eredményekkel, miszerint a hőkezelt mintában nagyfokú rendezetlenség van a rétegek szétesése miatt. Itt a szextett is egy inhomogén képet mutat, amely a mágnesez eloszlás jellemzője. Ez feltételezi, hogy kis mennyiségben Fe_2O_3 is jelen lehet a mintában.

Magasabb páratartalmakon kezelt minták esetén a Mössbauer-paraméterek jó egyezést mutatnak a frissen preparált mintával, jelezve, hogy a szerkezet visszaépült és a vas mikrokörnyezete az eredetiével jó közelítéssel megegyezik. Ez a hőkezelés hatására képződött szilárd fázisok feloldódási folyamatain keresztül lehetséges, amely egy átcsapatásnak tekinthető és réteges kettős hidroxidot eredményez.

Az 500 °C hőkezelés végeredményben tehát egy metastabilis fázist eredményez, amiben többféle összetételű anyag is jelen van, többek között olyan vas-tartalmú vegyület is, amely egyes paramétereiben a spinelleket idézi, de még képes a rekonstrukcióra.

6. Összefoglaló

Az elkészült mintákat vizsgálata mindhárom módszerrel bebizonyította, hogy sikerült CaFe LDH mintáit előállítani. A szerkezetvizsgálatok megmutatták, hogy a különböző mértékű hőkezelés fokozatosan tönkreteszi a réteges kettős hidroxidok szerkezetét, és 700°C hőmérsékleten kialakul egy spinell-szerű szerkezet.

A rehidratálást tekintve elmondható, hogy az emelkedő páratartalommal a szerkezet visszaalakulásának a mértéke is hasonlóan nőtt. Az 500°C-on hevített mintákon sikeresen bizonyítódott a memória-effektus.

A Mössbauer spektroszkópiás eredmények szerint a 9%-os páratartalomnál spinell-szerű szerkezet jelentkezik, már az 500°C-os kezelés hatására is. A 78%-os páratartalomnál már teljes mértékben megfigyelhető a réteges kettős hidroxidokra jellemző dublett.

Átfogóan megállapítható, hogy sikerült a célkitűzésben foglaltakat teljesíteni.

7. Irodalomjegyzék

-
- ¹A. Vaccari, *Applied Clay Science*, **14** (1999) 161–198
- ²J.H. Choy, S.J. Choi, J.M. Oh, T. Park, *Applied Clay Science*, **36** (2007) 122–132
- ³C. Volzone, *Applied Clay Science*, **36** (2007) 191–196
- ⁴W.F. Jaynes, R.E. Zartman, W.H. Hudnall, *Applied Clay Science*, **36** (2007) 197–205
- ⁵Á. Patzkó, I. Dékány, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **71** (1993) 299–307
- ⁶T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimadara, *Reactivity of Solids*, **5** (1988) 219–228
- ⁷W.T. Reichle, *Solid States Ionics*, **22** (1986) 135–141
- ⁸K. A. CARRADO, A. KOSTAPAPAS, *Solid State Ionics*, **26** (1988) 77–86
- ⁹D. Basua, A. Dasa, K. W. Stöckelhubera, U. Wagenknechta, G. Heinrich, *Progress in Polymer Science*, **39** (2014) 594–626
- ¹⁰D. O’Hare, J. S.O. Evans, A. Fogg, S. O’Brien, *Polyhedron*, **19** (2000) 297–305
- ¹¹S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, **31** (1983) 305–311
- ¹² <http://www4.nau.edu/meteorite/Meteorite/Images/EquationB3.jpg> (utolsó megtekintés: 2014.03.21.)
- ¹³A. H. Compton, *Journal of the Franklin Institute*, **208** (1929) 605–616
- ¹⁴J. M. Schultz, *Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987
- ¹⁵O.C. Kistner, A.W. Sunyar: *Phys. Rev. Lett.* **4** (1960) 229
- ¹⁶P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, **XV**, (2011) 596
- ¹⁷P. B. Moon, *Proc. Phys. Soc. A* **64** (1951) 76
- ¹⁸K. G. Malmfors, *Ark. Fys.* **6** (1953) 49
- ¹⁹R.L.Mössbauer, *Z. Physik*, **151** (1958) 124
- ²⁰R.L.Mössbauer, *Naturwissenschaften*, **45** (1958) 538
- ²¹R.L.Mössbauer, *Z. Naturforsch.*, **14A** (1959) 211
- ²²A. Vértes, *A kémia újabb eredményei 28. kötet*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975
- ²³A. Csanády, E. Kálmán, G. Konczos, *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó, 203–208 (2009).

-
- ²⁴ <http://www.chem.elte.hu/foundations/magkem/hun/kutatas/index.html> (utolsó megtekintés: 2014.04.21.)
- ²⁵ E. Zapp, *Termikus analízis*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1986
- ²⁶ S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, **28**, (1980), 50-56
- ²⁷ G. S. Thomas, P. V. Kamath, *Solid State Sciences*, **8** (2006) 1181–1186
- ²⁸ P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Prochniak, R. Bicki, P. Wiercioch, *Applied Catalysis A: General* **464–465** (2013) 339–347
- ²⁹ T. Sato, K. Kato, T. Endo, M. Shimada, *Reactivity of Solids*, **2** (1986) 253-260
- ³⁰ M. Sipiczki, E. Kuzmann, Z. Homonnay, J. Megyeri, I. Pálinkó, P. Sipos, *Journal of Molecular Structure*, **1044** (2013) 116–120
- ³¹ V. Bugris, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Sipiczki, P. Sipos, I. Pálinkó, *Journal of Molecular Structure*, **1044** (2013) 26–31
- ³² P. Sipos, G. Hefter, P. May, *Analyst*, **128** (2000) 955–958
- ³³ P. Sipos, G. Hefter, P.M. May, *J. Chem. Eng. Data*, **45** (2000) 613–617
- ³⁴ Y. Seida, Y. Nakano, *Water Res.* **34** (2000) 1487–1494
- ³⁵ D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Boca Raton, USA, 2000, p. 15–25.
- ³⁶ A. Samariya, S.N. Dolia, A. S. Prasad, P.K. Sharma, S.P. Pareek, M.S. Dhawan, S. Kumar, *Current Applied Physics*, **13** (2013) 830-835
- ³⁷ O.P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia, A.G. Souza, J.A.C de Paiva, J. Mendes, *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (2004) 3058
- ³⁸ J.M. Greneche, F. Varret, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15** (1982) 5333-5344
- ³⁹ M. R. Schütz, A. E. Schedl, F. E. Wagner, J. Breu, *Applied Clay Science*, **54** (2011) 281-286