

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

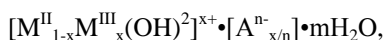
TISZTA ÉS HIERARCHIKUS SZERKEZETŰ CaFe RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK SZINTÉZISE DÖRZSMOZSÁRBAN

Szabados Márton¹, Ferencz Zsolt¹, Sipiczki (Ádok) Mónika², Pálinkó István¹, Sipos Pál²

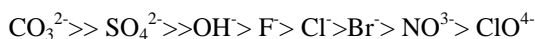
Szegedi Tudományegyetem, ¹Szerves Kémiai Tanszék, ²Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok, röviden LDH-k (layered double hydroxides), a természetben nagy számban előforduló, azonban mesterségesen is előállítható brucit $[M^{II}(\text{OH})_2]$ szerkezetű anyagok. A rétegekbe beépülő háromvegyértékű fémionok miatt azok pozitív töltéssel rendelkeznek, melyek kompenzálására anionok találhatóak a rétegek között, víz molekulák jelenlétében. Az LDH-k a következő általános formulával írhatóak le:

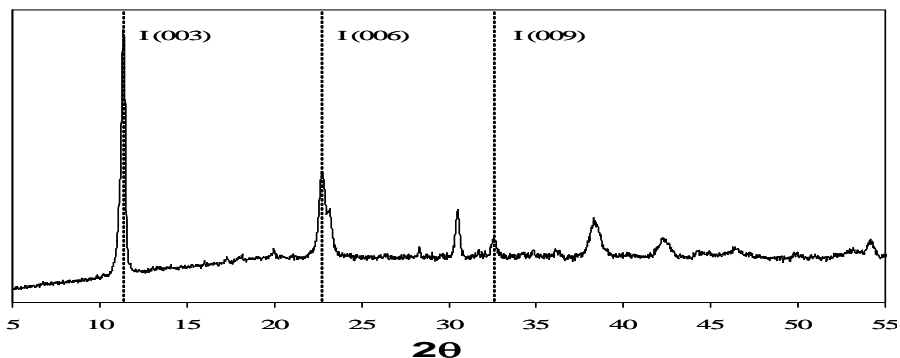


ahol n az anionok töltése, m a rétegek között kötött vízmolekulák száma, és x az M^{III} fémionok anyagmennyiségének mértékét adja meg az M^{III} - és M^{II} -ionok összanyagmennyiségéhez mérten ^[1]. A különféle anionok különböző erősséggel is kötődnek meg, így eltérő mértékben cserélhetők ki az LDH-kban. A megkötődés erősségének csökkenő sorrendje a következő ^[2]:



Jól látható, hogy a karbonátionok kötődnek meg a legerősebben, ezért az LDH-k szintézisekor mindig célszerű nitrogén-atmoszférát biztosítani, a karbonátionok bekötődésének megakadályozására, ezzel lehetővé téve egyéb, számunkra hasznos anionok beépülését a rétegek közé. A röntgendiffraktometria (XRD) az LDH-k egyik legelterjedtebb szerkezetvizsgáló módszere. A diffraktogramokon fellelhető (003), (006) és (009) reflexiók mutatják az LDH-kra jellemző réteges szerkezetet (1. ábra).

1. ábra A réteges kettős hidroxidok jellemző röntgen diffraktogramja.



Továbbá gyakran alkalmazott mérési módszerek közé tartozik még az LDH-k pásztázó elektronmikroszkópos (SEM), és infravörös spektroszkópiái (IR) vizsgálata is.

Előbbivel az LDH-k morfológiáját szokás tanulmányozni, mivel azok jellemzően réteges szerkezetet mutatnak. Míg az utóbbi módszerrel az LDH-k rétegei között vagy a külső felületen található anionok vegyértékrezgése és magukra az LDH-kra jellemző OH- és O–fémion–O egységek rezgése láthatóak.

Kísérleteink során dörzsmozsár használatával, a hidrokalcium LDH-k csoportjába tartozó CaFe-LDH-kat állítottunk elő. Ezek a szintézisek, a különböző malmokban történő előállításokhoz hasonlóan, a mechanokémiai szintézisekhez sorolhatóak, ahol is mechanikai energiaközlés hatására alakulnak át az adott kiindulási reagensek a kívánt termékekké. Egy malmot használó eljárás esetén ezt az energiát, az őrlés folyamán, az adott őrlő testek adják át, kinetikus és termikus energia formájában. A dörzsmozsarat alkalmazó szintézisek során a reakciók lejátszódásához szükséges energiát maga a szintézist végző személy termeli meg, és adja át a reagenseknek egy pisztillus (törő) segítségével.

Kutatásaink célja volt, hogy megtudjuk, egy egyszerű dörzsmozsáros szintézissel lehet-e CaFe réteges kettős hidroxidot előállítani és rétegeik közé nagyobb szerves aniont interkalálni. A szakirodalomban igen kevés közlemény található LDH-k dörzsmozsáros szintéziséről és interkalálási kísérleteiről, ezért is választottuk ezt a kutatási témánként.

Kísérleti rész

A CaFe-LDH-k dörzsmozsáros szintézisének kínai kutatók leírását használtuk támpontként, akik MgAl-LDH-t állítottak elő magnézium- és alumínium-nitrát sókból^[3]. Első lépésként 5 perces száraz, kézi őrlést végeztek, melyet lúgoldat hozzáadásával, 1 óráig nedves, kézi őrlés követett. Kísérleteink során hasonlóan jártunk el, ám kiindulási reagensekként kalcium-hidroxidot és kristályvizet vas(III)-kloridot használtunk, 0,6 gramm össz tömegben, 2:1 molarányban. A nedves őrlés kezdete előtt 600 µl, 0,1 M NaOH oldatot adtunk a porkeverékhez, továbbá a szintézist nitrogén-atmoszféra alatt végeztük, egy glovebox segítségével, a karbonátionok beépülésének elkerülése érdekében.

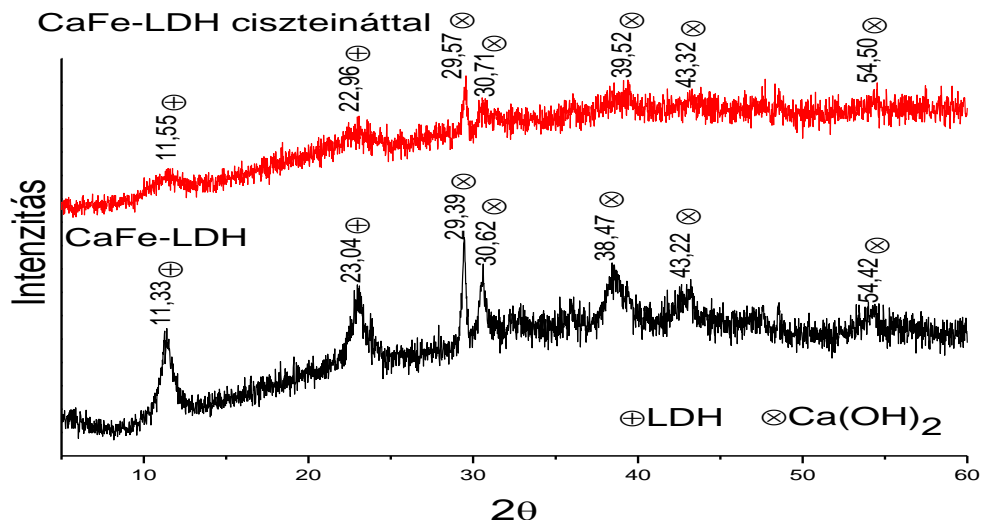
Szerves anionok mechanokémiai interkalálásáról, és így hierarchikus szerkezetű LDH-k készítéséről, szintén meglehetősen kevés publikáció olvasható. Az egyik ilyen közleményben MgAl-LDH-kba építettekbe valproinsavaniont, melyet a gyógyászatban az epilepszia kezelésére használnak^[4]. A kutatás során MgAl-LDH porhoz adták a valproinsav nátrium sóját, és kevés mennyiségű vizet, majd dörzsmozsárban kézzel őrlték össze a reagenseket. Interkalálási kísérleteink során hasonlóan jártunk el, mint a fentebb leírt CaFe-LDH-k előállításakor, azonban a kézi, száraz őrlést követően a lúgoldat mellett, a kiindulási vas anyagmennyiséggel egy-egy molarányban L-cisztein port is öntöttünk a dörzsmozsárba. Az így elkészült mintákat minden esetben, röntgendiffraktometriai, pásztázó elektronmikroszkópos és infravörös spektroszkópiai mérésekkel vizsgáltuk.

Eredmények és értékelésük

A CaFe-LDH minta röntgendiffraktometriás mérései jól mutatják az LDH-kra jellemző reflexiókat, azaz a 11° 2θ körüli értéknél lévő (003)-as reflexiót, és a 23° 2θ környékén lévő (006)-os reflexiót is (2. ábra). A reflexiók jól azonosíthatóak, ám az átlagosnál nagyobb félértékességűek, ami a minta amorfabb szerkezetére utal.

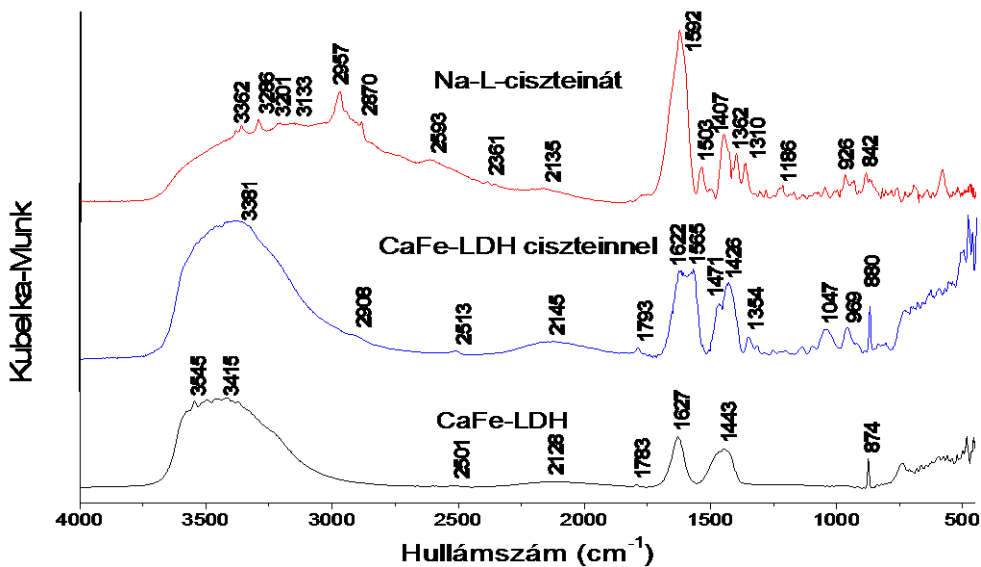
Ezek a reflexiók kisebb intenzitással, de jól láthatóan a hierarchikus LDH diffraktogramján is megjelentek. A többi reflexió egyértelműen hozzárendelhető a kalcium-hidroxid kiindulási reagenshez, a számottevő alapvonal emelkedés pedig a vas(III)-hidroxid jelenlétének eredménye. A ciszteinát tartalmú LDH diffraktogramján nem jelent meg a (003)-as reflexió kisebb 2θ értéknél, ez azt mutatja, hogy az aminosav anionok beépülése nem okozott rétegtávolság növekedést, de azt is jelentheti, hogy ezen ionok nem interkalálódtak.

2. ábra A CaFe-LDH és az interkalált LDH diffraktogramjai



Az infravörös spektroszkópiai mérések, a tiszta és a hierarchikus LDH-k esetén is, a réteges kettős hidroxidokra jellemző spektrumokat adták (3. ábra). Mind a kettő LDH-nál egy jól látható, széles abszorpciós sáv figyelhető meg 3500–3200 cm⁻¹ tartományban, mely az OH-csoportokra jellemző vegyértékrezgési tartomány. Ez a kétféle fémionhoz kötődő, hidrogénkötésekkel hálózatba rendeződött OH-csoportok nagy mennyiségű jelenlétére utal.

3. ábra A tiszta CaFe-LDH, a ciszteinnáttal kezelt CaFe-LDH, valamint az Na-L-ciszteinát infravörös spektruma

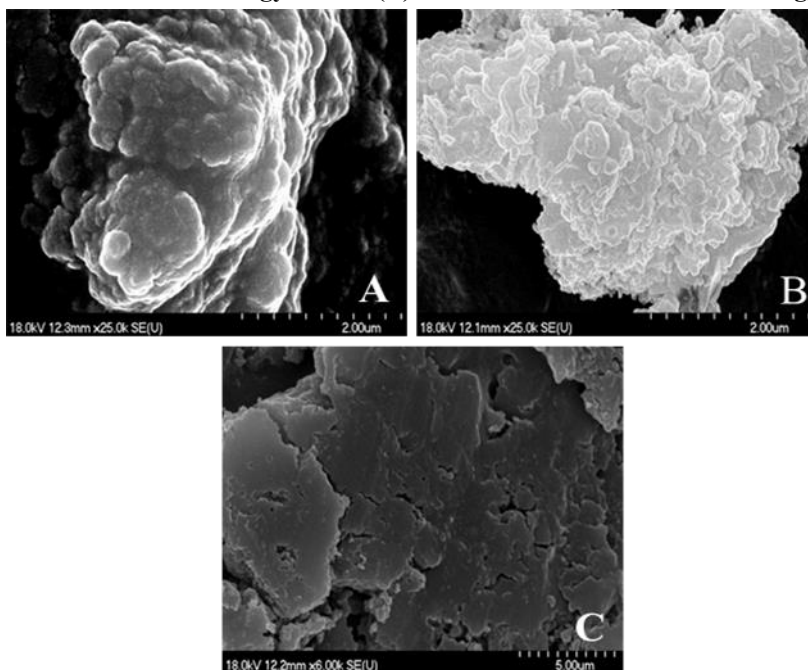


A tiszta LDH esetén 1627 cm⁻¹-nél, a ciszteinát tartalmú LDH-nál az 1622 cm⁻¹-nél jelentkező elnyelési sávok a rétegek közti térben lévő vízmolekulák deformációs

rezgéseikhez tartoznak. Továbbá érdemes megemlíteni, hogy a tiszta LDH-nál nem látható a karbonátió aszimmetrikus nyújtórezgés sávja 1360 cm^{-1} -nél, amely azt mutatja, hogy a glovebox használatával teljesen sikerült megakadályozni a karbonátió interkalálódását. Továbbá a 900 cm^{-1} alatti sávok a rétegek O–fémion–O egységeihez köthetőek. A Na-L-ciszteínát spektrumán jól láthatóak 1600 cm^{-1} és 1300 cm^{-1} között a karboxilátió jelenlétét mutató abszorpciós sávok, valamint 2593 cm^{-1} -nél a tiol csoportra jellemző sáv. A ciszteínáttal kezelt LDH spektrumán mind az LDH-kra jellemző, és mind a ciszteínára jellemző abszorpciós sávok megtalálhatóak, csak kisebb intenzitással, ami azt mutatja, hogy az aminosav anion jelen van a mintában.

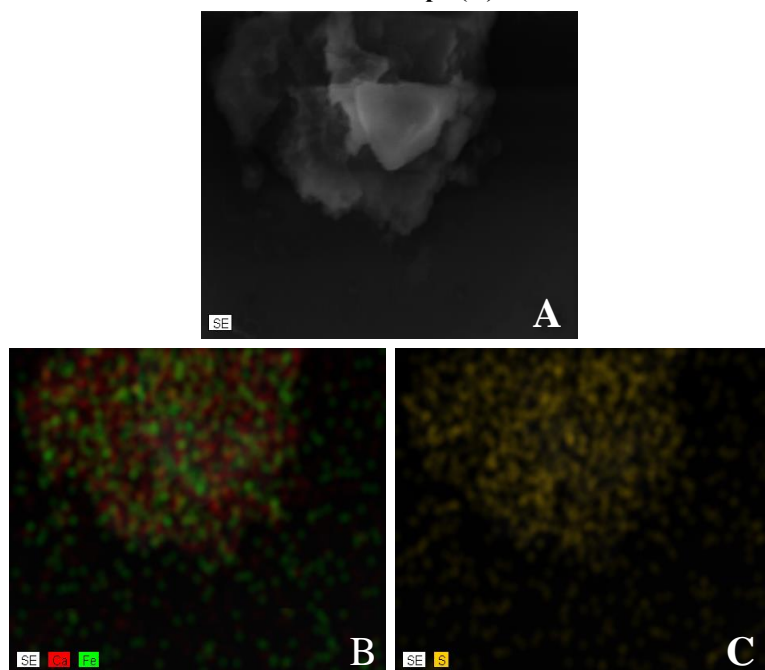
Pásztázó elektronmikroszkóppal a termékek, és a kiindulási anyagok morfológiáját is megvizsgáltuk (4. ábra), valamint az elektronmikroszkóp energiadiszperzív spektrométer feltétével lehetőségünk nyílt elemterképeket is készíteni a mintákról.

4. ábra SEM felvételek: CaFe-LDH 25000-szeres nagyításban (A), CaFe-LDH ciszteínáttal 25000-szeres nagyításban (B) és Na-L-ciszteínát 6000-szeres nagyításban (C)



A SEM képeken jól látható az LDH-k réteges szerkezete és a Na-L-ciszteínát az LDH-kétől eltérő morfológiája, amely azt mutatja, ha a ciszteínát molekulák jelen vannak, akkor nem az LDH-k felszínén találhatóak meg, hanem a rétegek között. A szerves anyagokkal nem kezelt LDH-król készültek elemterképek is, melyeken a kalcium, és vas atomok egyenletesen helyezkednek el, ami azt bizonyítja, hogy valóban CaFe-LDH keletkezett, továbbá az elemanalízis a Ca és Fe atomok 2:1 mólarányát mutatta (5. ábra). A ciszteínáttal kezelt LDH elemterképén, a kén atomok is egyenletesen elszórva találhatóak meg, amely arra utal, hogy a ciszteínát anionok jelen vannak, és a rétegek között rendezetten helyezkednek el a mintában.

5. ábra A ciszteináttal kezelt minta SEM-EDS képe (A), a Ca és Fe elem térképe (B) és S elem térképe (C)



Összefoglalás

Kísérleteink során sikerült igen egyszerű módon, csupán kézi erőt használva, dörzsmozsárban tiszta CaFe-LDH-t előállítanunk, továbbá olyat, amely rétegei között ciszteinát anionokat is tartalmazott. Az LDH készítés és az interkaláció sikerességét röntgendiffraktometriás, pásztázó elektronmikroszkópos és infravörös spektrometriai vizsgálatokkal is sikerült igazolnunk.

Köszönetnyilvánítás:

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával 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 keretei között valósult meg.

Irodalomjegyzék

[1] Velu, S., Shah, N., Jyothi, T.M., Sivasanker, S., *Microporous and Mesoporous Materials* **33** 61 (1999).

[2] Muksing, N., Magaraphan, R., Coiai, S., Passaglia, E., Akpan, U.G., Hameed, B.H., *Express Polymer Letters* **5** 428 (2011).

[3] Qi, F., Zhang, X., Li, S., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **74** 1101 (2013).

[4] Aki, H., Hirokazu, N., *Chemistry Letters* **39** 1060 (2010).