

Cinnamát–réteges kettős hidroxid nanokompozitok készítése és jellemzése

The preparation and characterisation of cinnamate–L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) nanocomposites

Srankó Dávid¹, Sipiczki Mónika², Szabó Mária², Kukovecz, Ákos³,
Kónya Zoltán³, Sipos Pál¹, Pálinkó István²

¹Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, ²Szerves Kémiai Tanszék, ³Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, H-6720 Magyarország

Summary

The synthesis and characterisation of various organic-ionorganic nanohybrids are reported in this contribution.

The host materials were Ca₃Fe-L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) and Mg₄Fe-LDH prepared by the co-precipitation method. (Our previous experiences with these LDH-types indicated that materials of the highest quality could be obtained at these compositions.) Deprotonated *trans* cinnamic acid molecules were the guests. Successful intercalation occurred by the post-synthetic treatment, i.e. the guest anion was introduced into the interlayer region of the host materials *via* ion exchange. Co-precipitation with the components of the host and the guest moieties did not lead to intercalated layered structures.

The obtained nanohybrids were studied by powder X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDX) coupled to the SEM instrument, thermal methods as well as infrared spectroscopy. These methods were used on one hand to prove that intercalation was successful and for the characterisation of the substances on the other.

XRD measurements revealed that the interlayer distances of the modified LDHs increased significantly, clearly indicating the success of intercalation. SEM images showed the expected lamellar structure of the LDHs. Elemental maps could be obtained by the SEM–EDX coupled method. These maps gave spectacular evidence that the hosts were LDHs indeed, and the organic guest anions were dispersed nearly evenly in the layered host materials.

Further characterisation was done through studying the thermal behaviour of the nanohybrids. Several steps of the gradual decomposition on temperature increase were identified, among others the gradual loss of the intercalated organic material. The treated FT-IR spectra (the spectrum of the host was subtracted from that of the composite LDH) revealed the success of intercalation once again, and the mode of intercalation was also indicated.

Bevezetés

Az anioncserélő tulajdonságú rétegszerkezetű anyagokat, a kationcserélő rétegszilikát elnevezéssel analóg módon, szokták – helytelenül – anioncserélő rétegszilikátoknak is nevezni, bár pontos nevük anioncserélő réteges kettős hidroxidok (az angol elnevezés layered double hydroxide, a szokásos rövidítés LDH – a továbbiakban, a teljes a nem rövidített megnevezés mellett, ezt fogjuk használni). Vannak ugyan természetes körülmények között is előforduló képviselőik, felhasználás céljára mégis inkább szintetizálni szokták őket. Alapképviseelőjük a

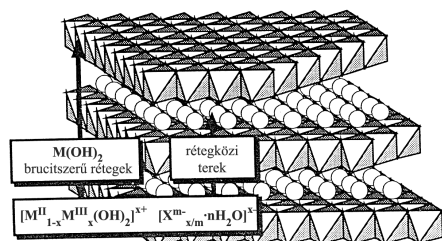
hidrotalcit, amely Mg(OH)₂ (brucit) alapú, és a Mg(II)-ionok egy részét Al(III)-ionok helyettesítik. A réteg szerkezete ettől nem sérül, de pozitív töltésű lesz, amely töltéseket a rétegek között elhelyezkedő részlegesen hidratált egyszerű anionok kompenzálják. Általánosságban a hidrotalcit szerkezetű réteges kettős hidroxid leírható a

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[X^{m-}_{x/m}.nH_2O]^{x-}$$

(1 > x > 0) képlettel. A jellemző szerkezet az 1. ábrán látható.

A réteges szerkezet hőkezelés hatására összeomlik, amorf keveréköxiddá válik. Újra-hidratálás esetén a rétegszerkezet többé-kevésbé helyreáll, egyesek közlemények szerint [1, 2] pontosan ugyanolyan lesz, mint amilyen kalcinálás

előtt volt. Akár így van, akár nem, a kalcinált keverénoxid sok hibahelyet tartalmazó, alapvetően bázikus tulajdonságú katalizátorként is felhasználható anyag.



1. ábra Az anioncserélő réteges kettős hidroxid szerkezete

A nem kalcinált kettős hidroxid is bázikus, de szabályos szerkezete miatt rosszabb katalizátor, mint kalcinált változata, ráadásul kisebb felületű is, hiszen a kis rétegtávolság miatt a nagy belső felületek nem hozzáférhetők a reaktánsmolekulák számára. A felületnövelés egy kézenfekvő módja a kitámasztás, azaz a rétegek közötti töltéskompenzáló kisméretű anionok cseréje nagyobb méretűekre. A nagyméretű anionokkal történő kitámasztás megvalósítható, de nem annyira egyszerűen, mint a polihidroxi-kationokkal végrehajtott rétegitámasztás a montmorillonit esetén [1, 2]. A kettős hidroxidok vizes oldatban nem duzzadnak, így közvetlen kitámasztásuk nagyméretű szerves anionokkal, az általános vélekedés szerint, nem lehetséges. A rétegek szétesésztatására általában hosszú szénláncú karbonsav-anionokat alkalmaznak [3, 4]. Ekkor a rétegtávolság jelentős mértékben megnő, de a kapott kitámasztott szerkezet egyáltalán nem bírja a hőterhelést. Ennek ellenére az ilyen szerkezeteknek is lehet létjogosultságuk, hiszen szerepelhetnek szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleteken lejátszódó reakciók, királis szerves anionnal történő kitámasztás esetén enantioszelektív folyamatok katalizátoraiként, és felhasználhatók optikailag aktív komponensekből álló elegyek szétválasztására is. Sőt, ha a becserélt szerves anion reakcióra

készíthető, akkora a kettős hidroxid, éppen szabályos szerkezete miatt, jelentősen befolyásolhatja az átalakulások irányát, azaz a zeolitok esetén jól ismert alakszelektív hatás megjelenése várható.

Ebben a munkában olyan szerves-szerveetlen nanokompozitok készítéséről és jellemzéséről számolunk be, amelyekben a rétegek közötti térben cinnamát ionok vannak. Elemezzük az alkalmazott szintézismódszereket, és bemutatjuk a sikeres szintézisek eredményeként kapott szerkezeteket. A nanokompozitokat főként abból a célból állítottuk elő, hogy majd tanulmányozhassuk a kettős hidroxidok szelektivitást befolyásoló hatását cinnamát ionok gazdaanyag (a kettős hidroxid) nélkül, szilárd fázisban már jól ismert [5] fényel indukált [2+2] fotodimerizációs reakcióira.

Kísérleti rész

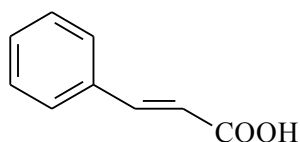
Az alkalmazott anyagok és készítésük

A szerves-szerveetlen nanohibrideket kétféleképpen készítettük.

A módszer: Gazdaanyagként kétféle kettős hidroxidot használtunk (Ca₃Fe-LDH és Mg₄Fe-LDH), melyeket ismert receptek [6] alkalmas módosításával készítettünk. Az együttletcsapás technikáját alkalmaztuk, azaz a megfelelő sók (CaCl₂ – Molar Chemicals, puriss; MgCl₂·6H₂O – Molar Chemicals, a. r.; FeCl₃·6H₂O, Molar Chemicals, puriss special) vizes oldatát lúgoldat (NaOH – Spektrum 3D, a.r; pH 13) segítségével együttesen hidroxiddá alakítottuk, amely az adott körülmények között réteges kettős hidroxid formájában az oldatból kivált. Szűrés, mosás és szárítás után ezekkel az anyagokkal dolgoztunk tovább. Kereskedelmi forgalomban kapható (Aldrich) *transz*-fahéjsavból (2. ábra) elkészítettük a Na-sót és vizes, illetve vizes-etanolos oldatának segítségével ioncserét hajtottunk végre. A kapott anyagot szűrtük és szárítottuk.

B módszer: Az előbbi módszernél is használt só-oldatokat és a fahéjsav Na-sóját tartalmazó vizes, illetve vizes-etanolos oldatot együttesen

csaptuk le a lúg segítségével (NaOH – Spektrum 3D, a.r.; pH 13), azaz *in situ* interkalálást szándékoztunk végrehajtani. A kapott anyagokat szűrés és szárítás után tanulmányoztuk tovább.



2. ábra A *transz*-fahéjsav szerkezeti képlete

Anyagjellemzési módszerek

A kapott anyagokat és a szerves anionokat nem tartalmazó kettős hidroxidok szerkezeti sajátosságainak vizsgálatára, különös tekintettel a rétegek közötti távolság meghatározására (por)röntgen diffraktometriát alkalmaztunk. A diffraktogramokat a 3–60 ° (2 Θ) tartományban, 4°/perc szkennelési sebesség mellett egy Philips PW1710 készüléken vettük fel Cu α sugárzást ($\lambda = 1,5418$ Å) használva. A reflexiók helyzetét Gauss-típusú függvények illesztésével határoztuk meg.

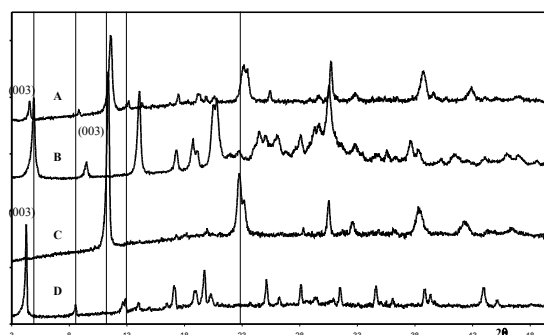
A szintetizált nanokompozitok topológiáját egy Hitachi S-4700 pástázó elektronmikroszkóppal tanulmányoztuk. Az anyagok kémiai összetételét a mikroszkóphoz csatolt energiadiszipatív mikroanalitikai készülékkel (Röntec QX2 EDS) határoztuk meg.

Az anyagok termikus tulajdonságait jellemzendő, egy MOM Q-1500D derivatográfal rögzítettük a TG (termogravimetrás) és a DTA (differenciális termikus analízis) görbéket, 2 °C/perc felületési sebességet alkalmazva.

Az interkaláció módját FT-IR spektroszkópia segítségével tanulmányoztuk. Az ehhez szükséges spektrumokat egy BIORAD FTS-65A/896 típusú, DTGS detektorral felszerelt infravörös spektrofotométerrel vettük fel, 2 cm⁻¹ felbontással. Egy spektrumot 256 szkemből állítottunk elő. A spektrumok alapvonal-korrektúrához, szükség szerinti simításához és gazda LDH spektrumának kivonásához a WIN-IR programcsomagot használtuk fel.

Eredmények és értékelésük

A cinnamátion interkalációjának sikerességét elsősorban a röntgendiffraktogramok elemzésével lehet megítélni. A réteges kettős hidroxidok jellegzetes diffraktogramját a 3. ábra C görbéje mutatja, amely a szerves anionnal nem kezelt Ca₃Fe-LDH mintáról készült.

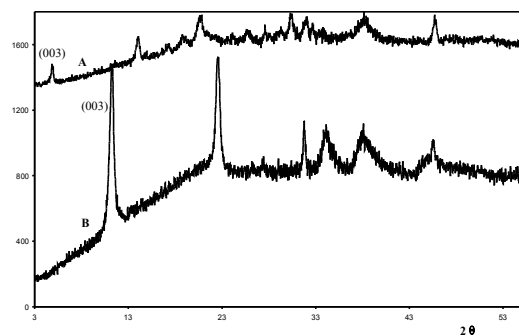


3. ábra A cinnamátionnal ioncserélt Ca₃Fe-LDH (A – vizes oldatból; D – vizes-alkoholos oldatból), a kezeltlen Ca₃Fe-LDH (C) és a kristályos Na-cinnamát (B) röntgen diffraktogramjai

Az anyag rétegtávolságának jellemzésére a legalacsonyabb 2 Θ értéknél megjelenő (003) reflexiót használják. A 3. ábra A és D görbéin ez a reflexió jelentősen eltolódik a kisebb 2 Θ értékek felé. Ez egyértelműen a rétegtávolság megnövekedését jelzi, vagyis azt, hogy sikerült a cinnamátiont a Ca₃Fe-LDH rétegei közé beépíteni.

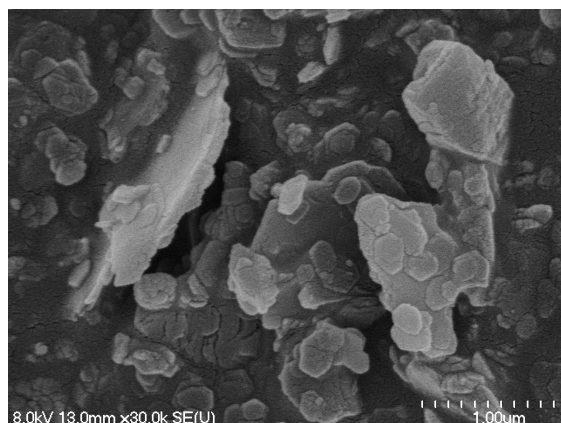
A szintézist az A módszer szerint végeztük, azaz a már kész réteges kettős hidroxidot módosítottuk ioncserével. Ez sikeresnek bizonyult akár a Na-cinnamát vizes, akár vizes-alkoholos oldatát használtuk. Nem jártunk sikerrel viszont akkor, amikor a B módszert használva az *in situ* interkalációt kíséreltük meg.

A cinnamátion interkalációja sikeres volt a Mg₄Fe-LDH esetén is, amint azt a (003) reflexió az alacsonyabb 2 Θ értékek irányába történő erőteljes eltolódása jelzi (4. ábra).



4. ábra A cinnamíonnal ioncserélt Mg_4Fe -LDH (A) és a kezeletlen Mg_4Fe -LDH (B) röntgen diffraktogramjai

A szerves-szerveetlen nanohibrid anyagaink pásztázó elektronmikroszkópos képei nyilvánvaló réteges szerkezetet mutatnak. Az 5. ábrán példaként az interkalált cinnamionokat tartalmazó Ca_3Fe -LDH képét mutatjuk be, amely az A módszer szerint készült, és az ioncsere vizes oldatból történt.



5. ábra A cinnamát- Ca_3Fe -LDH pásztázó elektronmikroszkópos képe

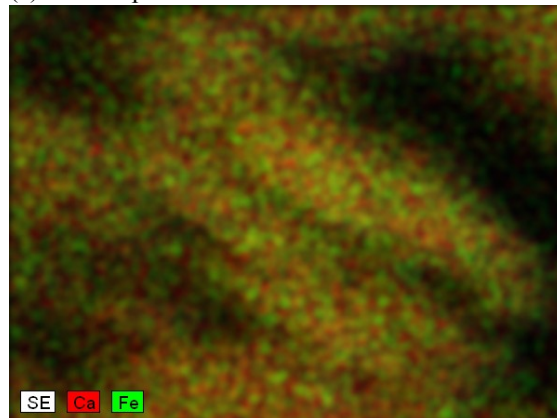
A mikroszkóphoz csatolt EDX készülék lehetővé tette az elemtérkép elkészítését is. Itt példaként a vizes alkoholos oldatból ioncserével készített cinnamát- Ca_3Fe -LDH kompozit elektronmikroszkópos képét (6/a ábra), Ca-Fe térképét (6/b ábra) és az O-C térképét (6/c ábra) mutatjuk be.

A Ca-Fe térkép alapján világos, hogy valóban kettős hidroxidról van szó, hiszen a két elem (ion) egyenletesen oszlik el a mintában, sehol sincs kalcium- vagy vasfelhalmozódás. Az O-C térkép

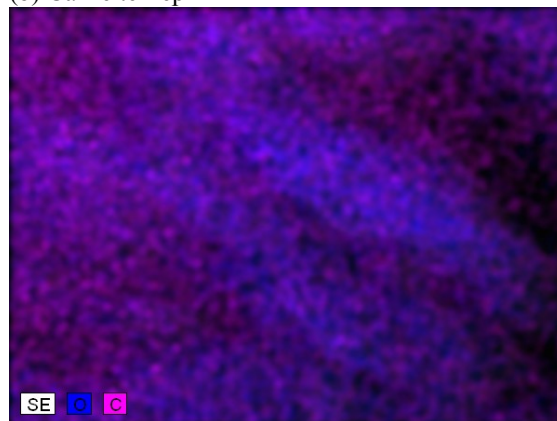
pedig azt mutatja, hogy a szénvegyület is közel egyenletesen oszlik el a kettős hidroxidban, azaz az interkaláció e módszer szerint is sikeres volt.



(a) SEM kép



(b) Ca-Fe térkép

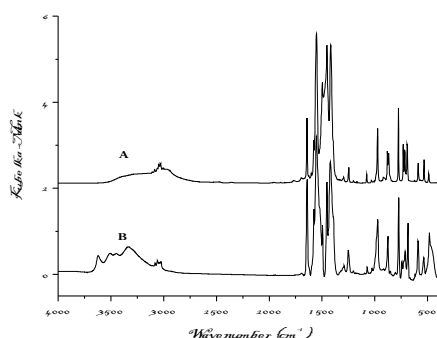


(c) O-C térkép

6. ábra A cinnamát- Ca_3Fe -LDH SEM-EDX térképei

Minden interkalált mintánk a kettős hidroxidokra jellemző termikus viselkedést mutatott. Először a fizisorbeált víz deszorbeálódott egy viszonylag szűk hőmérséklettartományban (373–393 K), majd fokozatosan a rétegek közötti víz, majd a szerkezeti víz az interkalált szerves anyaggal együtt távozott (528 K–640 K), végül a folyamat a rétegszerkezet összeomlásával zárult (1000 K körül).

Mintáinkat FT-IR spektrumait is felvettük. Az interkalált és a nem interkalált minták különbségi spektrumait összehasonlítottuk a Na-cinnamát spektrumával. Példaként a $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ A módszer szerint, vizes cinnamát oldatból interkalált mintájának különbségi spektrumát és a szilárd Na-cinnamát spektrumát mutatjuk be ugyanazon az ábrán (7. ábra).



7. ábra A szilárd Na-cinnamát IR spektruma (A) és a vizes oldatból ioncserével készített cinnamát- $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ nanokompozit különbségi spektruma (B)

Látható, hogy a két spektrum nagymérvű hasonlóságot mutat, azaz világos, hogy a kettős hidroxid tartalmaz szerves anyagot, és az cinnamát formában épül be a rétegek közé.

Összefoglalás

CaFe és MgFe réteges kettős hidroxidok rétegek közötti terébe, vizes vagy vizes-alkoholos oldatból ioncserével sikeresen juttattunk be cinnamát ionokat, így szerves-szervetlen interkalált nanohibrid anyagokat tudunk létrehozni. Az inter-

kaláció sikerességét többféle műszeres módszerrel bizonyítottuk, és a kapott szerkezeteket e módszerekkel jellemeztük is.

Irodalomjegyzék

- [1] Corma, A., Fairness, V., Martín-Aranda, R.M., Frey, F.: *J. Catal.*, 134, 58-65 (1992)
- [2] Roelofs, J.C.A., Lensveld, D.J., van Dillen, A.J., de Jong, K.P.: *J. Catal.*, 203, 184-191 (2001)
- [3] Reichle, W.T.: *J. Catal.*, 94, 547-557 (1985)
- [4] Reichle, W.T.: *CHEMTECH* 58-63 (1986)
- [5] Cohen, M.D., Schmidt, G.M. Sonntag, F.I., *J. Chem. Soc.*, 2000-2013 (1964)
- [6] Seida, Y., Nakano, Y., *Water Res.*, 34, 1487-1494 (2000)

