A dehidratáció és rehidratáció hatása egyszerű és összetett réteges kettős hidroxidok szerkezetére

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Bugris Valéria

Témavezetők: Dr. Kukovecz Ákos
Dr. Pálinkó István

Kémia Doktori Iskola
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szerves Kémiai Tanszék
Természettudományi és Informatikai kar │Szegedi Tudományegyetem

Szeged
2014

1. Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (LDH), más néven anioncserélő agyagásványok, olyan réteges szerkezetű anyagok, amelyek pozitívan töltött rétegei főként két és háromértékű fémionok hidroxidjaiból állnak, és a rétegek közötti teret negatív töltésű ionok, illetve víz tölti ki. Számos képviselőjük a természetben is előfordul, de ipari és kutatási célokra főként szintetikus úton állítják elő őket. A réteges kettős hidroxidok (LDH) előállítására sokféle módszer létezik; ezek segítségével könnyen előállítható fázistiszta termék. Az LDH-k egyik legfontosabb tulajdonsága az interkaláció lehetősége, ami azt jelenti, hogy a rétegek közötti anionok (majdnem) tetszés szerint cserélhetők. E tulajdonságból következően sokféle, különböző funkciójú hibrid anyag előállítása lehetséges, amelyek sokféle gyakorlati alkalmazási lehetőséget ígérnek. Manapság főként katalizátorként, katalizátorhordozóként, nanoreaktorként, reaktánsok hordozójaként, illetve gyógyszerek, gomba- és rovarirtó szerek gazdaanyagaként használják őket, hogy csak néhány alkalmazást említsünk.

Az LDH-k egyik legérdekesebb tulajdonsága az úgynevezett „memória effektus”. A réteges szerkezet hőkezelés hatására fokozatos vízvesztés után egy adott hőmérsékleten összeomlik, és az anyag amorf keverékoxiddá válik. Újrahidratálás során az eredeti szerkezet többé-kevésbé helyreáll, főleg ha a hőkezelés hőmérséklete nem volt túl magas (általában nem magasabb, mint 773 K, de a pontos érték függ az LDH típusától). A rehidratálás történhet vizes oldatban, sőt akár magas páratartalmú levegőben is. Amíg a dehidratáció folyamatáról nagyszámú tudományos közlemény született, addig a rehidratáció folyamatáról csak kevés információ áll rendelkezésünkre. Tehát munkám egyik ***fő célja a Ca(II)- és Fe(III)-tartalmú (CaFe-LDH a továbbiakban) réteges kettős hidroxidok hőkezelését követő rehidratáció részletes vizsgálata volt többféle szerkezetvizsgálati módszerrel.***

Amint azt már említettem, a rétegek közötti töltéskompenzáló anionok cseréjét interkalációnak nevezzük. Ennek egyik gyakran alkalmazott megvalósítási módja a dehidratáció-rehidratáció módszere. A dehidratáció során először a különféle pozíciókban kötött vízmolekulák, majd az anionok és a hidroxilcsoportok távoznak. A rehidratálás során az újonnan beépülő vízmolekulák és anionok segítségével újra kiépül a szerkezet, így akár nagyobb méretű szerves és szervetlen anyagok interkalálására is lehetőség nyílik. Noha ezt a módszert széleskörűen alkalmazzák, mégsem minden esetben működőképes. Tehát ***további céljaim voltak (i) a szén nanocső-CaFe-LDH nanokompozit előllítása, lehetőleg a dehidratáció-rehidratáció módszerével, de ha ez nem működik, akkor egy járható utat találni a nanokompozit előállítására; illetve (ii) a poliakrilát-CaFe-LDH előállítása és részletes szerkezetvizsgálata.*** Az utóbbi nanokompozit (amelyben az LDH a gazdaanyag és a poliakrilát a vendégmolekula) viszonylag szokatlan, hiszen általában az LDH-t építik be a polimermátrixba.

2. Kísérleti rész

2.1 Felhasznált anyagok és szintézismódszerek

2.1.1 A CaFe-LDH

A CaFe-LDH-k előállításához az együttes lecsapás módszerét használtuk. A folyamat során a két- és háromértékű fémionokat 2:1, illetve 3:1 arányban tartalmazó vizes oldatot állandó kevertetés mellett, karbonátmentes 3 M-os NaOH oldat folyamatos adagolásával a megfelelő pH értékig lúgosítjuk inert N_2 atmoszféra alatt, miközben a két fémion hidroxidcsapadéka kiválik.

2.1.2 A dehidratáció-rehidratáció módszere

A frissen előállított, száraz réteges kettős hidroxidot N_2-atmoszféra alatt 5 órán át hőkezeltük 773 K hőmérsékleten. Ezután a dehidratált anyag egyenlő részleteit pontosan szabályozott páratartalmakon tároltuk két héten keresztül. A relatív páratartalmak pontos beállítása telített sóoldatok segítségével történt:

Relatív páratartalom	Felhasznált vegyületek
6%	Lítium-bromid ($LiBr\ 2H_2O$)
9%	kálium-hidroxid (KOH)
11%	Lítium-klorid ($LiCl\ H_2O$)
22%	Nátrium-acetát (CH_3COONa)
29%	Kálcium-clorid ($CaCl_2\ 6H_2O$)
33%	Magnézium-klorid ($MgCl_2\ 6H_2O$)
38%	Nátrium-jodid ($NaI\ 2H_2O$)
43%	Kálium-karbonát (K_2CO_3)
53%	Magnézium-nitrát ($Mg(NO_3)_2\ 6H_2O$)
62%	Ammónium-nitrát (NH_4NO_3)
75%	Nátrium-klorid (NaCl)
84%	Kálium-klorid (KCl)
97%	Kálium-szulfát (K_2SO_4)

2.2.3 A szén nanocső–réteges kettős hidroxid nanokompozitok szintézismódszerei

A kísérletek kezdetekor már nagyon gyorsan kiderült, hogy a dehidratáció-rehidratáció módszerével nem lehetséges a szén nanocső réteges kettős hidroxid nanokompozit előállítása. Így más módszerekhez folyamodtunk.

Az együttes lecsapással előállított kompozitok szintézisekor sokféle módosítással próbálkoztunk az alapeljáráshoz képest.

Az *A* módszer: kezeletlen vagy savval kezelt többfalú szén nanocsövekhez (MWCNT) adagoltunk Ca(II)- és Fe(III)-ionokat egyaránt tartalmazó oldatot. A szintézist megismételtük dodecilbenzol-szulfonsav Na-sójának (DBS) hozzáadásával is. Az együttes lecsapást ezután NaOH-oldat adagolásával végeztük el 353 K-en, melyet egy hét kevertetés követett.

A *B* módszer: kezeletlen vagy savval kezelt többfalú szén nanocsövekhez, DBS jelenlétében vagy anélkül, adagoltunk NaOH-oldatot, majd ehhez csepegtettük 25 °C-on a Ca(II)- és Fe(III)-tartalmú oldatot, melyet egy hét kevertetés követett.

A *C* módszer: egy adag savval kezelt többfalú szén nanocsövet diszpergáltunk NaOH-oldatban ultrahangos kezelés segítségével, majd egy részletben hozzáadtuk a sóoldatot, melyet egy hét kevertetés (ultrahangos és mechanikai) követett 25 °C-on.

Minden előállított mintát Versapor 129 membránon szűrtünk, majd exszikkátorban tároltunk.

A többfalú szén nanocsövek savval (cc. H_2SO_4 és füstölgő HNO_3) való kezelésének célja a hibahelyek oxidatív úton történő kialakítása volt, hidroxil- vagy karboxilcsoportok létrehozásával.

A layer-by-layer (LbL) kísérletek során a dodecilbenzol-szulfonáttal interkalált CaFe-LDH rétegeinek szétválasztására (delaminációjára) dimetilformamidot (*D* szuszpenzió) vagy hexametilén-tetramint (*E* szuszpenzió) használtunk.

Az LbL során a rétegenkénti kiépítés kvarclemezre a következőképpen történt: (1) a lemez bemerítése a *D* vagy *E* szuszpenzióba, (2) mosás desztillált vízzel, (3) a szén nanocső szuszpenziójába történő merítés, majd (4) mosás desztillált vízzel. A folyamatot öt alkalommal ismételtük meg.

2.2.4 Az interkalált CaFe-LDH-k

A poliakrilát-anionokat a dehidratáció-rehidratáció módszerével interkaláltuk a CaFe-LDH rétegei közé, kihasználva a "memória effektust".

A CaFe-LDH-t a korábban már említett együttes lecsapás módszerével állítottuk elő, majd az interkaláció előtti hőkezelés 773 K-en 5 órán keresztül inert atmoszférában történt. A keletkező amorf keverékoxidot alkohol és víz elegyében szuszpendáltuk, melyhez hozzáadtuk a poliakrilsav Na-sójának 45 tömeg%-os oldatát, majd a keveréket egy hétig 80 °C-on kevertettük N_2-atmoszféra alatt. A rehidratációval párhuzamosan a poliakrilát interkalációja is végbement. A szilárd terméket szűrtük és desztillált vízzel mostuk, majd szobahőmérsékleten exszikkátorban tároltuk P_2O_5 felett.

2.2.5 A szerkezetvizsgálati módszerek

A réteges kettőshidroxidok fő szerkezetazonosító módszere a röntgendiffraktometria (XRD). A diffraktogramokat egy Rigaku Miniflex II típusú XRD berendezés segítségével vettük fel ($2\Theta = 3-60^{o}$ intervallum, 4°/perc pásztázási sebesség, $Cu_{K\alpha}$ (λ=1.5418Å) sugárzás). A reflexiók pontos helyét Gauss-típusú függvények illesztésével határoztam meg.

A szinkrotronalapú, időfüggő röntgendiffrakciós méréseket a MAX-lab szinkrotonjában vettük fel az I711 munkaállomáson. Az itt elérhető sugárzás egykristály- és porröntgen diffrakciós mérésekre alkalmazható.

A dehidratált (200 ^{o}C, 2 h) LDH mintákat (CaFe-LDH vagy MgAl-LDH) 1 mm belső átmérőjű kvarc kapillárisba helyeztük, majd vizes etanol 1:9 térfogatarányú elegyét buborékoltattunk át rajta 10 cm^3/perc áramlási sebességű N_2 alkalmazásával 298 K-en.

A termoanalitikai vizsgálatokat egy Setaram Labsys derivatográffal végeztük, N_2-atmoszféra alatt, 4 °C/perc felfűtési sebességet alkalmazva.

A minták Fe(III)-tartalmát egy Thermo's IRIS Intrepid II ICP-OES készülék segítségével határoztam meg, a vas(III) mennyisége 6.859×10^{-4} mol/g-nak adódott.

Az előállított termékekre jellemző morfológiai tulajdonságainak és hozzávetőleges kémiai összetételének meghatározásához, valamint az elemtérkép felvételéhez egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkópot használtam, 10 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva. Az anyagok kémiai összetételét a mikroszkóphoz csatolt energiadiszperzív mikroanalitikai készülékkel (Röntec QX2 EDS) határoztam meg.

Az alap- és az interkalált LDH minták rétegeinek közelítő vastagságát egy transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével becsültem meg, „dark-field" kép készítésével, 200 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva (FEI TECNAI G220 X-TWIN).

A minták ^{57}Fe Mössbauer spektrumát transzmissziós geometriában vettük fel, 78 K-en. Sugárforrásként egy 3×10^{9} Bq aktivitású ^{57}Co/Rh γ-sugárzást használtunk. A spektrométert 20 μm α-vassal kalibráltuk. A kapott spektrumot a MOSSWIN program segítségével értékeltük, Lorentz-görbék illesztésével.

Az eredeti és az interkalált LDH minták Fourier-transzformációs infravörös spektrumait (FT-IR) egy BIORAD FTS-65A/896 típusú, DTGS detektorral felszerelt műszer segítségével vettük fel, melynek felbontása 4 cm^{-1}, a spektrum 256 interferogramból állt össze. A spektrum alapvonal-korrekcióját a WIN-IR programcsomaggal végeztük el.

Anyagaink dielektromos spektrumainak felvételéhez egy moduláris felépítésű Novocontrol Alpha-A FRA rendszert használtunk, az 5×10^{-3}–10^{7} Hz frekvenciatartomány-ban. A mért adatokat a WinDETA 5.56 programmal rögzítettük, a spektrumok kvantitatív értékelése az Origin 8.1 programcsomag segítségével történt.

3. Új tudományos eredmények

T1. ^{57}Fe Mössbauer spektroszkópiát alkalmaztunk a CaFe-LDH minták különböző hőmérsékleten végzett hőkezelései után visszamaradt fázisok szerkezetének tanulmányozására. A Mössbauer spektroszkópiai és röntgendiffraktometriás mérési eredmények, valamint irodalmi adatok összevetésével sok, eddig nem ismert szerkezeti információhoz jutottunk. Azt találtuk, hogy a hőkezelés hatására elindult az LDH brownmilleritté történő átalakulása, és sikerült az átalakulási sor finom részleteit is megismerni.

T2. A hőkezelt CaFe-LDH (amely a hőkezelés hatására elvesztette réteges szerkezetét) rehidratációs folyamatainak lépéseit mi azonosítottuk és követtük nyomon először. Ehhez sokfajta szerkezetvizsgáló módszert (statikus és időfüggő röntgendiffraktometria, termogravimetria, FT-IR és ^{57}Fe Mössbauer spektroszkópiákkal) használtunk. A rehidratáció során három különböző egymást követő, de egymástól élesen el nem határolható lépést különítettünk el. Először az LDH vázszerkezete épült újra, és ezzel átfedő folyamatként megfigyeltük a rétegközi víz újbóli megjelenését is. A réteges szerkezet teljes kiépülése előtt pedig már a fiziszorbeált víz is azonosítható volt.

T3. A dielektromos relaxációs spektroszkópiai módszer alapvetőnek bizonyult a rehidratációs folyamatok során beépülő különféle helyzetű vízmolekulák azonosításában. A technika maximális teljesítőképességének kihasználása érdekében kontrollált körülmények közötti rehidratálásakor kapott mintáinkat hirtelen lehűtöttük, a spektrumok felvételét mély hőmérsékleteken kezdtük, a minta felmelegedését szabályoztuk, és a spektrumokat felmelegedés közben, meghatározott hőmérsékleteken rögzítettük. Így az olyan típusú vízmolekulák relaxációi is megfigyelhetők voltak, melyek szobahőmérsékleten az általunk már nem elérhető, magasabb frekvenciatartományban jelennek meg (azaz műszerünk mérési tartományát mintegy kiterjesztettük). A relaxációs idők hőmérsékletfüggését kihasználva meg tudtuk határozni a rehidratációs folyamatok aktiválási energiáit.

T4. A szinkrotronalapú, időfüggő röntgendiffrakciós mérések alapján azt találtuk, hogy a részlegesen dehidratált (473 K, 2 h) CaFe-LDH minták, és az ugyanúgy dehidratált MgAl-LDH minták rehidratációs mechanizmusai eltérnek. Míg a CaFe-LDH-k egy lépésben rehidratálódtak, addig a MgAl-LDH minták esetén folyamatos rehidratációt figyelhettünk meg.

T5. Kísérleti munkánk során megkíséreltük (többfalú) szén nanocső−CaFe-LDH kompozit előállítását. Azt tapasztaltuk, hogy a többfalú szén nanocsövek felületére vékony LDH-réteg rakódik, amennyiben segédtenzidet és/vagy oxidatívan kezelt többfalú szén nanocsövet alkalmaztunk. A rétegezés (layer-by-layer) technikája azonban alkalmas volt arra, hogy létrehozzuk az interkalált szerkezetet úgy, hogy egy gondosan zsírtalanított kvarclapra rétegenként vittük fel a delaminált réteges kettős hidroxidot és a szén nanocsövet.

T6. A dehidratációs-rehidratációs interkalációs technika alkalmas volt poliakrilát-tartalmú CaFe-LDH kompozit előállítására, melyet a kompozit szerkezetének műszeres (XRD, SEM, SEM-EDX, IR spektroszkópia) jellemzésével bizonyítottunk. A hirtelen lehűtött, majd szabályozott módon szobahőmérsékletre felmelegedett mintákon végzett dielektromos relaxációs spektroszkópiai mérések lehetővé tették egy komplex szerkezeti modell felállítását. Ezek a mérések az előbb felsorolt műszeres módszerek eredményeivel összhangban azt jelezték, hogy a poliakrilát-ion nagy része az LDH rétegei között helyezkedik el, mivel a nem interkalált polimerhez képest nagymértékű mobilitás-csökkenést tapasztaltunk. Ugyanakkor az, hogy a polimer anionnak még maradt némi mobilitása, azt mutatja, hogy az anion egy része nem a rétegek között van, hanem „kilóg" a rétegek közül, és mintegy körülöleli az LDH-t.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A réteges kettős hidroxidoknak és interkalált származékaiknak sokféle felhasználási lehetőségük van. Az értekezésben leírt és részletesen tárgyalt eredmények hozzájárulnak a réteges kettős hidroxidok finomszerkezetének megértéséhez, valamint segítséget nyújtanak új funkcionális nanokompozitok tervezéséhez, amelyek különféle felhasználási lehetőségekkel kecsegtetnek.

5. Közlemények

5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. **V. Bugris**, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Sipiczki, P. Sipos, I. Pálinkó:
   Rehydration of dehydrated CaFe-L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) followed by thermogravimetry, X-ray diffractometry and dielectric relaxation spectroscopy,
   *J. Mol. Struct.***1044,** 26−31 (2013).
   Impact faktor (IF): 1.599
2. **V. Bugris**, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Sipiczki, P. Sipos, I. Pálinkó:
   Water types and their relaxation behavior in partially rehydrated CaFe-mixed binary oxide obtained from CaFe-layered double hydroxide in the 155−298 K temperature range,
   Langmuir **29**, 13315−13321 (2013).
   IF: 4.384
3. V. Tóth, M. Sipiczki, **V. Bugris**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó:
   Carbon nanotube–layered double hydroxide nanocomposites,
   Chem. Pap. **68**, 650−655 (2014).
   IF: 1.193
4. **V. Bugris**, M. Ádok-Sipiczki, T. Anitics, E. Kuzmann, Z. Homonnay, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó:
   Thermal decomposition and reconstruction of CaFe-layered double hydroxide studied by X-ray diffractometry and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy,
   J. Mol. Struct. (nyomdában, DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.10.039).
   IF: 1.599
5. M. Sipiczki, **V. Bugris**, Sz. Mészáros, D.F. Srankó, Zs. Ferencz, M. Szabados, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó,:
   Réteges kettős hidroxidok − különleges, könnyen funkcionalizálható összetett anyagok (Layered double hydroxides – special, easily functionalised materials),
   Magy. Kém. Foly. **120**, 106−115 (2014).

5.2. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban vagy kutatási jelentésben megjelent teljes közlemények

1. **V. Bugris**, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó:
   Egy dielektromos relaxációs spektroszkópiai mérőrendszer összeállítása és alkalmazása egy réteges kettős hidroxid rehidratációs folyamatainak tanulmányozására (Assembling a dielectric relaxation spectroscopy measuring system and its application for studying the rehydration processes of layered double hydroxide),
   Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-96-331-5062-7, 2011, pp. 201−205.

2. **V. Bugris** , R. Puskás , M. Sipiczki , Á Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó **:** Polyacrylate−CaFe layered double hydroxide nanocomposites − structural characterisation by dielectric relaxation spectroscopy,
Proc. ECCM15 (15th European Conference on Composite Materials) Venice (Italy), 2012, pp. 1−7.

3. V. Tóth, M. Sipiczki, **V. Bugris**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Nagy, L., P. Sipos, I. Pálinkó:
Carbon nanotube–layered double hydroxide nanocomposites,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (M. Melník, P. Segľa, M. Tatarko), ISBN 978-80-227-3918-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2013, pp. 6−13.

4. D.F. Srankó, Á.G. Tasi, **V. Bugris**, D. Haase, S.E. Canton, P. Sipos, I. Pálinkó:
In situ XRD study of the rehydration−reconstruction−intercalation kinetics and mechanism of layered double hydroxides containing various di- and trivalent metals,
MAX-LAB Activity Report 2012 (U. Johansson, A. Nyberg, R. Nyholm, eds.), 2013, I711_1.

5. M. Sipiczki, **V. Bugris**, Sz. Mészáros, J. Török, D.F. Srankó, Á. Kukovecz, Z. Kónya, J. Halász, P. Sipos, I. Pálinkó,:
Layered double hydroxides − excellent functional materials that can be easily functionalised further,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (M. Melník, P. Segľa, M. Tatarko), ISBN 978-80-227-3918-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2013, pp. 324–342.

5.3. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. Z. Csendes, **V. Bugris,** L. Lackó, I. Labádi, J.T. Kiss, I. Pálinkó:
Superoxide dismutase mimicking Cu(II)−mixed amino acid complexes covalently grafted onto silica gel − an FT-IR study,
Anal. Bioanal. Chem. **397**, 549−555 (2010).
IF: 3.841
2. Z. Csendes, I. Lajter, **V. Bugris**, J.T. Kiss, I. Pálinkó:
Structural characterisation of silica gel anchored, biomimetic, mixed ligand Co(II)−amino acid complexes,
Vibr. Spectr. **53,** 132−135 (2010).
IF: 2.083

3. H. Haspel, N. Laufer, **V. Bugris**, R. Ambrus, P. Szabó-Révész, Á. Kukovecz:
Water-induced charge transport processes in titanate nanowires: An electrodynamic and calorimetric investigation,
J. Phys. Chem. C **116,** 18999−19009 (2012**).**
IF: 4.814

4. H. Henrik, **V. Bugris,** Á. Kukovecz:
Water sorption induced dielectric changes in titanate nanowires,
J. Phys. Chem. C **117**, 16686−16697 (2013).
IF: 4.835

5. H. Haspel, **V. Bugris,** Á. Kukovecz:
Water-induced changes in the charge-transport dynamics of titanate nanowires,
Langmuir **30**, 1977−1984 (2014).
IF: 4.384

5.4 Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemény

1. Z. Csendes, **V. Bugris,** P. Sebők, Zs. Major, J.T. Kiss, I. Pálinkó:
Covalently immobilized, silica gel or resin-supported C-protected cysteine or cystine Fe and Ni complexes – synthesis and structural characterization with FT-IR spectroscopy,
Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (M. Melník, P. Segľa, M. Tatarko,), ISBN 978-80-227-3085-3, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2009, pp. 54−61.

Referált folyóiratban megjelent cikkek száma

az értekezéshez kapcsolódó: 5 az értekezéshez nem kapcsolódó: 5

Kumulált impakt faktor

az értekezéshez kapcsolódó: 8.775 az értekezéshez nem kapcsolódó: 19.957