



AKI kíváncsi kémikus

Az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézete 2009 nyarán „AKI kíváncsi kémikus” címmel középiskolás diákok részére nyári kutatótábort szervezett. A táborral az volt a céljuk, hogy felkeltsék a diákok érdeklődését a természettudományos tárgyak és elsősorban a kémia iránt, segítsék pályaválasztásukat.

A középiskolások egy héten keresztül részt vehettek az intézetben folyó kutatásokban, közelebbről megismerhettek egy-egy kémiai eljárást vagy anyagvizsgálati módszert és betekintést nyerhettek az intézet életébe. A kutatótáborban 25 diák vett részt 19 hazai és határon túli településről. A diákok vizsgálati eredményeiket és a megértésükre szolgáló szakirodalmi anyagokat dolgozatokban foglalták össze. A legjobbak közül kettőt lapunkban is bemutatunk.

Egyúttal köszönjük és köszöntjük az intézet kezdeményezését, mely a kémia vonzerejének a diákság körében való részes csökkenése idején mindenképpen példamutató, és alkalmas arra, hogy a fiatalokban a kémiai kísérletezés öröme keresztül felébressze a kémia iránti érdeklődést és tágabb értelemben visszaadja szemükben a természettudományok ismeretek gyengülő társadalmi presztízsét.

Fridrich Bálint – Najbauer Eszter

■ Petrik Lajos Két Tanítási Nyelvű ■ A Ciszterci Rend

Vegyipari Szakközépiskola,
Budapest

Nagy Lajos Gimnáziuma és Kollégiuma,
Pécs

Fullerének előállítása rádiófrekvenciás plazmában átmenetifém-katalízissel

Az elmúlt 25 év egyik legizgalmasabb és leginkább érdeklődésre számot tartó felfedezése volt a fullerének előállítása. A különböző fulleréneket a szén harmadik allotróp módosulatának tekinthetjük a grafit és a gyémánt mellett. Allotrópiának nevezzük azt a jelenséget, amikor egy elemnek több stabil kristályszerkezete is ismert.

A fullerének a modern futball-labdára hasonlító, gömbszerű szénmolekulák. Nevüket Buckminster Fuller amerikai építésről kapták, aki a hasonló szerkezeti felépítést (geodetikus kupola) épületek tervezésekor kidolgozta [1]. Már az 1700-as években foglalkozott Euler az olyan önmagukba vizsztatérő zárt felületekkel, melyeket csak szabályos sokszögek alkotnak. A fullerének szabályos öt-, illetve hatszögekből állnak. Az ilyen testekre vonatkozó Euler-tételből következik az is, hogy ha a zárt idomot ötszögek és hatszögek alkotják, akkor 12 ötszögnek kell az idomban lennie, míg a hatszögek száma tetszőleges. Ezek közül azok

az izomerek a legstabilabbak, melyekben az ötszögeket csupa hatszög veszi körül. A fullerén csak páros számú szénatomból állhat, mivel benne minden szénatom két szomszédos szénatomhoz kapcsolódik egyszeres, egy harmadik szénatomhoz pedig kétszeres kötéssel. Számítások alapján adódik, hogy a C_{60} -molekula a legstabilabb, ebben a legkisebb a szén-szén kötések közötti szögfeszültség. A C_{60} után stabilitás szerint a C_{70} következik, de rajtuk kívül még számos más fullerént is előállítottak, pl. C_{76} , C_{78} , C_{84} [2].

Az első tudományos publikációra, melyben felvetik a fullerének létezését, egészen 1966-ig kellett várni; a cikkben a sűrűség, illetve a csonkított ikozaéder meglepő szimmetriájával érvelnek a molekula létezése mellett. Ebben az időben sok tudós elemezte a csillagközi tér spektrumát, itt olyan vonalakokat találtak, amilyenekhez a Földön hasonlókat még nem láttak. Ekkor vetődött fel a gondolat, hogy érdemes lenne kipróbálni, mi keletkezik a grafit elpárolgatásakor.

Az alkalmas kísérleti lézerpárologtató már több éve megvolt, de mivel ezt csupán buta játéknak gondolták, csak később végezték el a kísérletet. A fulleréneket először Harold Kroto angol, Robert Curl és Richard Smalley amerikai kémikusok állították elő 1985-ben. Munkájukért 1996-ban kémiai Nobel-díjat kaptak [3].

A fullerének jelentősége és felhasználási lehetőségeik

A fullerének felhasználására már most is számos példa van. A molekulák szimmetriájából rengeteg speciális tulajdonság adódik. Többek között gyémántkeménységű réteget lehet velük létrehozni, de katalizátornak is használják a kőolaj-finomítás során. Könnyű napelemeket készítenek belőlük, és kenési képességük is figyelemre méltó. Alkalmazhatók a gyógyászatban, például MRI-kontrasztanyagként. Fontos tulajdonságuk, hogy fémionokkal szupravezetőket alkotnak. Például a K_3C_{60} már 18 K-en, a RbC_{60} már



30 K-en szupravezető tulajdonságokat mutat, azaz ellenállás nélkül vezeti az elektromos áramot. Korszerű hővédő és égést gátló bevonatok készítésében is felhasználhatják őket, mivel a mikronos vastagságú fullerénfilmnek nagy a szublimációs hője és lassú a párolgása. A fullerénkutatás egyelőre még nagyon fiatal tudományág, a potenciális felhasználási lehetőségek szinte beláthatatlanok. Jóllehet, a C_{60} ára jelentősen, kevesebb mint századrészére esett vissza az elmúlt években, még így is nagyon drága. Ez korlátozza a felhasználást, így a fullerének gazdaságos, ipari méretű előállítása a leendő kutatók feladata. [1]

A fullerének előállítása

A fullerének előállítására többféle eljárás szolgál. Az egyik lehetséges út aromás szénhidrogének égetése, és a keletkező koromból a fullerének extrahálása. A molekulákat előállíthatják grafitelektródok közötti elektromos ívvel, illetve induktív kicsatolású, rádiófrekvenciás (RF) plazmával [4]. Mi a kutatásunk során az utóbbival dolgoztunk.

A plazma az anyag negyedik halmazállapota, melyben szabad molekulák, gyökmolekulák, ionok, atomok, elektronok és fotonok találhatók, miközben az anyag elektromos töltését tekintve a környezet felé teljesen semleges. Ez az állapot a Földön rendkívül ritka, de az ismert világegyetemet alkotó anyag 99%-a plazmaállapotban van.

A plazmareaktor, amellyel dolgoztunk, duplafalú, vízűtéses rozsdamentes acélhenger; a tetejére van szerelve az akár 30 kW-os plazmát kialakító plazmagő. Ez három koncentrikus csőből áll: a legbelső a vívgázé, amivel a finom szemcseméretű porokat a plazmába juttatjuk, a középső a plazmagázé (He, Ar), a legkülső pedig a hűtő-



1. ábra. Az RF plazmareaktor működés közben

gázé. A plazma egy indukciós tekercs belsejében képződik, amelyet a nagyfrekvenciás tér által generált mágneses tér stabilizál. A kísérletekhez használt plazmareaktor látható az 1. ábrán.

A plazma létrehozásának több lépése van: először egy olajszivattyú segítségével lecsökkentjük a rendszerben a nyomást, majd argont kezdünk el áramoltatni, ami a szikráztatás hatására ionizálódik, a keletkezett ionok energiát vesznek fel a környezettől, ütköznek egymással és így kialakul a plazmaállapot.

Ezt elérve változtathatjuk meg a plazmagáz összetételét magasabb héliumtartalomra növelve, mivel a héliumot csak így hozhatjuk plazmaállapotba. Hélium azért szükséges, mert hővezető képessége sokkal nagyobb mint az argoné, és így a grafitpor gyorsabban párolog. A grafitporral keverve adagoljuk a Fe- vagy Cu-katalizátort. A plazmaláng belsejében, amint a szimuláci-

ón is láthatjuk (2. ábra), rendkívül magas hőmérséklet uralkodik: akár a 11 500 K körüli értéket is elérheti.

Az elpárolgott grafitporból két szénatomos (C_2) gyökök képződnek, amelyek a fullerének építőkövei. A C_2 -gyökök felismerhetők arról, hogy a 3. ábrán látható módon, a kvarcablakon át megfigyelve zöldre festetik a lángot.

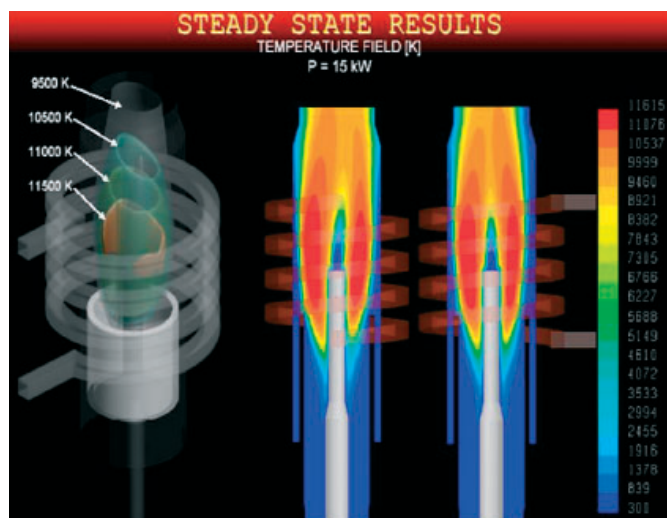
Az egyik kvarcablakon át felvettük a plazma emissziós spektrumát 350–1000 nm-es tartományban. 500, 630 és 660 nm-es hullámhosszak körül láthattuk a gerjesztett vas atomi vonalait, 700 nm felett pedig a gerjesztett argon atomi vonalait. A számunkra lényeges C_2 -gyökök sáv szerkezetét a 438–690 nm-es hullámhossz-tartományban láthattuk, de nagyobb szénatomszámú gyökök képződését is megfigyelhettük (pl: C_3 -gyökök 400 nm-nél). A spektrumokat a 4–5. ábrán láthatjuk.

A fulleréneket plazmában, átmenetifém-katalízissal állítottuk elő. Az előállítás folyamatát a 6. ábrán szemléltettük.

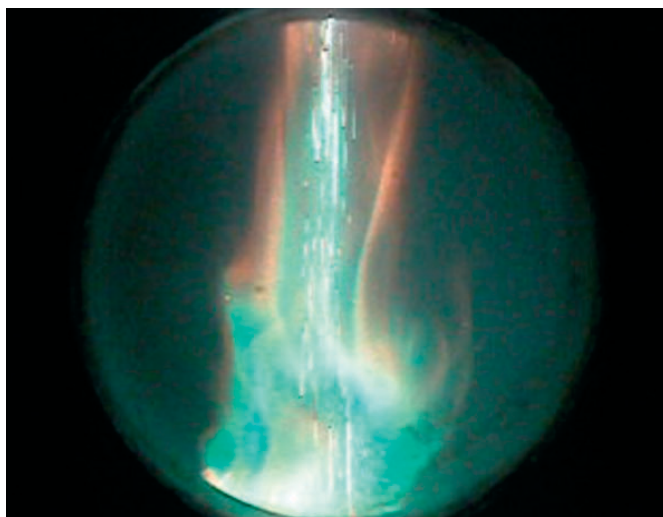
20 g grafitporhoz katalizátorként 5 g finom szemcseméretű vas-, illetve rézport adagoltunk a reaktorba hélium vívgázzal. A reakció lejártszódása után a cső alakú reakciótér falára lerakódott fulleréntartalmú kormot sávokban letisztítottuk és tovább vizsgáltuk. Mivel a grafitpor adagolási sebessége a két kísérletben nem volt azonos, a már arányított értékeket ábrázoltuk (7. ábra).

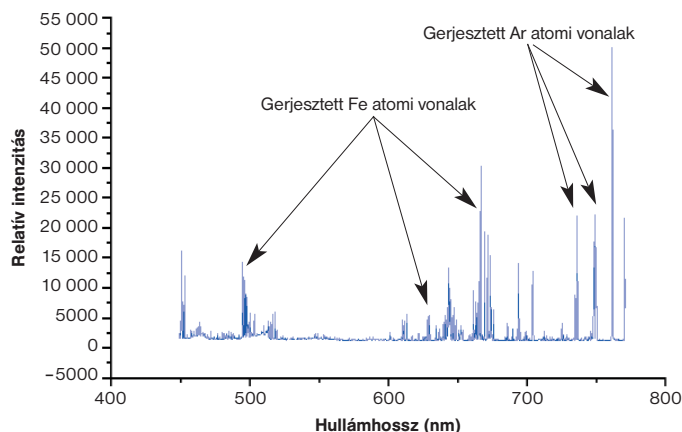
A reaktor teteje után két 15 cm-es és három 30 cm-es sávban takarítottuk le a kormot a reaktor faláról. A 7. ábrán láthatjuk, hogy a lerakódott korom mennyisége fokozatosan nőtt a reaktor közepéig, a 30–60 cm-es sávban rakódott le a legtöbb, míg a legsó két sávban alig rakódott le korom. A 60–90 cm-es, illetve a 90–120 cm-es sáv-

2. ábra. A plazmaláng hőmérséklet-eloszlása [5]

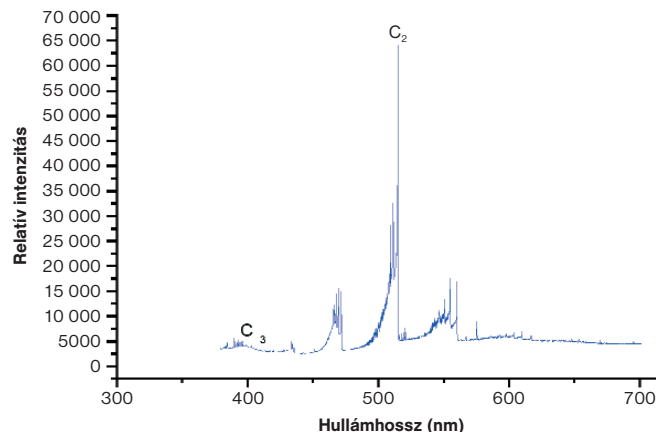


3. ábra. A C_2 -gyök lángfestése



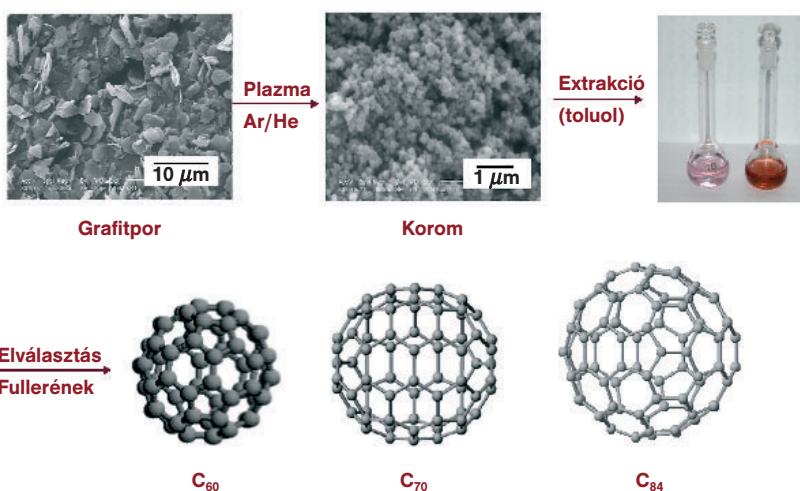


4. ábra. Plazma emissziós spektruma: Fe és Ar atomi vonalai

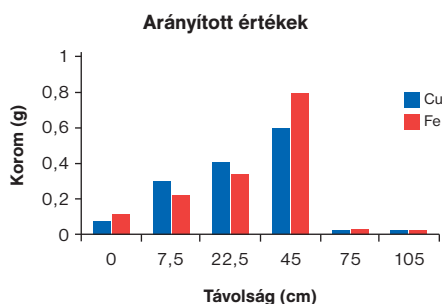
5. ábra. Plazma emissziós spektruma: C₂ és C₃ sávjai

ből olyan kevés kormot tudtunk begyűjteni, hogy azzal a két mintával nem tudtunk további vizsgálatokat végezni. Megfigyelhettük azt is, hogy a második és harmadik sávban a rézporos, míg a többiben a vasporos reakciónál rakódott le több korom.

Első négy mintánkból mindkét esetben kimértünk 100 mg-ot. Ezekből a fulleréntartalmat 10 cm³ toluol segítségével oldottuk ki 24 °C-on. A kioldás során a szűrőpapíron maradt a korom, míg a toluol jól oldja a fullerenet – ez az oldat pedig átcsepegett a papíron. A harmadik és negyedik sávból származó minták oldatai nagyon töménynek bizonyultak, így ezeknek 1 cm³-ét 10 cm³-re, azaz tízszeresére hígítottuk. A kioldás eredményét a 8. ábrán láthatjuk.



6. ábra. Az előállítás folyamata



7. ábra. Koromtartalom a plazmaégőtől mért távolsághoz viszonyítva

A kémcsövekben láthatók a rezes, illetve vasas minták oldatai (itt a harmadik és negyedik minta már fel van hígítva). A kémcsövek előtt álló mérőlombikok közül az elsőben tiszta oldószert (toluolt) találunk, a másodikban hígított C₆₀-oldatot, a harmadikban pedig ugyanennek az oldatnak a tömény változatát láthatjuk. Amint a képen is látszik, a tiszta C₆₀-oldatnak szép, élénk lila színe van, míg az általunk extrahált toluolos fullerénoldat barnás-lilás színű. Ebből arra következtethetünk, hogy a mi oldatunkban nem csupán C₆₀, hanem valószínűleg

más, nagyobb szénatomszámú fullerenek is voltak, pl. C₇₀, melynek toluolos oldata bor-

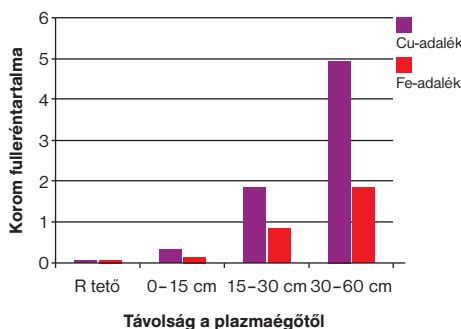
vörös. Ezt biztosan csak spektrofotometriás vizsgálattal tudtuk bizonyítani.

8. ábra. A toluolos kioldás eredménye



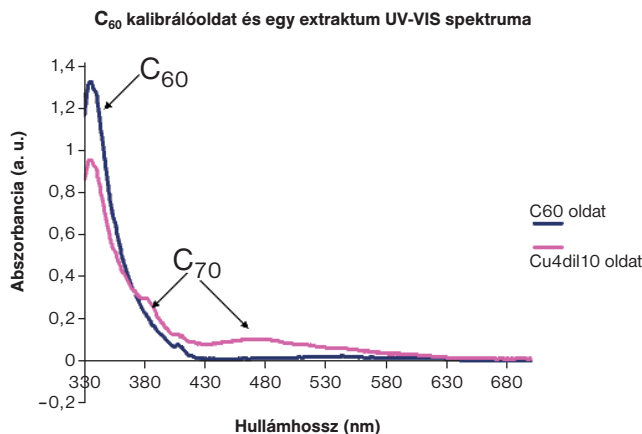


Vizsgálódásunk következő lépéseként spektrofotométerrel tanulmányoztuk anyagainkat. Felvettük mintáink UV-VIS (azaz a fény ultraibolya és látható tartományában észlelhető) abszorpciós spektrumát. A vizsgálat alapja, hogy a színes anyagok anyagi minőségükre jellemző hullámhosszú fényt nyelnek el. A vizsgálat során a mintát kis üvegtégelybe (küvetta) töltöttük, és fényt bocsátottunk át rajta. A fényelnyelés mértéke egyenesen arányos a fény küvettaiban megtett útjával (mely esetünkben állandó), a koncentrációval, és függ az anyagi minőségtől. Tehát vizsgálatunk során nemcsak mintánk minőségi összetételét tudtuk megállapítani, hanem a fullerének koncentrációira vonatkozóan is



10. ábra. A koromminták fulleréntartalma

nyertünk információkat. A 9. ábrán látható egy kalibrálóoldat (kék) és a negyedik sávból származó tízszeres hígítású rezes min-



9. ábra. Fullerénoldatok UV-VIS spektruma

ta (lila) spektruma. Jelentős csúcsot észleltünk 330 nm hullámhossznál, mely a kalibrálóoldat alapján a C_{60} -molekula csúcsa. A kalibrálóoldat görbéjén nem láttunk további csúcsokat, mivel az csak egyféle anyagot tartalmazott, de mintánk spektrumán még 380 és 480 nm hullámhossznál is találtunk csúcsokat. Ezeket irodalmi adatok alapján a C_{70} -molekula elnyeléséhez rendelhetjük.

A C_{60} - és C_{70} -csúcsok intenzitásarányából arra következtethetünk, hogy a reakció során főleg C_{60} keletkezett, és nála csak sokkal kisebb mennyiségű nagyobb szénatomszámú fullerént találtunk a mintánkban.

Ezután összehasonlítottuk mintáink C_{60} -tartalmát. Eredményeinket a 10. ábra grafikonján ábrázoltuk. Látható, hogy a rezes és a vasas kísérletnél – egyaránt – a reaktorban lefelé haladva nőtt a képződött fullerén mennyisége, a legtöbbet a 30–60 cm-es sáv-

ból tudtunk összegyűjteni. Az is jól látszik, hogy a második, rezes kísérletnél jóval több fullerén képződött mind a négy sávban, mint a vasas kísérletnél.

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy kísérleti munkánkban vas és réz katalitikus hatását vizsgáltuk a fullerének képződésére. A plazma emissziós spektrumában a fullerénképződésért felelős C_2 -gyökök mellett a fémadalékok atomi vonalait is azonosítottuk. Megállapítottuk, hogy az adott kísérleti paraméterek mellett rézkatalizátort alkalmazva több fullerén képződött, mint vas hatására.

Szeretnénk köszönetet mondani témavezetőnknek, Keszler Annának és konzulensünknek, Mohai Ilonának segítségükért, az MTA KK AKI Plazmakémiai Osztálynak, hogy munkánkhoz a feltételeket biztosította, az NKTH Mecenatúra-pályázatnak pedig az anyagi támogatásért.

IRODALOM

- [1] Braun Tibor: A káprázatos C_{60} molekula, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1996.
- [2] Beck Mihály: A fullerének felfedezésének története, Debreceni Szemle (1997) 3–4. szám
- [3] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Az elemek kémiája, I. kötet, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004.
- [4] B. Todorovic-Markovic, Z. Markovic, I. Mohai, Z. Nikolic, Z. Farkas, J. Szépvölgyi: Influence of Carbon Concentration and Rotational Temperature on Fullerene Yield in RF Reactor, Materials Science Forum Vol. 518, 2006. 211–216.
- [5] V. Colombo, E. Ghedini, A. Mentrelli: 3-D Turbulent Modelling of an ICPT Plasma with Detailed Gas Injection Section. Proc. ISPC 17, University of Toronto, 2005. 173.

Varga Bence

■ Zrínyi Miklós Gimnázium, Zalaegerszeg

Polisztirol előállítása környezetileg előnyös kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval

2009. június 28. és július 4. között az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetének kémiai kutatótáborában vettem részt. A pályázat beadásakor mindenki megjelölte, mely témával foglalkozna szívesen az egyhetes munka során. Az első helyre a „Környezetbarát polimer” c. témát írtam, így a tábor ideje alatt a polisztirol környezetkímélő előállításával foglalkozhattam. Ebben a cikkben leírom,

hogyan tudtam meg az eljárásról, a kémiai folyamatról, és milyen ismereteket szereztem erről a sokoldalú polimerről, a polisztirolról.

A beszámolót a munkafolyamatok sorrendjének megfelelően állítottam össze, ezért az írást öt részre tagoltam: a vegyületről általában, előkészítés, a polimerizáció folyamata, tisztítás és vizsgálatok, következtetések és tanulságok.

A polisztirol

1839-ben Eduard Simon német gyógyszerész a fahéjsav meszes hevítésével előállított egy addig ismeretlen anyagot, a sztírolt. Ugyanabban az évben felfedezte a polisztirolt is, azonban ő még nem tudta, hogy ez az anyag a korábban előállított sztírol polimerizációjával jött létre. A makromolekulák képződését ugyan csak 80 évvel később figyelték