

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

Ca₂Al RÉTEGES KETTŐS HIDROXID INTERKALÁLÁSA MECHANOKÉMIAI MÓDSZERREL

Toth Viktor¹, Ferencz Zsolt¹, Sipos Pál² és Pálinkó István¹

¹SZTE Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8

²SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7

A szintézisek során mechanokémiai úton, keverőmalomban Ca₂Al réteges kettős hidroxidot állítottunk elő úgy, hogy az egyes mintákhoz nátrium-glükonátot, illetve nátrium-oxalátot adtunk. Az előállított minták szerkezetét porröntgen diffraktometriával (XRD), infravörös spektroszkópiával (IR), valamint energiadisziperzív-röntgen analizátorral kombinált pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-EDX) jellemeztük. Eredményeink alapján az oxalát anion interkalációja sikeres volt, míg a glükonát anioné egyértelműen sikertelen.

Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok felfedezésére a 19. században került sor. Azóta már számos képviselőjüket állították elő ^[1-2]. Széles körben elfogadott elnevezésük az LDH ami az angol nevükből – Layered Double Hydroxide – következik. Szerkezetük a brucit [Mg(OH)₂] felépítéséhez hasonlít és ebből is származtatható, mégpedig úgy, hogy a Mg²⁺-ionok egy részét háromértékű fémionokra cseréljük. A struktúrájából kifolyólag a rétegek nagy pozitív töltéstöbblettel rendelkeznek, amit a rétegek közt elhelyezkedő anionok kompenzálnak. A rétegtávolság általában 0,6–1 nm között változik, de ez nagymértékben megnövelhető, ha nagyobb méretű szerves molekulákat interkalálunk, azaz kitámasztjuk velük a rétegeket. Az LDH-k széles körben felhasználhatóak, mint anioncserélők, katalizátorok, katalizátorhordozók, valamint biológiai inertségük miatt gyógyszer-molekulák hordozójaként. A kutatásaink célkeresztjében jelenleg a Ca₂Al réteges kettős hidroxid áll. Ez az LDH egy nagyon fontos köztitermék a Bayer-eljárásnak. A folyamat során Al³⁺-ot és NaOH-ot nyernek vissza úgy, hogy közben az LDH-ból CaCO₃ képződik. Ezen réteges kettős hidroxid másik fontos tulajdonsága abban rejlik, hogy a Bayer-oldatokban jelenlévő különböző szerves és szervetlen anionokat képes interkalálni, valamint a különböző huminsavak megkötődnek a felületén, így a technológiai folyamatra nézve előnytelen anyagok eliminálhatóak a rendszerből.

Interkalált réteges kettős hidroxidok előállítására sokféle módszer ismert. A leggyakrabban alkalmazottak: I. együttes lecsapás módszere, II. dehidratációs-rehidratációs eljárás, III. közvetlen ioncsere módszere. A jelenlegi kutatásunk során mechanokémiai úton állítunk elő réteges kettős hidroxidokat, ami egy új, kevésbé elterjedt eljárás az LDH-k szintézisére és interkalációjára. Ez a módszer a réteges kettős hidroxidok még kiaknázatlan területéhez tartozik, valamint jelenleg kevés irodalom áll a kutatók rendelkezésére, De mechanokémiai úton (golyósmalomban) már állítottak elő Mg₃Al réteges kettős hidroxidot. ^[3] A mechanokémiai szintézis során az egyes alkotó fémek sóit a megfelelő molarányban keverve golyós malomban 1 órán keresztül száraz őrléssel kezeljük, majd ezt követően hozzáadjuk az interkalálendő komponenst és a megfelelő mennyiségű 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot. Az őrlést (nedves őrlés) további 2 órán keresztül folytatjuk.

Korábban már foglalkoztunk nátrium-glükonát- és nátrium-oxalát-tartalmú minták előállításával, mely során az együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk és jellemeztük az egyes szerves anionok $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ szerkezetére gyakorolt hatását. A jelenlegi kutatásainknak az a célja, hogy mechanokémiai úton állítsunk elő Ca_2Al réteges kettős hidroxidot és interkaláljuk az imént említett szerves anionokkal.

Kísérleti rész

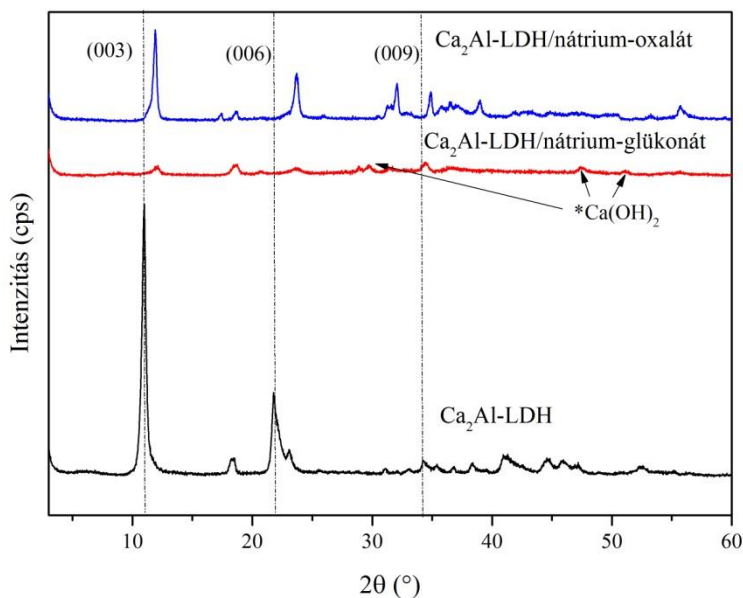
A kísérleteink során nátrium-glükonát- és nátrium-oxalát-tartalmú Ca_2Al réteges kettős hidroxidokat állítottunk elő mechanokémiai úton. Minden minta esetében a $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ molaránya 2:1, az Al^{3+} -interkalálható vegyület molaránya pedig 1:0,5 volt. A szintézisekhez egy a Retsch cégtől beszerzett MM400 típusú keverőmalmost használtunk. A szintézisparamétereket már korábban optimalizálták a kutatócsoportban. ^[4] A szintézisek során a már optimalizált kísérleti paramétereket alkalmaztuk. A golyó/minta tömegaránya minden esetben ~ 140 és az alkalmazott rázási frekvencia 11,6 Hz volt. A reakciókat inert atmoszférában kell végezni a szén-dioxid kizárása mellett, azért, hogy elkerüljük a minták elkarbonátosodását. Ez nagyon lényeges, mert a karbonátanion nagyon erősen kötődik a rétegekhez, így meggátolja más anionok interkalációját. Így, a szintézisek során nitrogénatmoszférát biztosítottunk a rázómalom őrlőtégelyeiben. A tégelyeket nitrogéngázzal átmosott drybox-ban töltöttük fel a komponensekkel, és még nitrogénatmoszféra alatt zártuk le, így zárva ki a széndioxidot a rendszerből. A kísérletek során a fémek hidroxidjait használtuk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ és $\text{Al}(\text{OH})_3$), valamint az interkalálható szerves vegyületek nátriumsóit (nátrium-oxalát és nátrium-glükonát).

Az előállított minták szerkezetét por-röntgendiffraktometriával (XRD), infravörös spektroszkópiával (IR), valamint energiadiszipatív röntgenanalizátorral kombinált pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-EDX) jellemeztük. A szomszédos rétegek távolságát a röntgendiffraktogramokon a (003) reflexiókhoz tartozó 2θ szögek értékeiből a Bragg egyenlet alapján határoztuk meg. A diffraktogramokat 3° -tól 60° -ig rögzítettük egy Philips PW1710 készülék segítségével 4° /perces szkennelési sebességgel. A kristályok morfológiáját egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóppal jellemeztük és az elemterképeket egy Röntec QX2 energiadiszipatív mikroanalitikai rendszer segítségével rögzítettük. A minták infravörös spektrumait egy BIORAD FTS-65 A/896 típusú, DTGS detektorral felszerelt infravörös spektrofotométerrel rögzítettük. Egy spektrumot 256 szkenből állítottunk elő. A felbontás 2 cm^{-1} volt. A spektrumok alapvonal-korrekciójához és a szükség szerinti simításokhoz a Spekwin32 programcsomagot használtuk fel.

Eredmények és értékelésük

A kísérletek során több Ca_2Al réteges kettős hidroxidot állítottunk elő, amelyek különböző interkalálható szerves vegyületeket tartalmaztak. Kijelenthetjük, hogy minden szintézis során keletkezett réteges kettős hidroxid, amit alátámasztanak az egyes minták diffraktogramjain megjelenő (003), (006) és (009) reflexiók. Az 1. ábrán láthatóak az egyes mintákról készült diffraktogramok.

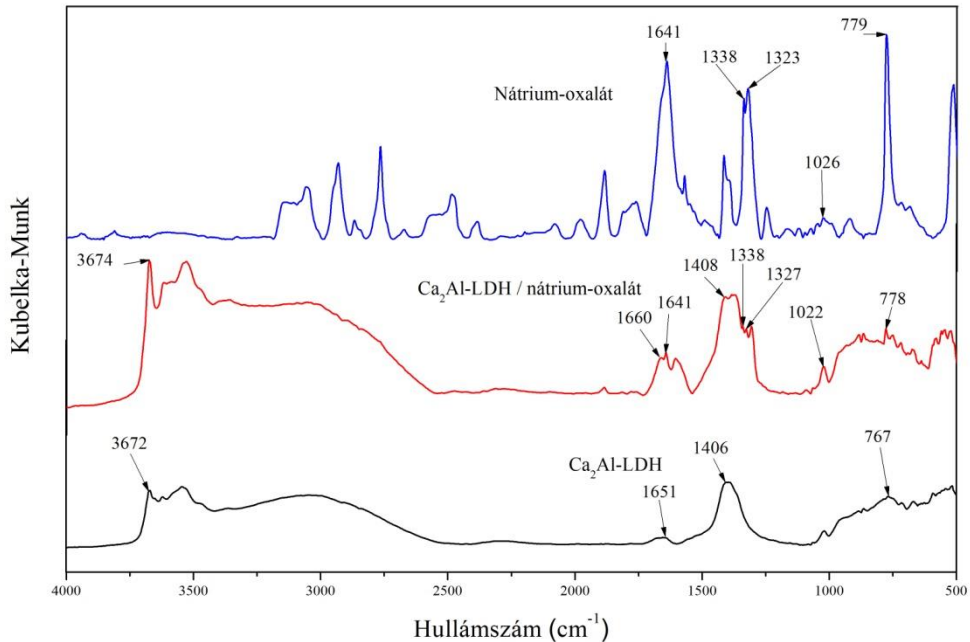
1. ábra A tiszta, nátrium-glükonátot és nátrium-oxalátot tartalmazó Ca_2Al réteges kettős hidroxidok diffraktogramjai



A réteges kettős hidroxidok rétegtávolságát a legalacsonyabb 2θ szögnél található (003) reflexió helyzetéből a Bragg egyenlet segítségével határozhatjuk meg. A számított rétegtávolság magában foglalja egy réteg vastagságát valamint a két réteg közti távolságot. A tiszta $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ esetében ez a rétegtávolság 0,8 nm, míg a szerves sókat tartalmazó minták esetében ez 0,7 nm. A diffraktogramokon jól látszódik, és az értékek is mutatják, hogy ez a rétegtávolság csökkent a glükonát- és oxalátanion hatására, ugyanakkor ez a változás gyakorlatilag elhanyagolható mértékű. A (003) reflexiók változatlansága ugyanakkor nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy az egyes szerves anionok interkalálódtak. További érdekesség az, hogy a nátrium-glükonát jelenlétében jelentősen csökkent a minta kristályossági foka, amire az alacsony intenzitásokról és a megnövekedett félértékszélességekből következtethetünk. A Scherrer egyenlet segítségével a félértékszélességek ismeretében meghatározható a részecskeméret, ami a (003) reflexió esetében a részecskék vastagságát jelenti, így következtethetünk arra, hogy a részecskék átlagosan hány lapból épülnek fel. A részecskeméret jelen esetben 40 és 50 nm közt változik.

A 2. ábrán bemutatom az nátrium-oxalát-tartalmú minták infravörös spektrumait.

2. ábra Nátrium-oxalát, LDH/nátrium-oxalát és a tiszta LDH IR spektrumai

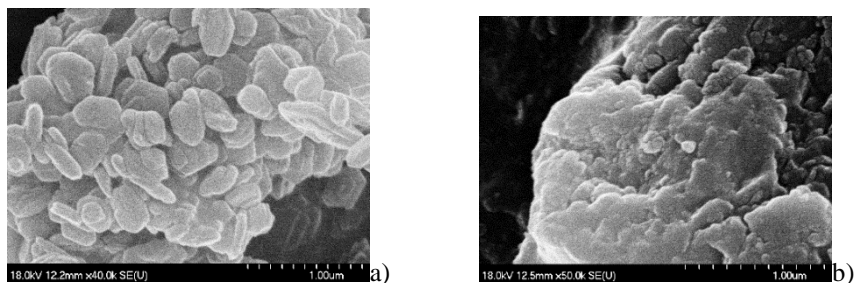


Az infravörös spektrumokon jól látható, hogy a tiszta Ca₂Al-LDH és a nátrium-oxalát-tartalmú LDH spektruma egyezéseket mutat. Azt is kijelenthetjük, hogy az oxalátanion nem bomlott el, ezt bizonyítja az 1641, 1338, 1326 és 779 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő csúcsok, amiket a tiszta LDH spektruma nem tartalmaz. Az 1641, 1408 cm⁻¹ hullámszámoknál megjelenő csúcsok a C–O vegyértékrezgésekhez rendelhetők.

A nátrium-glükonát-tartalmú minta esetében is rögzítettük az infravörös spektrumokat, de ebben az esetben nem volt különbség az interkalált minta és az alap LDH spektruma között. A glükonátra jellemző csoportok rezgései nem jelentek meg az interkalált minta spektrumán, tehát kijelenthetjük, hogy az interkaláció ebben az esetben nem volt sikeres.

A 3. ábrán bemutatom a különböző mintákról pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételeket.

**3. ábra a) Nátrium-oxalát-tartalmú minta SEM felvétele 40k nagyítás mellett,
b) Nátrium-glükonát-tartalmú minta SEM felvétele 40k nagyítás mellett**



A nátrium-oxalát-tartalmú minta esetében jól látható, hogy kialakult a réteges kettős hidroxidokra jellemző hatszöges morfológia. A nátrium-glükonát-tartalmú minta esetében a SEM felvételek azt mutatják, hogy eltűnt az LDH-kra jellemző morfológia ez alátámasztja a röntgendiffraktometriás mérések eredményeit, miszerint nagymértékben lecsökkent a kristályossági fok. Érdekes továbbá megjegyezni, hogy a nátrium-oxalát-tartalmú minták esetében találtunk nagyobb nátrium-oxalát kristályokat, amelyek felületén a Ca_2Al réteges kettős hidroxid megkötődött, ami arra utal, hogy az interkaláció határfoka nem volt 100%-os.

A méréseink során rögzítettük a minták elem térképeit, amely jól mutatja a kalcium és az alumínium homogén eloszlását mindkét minta esetében, valamint az oxalátanion-tartalmú minták esetében a szén eloszlása is homogén a részecskéken belül, ami azt bizonyítja, hogy az anion interkalálódott a rétegek közé. A glükonátanion-tartalmú LDH esetén az EDX gyakorlatilag nem mutatta ki az LDH-ban a szén jelenlétét, ami szintén azt mutatja, hogy az interkaláció sikertelen volt.

Összefoglalás

Kísérleti munkánk során Ca_2Al réteges kettős hidroxidokat állítottunk elő mechanokémiai úton. A kísérletek során az volt a célunk, hogy glükonát- és oxalátanionokat interkaláljunk. Az eredményeink alapján kijelenthetjük, hogy az oxalátanion interkalálódott a Ca_2Al -LDH-ba, de a glükonátanion nem.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, 11, 173-301.
- [2] D.G. Evans, R.C.T. Slade, *Struct. Bond.* **2006**, 119, 1-234.
- [3] W. Tongamp, Q. Zhang, F. Saito, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 22, 9210-9215
- [4] Pásztor Krisztián, Bsc szakdolgozat, Kalcium-alumínium réteges kettős hidroxid mechanokémiai előállítása, **2013**, SZTE, Magyarország