



Doktori (PhD) értekezés

**A reakció és az anyagtranszport relatív  
sebességének hatása csapadékképző reakciók  
termékeinek mikro- és makroszerkezetére**

**Papp-Balog Edina**

Témavezető: Dr. Schusztér Gábor, egyetemi adjunktus

**Kémia Doktori Iskola**

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar  
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2024

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>3</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés</b>	<b>4</b>
2.1. Kémiai csapadékképződés és transzportfolyamatok . . . . .	4
2.2. Transzportfolyamatokkal csatolt csapadékmintázat-képződés . . . . .	6
2.3. Csapadékképződés kinetikai jellemzése . . . . .	12
2.4. Fémorganikus szilárd térhálók . . . . .	15
<b>3. Célkítűzés</b>	<b>20</b>
<b>4. Kísérleti rész</b>	<b>21</b>
4.1. Alkalmazott vegyszerek . . . . .	21
4.2. Áramlásvezérelt rendszer . . . . .	22
4.2.1. Csapadékmintázatok mennyiségi jellemzése . . . . .	23
4.2.2. Csapadékmintázatok mikroszerkezetének vizsgálata . . . . .	23
4.2.3. Csapadékmintázatok hidrodinamikai jellemzői . . . . .	25
4.3. Kinetikai mérések . . . . .	25
4.3.1. Turbiditás mérése UV-vis spektrofotométerrel . . . . .	26
4.3.2. Gyorskamerás mérések . . . . .	26
4.3.3. Jól kevert rendszerben előállított kristályok mikroszerkezetének vizsgálata . . . . .	27
<b>5. Eredmények</b>	<b>29</b>
5.1. Csapadékmintázatok mikro- és makroszerkezete közötti összefüggések . . . . .	29
5.1.1. Makroszkopikus csapadékmintázatok . . . . .	29
5.1.2. Csapadékmintázatok mikroszerkezete . . . . .	33
5.1.3. Csapadékmintázatok kialakulásának hidrodinamikai jellemzői . . . . .	37
5.2. A reakciósebesség hatása a vékony folyadékrétegben kialakuló áramlásvezérelt csapadékmintázatokra . . . . .	41
5.2.1. Alkáliföldfém-oxalát csapadékmintázatok . . . . .	42
5.2.2. Átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok . . . . .	44
5.2.3. Átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok fordított áramoltatással . . . . .	51
5.3. Csapadékcsövek előállítása és összetételének módosítása fémionok együttes lecsapásával . . . . .	55
5.3.1. Makroszkopikus alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok . . . . .	56
5.3.2. Kompozit alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok . . . . .	57
5.3.3. Alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok mikroszerkezete . . . . .	60
5.4. ZIF fémorganikus térhálók képződésének kinetikai vizsgálata és áramlásvezérelt szintézise vékony folyadékrétegben . . . . .	68

5.4.1.	ZIF-8 kristályok előállítása jól kevert rendszerben . . . . .	69
5.4.2.	Gócnövekedés kinetikájának jellemzése . . . . .	76
5.4.3.	Gócképződés kinetikájának jellemzése . . . . .	81
5.4.4.	ZIF-8 és ZIF-67 kristályok áramlásvezérelt szintézise . . . . .	83
<b>6.</b>	<b>Összefoglalás</b>	<b>86</b>
<b>7.</b>	<b>Summary</b>	<b>89</b>
	<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>92</b>
	<b>Függelék</b>	<b>102</b>
F.1.	Felhasznált oldatok jellemző paraméterei . . . . .	102
F.2.	A hidrodinamikai szimulációk paraméterkészlete . . . . .	104
F.3.	ZIF-8 kristályok infravörös rezgési átmeneteinek azonosítása . . . . .	105
F.4.	ZIF-8 kristályok Raman rezgési átmeneteinek azonosítása . . . . .	106
F.5.	ZIF-67 kristályok előállítása és kinetikájának jellemzése jól kevert rendszerben	107
	<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>108</b>
	<b>Közlemények listája</b>	<b>109</b>
K.1.	Az értekezés témakörében megjelent közlemények . . . . .	109
K.2.	Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó közlemények . . . . .	109

# 1. Bevezetés

Szilárd termékek képződésével járó kémiai reakciók számos helyen fordulhatnak elő környezetünkben. A természetben lejátszódó csapadékképződés egyik leglátványosabb példája a cseppkőbarlangokban megfigyelhető sztalaktitok és sztalagmitok növekedése. Ezeket a képződményeket kalcium-karbonát építi fel, melynek bizonyos polimorfjait akár élő szervezetekben is megtalálhatjuk. Erre egy példa lehet a különféle puhatestűeket védő gyöngyházréteg összetétele, melyben a kalcium-karbonát kristályok aragonit módosulatát mutatták ki [1]. A csapadékképződési reakciók természetben betöltött szerepük mellett, számos alkalmazási lehetőséggel rendelkeznek mind a kutatás, mind az ipar területén. Csapadékképződés segítségével tanulmányozzák például az emberi szervezetben megtalálható antitestek és antigének közötti reakciókat, ami által lehetőség nyílt bizonyos betegségek azonosítására [2]. Ezenkívül ezzel a módszerrel olyan – gyógyászati szempontból előnyös – hidroxapatit-tartalmú kompozitokat is előállítottak már, melyek csontpótló anyagként szolgálhatnak az emberi szervezetben [3, 4]. Mindezek mellett fontos még megemlíteni a csapadékképződéssel járó reakciók analitikai kémiában betöltött szerepét, hiszen segítségükkel lehetőség nyílt különféle ionok kimutatására, így mind minőségi, mind mennyiségi analízisre alkalmasak lehetnek [5]. A szilárd termékek képződésével járó reakciókat az iparban is széles körben alkalmazzák. Ennek egy példája a szennyvizek tisztítása, mely során bizonyos szennyező anyagokat csapadékká alakítanak, majd szűrés útján távolítják el a közegből [6]. Ezen tisztítási folyamat mellett a kicsapási reakciók kiemelkedő szerepet töltenek be iparilag releváns termékek szintetizálásában is. Ily módon állíthatóak elő diagnosztikai célokra szolgáló szuperparamágneses nanorészecskék [7], illetve réteges kettős hidroxidok is [8], melyek számos alkalmazási lehetőséggel rendelkeznek (pl. katalízis, adszorpció, gyógyszer szállítás, stb.).

Mindezek alapján a csapadékképződési reakciók tanulmányozása a mai napig fontos részét képezi a különféle kutatásoknak. Az utóbbi évek során bebizonyították, hogy a reakciók eredményeként kialakuló csapadékszemcsék tulajdonságai (pl. méret és alak) könnyebben szabályozhatóvá válnak, amennyiben azok előállítását nem a hagyományos jól kevert rendszerben hajtjuk végre. A csapadékképződési reakciók transzportfolyamatokkal (pl. áramlás, vagy diffúzió) történő összekapcsolása lehetőséget nyújthat olyan hasznos termékek kinyerésére, melyeket más módszerekkel nem, vagy csak nehezen tudnánk létrehozni. Ily módon állítottak már elő például nagy fajlagos felületű fémorganikus szilárd térhálókat [9], termodinamikailag kevésbé stabilis polimorfokat [10], egydimenziós csapadékmembránokat [11] stb. Éppen ezért doktori tanulmányaim során célul tűztük ki egy olyan áramlásvezérelt szintézismódszer alkalmazását, melyben a reakciók és a transzportfolyamatok időskálájának hangolásán keresztül lehetőség van tervezett tulajdonságokkal rendelkező kristályok előállítására.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Kémiai csapadékképződés és transzportfolyamatok

Doktori tanulmányaim keretében csapadékképződési reakciók vizsgálatával foglalkoztam. Kémiai csapadékképződés alatt azt a folyamatot értjük, amikor a reagáló ionok oldatainak keveredésekor szilárd fázis kialakulása tapasztalható. Ennek feltétele, hogy a csapadékot létrehozó ionok aktivitási szorzata meghaladja a termék oldhatósági szorzatát és túltelítés alakuljon ki a reaktáns oldatok közötti keveredési zónában [12]. A különféle szilárd termékek előállításának legáltalánosabb módja a jól kevert rendszerből történő csapadékkiválás, mely során a megfelelő reaktánsokat folyamatos kevertetés közben reagáltatjuk egymással. Bár a módszer rendkívül egyszerű, a képződő kristályok tulajdonságai (pl. alak, méret, méreteloszlás) csak nehezen befolyásolhatóak. A kristályok méretének módosítására egy példa lehet a reaktánsok kiindulási koncentrációinak változtatása, hiszen a túltelítés mértéke kihatással van a gócképződés sebességére [13, 14]. Tömény oldatok alkalmazása esetén a göcök gyors képződése, és így az apró csapadékszemcsék kialakulása a kedvezményezett, míg alacsonyabb koncentrációk mellett a gócnövekedés válik dominánssá, amely nagyobb méretű kristályok keletkezését teszi lehetővé. Ez utóbbi folyamat hátránya azonban, hogy a részecskék növekedése nem, vagy csak nehezen (pl. felületaktív anyagok hozzáadásával) szabályozható, melynek következtében nagy polidiszperzitású termék keletkezik. Éppen ezért a kristályok méretének jól kevert rendszerben történő módosítására elterjedtebben alkalmazzák a heterogén gócképződés folyamatát, mely során előzőleg előállított göcök felületén történik a kristályos fázis kiválása a reaktánsok túltelített oldatából [15]. Ez a módszer már lehetővé teszi a kristályméret szabályozását, azonban bonyolultabb lesz a szintézis, hiszen ekkor csak több lépésen keresztül juthatunk el a reakció végtermékéhez. Ebből adódóan manapság egyre nagyobb figyelmet kapnak azok a szintézismódszerek, melyek során nem egyensúlyra vezető körülmények között történik a csapadékkiválás, hiszen ekkor lehetőség nyílna a szilárd termékek tulajdonságainak hatékonyabb módosítására. Erre egy jó példa lehet a csapadékképződési reakciók különféle transzportfolyamatokkal történő összekapcsolása.

Transzportfolyamatoknak azokat a jelenségeket nevezzük, amikor az anyag, energia vagy más extenzív mennyiség térbeli mozgása következik be, melynek termodinamikai hajtóereje a nem egyensúlyi rendszerek egyensúlyra való törekvése [16]. Abban az esetben, ha a rendszert leíró intenzív állapotjelzők (pl. kémiai potenciál, vagy hőmérséklet) eloszlása nem homogén, térbeli gradiens kialakulását tapasztalhatjuk. Ennek hatására egy olyan kiegyenlítődési folyamat játszódik le, amely ezt az inhomogenitást igyekszik megszüntetni, azaz az extenzív mennyiségek (pl. anyag, vagy energia) spontán áramlása megy végbe. Ennek sebességét kvantitatíven az áramsűrűséggel (fluxussal) jellemezhetjük, amely megadja a vándorló

mennyiség egységnyi idő alatt, egységnyi felületen történő áthaladásának mértékét:

$$J_i = \frac{1}{A_s} \frac{dE_i}{dt}, \quad (1)$$

ahol  $E_i$  és  $J_i$  az  $i$ -edik extenzív mennyiség, illetve az arra vonatkozó fluxus,  $A_s$  az áram irányára merőleges felület és  $t$  az idő. Az (1) egyenletben definiált áramsűrűség egyenesen arányos az elmozdulást kiváltó intenzív állapotjelző gradiensevel, iránya pedig azzal ellentétes. Abban az esetben például, ha koncentrációgradiens alakul ki a rendszerben, az anyag vándorlását tapasztalhatjuk a nagyobb koncentrációval rendelkező helyről a kisebb koncentrációjú hely irányába. Ezt a folyamatot diffúzióknak nevezzük, melynél az anyagfluxus és a koncentrációgradiens közötti összefüggést Fick első törvényével írhatjuk le

$$\frac{dn_i}{A dt} = -D_i \frac{dc_i}{dz}, \quad (2)$$

ahol  $n_i$ ,  $c_i$  és  $D_i$  az  $i$ -edik komponens anyagmennyisége, koncentrációja és diffúziós állandója,  $A$  a felület,  $z$  pedig a térbeli dimenziót jelöli.

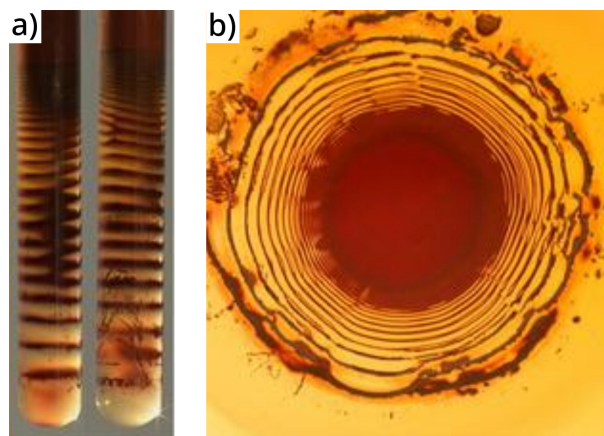
A koncentrációkülönbség hatására kialakuló diffúzió mellé gyakran más transzportfolyamatok is társulhatnak. Ilyen például a konvekció, mely során az extenzív mennyiség áramlása a molekulahalmaz (közeg) együttes elmozdulásával jár együtt. Az anyagmennyiség vándorlása mellett olyan transzportjelenségek is ismertek, melyeknél az energia áramlása egyenlíti ki az intenzív állapotjelzők által indukált gradienst. Ennek egy példája a hővezetés, melynél a rendszerben kialakuló hőmérséklet-különbség hatására energia áramlik hő formájában a nagyobb hőmérsékletű helyről az alacsonyabb hőmérsékletű hely felé. Ekkor az energiafluxus a hőmérséklet-gradienssel lesz egyenesen arányos, és a köztük lévő arányossági tényező a hővezetési együttható. Ezenkívül a különféle töltéssel rendelkező részecskék (ionok) elmozdulása is megtörténhet külső elektromos tér hatására (migráció), illetve impulzusáramot is tapasztalhatunk, ha szomszédos folyadék rétegek között sebességgradiens lép fel (pl. két eltérő viszkozitású folyadék keverésekor).

Abban az esetben, ha az említett transzportfolyamatokat csapadékképződési reakciókkal kapcsoljuk össze, különféle térbeli mintázatok kialakulását tapasztalhatjuk. Annak köszönhetően, hogy a rendszerben jelenlévő gradiensek külsőleg szabályozhatóak a kísérleti paraméterek változtatásával, lehetőségünk nyílik a csapadékmintázatok mikro- és makroszerkezetének módosítására is, amely ezen módszerek előnyét támasztja alá a jól kevert szintézishez viszonyítva. Éppen ezért fontos a különféle szilárd termékek képződésének tanulmányozása, illetve a szintézismódszerek fejlesztése ilyen transzportfolyamatokkal csatolt rendszerekben.

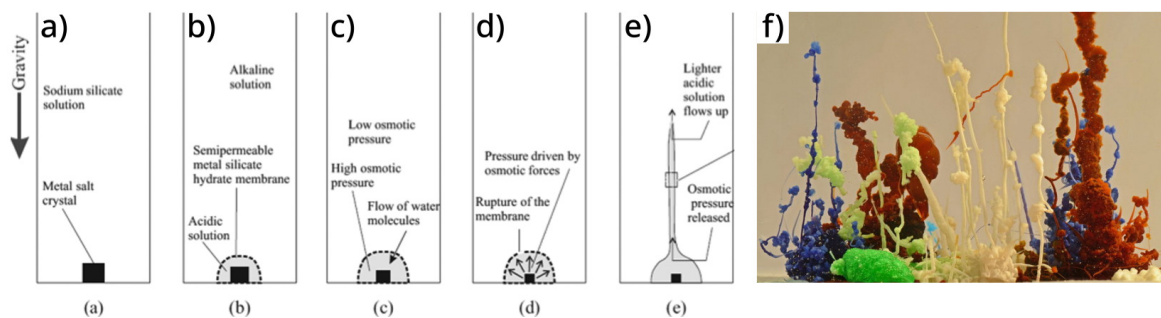
## 2.2. Transzportfolyamatokkal csatolt csapadékmintázat-képződés

Különböző térbeli csapadékszerkezetek transzportfolyamatokkal (pl. diffúzió, vagy áramlás) csatolt előállítására már számos példát bemutattak az irodalomban. A diffúziókontrollált csapadékképződési reakciók egyik legismertebb képviselője a Liesegang-jelenség, melyet több mint száz éve fedezett fel és publikált egy német kémikus [17]. A kísérlet lényege, hogy a szilárd termék képződésében résztvevő egyik komponens egy kémcsőbe helyezett géloszlopban oszlatjuk el, majd erre rétegezzük rá a másik reaktáns magasabb koncentrációjú oldatát. A gél alkalmazásának köszönhetően megakadályozható a konvekció, így a reaktánsok csak diffúzió révén lesznek képesek érintkezni egymással, melyet a köztük lévő koncentrációgradiens indukál [18]. A nagyobb koncentrációban jelenlévő elektrolit gélbe történő vándorlásának eredményeként kémcsőben csapadéksávok (1a ábra), míg vékony rétegben (pl. Petri-csészében) körkörös struktúrák (1b ábra) kialakulását tapasztalhatjuk. A mintázat jellegzetessége, hogy a gél és az elektrolit oldat érintkezési pontjától távolodva egyre ritkábban jelennek meg a folyamatosan szélesedő csapadékcsíkok. Ezen struktúrák kialakulását már számos csapadékképző rendszerben megfigyelték, mely az alkalmazott reaktánsok kémiai természetétől függően különböző színű csapadékcsíkok létrejöttét eredményezte [19–22].

Abban az esetben, ha a csapadékképző reakció nem gélben, hanem oldatfázisban játszódik le, a Liesegang-mintázattól eltérő térbeli struktúrák előállítására is lehetőségünk nyílik, hiszen ekkor a diffúzió mellett más transzportfolyamatok is érvényesülhetnek. Erre egy példa lehet az irodalomban vegyész virágoskertje néven ismert 3-dimenziós csapadékcsöves mintázat, melynek kialakulásában az ozmotikus hatások és a felhajtóerő játszik fontos szerepet [23]. A struktúrák előállítása során nátrium-szilikát vizes oldatával megtöltött edénybe különböző fémsókat adnak (2a ábra), melynek eredményeként egy fém-szilikát csapadékmembrán alakul ki a reaktánsok közötti határfelületen (2b ábra). Az így létrejövő membrán féligáteresztő hátrtyaként funkcionál, hiszen a szilikát oldatban található vízmolekulák beáramlását teszi lehetővé a csapadékfal két oldala közti koncentrációkülönbség kiegyen-



1. ábra. a) Egy- és b) kétdimenziós Liesegang-mintázat [24].



2. ábra. A vegyész virágoskertje kísérlet [23].

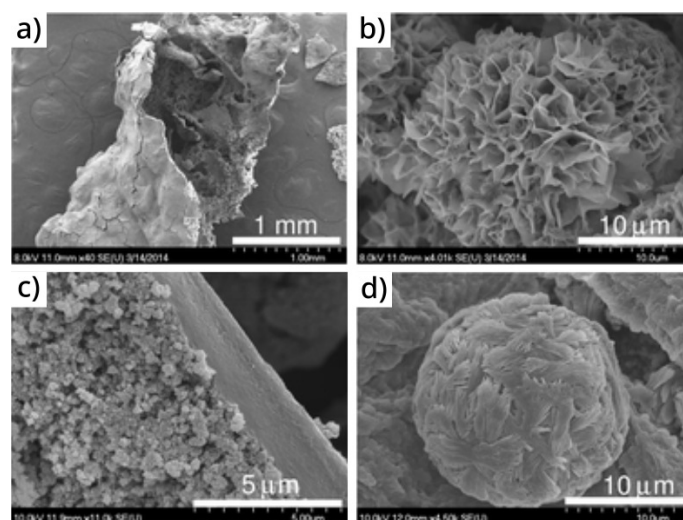
lítésére (ozmózis, 2c ábra). Ezen folyamat eredményeként jelentősen megnő a nyomás a csapadékmembránon belül, amely a hártya átszakadását okozza (2d ábra). Ennek következtében a fémionok ismét képesek lesznek reagálni a tartályban lévő nátrium-szilikát oldattal, amely újabb membrán képződését idézi elő a reakciók között (2e ábra). Ezen mechanizmus ismétlődése, valamint az oldatok közti sűrűségkülönbség okozta felhajtóerő felfelé növekvő, üreges csövek kialakulását eredményezi (2f ábra). A vegyész virágoskertjéhez hasonló struktúrák előfordulására számos példát találhatunk az irodalomban. Ilyen csapadékcsövek kialakulását figyelték meg pl. fémek felületén, amely az ott bekövetkező korrózió hatására jött létre [25]. Ezenkívül azt is megállapították, hogy a Portland cement hidratációs mechanizmusa analóg a szilikát növények növekedésével, amely lehetőséget nyújt a cement szerkezeti tulajdonságaival kapcsolatos információk kinyerésére [26]. Továbbá a polioxometallát (POM) csövek esetében a szabályozott növekedés elérése utat nyitna katalitikusan aktív anyagok előállítására is [27]. Mindezek alapján, annak érdekében, hogy a felhasználás szempontjából releváns csapadékszerkezetek jöhessenek létre, szükségessé vált azok kontrollált szintézisének kidolgozása.

A csapadékcsövek szabályozott előállítására az áramlásvezérelt rendszerek bevezetése jelentett megoldást, azaz amikor a fémsókat is oldat formájában alkalmazzuk, majd ezt injektáljuk a tartályba töltött szilikát-ionok oldatába egy fecskendőpumpa segítségével [28]. Ebben az esetben a csőszerű struktúrák a beáramoltatás helyén kezdenek el kialakulni, viszont a hagyományos vegyész virágoskertje kísérlettel ellentétben a kezdetben képződő csapadékmembrán átszakadását az injektálás miatt megnövekedő nyomás idézi elő, nem pedig tisztán az ozmózis. Ebből adódóan a csapadékcsövek növekedését az általunk beállított áramlási sebesség fogja meghatározni, így a termék tulajdonságai szabályozhatóvá válnak. Ezenkívül az injektálásos módszer lehetővé teszi a csapadékcsövek összetételének módosítását is, hiszen ekkor a kiindulási oldatkonzentrációk pontosan ismertek és tetszőlegesen változtathatók, ellentétben a szilárd fémsók alkalmazásával, ahol a membránon belüli oldat összetétele csak nehezen határozható meg és folyamatosan változik.

Steinbock és munkatársai ilyen áramlásos körülmények között tanulmányozták a réz(II)-szilikát csapadékcsövek tulajdonságainak szabályozhatóságát különböző kísérleti paraméterek alkalmazása esetén [29]. Kísérleteik során réz(II)-szulfát oldatot injektáltak nátrium-



szilikát vizes oldatába különböző áramlási sebességek és fémion koncentrációk mellett, majd a képződő csapadékcsöveket azok külső sugarával jellemezték. Megfigyelték, hogy a réz(II)-szilikát csövek külső sugara nőtt az áramlási sebesség és a réz(II)-ionok koncentrációjának növekedésével, amely bizonyítja a csapadékcsövek makroszerkezetének szabályozhatóságát az áramlásos rendszerek alkalmazásával. Réz(II)-tartalmú csövek áramlással csatolt előállításával már kutatócsoportunkban is foglalkoztak, mely során a keletkező termékek makroszerkezete mellett azok mikroszerkezetének vizsgálatára is hangsúlyt fektettek [30]. Ezen kísérletek keretén belül réz(II)-foszfát és -szilikát csapadékcsöveket állítottak elő oly módon, hogy a megfelelő anionos oldatokat egy tartályba töltötték, majd ezekbe történt a réz(II)-szulfát oldatának beinjektálása. Megállapították, hogy a rendszerben fellépő gradiensek (koncentráció és  $pH$ ) hatására lényegesen eltérő morfológiájú kristályok alakultak ki a csapadékmembrán két oldalán. A csövek sima külső felülettel rendelkeztek (3a és c ábra), míg azok belsejét virágra emlékeztető (kalcium-foszfát, 3b ábra), illetve gömb alakú (kalcium-szilikát, 3d ábra) struktúrák borították. Ezenkívül azt is megfigyelték, hogy a csapadékcsövek térfogatnövekedési sebessége nagyobb volt, mint az általuk alkalmazott áramlási sebesség, amely arra enged következtetni, hogy az ozmotikus hatások áramlásvezérelt csapadékcső-képződés esetén is fontos szerepet játszanak; az ozmózis következtében további oldószer áramlik a csapadékcső belsejébe. A 3-dimenziós csapadékcsövek fejlődésének további szabályozása érdekében számos különböző eljárással egészítették ki az injektációs módszereket. Ilyen például a csövek növekedésének gázbuborékkal történő irányítása, melynek méretével befolyásolható a keletkező cső sugara [31], illetve az áramlási idő változtatásával a csapadékfal vastagságának módosítására is lehetőség nyílik [32]. A termék mikro- és makroszerkezetének további szabályozása érhető el mágneses tér alkalmazásával is, amennyiben a keletkező csapadék valamilyen paramágneses komponenst is tartal-

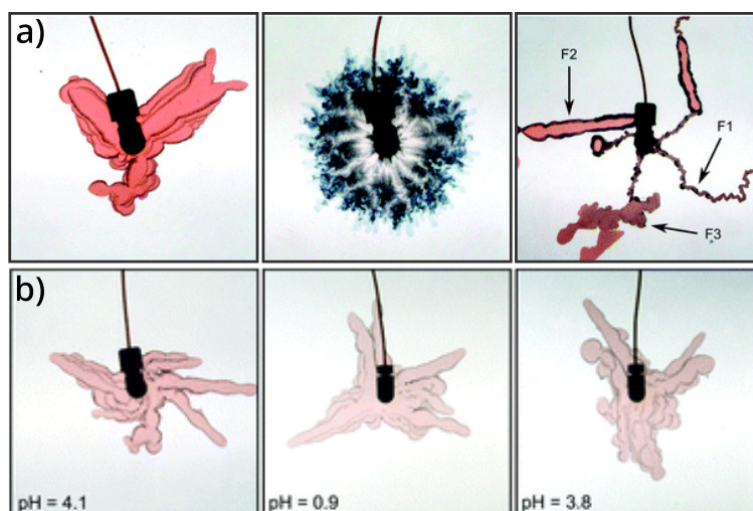


3. ábra. A kalcium-foszfát csapadékcső a) külső és b) belső felületét, valamint a kalcium-szilikát csapadékcső c) keresztmetszetét (a cső külső felülete a felvétel jobb oldalán látható) és d) belső felületét szemléltető SEM felvételek [30].

maz [33]. Ezenkívül abban az esetben, ha a csövek növesztéséhez fecskendőpumpa helyett perisztaltikus pumpát használunk, periodikusan változó falvastagságot is elérhetünk a rendszerben kialakuló nyomásváltozásoknak köszönhetően [34].

Az eddigiekben részletezett módszerek esetén 3-dimenziós reaktorban, a kísérleti paraméterek változtatásával igyekeztek módosítani a különféle térbeli struktúrák növekedését. Annak érdekében, hogy még inkább befolyásolható legyen a csapadékok képződése, ezáltal tervezett mikro- és makroszerkezetű mintázatok előállítására is lehetőség nyíljon, vízszintes geometriában és vékony folyadékrétegben ( $\sim 0,5$  mm) is létrehozta áramlásvezérelt rendszereket (pl. Hele-Shaw cella [35]). Ezen reaktor alkalmazásának köszönhetően már nem csak a reaktáns oldatok közötti sűrűségkülönbség lesz hatással a csapadékszerkezetek kialakulására, hanem a reakciótér permeabilitása is. Abban az esetben, ha a göcök képződése és növekedése kellően lassan játszódik le, a reaktánsok érintkezésekor képződő kristályok még az injektálás közben képesek lesznek kiüledni, amely lecsökkenti a keskeny reakciótér permeabilitását. Ennek köszönhetően a transzportfolyamattal csatolt csapadékképződés még összetettebb mintázatok létrejöttéhez vezethet.

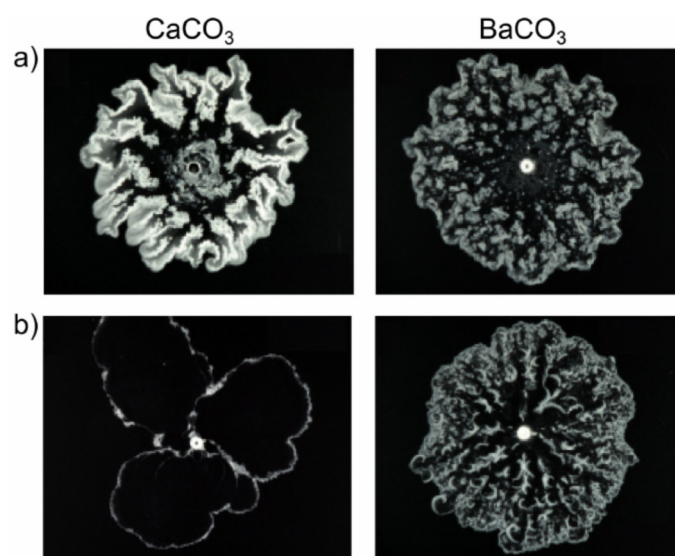
Haudin és munkatársai a vegyész virágoskertjére jellemző csapadékcsöves struktúrák 2-dimenziós változatát állították elő ilyen áramlásvezérelt rendszer alkalmazásával [36]. Kísérleteik során a nátrium-szilikát vizes oldatát két plexilap közé zárt vékony reakciótérbe töltötték, majd ebbe történt alulról a különféle fémionok (Co(II), Ca(II), Cu(II) és Ni(II)) oldatának beinjektálása fecskendőpumpa segítségével. A kialakuló csapadékmintázatok képeit felülről egy kamerával rögzítették, ezek a felvételek láthatóak a 4. ábrán. Megfigyelték, hogy adott reaktáns pár (Co(II)- és szilikát-ionok) alkalmazása esetén az oldatkoncentrációk változtatásával befolyásolható a makroszkopikusan látható mintázatok szerkezete, melynek eredményeként csapadékcsöves, virágszerű és szálak szerkezetek is kialakulhatnak (4a ábra). Annak vizsgálata érdekében, hogy a reaktánsok kémiai természete hatással van-e a képződő



4. ábra. a) Különböző oldatkoncentrációk és b) különböző reaktánsok alkalmazásával előállított csapadékmintázatok [36].

struktúrák jellemzőire, olyan kísérleteket is elvégeztek, mely során az alkalmazott fémion különféle anionokkal alkotott sóját injektálták a szilikát-ionok oldatába. Megállapították, hogy a reaktánsok kémiai természetétől függetlenül minden esetben a vegyész virágoskertjére emlékeztető csapadékcsöves struktúrák alakultak ki (4b ábra). Ezt támasztották alá azok a kísérletek is, melyek esetén különböző kationok sóit reagáltatták szilikát-ionok oldatával, hiszen az így létrejövő mintázatok ismételten hasonló szerkezetet mutattak. Ebből arra következtettek, hogy csak a reaktánsok koncentrációjának változtatásával lehetséges befolyásolni a csapadékszemszék térbeli eloszlását. Fontos azonban kiemelni, hogy ezen kísérletek során magas oldatkonzentrációkat (több mólos) és áramlási sebességeket (6,5 ml/perc) alkalmaztak, amely háttérbe szoríthatja a reaktánsok közötti különbségekből származó mintázatjellemezőket.

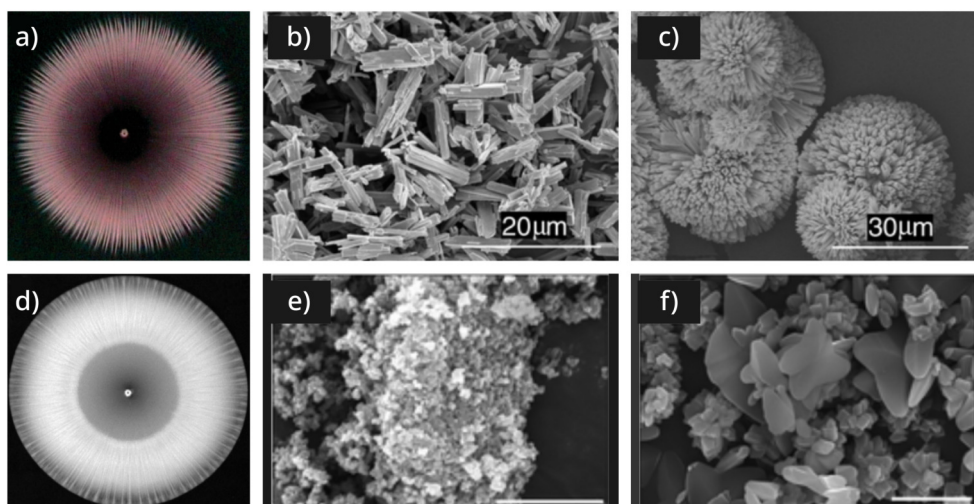
Mindezek alapján ahhoz, hogy a reaktánsok kémiai természetéből adódó jellegzetességek megjelenhessenek a csapadékmintázatok makroszerkezetében, a kísérleti paraméterek értékeit csökkenteni szükséges. Ennek bizonyítására egy későbbi munkában mérsékelt körülmények alkalmazásával állítottak elő kalcium- és bárium-karbonát csapadékokat áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben (Hele-Shaw cella) [37]. A kísérletek során nátrium-karbonát oldatot injektáltak kalcium-, illetve bárium-ionok oldatába, miközben az áramlási sebesség és az oldatkonzentrációk értékeit széles skálán változtatták. A kapott csapadékmintázatok összehasonlításával megállapították, hogy a paramétertér egy részében a kalcium- és bárium-karbonát csapadékok hasonló szerkezetet mutattak (5a ábra), amely a 2-dimenziós vegyész virágoskertjéhez hasonlóan nem függött a reaktánsok kémiai természetétől. Más paraméter értékek alkalmazásával azonban lényeges különbségeket tapasztaltak a keletkező mintázatok makroszerkezetében (5b ábra). Ezek alapján, ha a kísérleti paraméterek értékeit megfelelően hangoljuk, olyan csapadékstruktúrák is létrehozhatóak áramlásos



5. ábra. Azonos kísérleti paraméterek alkalmazásával előállított a) hasonló, illetve b) a reaktánsok kémiai természetétől függő kalcium- és bárium-karbonát csapadékmintázatok [37].

rendszerben, melyek jellemzői függeni fognak a termékek eltérő kohéziós és mikroszkopikus tulajdonságaitól.

A csapadékképződési reakciók transzportfolyamatokkal (pl. áramlással) történő összekapcsolása a jellegzetes térbeli struktúrák kialakulása mellett a kristályok mikroszerkezetének módosítását is lehetővé teszi. A rendszerben kialakuló sűrűség-, illetve koncentrációgradiensek hatására olyan, termodinamikai értelemben kevésbé stabilis polimorfok is kialakulhatnak, melyek mind gyógyszeripari [38, 39], mind katalitikus [40] szempontból relevánsak lehetnek, viszont előállításuk jól kevert rendszerben nem, vagy csak nehezen lenne megvalósítható. Ezt támasztották alá a kutatócsoportunkban elvégzett munka keretén belül, mely során kobalt(II)-oxalát csapadékmintázatot állítottak elő vékony folyadékrétegben, felülről nyitott reaktorban [41]. Kísérleteikben a nátrium-oxalát oldatát a reakcióedénybe töltötték, majd ebbe történt a nagyobb sűrűségű kobalt(II)-nitrát beinjektálása perisztaltikus pumpa segítségével alulról, a reaktor közepén, így a reakciófront vízszintesen és sugárirányban haladt előre. A képződő mintázat makroszerkezetének vizsgálata során megfigyelték, hogy kellően lassú göcképződés és -növekedés esetén a reaktánsok közötti határfelületen gravitációs áramok jöttek létre, melyet az oldatok közti sűrűségkülönbség idézett elő (Rayleigh–Taylor hidrodinamikai instabilitás [42]). Ennek következtében a kialakuló csapadékszemszék vékony vonalak mentén, sugárirányban ülepedtek ki (6a ábra). A csapadéksávokat felépítő kristályokat kobalt(II)-oxalát-tetrahidrátként azonosították termogravimetriai és röntgendiffrakciós vizsgálatok segítségével. Annak érdekében, hogy feltárják a térbeli gradienssel operáló folyamat mikroszerkezetre gyakorolt hatását, a kristályokat jól kevert rendszerben is előállították. A termékek összehasonlításával megállapították, hogy áramlásos körülmények között a termodinamikailag kevésbé stabil polimorf képződött (6c ábra), míg jól kevert rendszerben



6. ábra. Áramlásos körülmények között előállított a) kobalt(II)- és d) kalcium-oxalát csapadékmintázatok. A SEM felvételek az c), f) áramlásvezérelt és b), e) jól kevert rendszerben képződött kobalt(II)- (felső sor), valamint kalcium-oxalát (alsó sor) kristályok mikroszerkezetét szemlélteti [41, 43].

a termodinamikailag stabil (6b ábra) kristálymódosulat alakult ki. Ez felhívja a figyelmet az áramlásvezérelt rendszer előnyeire a jól kevert rendszerhez viszonyítva.

Ugyanezt a jelenséget tapasztalták kalcium-oxalát csapadék esetén is, melynek előállításához az előző kísérlethez hasonló reaktort alkalmaztak [43]. Munkájuk során a nagyobb sűrűségű kalcium-klorid oldatot perisztaltikus pumpa segítségével injektálták be nátrium-oxalát oldatába, melyet előzőleg a reakcióedénybe töltöttek. Az áramlásvezérelt rendszerben kialakult kristályok (kalcium-oxalát-dihidrát) mikroszerkezetét ismét összehasonlították az a termékkel, amely folytonosan kevertetett reaktorban képződött. Megállapították, hogy az áramlás miatt jelenlévő gradiensek ismételen a termodinamikailag instabil kristálymódosulat kialakulásának kedveztek (6e és f ábra). Ezenkívül azt is megfigyelhetjük, hogy a kalcium-oxalát mintázat makroszerkezete (6d ábra) lényegesen különbözik a kobalt-oxaláttól (6a ábra), melynek háttérében a reakciók eltérő sebessége áll. A gyorsabb reakcióban képződő kalcium-tartalmú csapadék esetében nem jelent meg csapadékmentes belső rész a beinjektálás helye körül, valamint kevésbé volt jellemző a tús szerkezet a kobalt-oxaláthoz viszonyítva. Mindez arra enged következtetni, hogy az alkalmazott kísérleti paraméterek mellett a reakciósebesség is jelentősen befolyásolja a keletkező csapadékstruktúrák jellemzőit.

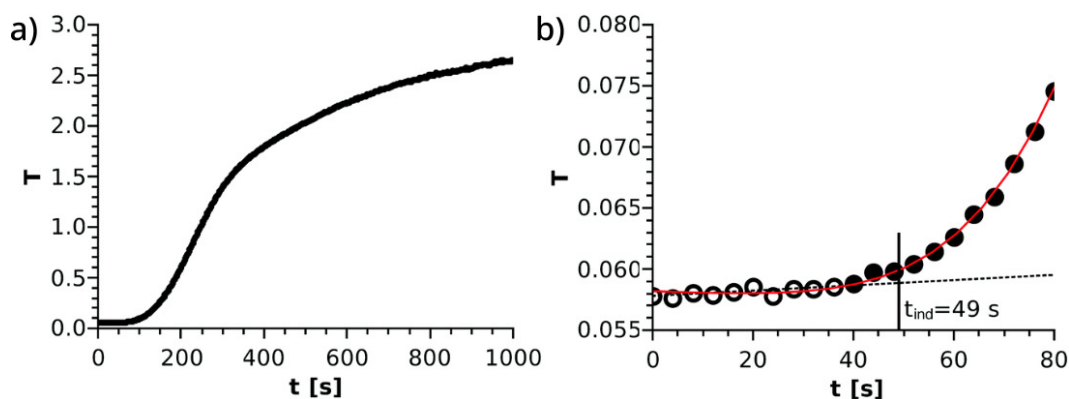
Tehát annak érdekében, hogy a reakciók eredményeként megfelelő mennyiségű szilárd termék képződjön (6d ábra), és így a csapadékmintázatok mikro- és makroszerkezete könnyedén szabályozható legyen a kísérleti paraméterek (pl. oldatkoncentráció, vagy áramlási sebesség) változtatásával, nélkülözhetetlen összehangolni a csapadékképződés és az áramlás tipikus időskáláit. Ehhez azonban elsőként meg kell ismerni a csapadékképző reakciók kinetikai jellemzőit.

### 2.3. Csapadékképződés kinetikai jellemzése

A csapadékképződési reakciók kinetikájának jellemzésére gyakran az indukciós időt ( $t_{ind}$ ) használják [44–46]. Ez egy karakterisztikus időtartam, amely megmutatja, hogy a túltelítettség elérését követően mennyi idő elteltével jelennek meg kristályok. Ezen paraméter értékét számos tényező befolyásolhatja, ilyen például a túltelítés, illetve a reaktáns oldatok keveredésének mértéke, a szennyeződések jelenléte, vagy a viszkozitás [13]. Az indukciós idő a

$$t_{ind} = a \cdot c^{-b} \quad (3)$$

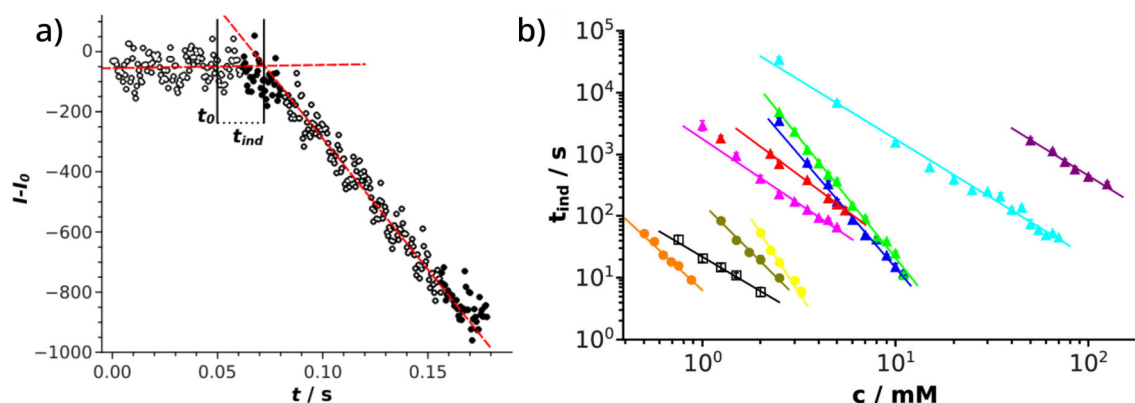
empirikus egyenlet segítségével definiálható, miszerint  $t_{ind}$  arányos a reaktánsok teljes koncentrációjának ( $c$ ) valamekkora hatványával ( $b$ ), " $a$ " pedig a  $t_{ind}-c$  függvény illesztéséből származó paraméter [47]. A csapadékképződési reakciók ezen jellemző időskáláinak meghatározására különböző módszereket dolgoztak ki. Abban az esetben, ha a reaktánsok érintkezését követően viszonylag sokára jelenik meg szilárd termék, azaz a reakció lassan játszódik le (legalább néhány 10 másodperc),  $t_{ind}$  mérése történhet például UV-vis spektrofotométer alkalmazásával. Ennek során folyamatos kevertetés közben követjük nyomon a reakcióelegy



7. ábra. a) UV–vis spektrofotométerrel rögzített turbiditás–idő görbe. A b) ábra az indukciós idő meghatározása szempontjából releváns görbeszakaszt szemlélteti [47].

turbiditásának időbeli változását (7a ábra). A módszer azon alapul, hogy a reakciók eredményeként kialakuló kristályok szórják a fényt, így a csapadék megjelenése a turbiditás éles megnövekedését idézi elő, melynek időpontja az indukciós idő értékének felel meg. Ennek meghatározása oly módon történik, hogy a kinetikai görbe közel állandó turbiditással jellemezhető kezdeti szakaszára egy egyenest, míg a felfelé hajló szakaszra egy polinomot illesztünk. A vizsgált reakció indukciós ideje annak az időpontnak felel meg, ahol a polinom által meghatározott turbiditás egy előre megadott mértékben meghaladja az egyenes által definiált háttérintenzitás értékét (7b ábra). Abban az esetben, ha a csapadék ionokból épül fel, a termék kialakulása a reakcióelegy vezetésének megváltozását okozza, így bizonyos reakciók esetében a vezetésmérés is alkalmas lehet a csapadékképződés időskálájának megállapítására [48].

Annak érdekében, hogy makroszkopikus mennyiségű csapadékot tudjunk előállítani viszonylag magas oldatkoncentrációk alkalmazása szükséges. Ilyen körülmények között azonban a legtöbb reakció indukciós ideje sokkal rövidebb (kevesebb, mint 1 másodperc), mint amit az előzőekben említett technikákkal meglehetősen határozni. Az ehhez hasonló gyors reakciók kinetikájának vizsgálatára a megállított áramlás módszerét (stopped-flow) alkalmazzák széles körben [49, 50]. Fontos kiemelni azonban, hogy ezen technika használata csak csapadékmentes rendszerek esetén ajánlott, így a szilárd termék képződésével járó folyamatok tanulmányozására más módszerek kidolgozása volt szükséges. A kutatócsoportunkban elvégzett korábbi munka keretén belül nagy időfelbontású kamera (gyorskamera) segítségével határozták meg a gyors csapadékképződési reakciókra jellemző indukciós időket [51]. Kísérleteik során az egyik reaktáns oldatát egy küvetába töltötték, majd ebbe történt a másik reaktáns becseppentése fecskendőpumpa segítségével. Ekkor  $t_{ind}$  értékének meghatározását a gyorskamera által készített felvételek fényintenzitásának ( $I$ ) időbeli változása tette lehetővé, amely a csapadék megjelenésével jelentősen lecsökkent a képződő kristályok fényszórása miatt (8a ábra). Mindezek alapján, ha az UV–vis spektrofotometriás méréseket gyorskamerás technikával egészítjük ki, lehetőségünk nyílik széles skálán vizsgálni a különféle csapadék-

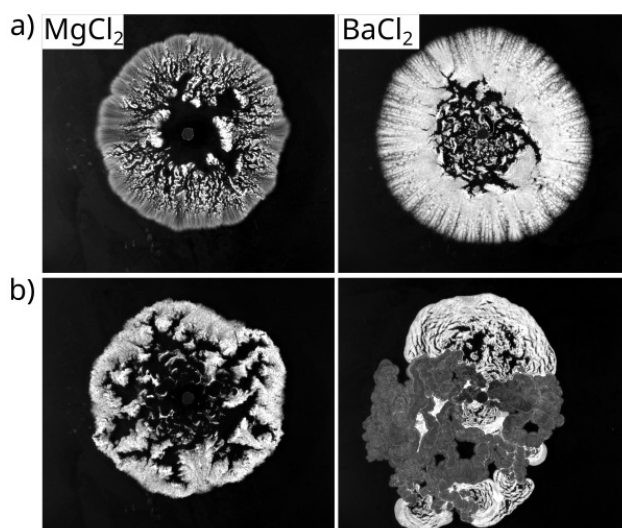


8. ábra. a) Csapadékképződési reakciók indukciós idejének meghatározása gyorskamerás módszer segítségével. b) A  $b$  hatványkitevő értékének meghatározására szolgáló grafikon, az eltérő színekkel jelölt pontok a különböző alkáliföldfém- és átmenetifém-oxalát csapadékokra vonatkoznak [51, 52].

reakciók kinetikáját.

Egy későbbi munkában azt is bebizonyították, hogy az indukciós idő definíciójában szereplő  $b$  hatványkitevő értéke nemcsak a reakciók kinetikájáról, hanem azok mechanizmusáról is információt szolgáltat [52]. Kísérleteik során különféle alkáliföldfém- és átmenetifém-oxalát csapadékok esetében határozták meg  $t_{ind}$  értékét. A (3) egyenlet linearizálását követően logaritmikus skálán ábrázolták az indukciós időt a reaktánsok koncentrációjának függvényében, majd az így kapott pontokra illesztett egyenesek meredekségéből megállapították a különböző kémiai rendszerekre jellemző  $b$  hatványkitevők értékeit (8b ábra). A vizsgált alkáliföldfém- és átmenetifém-oxalát csapadékokra a következő értékeket kapták:  $b_{Co(II),Ni(II),Zn(II),Mg(II)} = 2 < b_{Ca(II),Sr(II)} = 3 < b_{Cu(II)} = 4 < b_{Ba(II)} = 5$ , majd ezen növekvő hatványkitevők alapján csoportosították a különféle fémionok oxaláttal való reakciójának mechanizmusát. Megállapították, hogy az alacsony  $b$  értékkel jellemezhető reakciónál (Co(II), Ni(II), Zn(II)) elsőként fém-oxalát komplex képződik, amely prekurzorként szolgál a megfelelő csapadék kialakulásához, míg nagyobb hatványkitevő esetében a terméket felépítő ionok közvetlenül reagálnak egymással (Ca(II), Sr(II)). Ezenkívül azt is megfigyelték, hogy a magnézium(II)–oxalát rendszer esetében mind a komplexképződési, mind pedig az ionos mechanizmus egyformán fontos lehet. Végül a réz(II)– és bárium(II)–oxalát reakciónál arra a következtetésre jutottak, hogy a két különböző mechanizmus összekapcsolódásának eredményeként képződik a szilárd termék, így  $b$  magas értéke az eltérő folyamatok hatványkitevőinek összeadódásából származik. Ezeket az eredményeket a fentebb említett UV–vis spektrofotométer alapú mérések, illetve időfüggő vezetésmérések együttes értékelésével kapták.

Doktori munkám keretén belül célunk volt olyan csapadékmintázatok előállítása és vizsgálata, melyek a korábban bemutatott 2-dimenziós vegyész virágoskertjéhez hasonló áramlásvezérelt rendszerben [36] alakulnak ki. Ebből adódóan fontosnak tartottuk annak előzetes megismerését, hogy a különféle reakciók kinetikáját leíró  $b$  hatványkitevők hatással vannak-



9. ábra. Áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben előállított alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok.  $Q = 1,0$  ml/perc; a)  $c_{Mg(II),Ba(II)} = 0,5$  M,  $c_{Na_2CO_3} = 0,5$  M; b)  $c_{Mg(II),Ba(II)} = 1,5$  M,  $c_{Na_2CO_3} = 1,5$  M.

e a kvázi 2-dimenziós reaktorban kialakuló térbeli struktúrák jellemzőire. Ennek tanulmányozására olyan előkísérleteket végeztünk el, mely során különféle alkáliföldfém-karbonát mintázatokot hoztunk létre eltérő kiindulási oldatkonzentrációk mellett. Annak köszönhetően, hogy az alkáliföldfém-ionok nátrium-karbonáttal és -oxaláttal is hasonló mechanizmus szerint reagálnak, az oxalát csapadékoknál megállapított  $b$  értékek a karbonát termékeknél is alkalmazhatóak voltak. A 9. ábrán megfigyelhetjük, hogy a különböző kinetikai tulajdonságokkal jellemezhető ( $b_{Mg(II)} = 2$ ,  $b_{Ba(II)} = 5$ ) magnézium- és bárium-karbonát csapadékmintázatok lényegesen eltérő viselkedést mutatnak a növekvő oldatkonzentrációk hatására. Minél nagyobb a  $b$  hatványkitevő értéke, annál érzékenyebb a csapadékmintázat a reaktánsok koncentrációinak változására. Mindez azt bizonyítja, hogy amennyiben a csapadékképződési reakciók és az áramlás időskáláit megfelelően összehangoljuk, a reakció kinetikai jellemzőinek ( $b$  hatványkitevő értékének) hatása is megjelenik a mintázatok jellemzőiben.

Ezek alapján ahhoz, hogy áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben tetszőleges méretű, morfológiájú, valamint térbeli eloszlású kristályokat tudjunk létrehozni, nélkülözhetetlen megismerni a kísérleti paraméterek (reaktánsok koncentrációja és áramlási sebesség) és a reakciók sebességének hatását a kialakuló csapadékmintázatok jellemzőire. Ily módon lehetőségünk nyílna egy optimalizált szintézismódszer megalkotására, amely olyan termékek előállítását is lehetővé tenné, melyek jól kevert rendszerben csak extrém körülmények között képződhetnének.

## 2.4. Fémorganikus szilárd térhálók

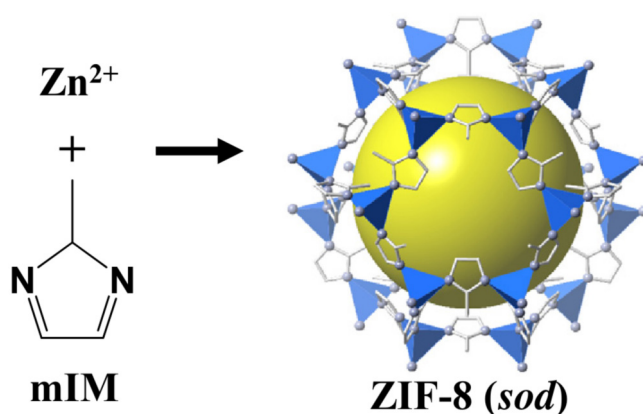
Az általunk kidolgozott, csapadékreakciókra testre szabott szintézismódszer alkalmazhatóságát az irodalomban széles körben tanulmányozott fémorganikus szilárd térhálók (Metal-



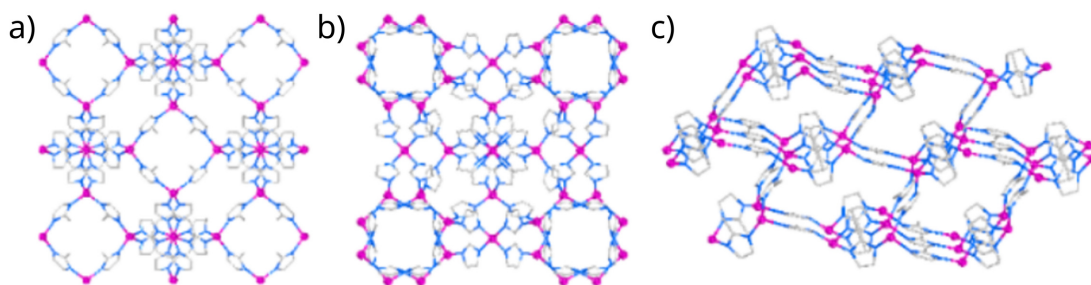
organic framework, MOF) előállításának példáján mutattuk be doktori munkám során. A MOF-ok olyan 1-, 2- vagy 3-dimenziós kristályos anyagok, melyek különféle átmenetifém-ionok (pl. Zn(II), Co(II)) és szerves ligandumok (pl. oxálsav, 2-metil-imidazol) között lejátszódó koordinatív kölcsönhatás eredményeként jönnek létre [53]. Egyik legfontosabb tulajdonságuk, hogy pórusos szerkezettel (~60 % porozitás), ebből adódóan pedig rendkívül nagy fajlagos felülettel (~1000 m<sup>2</sup>/g) rendelkeznek, melynek köszönhetően számos alkalmazási lehetőségük ismert. Ilyen például a hidrogén [54], metán [55], vagy szén-dioxid [56] gázmolekulák tárolása, elválasztása és tisztítása [57], de akár heterogén katalitikus [58], vagy fotokatalitikus [59] célokra, illetve célzott hatóanyag leadásra [60] is alkalmasak lehetnek.

A zeolit típusú imidazolát vázszerkezetek (Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIF) a MOF-ok egy alcsoportját képezik, melyek a zeolitokkal analóg kristályszerkezettel rendelkeznek, ahogy arra az elnevezésük is utal. Ezen pórusos vázszerkezetek képződése során 2-metil-imidazol (2-MeIm) szerves ligandum koordinálódik a reakcióban résztvevő átmenetifémhez, melynek fajtája alapján tovább csoportosíthatjuk a ZIF-eket. A ZIF-8 típusú fémorganikus térhálóok előállításához cink(II)-kationokat alkalmazunk, melyek mindegyikéhez négy 2-MeIm kapcsolódik a benne található nitrogén atomokon keresztül (10. ábra) [61]. Ezzel szemben a ZIF-67 típusú MOF-ok esetén cink(II)-ionok helyett kobalt(II)-ionok vesznek részt a reakcióban. A fémionokból, valamint a 2-metil-imidazolát-ionokból felépülő ZIF-eknek három különböző kristálmódosulata ismert, melyek eltérő porozitással és termodinamikai stabilitással rendelkeznek [62]. A szodalit-típusú (SOD) ZIF-8 polimorf (11a ábra) a zeolitokhoz hasonlóan pórusos szerkezetű és nagy fajlagos felületű, azonban termodinamikailag kevésbé kedvezményezett a kialakulása a másik két polimorffal szemben. Mivel a kis fajlagos felülettel rendelkező polimorfok (kat- és dia-típusú ZIF-8-ak, 11b és c ábra) termodinamikailag stabilabbak, nem lehetséges azok fázisátalakulása a kevésbé stabil, de kedvezőbb tulajdonságú SOD kristályokká. Ebből adódóan olyan szintézismódszerek kidolgozása szükséges, melyek ezen kristályok hatékony előállítását teszik lehetővé.

A különféle MOF kristályok előállítása hagyományosan hidrotermális vagy szolvotermális eljárással történik, mely során a reaktánsokat vizes vagy szerves (pl. metanol, vagy



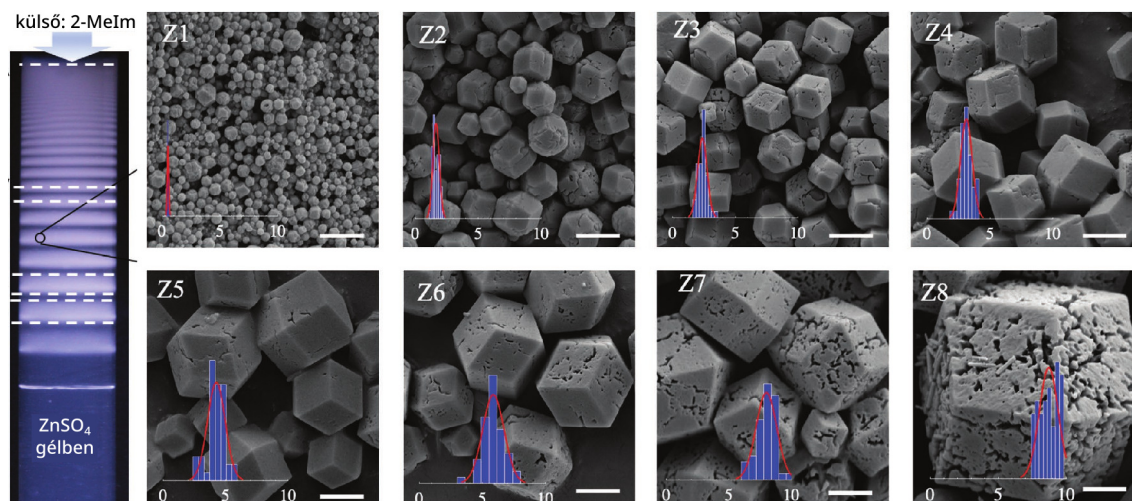
10. ábra. A ZIF-8 kristályok kialakulása és szerkezete [61].



11. ábra. ZIF-8 kristályok különböző porozitású és termodinamikai stabilitású polimorfjainak szerkezete: a) sodalite- $\text{Zn}(\text{MeIm})_2$ , b) katsenite- $\text{Zn}(\text{MeIm})_2$ , c) diamond- $\text{Zn}(\text{MeIm})_2$  [62].

dimetil-szulfoxid) oldószeres közegben reagáltatjuk egymással, általában  $25^\circ\text{C}$ -nál magasabb hőmérsékleten [61,63]. Ezen módszerek hátránya azonban, hogy viszonylag hosszú reakcióidőt igényelnek és a keletkező kristályok tulajdonságai csak nehezen befolyásolhatóak. Ezen problémák kiküszöbölésére számos alternatív szintézismódszert javasoltak már az irodalomban. Erre egy példa lehet a mikrohullámmal elősegített szolvotermális MOF szintézis, mely során a folyadékfázis gyors felmelegedését az oldószermolekulák dipólusmomentumával kölcsönható elektromágneses hullám indukálja. Ennek hatására nemcsak a szintézis ideje csökkenthető, de a keletkező termékek tulajdonságai is javíthatóak [64, 65]. Ehhez hasonló hatást érhetünk el ultrahang alkalmazásával is, melynél a szonikálás következtében kialakuló, majd eltűnő buborékok okozzák a hőmérséklet és a nyomás hirtelen megnövekedését [66]. Mindezek mellett olyan módszereket is bemutatottak már, melyek során elektrokémiai eljárással [67], illetve mechanokémiai [68] úton igyekeznek megvalósítani a MOF-ok kontrollált szintézisét. A képződő kristályok tulajdonságainak (pl. méret, alak és kristályossági fok) további szabályozása érdekében egyensúlytól távoli rendszerekben is megkísérelték a MOF-ok előállítását.

Douaihy és munkatársai reakció–diffúzió rendszer alkalmazását javasolták a ZIF-8 típusú fémorganikus térhálók előállítására [69]. Kísérleteik során a  $\text{Zn}(\text{II})$ -ionokat gélben oszlatták el, majd erre történt a nagyobb koncentrációjú 2-MeIm oldat rétegezése. A reaktánsok diffúziójának, valamint a közöttük lejátszódó koordinatív reakciónak köszönhetően az irodalomban jól ismert Liesegang-mintázat kialakulását tapasztalták (12. ábra bal oldali része). Annak érdekében, hogy a kialakult termék tulajdonságairól információt kapjanak, a reaktánsok érintkezési helyétől különböző távolságokban mintát vettek a csapadéksávokból, majd pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányozták a kristályok mikroszerkezetét. Megállapították, hogy a diffúzióval csatolt csapadékképződésnek köszönhetően kiváló kristályossági fokkal jellemezhető ZIF-8 kristályok alakultak ki. Ezenkívül azt is megfigyelték, hogy a különböző távolságokban elhelyezkedő csapadéksávokat lényegesen eltérő méretű (100 nm és  $10\ \mu\text{m}$  között változó) és diszperzitású kristályok építik fel (12. ábra SEM felvételei). Ezen eredmények ismételt bizonyítékot adnak az egyensúlytól távoli rendszerekben rejülő lehetőségekre, hiszen ezek felhasználásával hangolhatóvá válnak a keletkező termékek



12. ábra. Reakció–diffúzió rendszerben előállított ZIF-8 tartalmú Liesegang-mintázat (balról), valamint az azt felépítő kristályok mikroszerkezetét szemléltető SEM felvételek (jobbról) [69].

tulajdonságai (pl. méret és kristályosság foka).

Az előzőekben részletezett, gélben lejátszatott szintézis hátránya azonban, hogy a kristályok gélkomponensektől való elválasztása, illetve azok utólagos tisztítása korlátozza a módszer alkalmazhatóságát. Ezek kiküszöbölésére olyan transzportfolyamatokkal kapcsolt technikák kidolgozása vált szükségessé, melyek esetén tisztán oldószeres közegben képződnek a kristályok. Erre egy jó példa lehet az áramlásvezérelt rendszerek bevezetése, mely során a reaktánsokat oldat formájában reagáltatjuk egymással. A ZIF-8 kristályok ilyen áramlásos szintézisét mikrofluidikai reaktor alkalmazásával tanulmányozták korábban az irodalomban [70]. Ebben a munkában a Zn(II)-ionok, valamint a 2-MeIm vizes oldatait fecskendőpumpák segítségével juttatták a mikrofluidikai csatornába különböző kísérleti paraméterek (áramlási sebesség és hőmérséklet) alkalmazása mellett. Megállapították, hogy a reakció végterméke kb. 10 perc elteltével megjelent, amely az áramlásos rendszerek előnyét mutatja a diffúziókontrollált szintézissel szemben. Továbbá megfigyelték még, hogy a kristályok mérete könnyedén szabályozható a hőmérséklet, illetve az injektálás sebességének változtatásával, amely alátámasztja az áramlásos rendszerekben történő szintézismódszerek fejlesztésének fontosságát.

Doktori munkám során áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben terveztük megvalósítani a ZIF-8, valamint a ZIF-67 típusú fémorganikus térhálók előállítását. Annak ellenére, hogy a szerves oldószerek (pl. metanol) alkalmazása kedvezőbb a nagy porozitású termékek képződése szempontjából [61], kísérleteinket vizes közegben terveztük végrehajtani. Ily módon egy olyan, zöld kémiai releváns szintézis megalkotása volt a célunk, mely során az áramlásos rendszerekben jelenlévő gradiensek szabályozásával juthatunk el a nagy fajlagos felületű, de termodinamikailag kevésbé stabil ZIF kristálymódosulat kialakulásához. Ahhoz, hogy az általunk alkalmazott reaktorban tervezetten tudjuk létrehozni a ZIF-

ek különböző polimorfjait, elsőként a kísérleti paraméterek, valamint a reakciósebesség hatását tártuk fel különféle csapadékképző reakciók (alkáliföldfém- és átmenetifém-oxalátok, -karbonátok stb.) termékeire. Mivel ezen kristályokhoz hasonlóan a MOF-ok kialakulását is a gócok képződése és növekedése szabályozza, így azok áramlásvezérelt szintézise előtt fontos megismerni a reakciók általános kinetikai jellemzőit is. A ZIF-ek nukleációjára vonatkozóan már végeztek kinetikai méréseket az irodalomban, azonban ezen kísérletek során metanolt alkalmaztak oldószerként [71–73]. Annak érdekében, hogy a vizes közegben lejátszódó reakciók sebességéről is információt szerezzünk, a ZIF-ek képződésének és növekedésének kinetikáját is feltérképeztük munkánk során.

### 3. Célkitűzés

Az adszorpció és a heterogén katalízis területén nagy érdeklődést keltő ZIF kristályok transzportfolyamatokkal csatolt szintézisére már számos példát bemutattak az irodalomban (pl. mikrofluidika, reakció–diffúzió rendszerek gélben). Ezen munkák során rámutattak arra, hogy az áramlás-, illetve a diffúziókontrollált rendszerekben kialakuló térbeli gradiensek külső szabályozásával könnyen módosítható a kristályok mérete és alakja. Az eddigiekben bemutatott módszerek fő hátrányai azonban, hogy a termékek nehezen választhatóak el a közegtől (pl. ZIF kristályok elválasztása gél komponensektől), illetve nem keletkeznek makroszkopikus mennyiségben (pl. mikrofluidikai módszerek). Ebből adódóan a ZIF kristályok előállítására olyan szintézismódszerek kidolgozása célszerű, melyek során elkerülhetők az utólagos tisztítási folyamatok (oldószeres közeg), illetve lehetővé teszik nagyobb mennyiségű csapadék képződését.

Mindezek alapján doktori munkám keretén belül célul tűztük ki egy olyan, transzportfolyamattal csatolt szintézismódszer megalkotását, amely megfelel ezeknek az elvárásoknak és lehetővé teszi az alkalmazás szempontjából releváns ZIF kristályok tervezett előállítását. Munkánk során áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben terveztük létrehozni a kívánt kristályokat. Ahhoz, hogy ez megvalósítható legyen, elsőként annak megismerése volt szükséges, hogy a különféle kísérleti körülmények hogyan befolyásolják az áramlásos közegben kialakuló csapadékmintázatok jellemzőit. Ebből adódóan munkánk első lépéseként célunk volt különböző kémiai rendszerek alkalmazásával tanulmányozni a csapadékok mikroszerkezetének, valamint a reakció és az áramlás relatív sebességének hatását a kialakuló csapadékstruktúrákra. A mintázatok mikro- és makroszerkezete közötti összefüggéseit különféle, fémionként kalcium(II)-ot tartalmazó csapadékok esetén, míg a reakciósebesség hatását az eltérő időskálán kristályosodó alkáliföldfém- és átmenetifém-oxalát rendszeren keresztül vizsgáltuk. Miután a kísérleti körülmények hatását feltérképeztük, célunk volt annak tanulmányozása, hogy a megszerzett ismereteink felhasználásával előállíthatóak-e tervezett mikro- és makroszerkezettel rendelkező alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok. Ennek vizsgálatát a különféle alkáliföldfém-ionok kombinálásával, így kompozit csapadékok előállításával igyekeztük megvalósítani.

Végül munkánk utolsó részeként az áramlásvezérelt rendszerben kidolgozott eljárás alkalmazásával a ZIF-8 (Zn(II)–2-MeIm rendszer), valamint a ZIF-67 (Co(II)–2-MeIm rendszer) típusú fémorganikus szilárd térhálók különböző polimorfjainak szintézisét tűztük ki célul. Mivel a korábban tanulmányozott rendszerekkel ellentétben a ZIF-ek esetén nem álltak rendelkezésünkre kinetikai adatok a kristályok képződésére vonatkozóan, így első lépésben célunk volt a göcképződés és göcnövekedés kinetikáját felderíteni, valamint vizsgálni a jól kevert rendszerben kialakuló kristályok jellemzőit. Ezt követően már lehetőségünk nyílt a csapadékképző reakciók és az áramlás jellemző időskáláinak összehangolására, így a különböző polimorfok áramlásvezérelt szintézisére.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Alkalmazott vegyszerek

A munkám során alkalmazott vegyszerek:

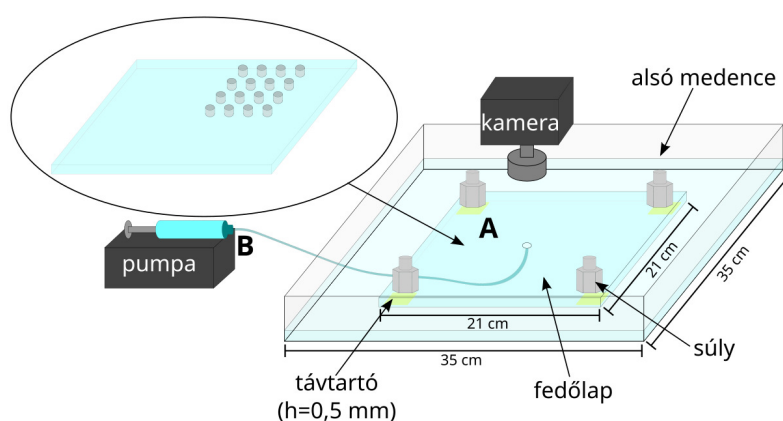
- 2-metil-imidazol ( $C_4H_6N_2$ , Sigma Aldrich)
- Bárium-klorid-dihidrát ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , VWR)
- Cink-klorid ( $ZnCl_2$ , VWR)
- Cink-szulfát-heptahidrát ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , Sigma Aldrich)
- Kalcium-klorid-dihidrát ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , VWR)
- Kobalt-klorid-hexahidrát ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , Reanal)
- Magnézium-klorid-hexahidrát ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , VWR)
- Nátrium-dihidrogén-foszfát-dihidrát ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ , VWR)
- Nátrium-hidroxid (NaOH, Spektrum 3D)
- Nátrium-karbonát ( $Na_2CO_3$ , VWR)
- Nátrium-oxalát ( $Na_2C_2O_4$ , Acros)
- Nátrium-szilikát oldat ( $Na_2O(SiO_2)_x \cdot xH_2O$ , Sigma Aldrich)
- Nátrium-szulfát-dekahidrát ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , Spektrum 3D)
- Nikkel-klorid-hexahidrát ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , Alfa Aesar)
- Réz-klorid-dihidrát ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , Reanal)
- Stroncium-klorid-hexahidrát ( $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ , VWR)

A nátrium-szilikát kivételével minden analitikai tisztaságú vegyszer szilárd formában állt rendelkezésünkre, ezek további tisztítása nem volt szükséges. Kísérleteink során vizes oldatokkal dolgoztunk, melyek előállításához a számolt mennyiségű szilárd anyagot ioncserélt vízben oldottuk fel (Purite HP700 ioncserélő), melynek fajlagos vezetése kisebb mint  $1 \mu S/cm$ . A nátrium-szilikát  $\sim 6$  M-os oldat formájában volt elérhető, melynek koncentrációját az oldat összetétele alapján határoztuk meg ( $\sim 10,6\%$   $Na_2O$ ,  $\sim 26,5\%$   $SiO_2$ ). Az áramlásvezérelt kísérletek esetén ezeket az oldatokat nem módosítottuk tovább, valamint a reaktánsokat viszonylag nagy koncentrációban alkalmaztuk ( $0,05 - 2$  M), hiszen így tudtunk makroszkopikusan látható csapadékmintázatokat előállítani és azok jellemzőit vizsgálni különböző kísérleti paraméterek (pl. reaktánsok koncentrációja, áramlási sebesség stb.) alkalmazása esetén. Az áramlásvezérelt rendszerben kialakuló csapadékmintázatok tulajdonságait a reaktorban fellépő hidrodinamikai jellemzők is jelentősen befolyásolják. Ebből adódóan ezen kísérletek során használt oldatok esetében a hidrodinamikai szempontból releváns mennyiségeket is megmértük DMA 500 sűrűségmérő, valamint ViscoQC 300-L rotációs viszkoziméter segítségével. Ezeket az adatokat a Függelék F1. táblázatában foglaltuk össze. A ZIF kristályok képződésére és növekedésére vonatkozó kinetikai mérések megkezdése előtt az ehhez szükséges oldatokat  $0,2 \mu m$  pórusméretű cellulóz-acetát szűrőlapot

tartalmazó fecskendőszűrővel (Avantor) szűrtük a kísérletek reprodukálhatósága érdekében. A szűrésre azért volt szükség, hogy az esetlegesen jelenlévő szilárd szennyezők ne szolgálhassanak heterogén kristályosodási gócpontként. A ZIF kristályok előállításakor az alkalmazott oldatok pH-ja is fontos szerepet játszik a különféle polimorfok képződésében, hiszen minél inkább deprotonált a 2-MeIm ligandum, annál kedvezőbb a nagy porozitású, hasznos termék kialakulása [74]. Éppen ezért a ZIF kristályok szintéziséhez használt oldatok pH-ját is meghatároztuk Thermo Orion 420A+ pH mérő alkalmazásával (lásd Függelék F2. táblázata). Minden kísérlet esetén a 2-MeIm oldatát alkalmaztuk sztöchiometriai feleslegben annak érdekében, hogy elegendő legyen a ligandum koncentráció a megfelelő szerkezet kialakulásához [75].

## 4.2. Áramlásvezérelt rendszer

Az áramlásvezérelt kísérleteket a 13. ábrán látható, általunk tervezett, vízszintesen orientált Hele-Shaw cellában hajtottuk végre, mely plexiből készült. A kísérletek megkezdése előtt a nagy alsó medencéből (35 cm × 35 cm), valamint a kisebb fedőlappból (21 cm × 21 cm) álló reaktort egy vízszintezhető állványra helyeztük. A két plexilap közti reakciótér vastagságát (~0,5 mm) négy távtartó lemez határozta meg, melynek állandóságát a fedőlap sarkaira helyezett négy súllyal (egyenként 250 g) biztosítottuk. A kísérletek előkészítése során az egyik reaktáns oldatot egy műanyag fecskendőbe, majd egy csőbe töltöttük, amely az alsó edény közepén lévő, ~1 mm átmérőjű beömlőnyíláson keresztül kapcsolódott a reaktorhoz. Ezt követően a másik reaktáns oldatát a plexilapok közti térbe juttattuk, ezáltal egy vékony folyadékréteget képezve. Annak érdekében, hogy a reakciótérben lévő oldat homogénen tudjon kiáramlani a kísérletek során, ugyanezt az oldatot öntöttük a fedőlap körüli térbe is, amely egy ~4 mm vastag folyadékréteget eredményezett. A kísérletek megkezdésekor a fecskendőbe töltött oldat beinjektálása fecskendőpumpa (KDS-210 P-CE) segítségével



13. ábra. Az áramlásvezérelt kísérletek során alkalmazott Hele-Shaw cella sematikus felépítése. Az ábra bekarikázott része a mintavételhez kialakított fedőlapot szemlélteti. [76] hivatkozás alapján készített saját ábra.

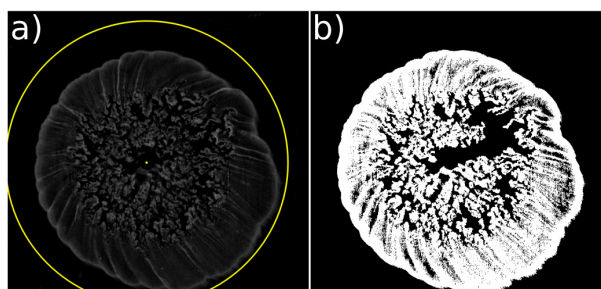
történt, amely lehetővé tette a térfogatáramlási sebesség ( $Q$ ) tetszőleges módosítását. A befejezett oldattérfogat ( $V$ ) mindegyik kísérlet esetén 5 ml volt. A beinjektálás megszűnése után a csapadékképző reakciók eredményeként kialakuló mintázatok szerkezetét felülnézetből rögzítettük egy monokróm digitális kamerával (Unibrain Compact Firewire-400) [77,78]. Annak érdekében, hogy a csapadékszerkezetek megfelelően látszódnak a felvételeken a berendezést kettő, oldalt elhelyezett lámpával világítottuk meg, valamint a reaktor alá egy fekete fém lemezt is helyeztünk, amely homogén háttérrel biztosított. A különböző kísérleti paraméterek mellett lejátszódó kísérleteket minden esetben háromszor ismételtük meg a reprezentatív eredmények elérése érdekében.

#### 4.2.1. Csapadékmintázatok mennyiségi jellemzése

Az áramlásvezérelt rendszerben előállított makroszkopikus csapadékmintázatok minőségi jellemzése mellett, azok mennyiségi analízisét is elvégeztük. Ehhez egy *Wolfram Mathematica*<sup>®</sup> programcsomagban létrehozott algoritmust alkalmaztunk. A mennyiségi információk kinyerése érdekében egy küszöbértéket állítottunk be, melynek segítségével a program különbséget tudott tenni a csapadék és a háttér között a mintázatokról készült felvételeket felhasználva. A képek azon pixeleit, amelyek világosabbak voltak ennél a küszöbértéknél csapadéknak számolta a program, míg az ennél sötétebb részeket nem vette figyelembe. A 14a ábra szemlélteti egy csapadékmintázat számítógép által rekonstruált képét, mely felhasználható a csapadékszemcsék által lefedett terület ( $A$ ) meghatározásához (14b ábra). Ezenkívül az adott felvételhez tartozó teljes fényintenzitás is kinyerhető ily módon [37]. Ennek ismerete a keletkezett csapadék mennyiségének durva becslését teszi lehetővé. Az intenzitás nagyobb értéke nagyobb mennyiségű csapadék jelenlétére utal, azonban pontos kvantitatív analízisre nem alkalmas, hiszen a különféle kémiai rendszerekben kialakuló kristályok különböző alakja és mérete azok eltérő reflexióját eredményezi.

#### 4.2.2. Csapadékmintázatok mikroszerkezetének vizsgálata

Annak érdekében, hogy az áramlásvezérelt rendszerben előállított csapadékok mikro- és makroszerkezete közötti összefüggéseket megállapítsuk, valamint a keletkező termékeket



14. ábra. a) A mintázat számítógép által rekonstruált képe, melynek segítségével meghatározható egy adott felvétel fényintenzitása ( $I$ ) és b) a csapadék területe ( $A$ ) [76].



azonosítsuk, a kristályok mikroszerkezetének vizsgálatát is elvégeztük.

Abban az esetben, ha a kristályok mérete elegendően nagy volt, azok tulajdonságait (méret, alak és ezek időbeli változása) *in situ* optikai mikroszkóppal (Nicon Eclipse Ts2R digitális kamerával) tanulmányoztuk. Ezen kísérletek során pozicionálható mintatartóra helyezett, kör alakú plexilapok közötti reakciótérben állítottuk elő a csapadékmintázatokat a makroszkopikus kísérletekhez hasonló módon. Ezen kialakításnak köszönhetően – egy pozicionáló csavar segítségével – lehetőségünk nyílt a beáramoltatás helyétől különböző távolságokban is megvizsgálni a mintázatokat felépítő kristályok mikroszerkezetét. A befecskendezett oldattérfogatot ebben az esetben 3 ml-re csökkentettük a makroszkopikus kísérletekhez képest (5 ml), hogy a kapott mintázat sugara ne haladja meg a maximálisan vizsgálható távolságot (5 cm sugár). A kristályok méretét a mikroszkóphoz csatlakozó kamera által készített felvételek alapján *ImageJ* program segítségével becsültük, melyhez annak ismerete volt szükséges, hogy egy adott nagyításhoz tartozó képen 1 pixel hány mikrométernek felel meg (távolság kalibráció).

Amennyiben a vizsgált csapadékképző reakció eredményeként nagyon sok apró csapadékszemcse keletkezett, a kristályok jellemzőinek meghatározásához már nem volt elegendő az optikai mikroszkóp felbontása. Ezen kísérletek esetén a mikroszerkezet vizsgálatát pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, Hitachi S4700) végeztük el. Az ehhez kapcsolódó energiadiszipatív röntgenspektroszkóp (EDX) a kristályok összetételének tanulmányozását is lehetővé tette. Ezen mérések kivitelezéséhez azonban szükségessé vált, hogy a reakció lejátszódását követően a kristályokat eltávolítsuk a két plexilap közötti reakciótérből. Ennek kivitelezését megnehezítette, hogy a fedőlap leemelésekor a csapadékmintázatok szétestek a felületei feszültség hatására, valamint a reakciótérben maradt, még el nem reagált reaktáns oldatok újra keveredtek egymással, ami további csapadék kialakulását eredményezte. Ezen csapadékszemcséket azonban nem tudtuk megkülönböztetni azoktól a kristályoktól, melyek a beáramoltatás közben alakultak ki. Ebből adódóan egy olyan fedőlapot is készítettünk, melyen kicsiny (1 cm átmérőjű), szisztematikusan pozicionált (lyukak közötti távolság 1 cm) és műanyag dugókkal légmentesen zárható nyílásokat (4×4 darab) hoztunk létre (13. ábra bal felső része). Előzetes kísérleteink során megállapítottuk, hogy ezen nyílások zárt helyzetben nem befolyásolják jelentősen az áramlási mezőt, azonban a dugók eltávolítását követően lehetővé válik a precíziós mintavétel a mintázat sérülése nélkül. A nyílások elhelyezkedésének köszönhetően a beáramoltatás helyétől különböző távolságokban is el tudtuk végezni a mikroanalízist. Az ehhez szükséges mintát egy automata pipettával távolítottuk el a mintázat megfelelő szegmenséből, majd a szilárd terméket egy eppendorf tartóban ülepítettük le centrifuga (Eppendorf AG 22331 Hamburg) segítségével. Végül az ily módon kinyert csapadékot 2–3 alkalommal átmostuk ioncserélt vízzel a további reakciók elkerülése érdekében, majd szobahőmérsékleten hagytuk megszáradni. A SEM analízis előtt a mintákat arany réteggel vontuk be, majd 10 kV gyorsítófeszültség és szekunder elektron detektor alkalmazásával végeztük el a méréseket. Az EDX-szel történő összetétel-vizsgálat esetén az arannyal

bevont mintákat 20 kV gyorsítófeszültség felhasználásával tanulmányoztuk.

A kompozit alkáliföldfém-karbonát kristályok esetében szimplán a morfológia ismerete nem volt elegendő ahhoz, hogy azonosítani tudjuk a keletkező termékeket. Ebben az esetben további méréseket végeztünk pormintákon kivitelezett röntgendiffrakció (PXR, Rigaku MiniFlex II Desktop X-ray diffraktométer) alkalmazásával, ami a kristályok fázisáról is információt szolgáltatott. A mérésekhez szükséges mintát az előző bekezdésben részletezett módon nyertük ki. A PXR spektrumok felvétele  $2\Theta = 15\text{--}70^\circ$  tartományban  $4^\circ \text{perc}^{-1}$  pásztázási sebességgel történt, melynek során  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ) sugárzást alkalmaztunk. A kapott diffraktogramok kiértékeléséhez a POW-COD PXR adatbázist alkalmaztuk, amely ingyenesen hozzáférhető [79].

#### 4.2.3. Csapadékmintázatok hidrodinamikai jellemzői

Abban az esetben, ha a csapadékképző reakció áramlásos körülmények között játszódik le, a képződő és növekedő kristályok megváltoztathatják a rendszer hidrodinamikai jellemzőit, melynek mértéke a szilárd és folyadék fázis közötti kölcsönhatástól függ. Annak érdekében, hogy az általunk alkalmazott vékony folyadékrétegben is feltérképezzük a szilárd termék létrejöttének hatását a rendszerben jelenlévő áramlási viszonyokra, a mintázatok képződését Shadowgraph technika segítségével is megvizsgáltuk egy nemzetközi együttműködés keretén belül. Ez egy olyan optikai módszer, amely a különböző sűrűségű közegek áramlását jeleníti meg, melynek köszönhetően információt szolgáltat a hidrodinamikai tulajdonságokról. Működésének lényege, hogy a különböző közegek közti sűrűségkülönbség hatására megváltozik a törésmutató, amely befolyásolja a visszavert fény intenzitását is. Ebből adódóan a Shadowgraph technika által megjelenített felvételeken világosabb és sötétebb foltok jelennek meg a sűrűséggradiensnek megfelelően. Ezen módszernek köszönhetően láthatóvá válik a különböző oldott anyagokat tartalmazó reaktáns oldatok keveredése, valamint a szabad szemmel nem látható csapadékmembrános szerkezetek jelenléte is bizonyítható.

#### 4.3. Kinetikai mérések

Ahhoz, hogy a ZIF kristályok áramlásvezérelt szintézise megvalósítható legyen, nélkülözhetetlen volt a reakciók kinetikájának alapos megismerése, hiszen a különböző polimorfok kialakulását a kristálygócok képződésének és növekedésének folyamata egyaránt befolyásolja. Az irodalomból ismert, hogy a különböző fémionok ( $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ) és a 2-metil-imidazol (2-MeIm) közötti reakcióban először kolloid köztitermék keletkezik, majd a gyors göcképződés folyamatát lassabb kristálynövekedés követi [80]. Ebből adódóan munkánk során ezen részfolyamatok jellemző időskáláit határoztuk meg, melyek összehangolása az áramlási viszonyokkal lehetőséget nyújt a kívánt ZIF polimorfok optimalizált áramlásvezérelt szintézisének kidolgozására. A kristályok képződésének és növekedésének kinetikai jellemzőit két különböző technikával vizsgáltuk meg azok eltérő sebessége miatt. A kol-

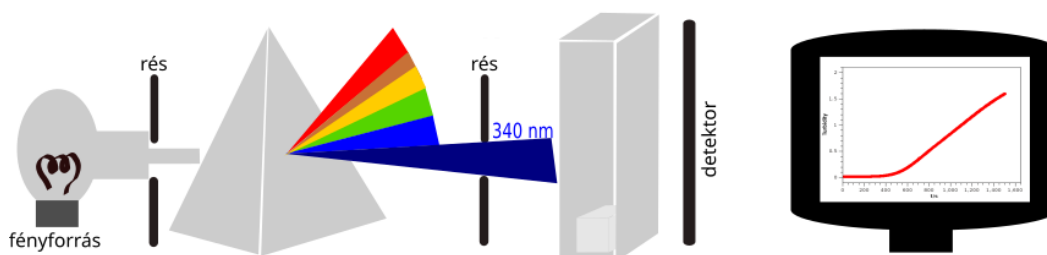
loid köztitermék képződésének kinetikáját gyorskamerás módszerrel, míg a gócnövekedés folyamatát UV-vis spektrofotométerrel tanulmányoztuk.

#### 4.3.1. Turbiditás mérése UV-vis spektrofotométerrel

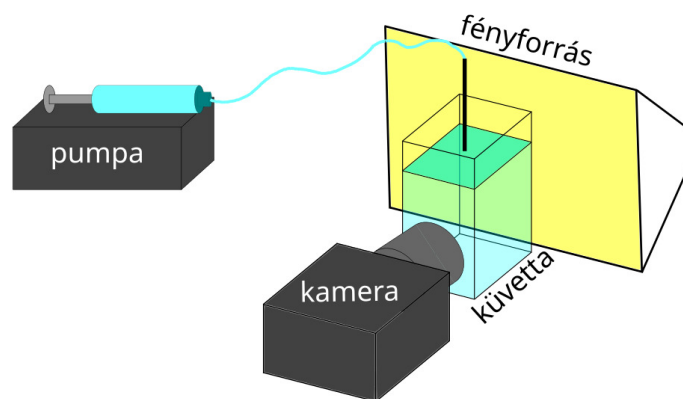
A különböző ZIF kristályok növekedésére vonatkozó kinetikai jellemzőket UV-vis spektrofotométerrel (UV-vis PC spektrofotométer, VWR) vizsgáltuk, hiszen ez lehetővé teszi a reakciók hosszútávú megfigyelését [47, 73]. A kísérletek során a 2-MeIm oldatát egy küvettaiba töltöttük és ehhez adtuk a Zn(II) vagy a Co(II) oldatot 1:1 térfogatarányban, majd folyamatos kevertetés közben, 340 nm hullámhosszon rögzítettük a turbiditás időbeli változását (15. ábra). Méréseink során a reakcióelegy turbiditását az abszorbanciával tekintettük analóg mennyiségnek, hiszen a csapadék megjelenésével csökken a detektorba jutó fény intenzitása. Fontos azonban kiemelni, hogy ebben az esetben nem az elnyelődés okozza a mérhető fényintenzitás-csökkenést, hanem a kristályokon bekövetkező fényszórás. Az alkalmazott hullámhossznak köszönhetően elkerülhető a reaktáns oldatok fényabszorpciója, és így azok hozzájárulása a detektor által mérhető intenzitás-csökkenéshez. Ebből adódóan a diszperzió turbiditása csak a rendszerben jelenlévő szilárd részecskék koncentrációjától, méretétől és alakjától függ, ezért a mért turbiditás–idő görbék alapján a kristályok tulajdonságainak megváltozására lehet következtetni. Munkánk során két mérési sorozatot végeztünk el. Egyik esetben a reaktánsok kiindulási koncentrációit állandó sztöchiometriai arány (pl.  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}:[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 20:1$ ) mellett változtattuk, a másik esetben pedig a fémionok oldatának koncentrációját tartottuk állandó értéken és ehhez képest alkalmaztuk a 2-MeIm-t egyre nagyobb sztöchiometriai feleslegben. A kísérleteket mindegyik összetétel esetén háromszor ismételtük meg a reprezentatív eredmények elérése érdekében. A reakciók kinetikáját szobahőmérsékleten vizsgáltuk ( $25 \pm 0,5$  °C).

#### 4.3.2. Gyorskamerás mérések

UV-vis spektrofotométer alkalmazásával lehetőségünk volt a reakció hosszútávú megfigyelésére, így a kristályok növekedésének vizsgálatára. Ennek a módszernek a hátránya azonban, hogy a reaktáns oldatok érintkezése, illetve a turbiditás–idő adatpárok rögzítése között  $\sim 5$  s holtidő telik el, így az ennél gyorsabb gócképződés esetén nem alkalmas a re-



15. ábra. UV-vis spektrofotométerrel végzett mérések sematikus ábrája.



16. ábra. A gyorskamerás kísérletek során alkalmazott berendezés sematikus felépítése.

akció indukciós idejének meghatározására. Mivel a ZIF kristályok indukciós ideje is ebbe a tartományba esik, egy másik módszer alkalmazása is szükséges volt a göcképződés kinetikájának feltérképezésére. Ebből adódóan a kezdetben leváló kolloid köztitermék képződését gyorskamerás módszer segítségével vizsgáltuk [51]. A kísérletek során a 2-MeIm oldatát egy küvetta ( $l = 1$  cm fényút) töltöttük, majd ebbe történt a Zn(II)-ionok oldatának beinjektálása fecskendőpumpa (KDS 210/210P Legacy) segítségével. A fémion oldatát egy tűn keresztül áramoltattuk a ligandum oldatába, amit a folyadékfelszín közepére ( $h = 5$  mm magasságban) pozicionáltunk. A reaktáns oldatok keveredését – melyet a Zn(II) oldat beinjektálása idézett elő – valamint a kolloid köztitermék képződését gyorskamera (Phantom Miro 110 kamera Nikon AF-S 105 mm f/2.8 IF ED VR objektívvel) segítségével rögzítettük (200 fps időfelbontás,  $70 \mu\text{s}$  expozíciós idő, 27 px/mm térbeli felbontás). Annak érdekében, hogy a leváló csapadék jól észlelhető legyen a felvételeken, a küvetta egy lámpával (fehér COB LED reflektor, 8000 lm) világítottuk meg, melyet a kamerával szemben helyeztünk el (16. ábra). Ezen kísérletek esetén a reaktánsok közötti sztöchiometriai arányt állandó értéken tartottuk, csak azok koncentrációját változtattuk. A különböző összetételek esetén elvégzett kísérleteket nyolcszor ismételtük meg a reprezentatív eredmények elérése érdekében. A göcképződés kinetikáját szintén szobahőmérsékleten vizsgáltuk ( $25 \pm 0,5$  °C).

#### 4.3.3. Jól kevert rendszerben előállított kristályok mikroszerkezetének vizsgálata

Annak érdekében, hogy meg tudjuk állapítani az összefüggéseket a jól kevert rendszerben lejátszott reakciók kinetikája és a termékek tulajdonságai között, azok mikroszerkezetét is megvizsgáltuk különböző módszerekkel. Az ehhez szükséges mintamennyiséget úgy gyűjtöttük össze, hogy a kinetikai mérésekkel azonos kísérleti paraméterek alkalmazásával ismét lejátszottuk a reakciókat jól kevert rendszerben, ezúttal nagyobb térfogatban ( $V = 100$  ml). A reakcióelegyet addig kevertettük, amíg a kinetikai görbe alapján ki nem alakult a reakció végterméke (a turbiditás időben állandóvá vált). A legtöbb oldatösszetétel esetén ez 3 órás kevertetést igényelt. Az ily módon előállított szuszpenziót vákuumszűrő segítségével szűrtük (Pall GN-6 Metricel membránszűrő,  $0,45 \mu\text{m}$  pórusátmérő), valamint

a kapott terméket 2–3 alkalommal átmostuk ioncserélt vízzel is a további reakciók elkerülése érdekében. Végül a mintákat szobahőmérsékleten hagytuk megszáradni. A kristályok időbeli változásának tanulmányozásához az előbbiekhöz hasonlóan gyűjtöttük össze a szükséges mintákat. Ekkor több reakcióelegyet kevertettünk párhuzamosan, csak a keverés idejét változtattuk.

Az ily módon, jól kevert rendszerben előállított ZIF kristályok kristályfázisát PXRD (Rigaku MiniFlex II Desktop X-ray diffraktométer,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm) sugárzás) segítségével állapítottuk meg. A diffraktogramokat  $2\Theta = 5\text{--}40^\circ$  tartományban  $4^\circ \text{ perc}^{-1}$  pásztázási sebességgel rögzítettük. Annak érdekében, hogy a kristályok alakjáról és méretéről is információt kapjunk, a mintákat Hitachi S4700 típusú SEM alkalmazásával is tanulmányoztuk. Az áramlásos rendszerben előállított minták vizsgálatához hasonlóan, ebben az esetben is arany réteggel vontuk be a felületet, majd 10 kV gyorsítófeszültség mellett végeztük el a méréseket. A kristályok méretének meghatározásához *ImageJ* programot használtunk, amely a SEM felvételek alapján pixelben számolta ki a csapadékszemcsék jellemző méretét. Ezen értékek mikrométerbe történő átszámítását a SEM képeken lévő méretskála segítette.

A különböző kísérleti paraméterek mellett előállított ZIF kristályok szerkezetét Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) és Raman spektroszkópiai mérésekkel is igazoltuk. Az IR spektrumokat csillapított teljes reflexiós (ATR) (Harrick Single Reflection Diamond ATR) feltétellel rendelkező BIO-RAD Digilab Division FTS-65A/896 típusú készülékkel vettük fel  $4 \text{ cm}^{-1}$  felbontással,  $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban. A spektrumokat 256 pásztázás átlagolásával készítettük el. Ezen mérések kiegészítésére szolgáló Raman spektrumok rögzítése Raman Senterra II (Bruker) típusú mikroszkóppal történt. A gerjesztéshez 785 nm-es lézer fényforrást alkalmaztunk, melynek teljesítménye 25 mW volt. Ebben az esetben 32 pásztázás átlagolásával készítettük el a spektrumokat.

Mivel a ZIF kristályok pórusos szerkezettel rendelkeznek, az alkalmazhatóság szempontjából fontos megismerni azok fajlagos felületét is. Ezeket a vizsgálatokat NOVA3000 (Quantachrome, USA) gázadszorpciós műszer segítségével végeztük el, mely során adszorbeátumként nitrogént használtunk. A mérések megkezdése előtt a mintákat 16 órán keresztül gázmentesítettük vákuum alatt,  $25^\circ\text{C}$  hőmérsékleten. A mérések kiértékelése, így a különböző kísérleti körülmények között előállított termékek fajlagos felületének kiszámítása Brunauer–Emmett–Teller (BET) módszerrel történt,  $0,05\text{--}0,35$  relatív nyomástartományban.

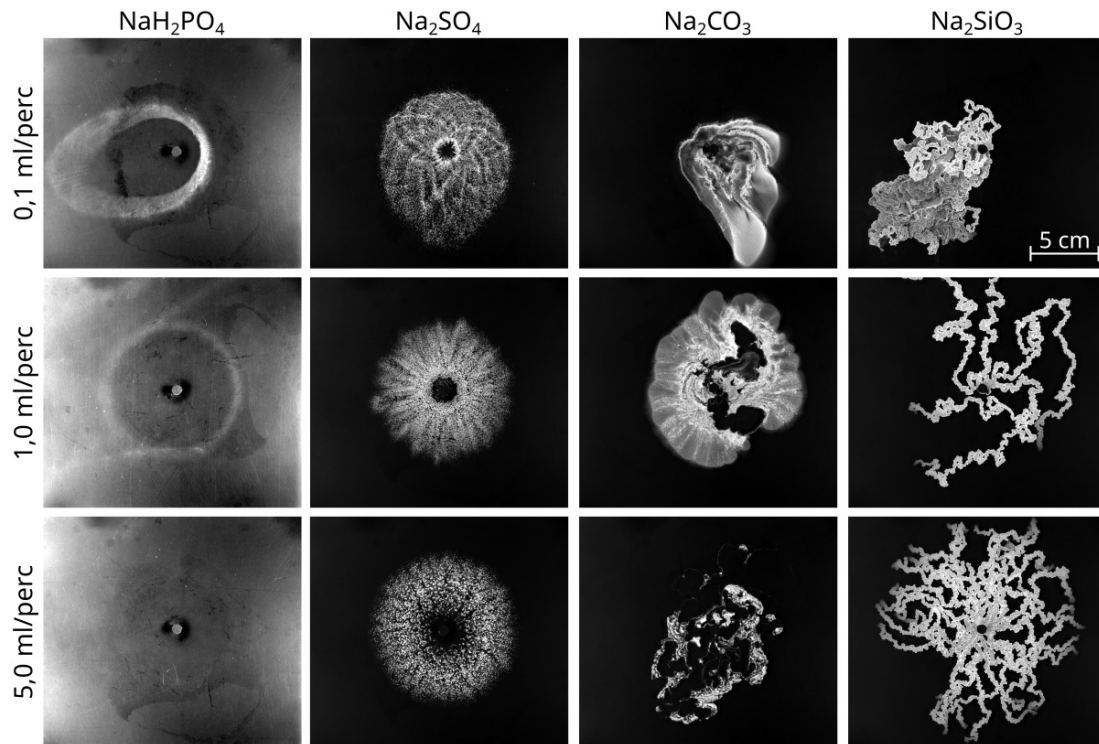
## 5. Eredmények

### 5.1. Csapadékmintázatok mikro- és makroszerkezete közötti összefüggések

#### 5.1.1. Makroszkopikus csapadékmintázatok

Abban az esetben, ha két plexilap közé töltött reaktáns oldatba alulról befecskendezünk egy másik oldatot, közöttük konvektív keveredés játszódik le, melyet az oldatok közötti sűrűségkülönbség idéz elő. Ha a keveredési zónában a reakció termékére nézve túltelítés alakul ki, csapadék leválását tapasztalhatjuk. Ennek eredményeként különféle csapadékmintázatok alakulnak ki, melyek tulajdonságai lényegesen függenek a csapadékképző reakció és a hidrodinamika közötti kölcsönhatástól. Amennyiben ezt a kölcsönhatást külsőleg szabályozzuk, például a kísérleti körülmények (pl. reaktánsok koncentrációja, áramlási sebesség, résmagasság stb.) változtatásával, egyaránt befolyásolható a keletkező termék mikro- és makroszerkezete. Ebből adódóan munkám során különböző kísérleti paraméterek és kémiai rendszerek esetén tanulmányoztam a csapadékmintázatok kialakulását áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben, hiszen mindezek ismeretében lehetőségünk nyílt tervezett csapadékstruktúrák előállítására is. Elsőként azt elemeztük, hogy a csapadékképző reakció eredményeként kialakuló kristályok mikroszerkezete hogyan befolyásolja a makroszkopikus csapadékmintázatok jellemzőit. Ennek vizsgálatát különböző, kalcium-tartalmú csapadékok esetében végeztük el. A kísérletek során kalcium-klorid ( $c = 2 \text{ M}$ ) vizes oldatával töltöttük meg a két plexilap közötti reakcióteret (13. ábra), majd ebbe történt alulról nátrium-dihidrogén-foszfát, -szulfát, -karbonát és -szilikát oldatának ( $c = 1 \text{ M}$ ) beinjektálása fecskendőpumpa segítségével, különböző áramlási sebességek ( $Q = 0,1; 1,0$  és  $5,0 \text{ ml/perc}$ ) alkalmazása mellett. Az ily módon előállított makroszkopikus csapadékmintázatok felvételeit szemlélteti a 17. ábra. Azt tapasztaltuk, hogy a reaktánsok kémiai természetétől függően lényegesen eltérő csapadékmintázatok alakultak ki azonos kísérleti paraméterek alkalmazása mellett.

Azon kísérletek esetében, amikor nátrium-dihidrogén-foszfát oldatot injektáltunk kalcium-klorid vizes oldatába, gyűrűs szerkezetű csapadékmintázatok alakultak ki (17. ábra 1. oszlopa). Ennek oka, hogy ez a reakció lassú, melynek következtében a csapadék viszonylag sokára jelenik meg az áramlás időskálájához viszonyítva, így a kristályok a mintázat periferiájához közel tudnak csak kiüledni. A leglassabb áramlási sebesség ( $Q = 0,1 \text{ ml/perc}$ ) mellett képződött mintázat esetében a csapadékgyűrű torzulását tapasztaltuk (17. ábra 1. oszlopa,  $Q = 0,1 \text{ ml/perc}$ ). Ez arra utal, hogy a mintázatot kis méretű, egymástól elkülönült kristályok építik fel, melyek mozgását az áramlás befolyásolni képes. Továbbá azt is megfigyeltük, hogy az áramlási sebesség növelésével csökken a leváló csapadék mennyisége, hiszen a kisebb sebességektől a nagyobbak felé haladva egyre halványabban jelenik meg a szilárd termék (17. ábra 1. oszlopa,  $Q = 1,0 \text{ ml/perc}$ ), a leggyorsabb áramoltatás mellett pe-



17. ábra. Különböző nátriumsók oldatának (5 ml) kalcium-klorid oldatba való beinjektálásával előállított makroszkopikus csapadékmintázatok különböző áramlási sebességek alkalmazása esetén. Az ábra első oszlopában lévő felvételek esetében megnöveltük a kontrasztot a mintázatok jobb láthatósága érdekében.  $c_{CaCl_2} = 2 \text{ M}$ ;  $c_{anionok} = 1 \text{ M}$  [81].

dig már nem is jellemző a csapadék leválása a beáramlás megszűnésének pillanatáig (17. ábra 1. oszlopa,  $Q = 5,0 \text{ ml/perc}$ ). Ez szintén a reakció sebességével magyarázható, hiszen a csapadék lassú képződése miatt a lassabb áramoltatás, ezáltal hosszabb keveredés kedvez a nagyobb mennyiségű csapadék leválásának. Ezek alapján az általunk alkalmazott Hele-Shaw cellában a termék mennyisége befolyásolható az áramlási sebességgel, hiszen annak változása módosíthatja a koncentrácioprofil [78]. Természetesen, a túltelítésnek köszönhetően, a beáramoltatás leállítása után rövidebb-hosszabb idővel meg fog jelenni a csapadék a rendszerben, de ekkor már egy gyakorlatilag áramlásmentes közegben.

Abban az esetben, ha a nátrium-dihidrogén-foszfát oldatot nátrium-szulfátra cseréltük és azt fecskendeztük be kalcium-klorid oldatba, lényegesen eltérő csapadékmintázatok kialakulását tapasztaltuk (17. ábra 2. oszlopa). Mivel ez a reakció jelentősen gyorsabb a kalcium-foszfát rendszerhez viszonyítva, szinte azonnal levált a csapadék a reaktáns oldatok érintkezését követően. Ebből adódóan ezen csapadékmintázatok esetében a lassabb áramlási sebességek mellett nem jellemző a csapadékmentes belső kör megjelenése (17. ábra 2. oszlopa,  $Q = 0,1$  és  $1,0 \text{ ml/perc}$  sebességekhez tartozó mintázatok). Ezenkívül azt is megfigyelhetjük, hogy mindegyik áramlási sebesség mellett sugárirányú szimmetriával rendelkező mintázatok alakultak ki, melyeken belül a kristályok jól látható aggregátumokat képeznek. Ez arra utal, hogy a kalcium-szulfát mintázatokot lényegesen nagyobb kristályok építik fel, melyek

mozgását nem befolyásolja jelentősen az áramlás, valamint az injektálás közben kiüledő kristályok sem akadályozzák a befecskendezett oldat sugárirányú terjedését. Ezek alapján tehát a kalcium–szulfát rendszer esetén gyenge a kölcsönhatás a csapadékképződés és a hidrodinamika között.

A kalcium-karbonát csapadékmintázatok előállítása során lényegesen eltérő viselkedést tapasztaltunk a kalcium-foszfát és -szulfát csapadékszerkezetekhez viszonyítva. Megfigyelhetjük, hogy a kalcium-karbonát mintázatok esetén már a legalacsonyabb áramlási sebesség mellett sem jellemző a radiális szimmetria, ami arra utal, hogy az előző rendszerekhez képest nagyobb a kölcsönhatás a csapadékképződés és a hidrodinamika között. Az ily módon előállított mintázat teljes területét csapadékszemescsék borították, melyen belül csak kisebb inhomogenitások jelenlétét tapasztaltuk (17. ábra 3. oszlopa,  $Q = 0,1$  ml/perc). Ezzel ellentétben, amikor az áramlási sebességet  $1,0$  ml/perc-re növeltük, a mintázat közepén egy csapadék nélküli terület alakult ki, melyet az alsó részen egy vékony csapadékfal határolt. Kísérleteink során megfigyeltük, hogy ez a csapadékfal – amely kezdetben elválasztja egymástól a reaktáns oldatokat – membránként viselkedik, hiszen lehetővé teszi bizonyos oldatkomponensek átjutását, így a csapadékmembránon kívül is észlelhető további csapadék leválása (17. ábra 3. oszlopa,  $Q = 1,0$  ml/perc). Ezek alapján az áramlási sebesség növelésével még kifejezettebbé válik a kölcsönhatás az áramlás és a csapadékképződés között. Ezt támasztja alá, hogy a leggyorsabb áramoltatás mellett előállított csapadékmintázat esetén már ez a membrán-szerkezet válik uralkodóvá (17. ábra 3. oszlopa,  $Q = 5,0$  ml/perc). Ezen csapadékmembrán kialakulása eredményezi azt is, hogy az áramlási sebesség növelésével csökken a leváló csapadék mennyisége, hiszen a vékony csapadékfal elválasztja egymástól a reaktáns oldatokat, ezáltal akadályozza azok keveredését. Annak ellenére, hogy  $5,0$  ml/perc-es áramoltatás mellett erősebb membrán alakul ki a reaktánsok érintkezésekor, ebben az esetben is lehetőség van bizonyos oldatkomponensek csapadékfalon keresztüli diffúziójára, így másodlagos csapadék leválására. Ezt mutatják az ábrán a fehéres csapadéktelepek a membránok körvonalá mentén.

Végül olyan kísérleteket is végeztünk, mely során nátrium-szilikát vizes oldatát fecskendeztük kalcium-klorid oldatba különböző áramlási sebességek alkalmazásával. Megfigyeltük, hogy a kalcium-szilikát mintázatok esetén, már a lelassabb áramlási sebesség mellett is csapadékcsöves struktúrák kialakulása jellemző annak ellenére, hogy a beinjektálás sugárirányban történik (17. ábra 4. oszlopa,  $Q = 0,1$  ml/perc). Az irodalomból ismert, hogy ha valamilyen fémiot reagáltatunk szilikát-ionokkal két plexilap közé zárt vékony folyadék rétegben, a 3-dimenziós vegyészek virágoskertjére jellemző csapadékcsöves struktúrák kialakulását tapasztalhatjuk kellően magas oldatkonzentrációk és áramlási sebességek esetén [36]. Ennek megfelelően az injektálási sebesség további növelésének hatására már teljesen a csapadékcsöves szerkezet válik uralkodóvá, hiszen egyre nagyobb számú, véletlenszerű irányokban növekedő cső kialakulása jellemzi a mintázatot (17. ábra 4. oszlopa,  $Q = 1,0$  és  $5,0$  ml/perc). Az  $5,0$  ml/perc-es áramlási sebességgel végrehajtott kísérletek során azt is



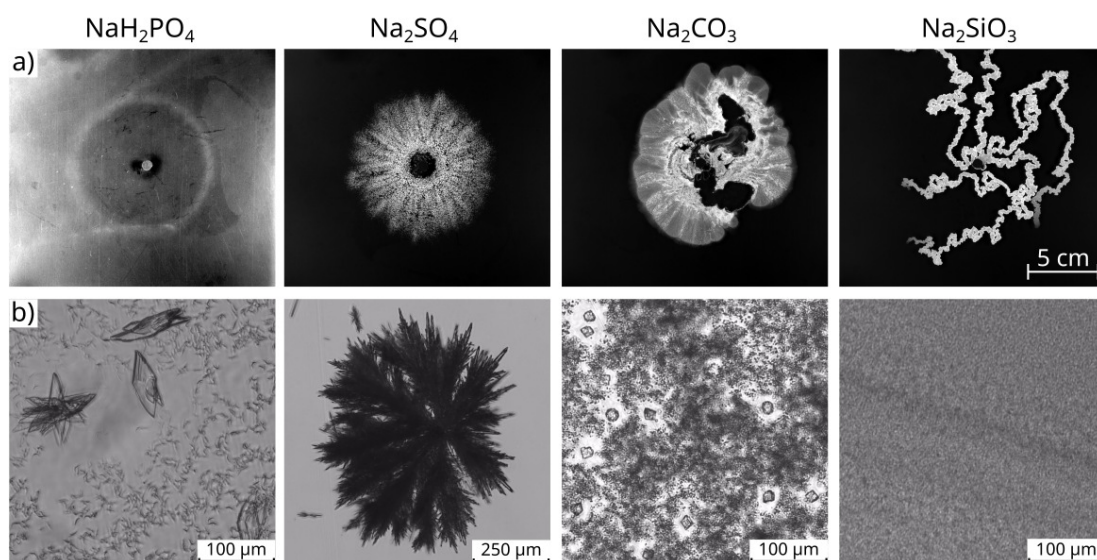
megfigyeltük, hogy a reaktánsok érintkezésekor kezdetben kialakuló csapadékmembrán néhány helyen átszakad, hiszen a gyors injektálás hatására megnő a nyomás a csapadékfalon belül. Ennek oka egyrészt az, hogy a reakció során nagyon vékony csapadékcsövek jönnek létre, másrészt a kalcium-karbonát csapadékmembránnal ellentétben ezek a csövek kevésbé permeábilisak, így az oldatkomponensek nem tudnak a csapadékfalon kívülre jutni. Ebből adódik az is, hogy a nagyobb áramlási sebességek ( $Q = 1,0$  és  $5,0$  ml/perc) esetén nem válik le másodlagos csapadék a csöveget határoló membránon kívül. Annak következtében, hogy a leggyorsabb áramoltatás esetén képződő membránok átszakadnak, a reaktánsok ismét találkozhatnak egymással, ami újabb csapadékcsövek kialakulását eredményezi. Ez a fraktálnövekedésre emlékeztető folyamat egészen addig folytatódik, amíg a csövek száma elegendő nem lesz ahhoz, hogy a belső nyomás kellően lecsökkenjen. Ettől kezdve a csapadékcsövek növekedése jellemzi a mintázatok kialakulását a beáramlás megszűnésének pillanatáig; a csövek osztódása megszűnik. Mindezek alapján a vizsgált rendszerek közül a kalcium-szilikát esetében tapasztaltuk a legnagyobb kölcsönhatást a csapadék képződése és a hidrodinamika között, hiszen ezen kristályok leválása befolyásolta leginkább az áramlási profilt.

Ezen eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a reaktánsok kémiai jellegétől függően lényegesen eltérő csapadékmintázatok állíthatók elő még akkor is, ha a kísérleti paramétereket (reaktánsok koncentrációja, áramlási sebesség, résmagasság stb.) állandó értéken tartjuk. Ezenkívül azt is megfigyeltük, hogy a különböző reakciók eredményeként várhatóan képződő termékek oldhatósági szorzatai ( $pK_{sp, CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = 6,58$ ,  $pK_{sp, Ca_2P_2O_7} = 7,9$ ,  $pK_{sp, CaSO_4} = 4,62$ ,  $pK_{sp, CaCO_3} = 8,35$ ,  $pK_{sp, CaSiO_3} = 7,2$ ) [82] nincsenek összefüggésben a levált csapadékok mennyiségével. Minél nagyobb egy csapadék  $pK_{sp}$  értéke (rosszabb az oldhatósága), termodinamikailag annál kedvezőbb a szilárd termék képződése. Ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy a nagyobb  $pK_{sp}$  értékkel rendelkező kalcium-foszfát kevesebb csapadékot eredményezett a beáramlás megszűnésének pillanatáig, mint a kalcium-szulfát, melynek  $pK_{sp}$  értéke kisebb. Továbbá a kalcium-szilikát esetében erősebb csapadékmembrán alakult ki a kalcium-karbonáthoz képest annak ellenére, hogy a jellemző  $pK_{sp}$  értékek alapján ennek ellenkezőjét vártuk. Ez utóbbi csapadékmintázatoknál tapasztalt membrán-szerkezetek az irodalomban széleskörűen tanulmányozott viszkózus ujjasodás jelenségére emlékeztető tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezen ujjasodás mintázatok kialakulását egy kisebb viszkozitású oldat viszkózusabb folyadékba történő beinjektálása okozza, melynek hatására hidrodinamikai instabilitás alakul ki az oldatok közötti határfelületen [83]. Fontos azonban kiemelni, hogy a kalcium-karbonát és -szilikát rendszerekre jellemző csapadékmembrános szerkezet háttérben nem a viszkózus ujjasodás jelensége áll, hiszen az alkalmazott reaktáns oldatoknak a Függelék F1. táblázatában összefoglalt tulajdonságai ezt nem teszi lehetővé. Annak érdekében, hogy magyarázatot találjunk a makroszkopikusan kialakuló csapadékmintázatok jellemzőire, további mérések elvégzése volt szükséges. Az irodalomból ismert, hogy az áramlásos körülmények között kialakuló kristályok alakja és mérete jelen-

tősen befolyásolhatja a makroszkopikusan látható csapadékmintázatok jellegét [37]. Éppen ezért úgy gondoltuk, hogy az eltérő csapadékstruktúrák létrejöttének oka a mintázatok mikroszerkezetében keresendő, így munkánk következő szakaszában ennek vizsgálatát végeztük el.

### 5.1.2. Csapadékmintázatok mikroszerkezete

Annak érdekében, hogy felderítsük az összefüggéseket a csapadékmintázatok mikro- és makroszerkezete között, a különböző rendszerek esetén kialakult kristályok alakját, méretét és térbeli eloszlását is meghatároztuk. A mintázatok jellemzőit a gócképződés és gócnövekedés folyamata egyaránt befolyásolja, így azért, hogy a kristályok alakjának és méretének időbeli változásáról is információt kapjunk, optikai mikroszkóppal *in situ* módon végeztük el a vizsgálatokat. Kísérleteink során a mikroszkóp pozicionálható tárgylemezére helyeztük a kör alakú reaktort, majd 1,0 ml/perc áramlási sebességgel injektáltuk be a különböző anionok oldatát a két plexilap közé töltött kalcium-klorid oldatba. A kristályok jellemzőit közvetlenül a beáramoltatás megszűnése után analizáltuk, ugyanis az áramlás közben a levált csapadékszemesek túl gyorsan mozogtak, így nem tudtunk azokra fókuszálni. Makroszkopikus kísérleteink során (18a ábra) nagy koncentrációban kellett alkalmaznunk a reaktánsokat, hogy a kialakuló csapadékmintázatok jól láthatóak legyenek. Ilyen oldatösszetétel esetén ( $c_{CaCl_2} = 2 \text{ M}$ ,  $c_{anionok} = 1 \text{ M}$ ) azonban csak a kalcium-foszfát kristályok jellemzőit tudtuk tanulmányozni, mivel a többi rendszer esetén nagyszámú, apró csapadékszemes keletkezett, melyek vizsgálatát nem tette lehetővé az optikai mikroszkóp felbontása. Éppen ezért a kalcium-karbonát, -szulfát és -szilikát csapadékok mikroanalízise érdekében felére



18. ábra. Csapadékmintázatok a) makro- és b) mikroszerkezete a beinjektálás megszűnését követően; a csapadékszemesek morfológiáját optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltuk.  $V = 3 \text{ ml}$ ;  $Q = 1,0 \text{ ml/perc}$ . [81] hivatkozás alapján készített saját ábra.

csökkentettük a reagáló oldatok koncentrációját ( $c_{CaCl_2} = 1 \text{ M}$ ,  $c_{anionok} = 0,5 \text{ M}$ ). Előkísérleteink során megállapítottuk, hogy a kísérleti körülmények ilyen mértékű megváltozása nem befolyásolja jelentős mértékben a mintázatok jellemzőit, viszont lehetővé teszi a kristályok mikroszerkezetének vizsgálatát, melyek közvetlenül befolyásolják a csapadékmintázatok tulajdonságait. Az ily módon előállított kristályok optikai mikroszkópos felvételeit szemlélteti a 18b ábra.

A kalcium-foszfát csapadékmintázatok előállításához a makroszkopikus kísérleteknél is használt tömény oldatokat alkalmaztuk, mivel a képződő kristályok mérete megfelelt az optikai mikroszkóp felbontásának. Megfigyeltük, hogy a beáramlás megszűnését követően két különböző részecske építette fel a csapadékgyűrűt, melyek közül a kisebb méretű ( $\approx 5\text{--}10 \mu\text{m}$ ), szabálytalan alakú kristályok voltak jelen számottevő mennyiségben, azonban néhány nagyobb kristály jelenléte is kimutatható volt (18b ábra,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Ezen kristályok egymástól viszonylag távol keletkeznek és ülepednek ki, így nem befolyásolják jelentősen az áramlást, ahogyan ez várható is volt a reakció lassú jellegéből adódóan. Mindez lehetővé teszi, hogy 1 ml/perc-es áramlási sebesség mellett radiális szimmetriával rendelkező struktúra alakuljon ki (18a ábra,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Tehát ezen megfigyelések alátámasztják a makroszkopikus kísérleteknél tapasztaltakat.

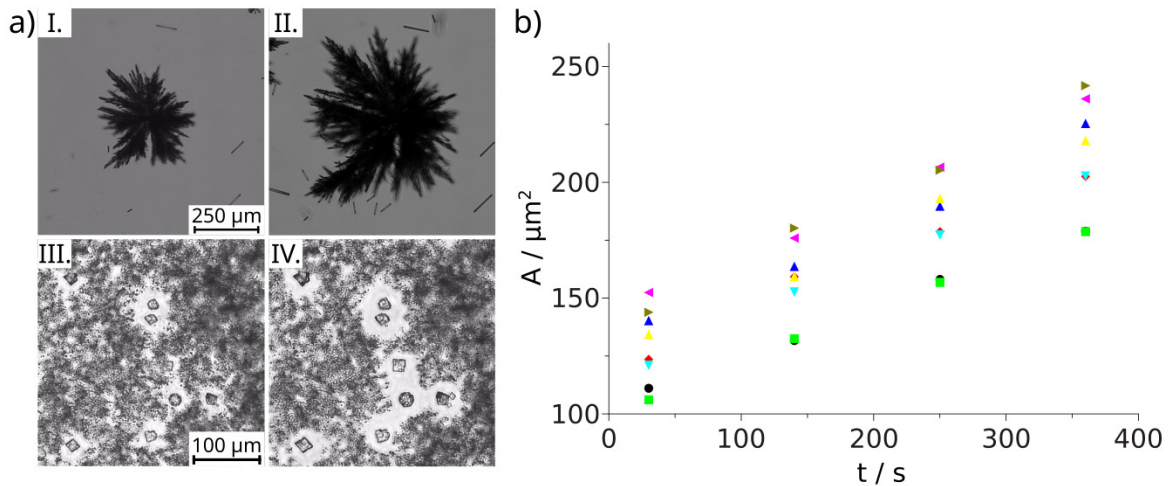
A kalcium-szulfát kristályok mikroszkópos vizsgálatához már szükségessé vált a csapadékszemcsék számának redukálása, melyet a kiindulási koncentrációk csökkentésével értünk el. Ezen kísérletek során 0,5 M nátrium-szulfát oldatot injektáltunk 1 M-os kalcium-klorid oldatba. Az ily módon előállított kristályok mérete lényegesen nagyobb volt a kalcium-foszfát, -karbonát és -szilikát csapadékokhoz viszonyítva (lásd 18b ábra, felvételekhez tartozó méretskála), ahogyan azt a makroszkopikusan látható mintázatok esetén feltételeztük. Ezenkívül megfigyelhetjük, hogy a lejátszódó gyors reakció eredményeként hosszúkás kristályok keletkeznek, melyek nagyobb méretű, csillag alakú aggregátumokká rendeződnek össze (18b ábra,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Ezek a nagy aggregátumok képződésüket követően gyorsan kiülepednek, ezáltal a mintázat teljes területét lefedik és nem csak a periférián fordulnak elő, mint ahogy azt a kalcium-foszfát rendszer esetén tapasztaltuk (18a ábra,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  és  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Mivel a kristályok egymástól távol helyezkednek el, nem befolyásolják a beáramoltatott oldat sugárirányú terjedését, így nem lesz jelentős a kölcsönhatás a csapadékképződés és a hidrodinamika között. Abban az esetben, ha az áramlási sebességet 5 ml/perc-re növeljük, az aggregáció mértéke tovább növelhető, amely a makroszkopikus felvételen látható csapadékmentes belső rész kialakulásához vezet a mintázat közepén, valamint ez okozza a durva szemcsés struktúra létrejöttét is (17. ábra 2. oszlopa,  $Q = 5,0 \text{ ml/perc}$ ).

A kalcium-karbonát csapadékmintázat mikroszerkezetének vizsgálatához szintén 0,5 M nátrium-karbonát oldatot injektáltunk 1 M kalcium-klorid oldatba, hiszen így tudtuk a mikroszkóppal jól látható kristályokat előállítani. Megfigyeltük, hogy a reakció eredményeként három különböző típusú csapadékszemcse alakult ki (18b ábra,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A nagyobb méretű ( $\approx 15 \mu\text{m}$ ) kristályok romboéderes és polikristályos formában is megjelentek, amelyek a

kalcium-karbonát kalcit és vaterit polimorfjaiként azonosíthatók az irodalom alapján [84,85]. Ezeket a nagyobb kristályokat számos apró csapadékszemcse veszi körül, melyek pontos mérete nem volt meghatározható az optikai mikroszkóp alacsony felbontása miatt. A részecskékről készült közelebbi felvételek felhasználásával azonban becsülni tudtuk azok nagyságát, ami alapján a szubmikronos mérettartományba soroltuk őket. Mivel a kalcium-karbonát csapadékmintázatot főleg ezek az apró, egymáshoz közel elhelyezkedő kristályok építik fel, a közöttük létrejövő kölcsönhatások vezethetnek a reaktáns oldatok közötti csapadékmembrán kialakulásához.

Végül a kalcium-szilikát csapadékmintázatok mikroszerkezetét kíséreltük meg tanulmányozni, melynek előállításához ismét a hígabb oldatokat használtuk. Azt tapasztaltuk, hogy az enyhébb körülmények alkalmazása ellenére is annyira apró csapadékszemcsék keletkeztek, hogy azok vizsgálata nem volt megvalósítható optikai mikroszkóp alkalmazásával (18b ábra,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Ezenkívül azt is megfigyeltük, hogy a kis méretű kristályok sokkal nagyobb számban keletkeztek a kalcium-karbonát rendszerhez viszonyítva, amely a makroszkopikusan látható stabilabb membránszerkezet kialakulását is igazolja (18a ábra,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  és  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). A reaktánsok kiindulási koncentrációjának további csökkentése sem eredményezett egymástól elkülönülő nagyobb kristályokat, így ezen csapadék esetében nem tudtuk tanulmányozni a keletkező termék alakját és méretét.

Annak érdekében, hogy további információt szerezzünk a csapadékképződés és a hidrodinamika közötti kölcsönhatásról, a különböző reakciók eredményeként kialakuló kristályok időbeli alakulását is feltérképeztük. Ennek vizsgálatát szintén csak a beáramoltatás megszűnése után tudtuk elvégezni, hiszen ekkor már nem mozogtak tovább a kristályok, így lehetőségünk volt a mintázat egyetlen szegmensére fókuszálni és ott követni a csapadékszemcsék dinamikáját. Ehhez a beinjektálás megszűnése után különböző időpontokban felvételeket készítettünk a kristályokról (19a ábra), majd *ImageJ* program alkalmazásával határoztuk meg azok területét négyzetpixelben. Ezt követően a mikroszkóphoz tartozó kalibráció segítségével átszámoltuk az adatokat négyzet mikrométerbe, és az így kapott értékeket ábráztuk az idő függvényében (19b ábra). A kalcium-szilikát kristályok időbeli változását nem tudtuk nyomon követni, mivel azok mérete az optikai mikroszkóp felbontási határa alá esik. A kalcium-foszfát, -szulfát és -karbonát csapadékok esetén azonban megállapítottuk, hogy a levált kristályok mérete nő az idő előrehaladtával, valamint lineáris a kapcsolat a szemcsék területnövekedése és az eltelt idő között. Ebből adódóan lehetőség nyílt a kristályok növekedési sebességét is meghatározni a kapott pontokra illesztett egyenesek meredeksége alapján. A 19b ábra grafikonja a kalcit területének időbeli változását szemlélteti példaként, de ez a tendencia volt érvényes a többi rendszer esetében is. Mivel az ily módon kinyert növekedési sebességeket csak az áramlás megszűnése után tudtuk megállapítani, azt feltételeztük, hogy ezek az értékek érvényesek áramlás közben is. Annak ellenére, hogy ez a közelítés nem alkalmazható minden esetben, az általunk vizsgált reakciók esetén lehetővé teszi a tendenciák becslését.



19. ábra. a) Optikai mikroszkóppal készített felvételek, melyek a kalcium-szulfát (felső sor) és -karbonát (alsó sor) csapadékszemescsék növekedését illusztrálják. A képeket a beáramoltatás megszűnése ( $V = 3$  ml) után I. 30, II. 80, III. 30 és IV. 200 másodperccel készítettük.  $Q = 1,0$  ml/perc;  $c_{CaCl_2} = 1$  M;  $c_{anionok} = 0,5$  M. b) Csapadékszemescsék méretének időbeli változása; a grafikon a kalcit növekedését szemlélteti példaként, ahol az eltérő szimbólumok különböző kristályokhoz tartoznak [81].

A különböző rendszerek esetén kapott növekedési sebesség értékeket összehasonlítva megállapítottuk, hogy a kalcium-karbonát kristályok nőnek a leglassabban, melynek mértéke függ a különböző polimorfok típusától is: a kalcit esetében  $0,25 \pm 0,03 \mu\text{m}^2/\text{s}$ -nak, míg a vateritnél  $0,33 \pm 0,05 \mu\text{m}^2/\text{s}$ -nak adódott a pontokra illesztett egyenesek meredeksége. Ezenkívül a 19a ábrán illusztrált mikroszkópos felvételek alapján megfigyeltük, hogy a kezdetben nagy számban jelenlévő apró és amorf kalcium-karbonát kristályok az idő előrehaladtával folyamatosan visszaoldódnak, melyet azok kis stabilitása idéz elő az alkalmazott kísérleti körülmények között. Ezzel párhuzamosan a kalcit és vaterit kristályok folyamatos növekedését tapasztaltuk az irodalomban jól ismert Ostwald érésnek megfelelően (19a ábra III. és IV. felvételei) [86]. Ez a jelenség a kalcium-foszfát és -szulfát rendszerek esetében nem volt jellemző, ekkor a kristályok növekedését a folyamatban lévő csapadékképző reakció okozta. Megállapítottuk, hogy a kalcium-foszfát csapadék egy nagyságrenddel gyorsabban növekszik a kalcium-karbonát polimorfjaihoz képest ( $7,5 \pm 2,0 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ), a kalcium-szulfát esetén (19a ábra I. és II. felvételei) pedig ennél is nagyobb növekedési sebességet tapasztaltunk ( $2500 \pm 380 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ). Ez a tendencia jó egyezést mutat a beáramoltatás végén kapott kristályok méretével, amely a kalcium-karbonáttól a kalcium-szulfát felé növekszik (lásd a 18b ábrán feltüntetett méretskálák). Mindez azt is alátámasztja, hogy az áramoltatás megszűnése után mért növekedési sebesség jó közelítéssel érvényes lehet az áramlás közben is. Tehát a kalcium-foszfát és -szulfát csapadékok esetében a göcnövekedés, míg a kalcium-karbonát kristályoknál a göcképződés folyamata a kedvezményezettebb.

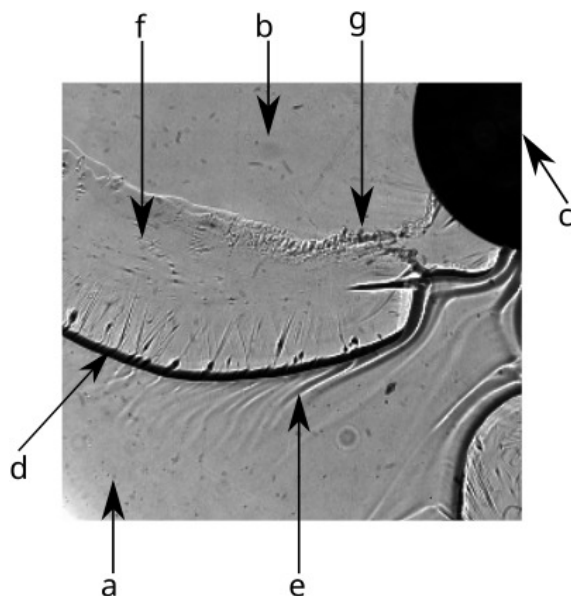
Ezen eredményeink igazolják, hogy a csapadékok mikroszerkezete alapvetően meghatározza a makroszkopikusan kialakuló struktúrák jellegét. Abban az esetben, ha egy re-

akció eredményeként kialakuló csapadékmintázatot kevesebb, de nagyobb kristály épít fel (kalcium–foszfát és –szulfát rendszerek), azok kialakulása nem befolyásolja jelentősen az áramlási viszonyokat. Ekkor a makroszkopikusan látható mintázatok kialakulását a reakcióter permeabilitásának csökkenése [87] okozza, melyet a vékony folyadékrétegben kiülepedő kristályok idéznek elő. Ezzel ellentétben, ha a csapadékképző reakció eredményeként nagyon sok apró csapadékszemcse keletkezik, vagyis a gócképződés dominál a gócnövekedéssel szemben (kalcium–karbonát és –szilikát rendszerek), nagyobb lesz a kölcsönhatás a szilárd termék leválása és a hidrodinamika között, amely a radiális szimmetriától eltérő membránszerkezetek kialakulásához vezet. Ezen csapadékmembránok létrejöttének oka, hogy az egymáshoz közel elhelyezkedő, apró szemcsék körül az el nem reagált ionok ( $\text{Na}^+$  és  $\text{Cl}^-$ ) miatt jelentősen megnő az ionerősség, ami a részecskék körüli elektromos kettős réteg összenyomódását eredményezi. Ennek következtében van der Waals típusú vonzó kölcsönhatások alakulhatnak ki a kristályok között, amely egy kolloid gél képződését eredményezi a reaktáns oldatok közötti határfelületen [88–90]. A membrán stabilitását az azt felépítő kristályok száma, a vonzó kölcsönhatások mértéke és a göcök növekedése határozza meg. Mivel a kalcium-szilikát esetében jóval sűrűbben helyezkednek el az apró kristályok, a körülöttük lévő kiürülési zónák miatt azok növekedése akadályozott. Ebből adódóan a kezdetben kialakuló csapadékmembrán lassabb áramlási sebességek esetén is stabil marad és nem tapasztalható másodlagos csapadék leválása, ami utal a membrán kis permeabilitására is. Ezzel szemben a kalcium-karbonát esetén bebizonyítottuk, hogy a kisebb részecskesűrűség miatt a kristályok lassan képesek tovább növekedni, amely az idő előrehaladtával tönkreteszi az oldatok közötti gél. Ezzel magyarázható, hogy a leglassabb áramlási sebesség mellett nem jellemző a membránszerkezet kialakulása, valamint gyorsabb áramoltatás esetén másodlagos csapadék is leválik a membránon kívül (17. ábra releváns mintázatai). Ezen megfigyeléseinket a mintázatok hidrodinamikai jellemzőinek vizsgálatával igyekeztünk alátámasztani.

### 5.1.3. Csapadékmintázatok kialakulásának hidrodinamikai jellemzői

A csapadékmintázatok mikroszerkezetének vizsgálata során azt feltételeztük, hogy a nagyobb kristályok nem befolyásolják számottevően az áramlási viszonyokat, míg a kisebb kristályok kolloid gél réteg kialakulását eredményezik, amely jelentős kölcsönhatást biztosít a csapadékképződés és a hidrodinamika között. Ennek alátámasztása érdekében Shadowgraph technika alkalmazásával térképeztük fel az áramlás időbeli alakulását egy nemzetközi együttműködés keretén belül.

A 20. ábra egy tipikus Shadowgraph felvételt szemléltet, melyen az eltérő fényintenzitással megjelenő szegmensek a mintázat különféle régióinak feleltethetők meg. Ezen kísérleteinket a makroszkopikus mintázatok előállításához hasonlóan végeztük el. A plexilapok közötti reakcióteret először kalcium-klorid vizes oldatával (20a ábra) töltöttük meg, majd ebbe történt a nátrium-karbonát (20b ábra) beinjektálása egy beömlőnyíláson (20c ábra) keresztül. A mikroszkópos kísérleteinkhez (18b ábra,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) hasonlóan megfigyeltük, hogy a reak-



20. ábra. Kalcium-karbonát csapadékstruktúra Shadowgraph felvétele, amely a mintázat jellemző szegmenseit mutatja: a) két plexilap közé töltött kalcium-klorid oldat, b) beáramló nátrium-karbonát oldat, c) beinjektálás helye, d) kolloid gél front, e) különböző koncentrációjú reaktáns oldatok keveredése miatt kialakuló fényinhomogenitás, f) plexi lemezekon kitapadt vékony gél film, g) kolloid gél átalakulása nagyobb kristályokká, melyet a göcök növekedése eredményez. A felvétel valós mérete:  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$  [81].

ció kezdetén a keveredési zónában nagy számú, apró csapadékszemcse képződött, amely a kolloid gél régió kialakulásához vezetett. Az ily módon kialakult gél front törésmutatója nagyban eltér a reaktáns oldatokétól, így az egy fekete vonalként jelenik meg a Shadowgraph felvételen (20d ábra). Ezen kolloid gél front előtt az eltérő koncentrációjú oldatok keveredése okozta fényinhomogenitások (20e ábra) jelentek meg, míg a gél mögött vékony film (20f ábra) kialakulását tapasztaltuk a plexilapokon. Végül a mintázat azon részein, ahol a részecskesűrűség nem volt nagy a kristályok idővel megnőttek, amely a gél szerű szerkezet megtörését és a különálló kristályok megjelenését eredményezte (20g ábra).

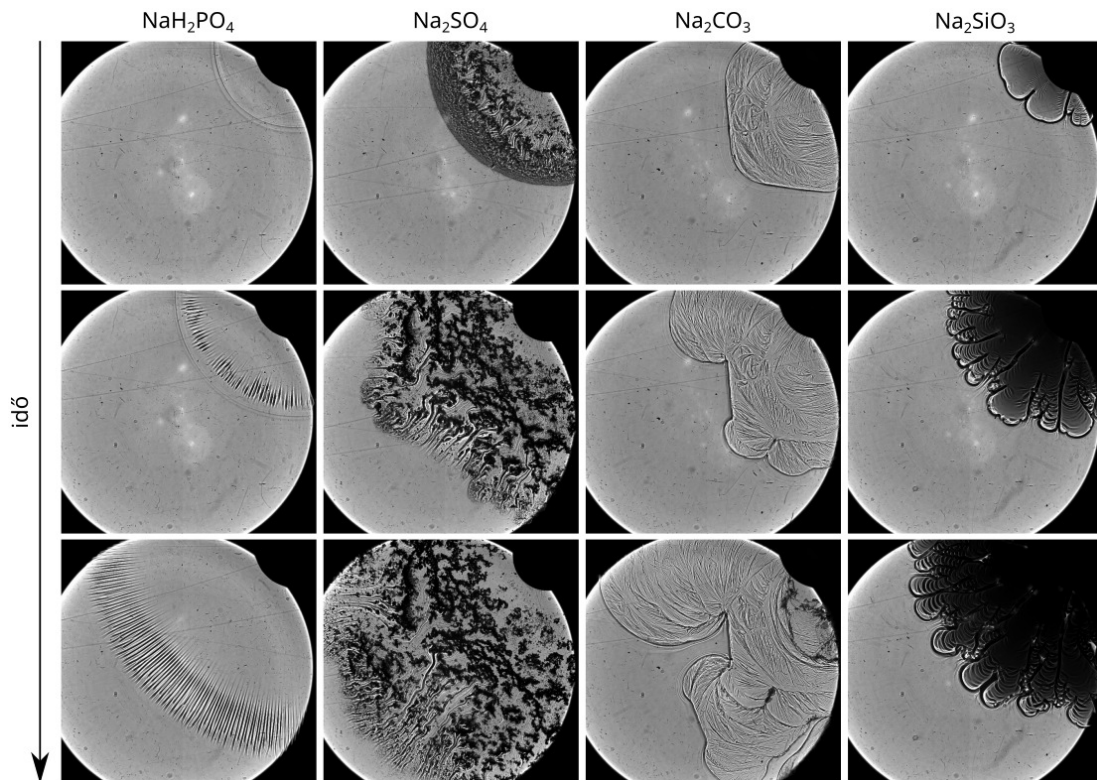
Elsőként a viszkózus ujjasodásra jellemző struktúrák (kalcium-karbonát és -szilikát) kialakulásának hidrodinamikai hátterét szerettük volna felderíteni, ugyanis, ahogy már korábban említettem, a reaktáns oldatok közötti viszkozitásgradiens ezt nem tenné lehetővé (Függelék F1. táblázata). Ebből adódóan azt feltételeztük, hogy a reakció kezdetén képződő kolloid gél növeli meg lokálisan a viszkozitást [88], amely az ujjszerű mintázatok létrejöttét okozza. Ennek bizonyítását kalcium-szilikát csapadék esetében végeztük el, hiszen ezen rendszer esetén jellemző leginkább a membránszerkezet. A kísérletek során 2 M kalcium-klorid és 1 M nátrium-szilikát oldatot 1:1 térfogatarányban összekevertünk, majd rotációs viszkoziméter alkalmazásával megmértük az így kialakult szuszpenzió viszkozitását (3 fordulat/perc). Megállapítottuk, hogy ezen szuszpenzió  $\sim 40x$  nagyobb (70 mPa s) viszkozitással rendelkezik a reaktáns oldatokhoz viszonyítva (Függelék F1. táblázata). Mindez azt bizonyítja, hogy a vékony reakcióterben keletkező kolloid gél jelentősen megnöveli a

viszkozitást, amely nagy viszkozitásgradiens kialakulását idézi elő a rendszerünkben. Ha a gél keletkezését követően tovább folytatjuk az anionos oldat befecskendezését, megnövekszik a nyomás a membrán mögött, ami a viszkózus ujjasodással analóg csapadékmintázatok kialakulásához vezet [91, 92]. Ezen megfigyelés alátámasztása érdekében a viszkozitásméréseket kalcium-szulfát és -karbonát csapadékok esetén is megkíséreltük elvégezni. A kalcium-szulfát esetében a reakció eredményeként keletkező kristályok gyors aggregációja és kiüledése volt jellemző, amely jó egyezést mutatott az áramlásos rendszerben tapasztaltakkal. Ezen kristályok gyors növekedése miatt azonban nem tudtunk homogén szuszpenziót létrehozni, és így annak viszkozitását megmérni. Ezzel szemben a kalcium-klorid és nátrium-karbonát oldatok összekeverésekor ismét kialakult a kalcium-szilikátra jellemző gélszerű struktúra, hiszen ezen mintázatokra makroszkopikusan is a membránszerkezet volt jellemző. A szuszpenzió viszkozitásának mérését azonban ismét nem tudtuk megvalósítani, hiszen a gél állapot élettartama rövidnek bizonyult a mérés időtartamához képest. Ennek oka valószínűleg a mikroszkópos kísérleteinknél bizonyított Ostwald öregedés, amely a gél szerű textúra folyamatos csökkenését okozza az apró csapadékszemcsék számának csökkenése és a nagyobb kristályok növekedése miatt (19a ábra, III. és IV.). Mindezek ismeretében már lehetőségünk nyílt a mintázatok jellemzőit hidrodinamikai szempontból is magyarázni.

Annak érdekében, hogy a 17. ábrán bemutatott mintázatok képződéséről olyan információkat is szerezhessünk, melyek megjelenítését nem teszik lehetővé az egyszerű kamerafelvételek (reaktáns oldatok keveredése és csapadékmembrán jelenléte), a csapadékstruktúrák időbeli alakulását Shadowgraph technika segítségével is tanulmányoztuk. Ezen kísérletek során 5 ml/perc áramlási sebességet alkalmaztunk, hiszen ilyen kísérleti paraméterek mellett különültek el leginkább egymástól a radiális szimmetriával (kalcium-foszfát, -szulfát), illetve membránszerkezettel (kalcium-karbonát, -szilikát) rendelkező mintázatok. Amikor nátrium-dihidrogén-foszfát oldatot injektáltunk kalcium-klorid oldatába, a közöttük lejátszódó lassú reakció miatt nem tapasztaltuk csapadék leválását az áramlás megszűnésének pillanatáig, ahogy azt a makroszkopikus kísérleteinknél is megfigyeltük (17. ábra 1. oszlopa,  $Q = 5$  ml/perc). A Shadowgraph felvételek azonban láthatóvá tették a reaktáns oldatok keveredését, hiszen a két oldat határfelületén radiálisan terjedő csíkok alakultak ki (21. ábra 1. oszlopa). Ezen felhajtóerő-vezérelt (ún. Rayleigh–Taylor instabilitás) hidrodinamikai instabilitás eredetét széles körben tanulmányozták az irodalomban, melyet a reaktáns oldatok közötti sűrűségkülönbség idéz elő [93, 94].

Ezzel szemben a kalcium-szulfát rendszer esetén azonnal levált a csapadék a reaktáns oldatok érintkezésekor, így a mintázat teljes területét csapadékszemcsék borították. A mikroszkópos kísérleteink során megállapítottuk, hogy ezek a kristályok nagyok és kis részecskesűrűséggel fordulnak elő, így azok nem tudnak összekapcsolódni és membránszerkezetet létrehozni. Ezt támasztják alá a 21. ábra 2. oszlopának felvételei, hiszen a Shadowgraph képeken nem jelenik meg a kolloid gél jelenlétét igazoló markáns fekete vonal (20d ábra). Ehelyett azt tapasztaltuk, hogy a reakció eredményeként kialakuló aggregátumok leülepednek,





21. ábra. Shadowgraph technikával rögzített felvételek az áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben képződő csapadékmintázatok időbeli alakulásáról.  $c_{CaCl_2} = 2 \text{ M}$ ;  $c_{anionok} = 1 \text{ M}$ ;  $Q = 5,0 \text{ ml/perc}$ . A felvételek valós mérete:  $4 \times 3,8 \text{ cm}^2$  [81].

amikor a radiális áramlás kellően legyengül, így a továbbiakban beinjektált nátrium-szulfát oldat ezen kristályok között halad tovább, melyet a Shadowgraph felvételeken megfigyelhető ujjszerű csatornák jelenléte igazol. A reakcióter permeabilitásának ily módon történő lecsökkenése [87] vezet a makroszkopikusan látható mintázatok kialakulásához. Ezenkívül a mikroszkópos kísérletekhez hasonlóan itt is megfigyelhetjük, hogy az egymástól elkülönülve kiüledett aggregátumok növekednek az idő előrehaladtával.

Amikor a nátrium-karbonát oldatot injektáltuk kalcium-ionok oldatába, lényegesen eltérő viselkedést tapasztaltunk az előző rendszerekhez viszonyítva. A 21. ábra 3. oszlopának felvételein megfigyelhetjük, hogy a befecskendezett oldat peremén megjelent a kolloid gél kialakulását jelző vékony fekete vonal, amely az idő előrehaladtával is megmaradt. Az így létrejött gélfront nagy viszkozitásának köszönhetően a viszkózus ujjasodással analóg módon történt a csapadékmintázat növekedése. Fontos kiemelni azonban, hogy a reaktáns oldatok közötti határfelületen létrejövő membrán viszonylag vékony, így a nátrium-karbonát oldat további befecskendezésének hatására a gélfront folyamatosan kidudorodik, míg végül átszakad. Ennek következtében a reaktáns oldatok ismét találkozhatnak egymással, amely újabb csapadékmembrán képződését eredményezi. Ezenkívül a gélfront mögötti részen egy vékony film kialakulását tapasztaltuk a plexilapokon, melyen gyűrődések jelentek meg a folyamatos áramoltatás okozta deformáció miatt (változó vastagságú csíkok a Shadowgraph felvétele-

ken). Végül az injektálás utolsó szakaszában készített kép jobb felső sarkában megjelentek a makroszkopikusan látható csapadékszemescsék, melynek oka a kristályok lassú növekedése, ami a gélszerkezet megbomlását idézi elő.

Végül a kalcium-szilikát csapadékmintázat képződésének hidrodinamikai hátterét térképeztük fel. Megfigyeltük, hogy az oldatok közötti kolloid gél réteg lényegesen vastagabb fekete vonal formájában jelenik meg a 21. ábra 4. oszlopának felvételein, mint azt a nátrium-karbonát oldat beáramoltatása esetén láttuk. Ennek oka a mikroszkópos kísérleteinknél is tapasztalt nagy részecskesűrűség, melyek összekapcsolódása rendkívül erős csapadékmembrán képződését indukálja. Emellett a kristályok nagy száma miatt azok növekedése is korlátozott, így a gélfront lényegesen stabilabb a kalcium-karbonát rendszerhez viszonyítva, így az a kísérlet teljes ideje alatt megmarad. Ennek köszönhetően ezen mintázatok kialakulását is a viszkózus ujjasodással analóg jelenség okozza, amely a stabilabb gélszerkezet miatt sűrű és nagyszámú ujj képződését eredményezi. Ezenkívül egy másik lényegi különbség a kalcium-karbonát mintázathoz viszonyítva, hogy a gélfront mögött nem egy átlátszó film alakul ki, hanem szabad szemmel is látható, robusztus csövek képződnek.

Ezen hidrodinamikai mérésekkel kiegészített optikai mikroszkópos megfigyeléseink magyarázatot adnak a különböző kémiai rendszerek esetén kialakult makroszkopikus csapadékmintázatok jellemzőire. Abban az esetben, ha a vékony folyadékrétegben lejátszódó csapadékképző reakció során a göcképződés dominál a göcnövekedés felett, nagyobb kölcsönhatás érhető el a szilárd termék és az áramlás között. Ezen ismereteink felhasználhatóak lehetnek tervezett térbeli struktúrák előállításán.

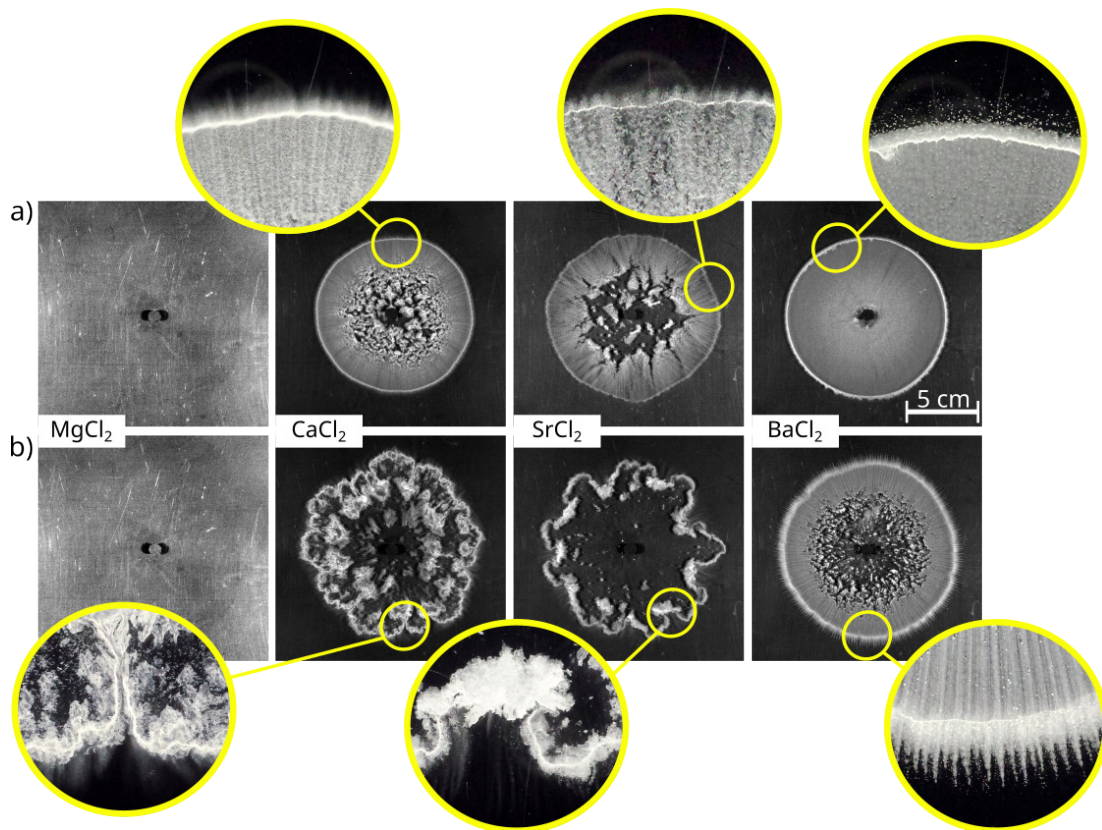
## **5.2. A reakciósebesség hatása a vékony folyadékrétegben kialakuló áramlásvezérelt csapadékmintázatokra**

Előző kísérleteink során megvizsgáltuk, hogy a különféle kémiai rendszerek esetén kialakult kristályok mikroszerkezete hogy befolyásolja a makroszkopikusan látható mintázatok jellemzőit. A kalcium-foszfát és -szulfát csapadékok esetén megállapítottuk, hogy nem jelentős a kölcsönhatás a csapadékképződés és a hidrodinamika között, így radiális szimmetriával rendelkező mintázatok jöttek létre. A két rendszer hasonló viselkedése ellenére azonban a kalcium-foszfát gyűrűs szerkezetet mutatott, míg a kalcium-szulfát esetében a mintázat teljes területét csapadékszemescsék borították, melynek hátterében valószínűleg a reakciók eltérő sebessége áll. Ebből adódóan munkánk következő szakaszában azt vizsgáltuk, hogy a különböző kémiai reakciók sebessége hogyan befolyásolja az áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben kialakuló mintázatok tulajdonságait, hiszen ennek ismerete is szükséges ahhoz, hogy a későbbiekben tervezett csapadékstruktúrákat tudjunk előállítani. Ennek tanulmányozását különböző alkáliföldfém- és átmenetifém-oxalát csapadékok esetében végeztük el, ugyanis ezen rendszerek esetén álltak rendelkezésünkre kinetikai adatok a kutatócsoportunkban korábban elvégzett méréseknek köszönhetően [52]. A kísérletek során

a két plexilap közötti reakcióteret először a különböző alkáliföldfém (Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II))- vagy átmenetifém (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))-klorid oldatokkal töltöttük meg, majd ebbe történt alulról a nátrium-oxalát vizes oldatának beinjektálása különböző áramlási sebességek mellett ( $Q = 1,0$  és  $5,0$  ml/perc). A reaktánsokat 1:1 sztöchiometriai arányban reagáltattuk egymással a kinetikai mérésekhez hasonlóan. Az alkalmazott oldatok koncentrációja minden esetben  $0,25$  M volt, mivel ennél töményebb oldatok előállítását nem tette lehetővé a nátrium-oxalát oldhatósági határa, viszont ez szükséges volt ahhoz, hogy makroszkopikusan látható csapadékmintázatok jöjjenek létre.

### 5.2.1. Alkáliföldfém-oxalát csapadékmintázatok

A 22. ábra szemlélteti az előző bekezdésben részletezett módon előállított makroszkopikus alkáliföldfém-oxalát csapadékmintázatokat. Amikor a nátrium-oxalát oldat teljes térfogatát ( $5$  ml) befecskendeztük magnézium-klorid vizes oldatába, egyik áramlási sebesség mellett sem tapasztaltuk csapadék leválását. Ennek háttérében az állhat, hogy az alkalmazott alacsony oldatkonzentrációk ( $0,25$  M) nem elegendők ahhoz, hogy elérjük a túltelítés



22. ábra. Áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben előállított makroszkopikus alkáliföldfém-oxalát csapadékmintázatok különböző áramlási sebességek alkalmazása esetén:  $Q = 1,0$  ml/perc (a) és  $Q = 5,0$  ml/perc (b). A felvételek a beáramoltatás megszűnése után  $5$  perccel készültek.  $c_{M^{2+}} = c_{(COO)_2^{2-}} = 0,25$  M;  $V = 5,0$  ml. A felnagyított képek a mintázat periferiájának jellemzőit szemléltetik. [95] hivatkozás alapján készített saját ábra.

mértékét az oldatok közötti keveredési zónában. Ebből adódóan a magnéziumot tartalmazó rendszer esetén becsültük a túltelítettség ( $S$ ) mértékét a következő képlet alkalmazásával:  $S = [A^{2-}] [M^{2+}] K_{sp}^{-1}$ , ahol  $[A^{2-}]$  és  $[M^{2+}]$  rendre az oxalát- és a magnézium-ionok koncentrációja a keveredési zónában, míg  $K_{sp}$  a magnézium-oxalát csapadéokra vonatkozó oldhatósági szorzat ( $pK_{sp} = 4,07$ ) [82]. Ezek alapján a túltelítettség  $S > 10^2$ -nak adódott, ami lehetővé teszi a szilárd termék képződését. Ennek bizonyítása érdekében jól kevert rendszerben is lejátszottuk a reakciót oly módon, hogy a reaktáns oldatok 5–5 ml-ét egy főzőpohárba pipettáztuk, majd azt egy mágneses keverőre helyeztük. Ilyen körülmények között  $\sim 7$  perc elteltével tapasztaltuk csapadék leválását. Ezek alapján ismételten megkíséreltük a magnézium-oxalát áramlásvezérelt rendszerben történő előállítását, viszont annak érdekében, hogy elegendő időt biztosítsunk a reaktáns oldatok keveredéséhez, a beinjektálás megszűnése után további 5 percig várakoztunk és ekkor készítettük el a 22. ábrán látható felvételeket a csapadékmintázatokról. A magnézium-oxalát esetében azt tapasztaltuk, hogy ennyi idő sem volt elegendő ahhoz, hogy csapadék alakuljon ki a reakciótérben (22a ábra 1. oszlopa), hiszen ilyen körülmények között rosszabb a keverés minősége a jól kevert rendszerhez képest. Ennél többet viszont nem szerettünk volna várni a többi rendszer esetleges (diffúzióvezérelt) változása miatt. A megfigyeléseink alapján arra következtethetünk, hogy ez a reakció lényegesen lassabb, mint az áramlásos rendszerben jellemző konvektív transzport időtartama.

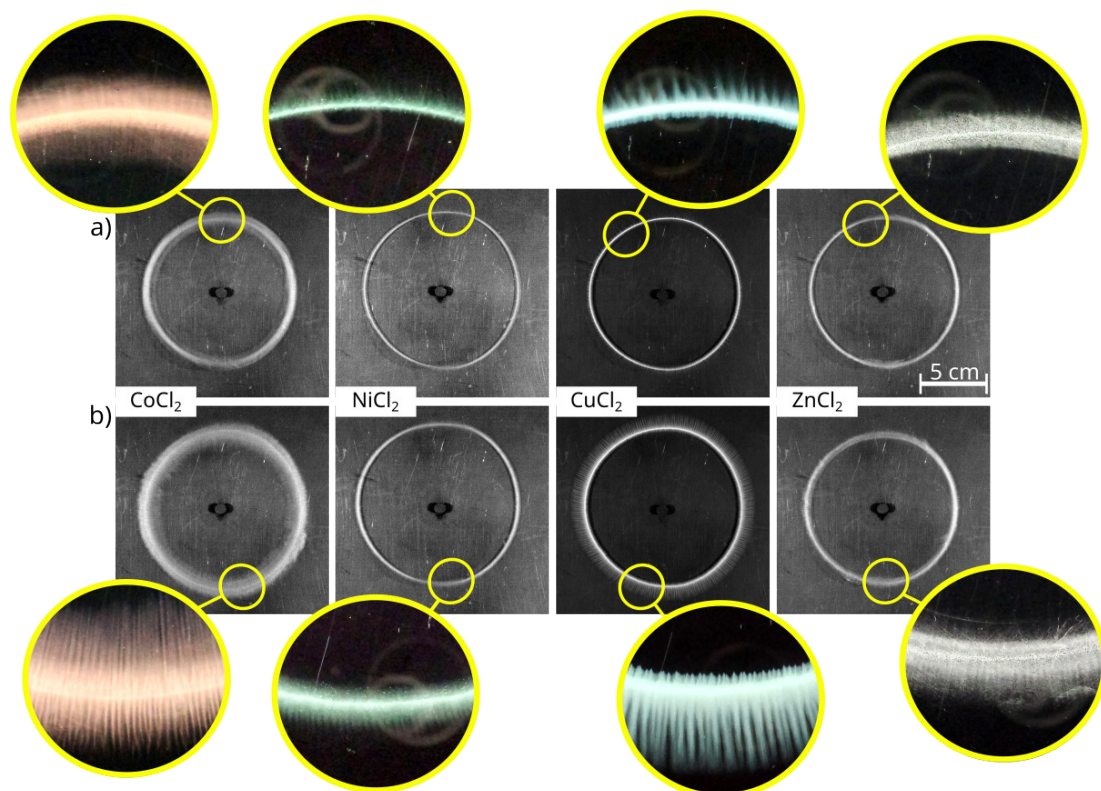
Ezzel ellentétben, amikor a magnézium-ionok oldatát más alkáliföldfém-ionra (Ca(II), Sr(II), vagy Ba(II)) cseréltük, majd ebbe áramoltattuk be a nátrium-oxalát oldatot, a csapadék szinte azonnal levált a reaktánsok érintkezésének pillanatában. Ez arra utal, hogy ezen reakciók sebessége lényegesen nagyobb a magnézium-oxalát rendszerhez viszonyítva. Az 1,0 ml/perc-es áramlási sebesség alkalmazásával előállított csapadékmintázatok mindegyike radiális szimmetriával rendelkezett és csak a mintázatok belső részének csapadékkal való borítottságában különböztek egymástól. A 22a ábrán láthatjuk, hogy a kalcium-karbonáttól a bárium-karbonát felé haladva egyre homogénebb a csapadékszemcsék eloszlása a mintázaton belül, amely összefüggésben van a keletkező termékek moláris tömegének növekedésével. Ezen megfigyelésünket az irodalomban bemutatott korábbi eredmények is alátámasztják, ahol különböző alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok esetén ugyanezt a tendenciát figyelték meg [37]. Ebben a munkában a kristályok mikroszerkezetének vizsgálatára is nagy hangsúlyt fektettek, amely során megállapították, hogy a bárium-karbonát mintázatokat lényegesen nagyobb kristályok építik fel, mint a kalcium-karbonátot. Ebből adódóan ezen csapadékszemcsék kiülepedése gyorsabb, így azok képesek homogén mintázatot eredményezni kellően alacsony áramlási sebességek alkalmazása mellett. Azon kísérleteink során, melyeknél az injektálási sebességet 5,0 ml/perc-re növeltük, a csapadékmintázatok körszimmetriájának megtörését tapasztaltuk (22b ábra). Ennek oka, hogy a gyorsabb áramoltatás nagyobb kölcsönhatást eredményez a kialakuló aggregátumok és az áramlás között, amely hidrodinamikai instabilitás kialakulását indukálja a vékony reakciótérben. Ez a kölcsönhatás

a kalcium- és stroncium-oxalát csapadékok esetén kifejezettebb volt, mint a bárium-oxalát rendszerénél, amely ismét a kristályok növekvő súlyával, ezáltal gyorsabb kiülepedésével hozható összefüggésbe.

Ezt követően a csapadékmintázatok perifériáját is megvizsgáltuk közelebbről, mely során további különbségeket fedeztünk fel az eltérő kémiai rendszerek között. A 22. ábra sárgával bekeretezett felvételein megfigyelhetjük, hogy a mintázatok egy része csapadéksávós szerkezetet mutat, melynek megjelenése függ az alkalmazott áramlási sebességtől. Ezen struktúrák kialakulását a felhajtóerő-vezérelt Rayleigh–Taylor hidrodinamikai instabilitás okozza [93, 94]. 1,0 ml/perc-es injektálási sebesség esetén azt tapasztaltuk, hogy a csapadéksávós szerkezet egyre kevésbé jellemző a kalcium-karbonáttól a bárium-karbonát rendszer felé haladva. Ezzel szemben, gyorsabb áramoltatás mellett a kalcium- és stroncium-karbonát csapadékoknál teljesen eltűnnek a csapadékcsíkok, hiszen ekkor a mintázatok jellemzőit a reakció során képződő aggregátumok és az áramlás közötti nagy kölcsönhatás határozza meg, ahogy azt korábban is említettük. A bárium-karbonát csapadéknál viszont épp a nagyobb injektálási sebesség kedvez a csapadékcsíkok létrejöttének a periférián, amely a mintázat belső részére is kiterjed.

### 5.2.2. Átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok

Annak érdekében, hogy a reakciók sebességének hatását széles skálán tudjuk vizsgálni, az előző kísérletekkel azonos paraméterek alkalmazásával átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok is előállítottunk. Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a réz(II)-oxalát szinte azonnal kialakult a reaktáns oldatok érintkezését követően, azonban a többi rendszer esetében nem vált le csapadék a beinjektálás időtartama alatt. Ebből adódóan az alkáliföldfém-oxalát kísérletekhez hasonlóan ebben az esetben is vártunk 5 percet a beáramoltatás megszűnése után és ekkor készítettünk felvételeket a csapadékmintázatokról. A 23. ábra alapján láthatjuk, hogy ez az idő elegendő volt ahhoz, hogy mindegyik reakció csapadékot eredményezzen. Ebből arra következtethetünk, hogy a kobalt(II)-, nikkel(II)- és cink(II)-ionok oxaláttal való reakciója gyorsabb, mint a magnézium-oxalát rendszer, hiszen utóbbi esetben 5 perc elteltével sem alakult ki a szilárd termék. Továbbá, a réz(II)-oxalát reakció sebessége nagyobb, mint a többi átmenetifém-oxalát rendszeré, ugyanis ez a csapadék röviddel az injektálás megkezdése után megjelenik. Ezen megfigyeléseink a gyors és lassú áramoltatás esetén is igazak voltak. Az ily módon kialakult csapadékmintázatok jellemzőit összehasonlítva az alkáliföldfém-oxalátokéval láthatjuk, hogy lényegesen különböző struktúrák alakultak ki (22. és 23. ábra). Ez a reakciók eltérő sebességével magyarázható, ugyanis ha egy reakció lassú az áramlás időskálájához viszonyítva, akkor a csapadékszemescsék csak a mintázat perifériájához érve képződnek és ülepednek ki, így nem borítják be annak teljes területét, mint ahogy azt a gyorsabb, alkáliföldfém-oxalát rendszerek esetén tapasztaltuk. Ilyen esetben a lassú göcképződés és/vagy göcnövekedés miatt a reaktáns oldatok keveredését csak a köztük lévő sűrűségkülönbség befolyásolja, az áramlás közben kiülepedő kristá-



23. ábra. Áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadék rétegben előállított makroszkopikus átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok különböző áramlási sebességek alkalmazása esetén:  $Q = 1,0$  ml/perc (a) és  $Q = 5,0$  ml/perc (b). A felvételek a beáramoltatás megszűnése után 5 perccel készültek.  $c_{M^{2+}} = c_{(COO)_2^{2-}} = 0,25$  M;  $V = 5,0$  ml. A felnagyított képek a mintázat periferiájának jellemzőit szemléltetik. [95] hivatkozás alapján készített saját ábra.

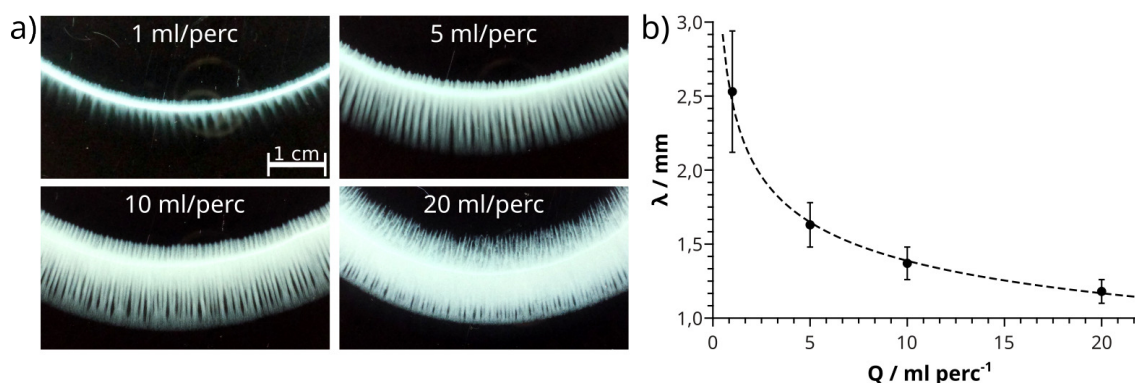
lyok nem. Mivel a kis reakciósebességek miatt az injektálás közben nem (Co(II)-, Ni(II)-, Zn(II)-oxalát), vagy csak nagyon kis mennyiségben (Cu(II)-oxalát) képződnek kristályok, a gyűrűs szerkezet 5 ml/perc injektálási sebesség esetén is megmaradt és nem tapasztaltuk a körszimmetria megtörését (23b ábra). Annak ellenére, hogy a réz(II)-oxalát rendszer sebessége összemérhető az áramlás időskálájával, ezen csapadékmintázatra is a gyűrűs szerkezet jellemző, melynek okát a későbbiekben tárgyaljuk.

Az átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok látszólag azonos szerkezettel rendelkeztek, csak a mintázatok periferiájáról készült közeli felvételek mutattak rá a köztük lévő különbségekre (23. ábra sárgával jelölt, nagyított felvételei). Megfigyelhetjük, hogy a makroszkopikusan látható gyűrűs szerkezeteket csapadéksávok alkotják, melyek száma és hossza eltérő a különböző kémiai rendszerek esetén. Ezenkívül az is jól látható, hogy a sávok jellemzőit a kísérletek során alkalmazott áramlási sebesség is befolyásolni képes, ugyanis 5,0 ml/perc-es áramoltatás esetén lényegesen hosszabb és nagyobb számú csíkok jelentek meg a csapadékgyűrűn belül. Ahhoz, hogy kvantitatíven is jellemezni tudjuk a különféle reakciók eredményeként kialakuló csapadéksávok közötti távolságot (hullámhossz,  $\lambda$ /mm), annak értékét *ImageJ* program segítségével határoztuk meg. Ehhez az 5,0 ml/perc-es áramlási sebesség

esetén készített, közeli felvételeket használtuk fel (23b ábra). Megállapítottuk, hogy a sávok közötti távolság nagymértékben függ a reakciók sebességétől. A gyors reakcióban képződő réz(II)-oxalát esetében  $\sim 1,6$  mm-nek, míg a kis reakciósebességgel jellemezhető cink(II)-oxalát csapadékmintázatnál  $\sim 0,5$  mm-nek adódott  $\lambda$  értéke. Ebből arra következtethetünk, hogy a reakciósebesség növekedésével nő a csapadékcsíkok közötti távolság. Ezt támasztja alá, hogy a kobalt(II)- és nikkel(II)-ionok oxaláttal való reakciójának sebessége az előző két rendszer közé esik [47], ennek eredményeképp  $\lambda$  is az előzőekben meghatározott két érték között található ( $\sim 1,1$ – $1,2$  mm). Ennek oka valószínűleg az, hogy a különböző reakciók mellett kialakult mintázatokat eltérő súlyú és méretű kristályok építik fel, így azok kiülepedésének sebessége is különbözik.

A 23. ábra közeli felvételein megfigyelhetjük, hogy a réz(II)-oxalát mintázat esetén volt leginkább látható a csapadéksávok jellemzőinek megváltozása az áramlási sebesség növelésével. Ebből adódóan további kísérleteket is végeztünk a nátrium-oxalát oldatának réz(II)-kloridba történő beinjektálásával, melyek során még tovább növeltük az áramlási sebességet. Megfigyeltük, hogy a mintázatok ilyen kísérleti paraméterek esetén is gyűrűs szerkezetet mutatnak, mely az injektálási sebesség növelésével szélesedik, hiszen a vártnak megfelelően tovább nő a csapadéksávok hossza és száma (mintázatok perifériájának közeli felvételei a 24a ábrán). Ezt követően a kialakult csíkok közötti távolságot 1, 10 és 20 ml/perc-es áramoltatások esetén is meghatároztuk, majd a kapott értékeket ábráztuk az áramlási sebesség függvényében. A 24b ábrán bemutatott grafikon alapján megállapítottuk, hogy távolság a  $\lambda/\text{mm} = (2,5 \pm 0,1)(Q/\text{ml perc}^{-1})^{-0,25 \pm 0,01}$  függvény szerint változik a befecskendezési sebességgel.

A réz(II)-oxalát rendszernél tapasztalt eredményeinket hidrodinamikai szimulációkkal támasztották alá kutatócsoportunkban, hiszen az irodalomból ismert, hogy ezen sávok kialakulásához a reaktorban létrejövő hidrodinamikai instabilitás vezet [93]. A két plezilap közé zárt vékony reakciótérben jelenlévő áramlási viszonyokat az OpenFoam program-



24. ábra. a) Különböző áramlási sebességek alkalmazásával előállított makroszkopikus réz(II)-oxalát csapadékmintázatok perifériájának közeli felvételei. b) A kísérletek során kialakult csapadéksávok közötti távolság az áramlási sebesség függvényében.  $c_{Cu^{2+}} = c_{(COO)_2^-} = 0,25$  M;  $V = 5,0$  ml [95].

csomag *BoussinesqPimpleFoam* módosított megoldójának felhasználásával szimuláltuk. A kísérletek során előállított mintázatok sugárirányú szimmetriával rendelkeztek, így a számítások során a reaktornak csak egy kisebb szegmense került modellezésre ( $50 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ ). A különböző sűrűségű reaktáns oldatok keveredését a Navier–Stokes-egyenlet segítségével írtuk le, melyet a Boussinesq közelítés alkalmazásával oldottunk meg

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nu \nabla^2 \vec{u} - \frac{1}{\rho_0} \nabla p + \frac{\rho}{\rho_0} \vec{g}, \quad \vec{u} = \frac{Q}{2r\pi h} \quad (4)$$

ahol  $\vec{u}$ ,  $t$ ,  $\nu$ ,  $\rho_0$ ,  $\rho$ ,  $g$ ,  $Q$ ,  $r$  és  $h$  rendre a lineáris áramlási sebesség vektor, az idő, a kinematikai viszkozitás, az oldószer (víz) sűrűsége, az oldat sűrűsége, a gravitációs gyorsulás, a térfogatáramlási sebesség, a beömlőnyílástól való távolság (5 cm) és a reakcióter vastagsága (0,5 mm). Az oldat sűrűségét a

$$\rho = \rho_0 + \sum \rho_i c_i \quad (5)$$

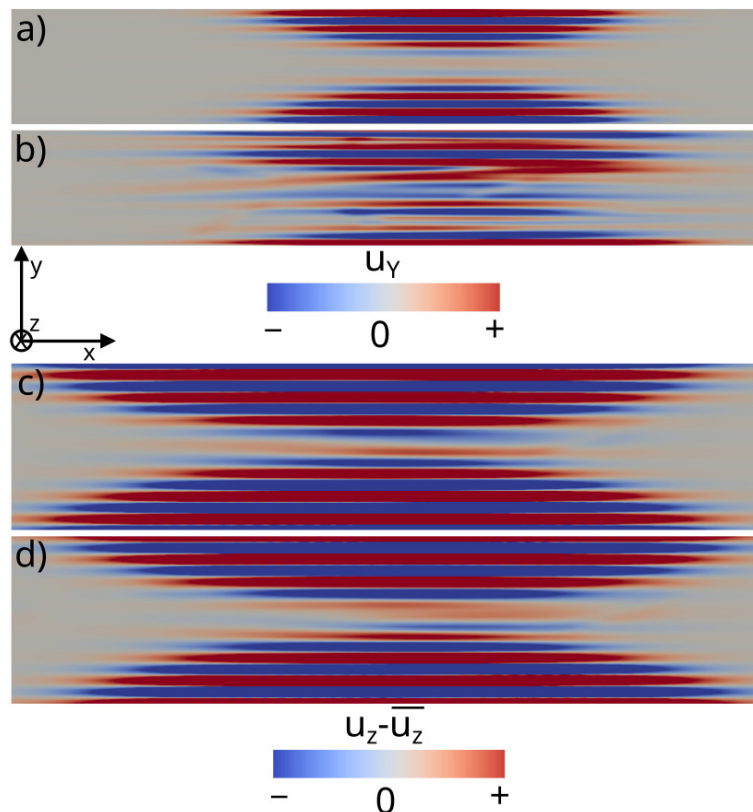
egyenlet segítségével definiáltuk, ahol  $c_i$  az adott komponens koncentrációja. Abban az esetben, ha a kémiai reakció és az áramlás időskálája összemérhető, az injektálás közben kiülepedő kristályok hatása nem lesz jelentős, így a mintázatok kialakulását leginkább a reaktorban jelenlévő hidrodinamikai jellemzők határozzák meg. Ez a feltétel a réz(II)- és oxalát-ionok közötti reakció esetén teljesül, így a megalkotott modell csak az elegyedő folyadékok keveredését veszi figyelembe és nem számol a csapadék képződésével. A szimulációk során a reaktánsok koncentrációjának időbeli változását a komponensmérleg egyenlet segítségével határoztuk meg

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) c_i = D_i \nabla^2 c_i, \quad (6)$$

ahol  $D_i$  az adott reaktáns diffúziós együtthatója. Annak érdekében, hogy a szimulációk és a kísérletek eredményei összehasonlíthatóak legyenek, a számítások során a kísérletekhez hasonló paramétereket állítottunk be, melyeket a Függelék F3. táblázatában foglaltunk össze.

A 25. ábra szemlélteti az ily módon elkészített hidrodinamikai szimulációk eredményeit, mely során a réz(II)-oxalát csapadéksávok kialakulásának hidrodinamikai hátterét térképeztük fel különböző áramlási sebességek esetén. Megfigyelhetjük, hogy a szimulációk során hullámzó áramlási profil alakult ki az  $x$  főáramra merőlegesen  $y$  és  $z$  irányban egyaránt, amely lehetővé teszi a kísérleteknél megfigyelt csapadéksávos struktúra kialakulásának megértését. Ezek alapján a reakcióban keletkező csapadékszemcsék a beáramló oldat csúcsának közelében kezdenek el kialakulni a megfelelő túltelítettség elérést követően, majd a reaktor azon részén ülepednek ki, ahol az áramlás kellően legyengül. A kristályok sávokban és áramlásos rendszerben történő kiülepedésének eredetét már korábban is tanulmányozták kutatócsoportunkban, de akkor atmoszféra felé nyitott reaktorban [42], itt pedig egy vékony résben, mely alulról és felülről egyaránt zárt volt. Ezen munka során megállapították, hogy ha áramlásvezérelt rendszerben különböző sűrűségű oldatokat fecskendezünk egymásba, akkor a köztük lévő sűrűségkülönbség miatt konvekciós áramlási gyűrűk alakulhatnak ki az injektálás irá-





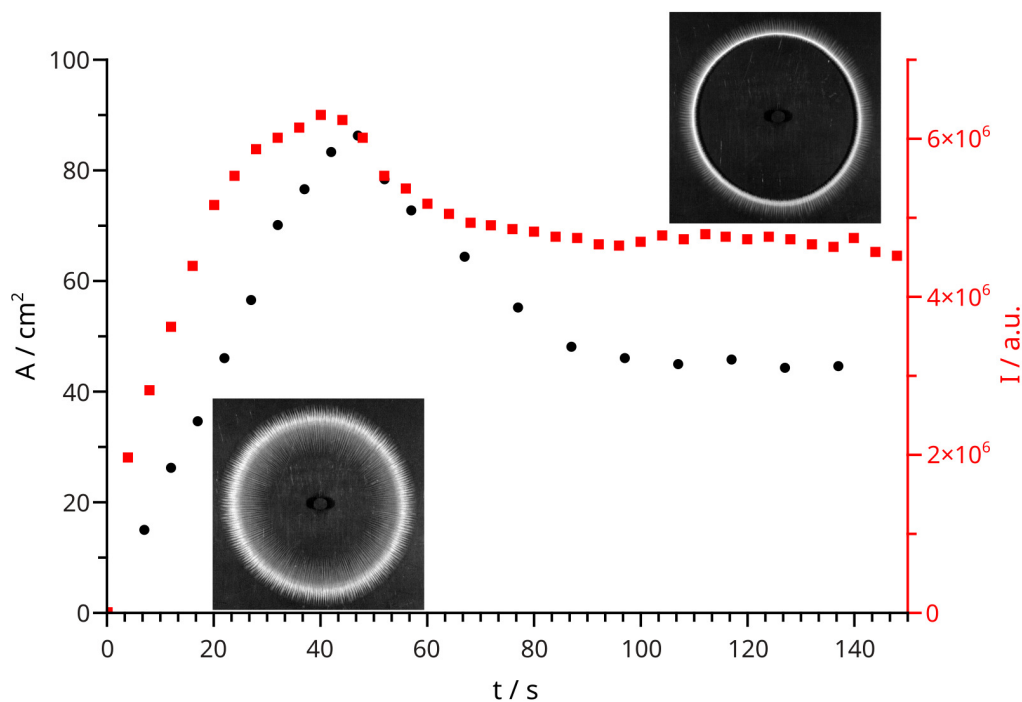
25. ábra.  $Q=9,4$  (a és c) és  $94$  ml/perc (b és d) áramlási sebességek mellett előállított hidrodinamikai szimulációk, melyek felülnézetből ábrázolják a modellezett reaktor szegmenst. A reaktáns oldatok közötti sűrűségkülönbséget  $\Delta\rho = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$ -nek állítottuk be, mely a valós értéket jól közelíti.  $u_y$  és  $u_z - \bar{u}_z$  az  $\vec{u}$  vízszintes és függőleges komponensei. A felvételeket a rés közepénél készítettük, melyek hossza  $y$  dimenzióban  $5 \text{ mm}$  [95].

nyára merőlegesen. A reaktor azon részein, ahol ezen konvekciós gyűrűk lefelé mutatnak kiülepedhet a csapadék, viszont a felfelé mutató részeken csapadékmentes szegmens alakul ki. A 25c és d ábrákon kézzel jelölt csíkok a lefelé mutató konvekciós gyűrűk helyét jelölik, amelyek a csapadékszemcsék sávokban történő kiülepedését eredményezik a kísérletek során. Továbbá, a nagyobb befecskendezési sebesség mellett kapott szimulációk esetén egymást keresztező áramlási vonalak figyelhetők meg (25b ábra piros vonalai), amely összehasonlítható a  $10 \text{ ml/perc}$ -es injektálási sebesség mellett kapott csapadékmintázatok jellemzőivel (24. ábra, egymást keresztező csapadéksávok a  $10 \text{ ml/perc}$  sebességhez tartozó felvételen). A szimulációk és a kísérletek is bizonyították, hogy az áramlási sebesség növelése hosszabb és zsúfoltabb sávokat eredményez, azonban a csíkok közötti távolság nem mutatott egyezést a két módszer között (24. és 25. ábra). Ezt bizonyítja, hogy  $10 \text{ ml/perc}$ -es áramlási sebesség esetén a kísérletek során kapott csapadéksávok közötti távolság  $1,4 \text{ mm}$ -nek, míg a szimulációkban  $\lambda$  értéke  $0,7 \text{ mm}$ -nek adódott hasonló injektálási sebesség ( $Q=9,4 \text{ ml/perc}$ ) alkalmazásával. Ennek oka valószínűleg az, hogy a létrehozott modell csak az oldatok elegyedését veszi figyelembe, a csapadék képződését nem. Ebből adódóan nem számol azzal, hogy a kísérletek közben kialakuló szilárd fázis megváltoztatja a reaktánsok koncentrációját,

ami lokális sűrűségváltozást eredményez. Ennek ellenére a megalkotott modell kvalitatíven jó egyezést mutat a kísérleti tapasztalatokkal, amely alátámasztja, hogy a sávcsapadék-mintázat létrejöttét a rendszerben jelenlévő áramlási viszonyok okozzák.

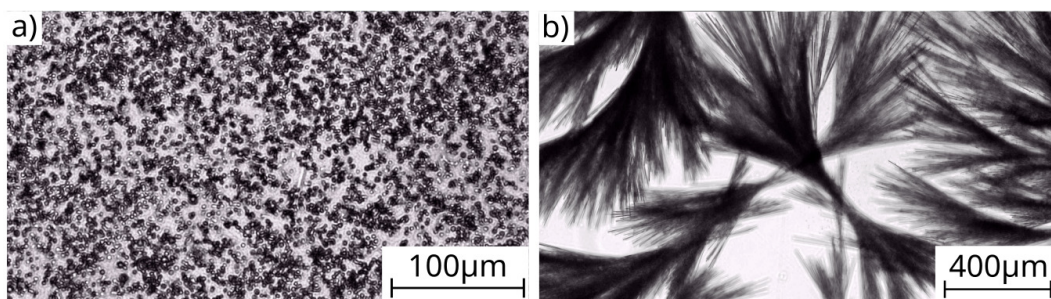
Ahogy azt korábban említettem, a réz(II)-ionok oxaláttal való reakciójának sebessége összemérhető az áramlás időskálájával, így azt vártuk, hogy a képződő csapadékszemesek már az áramlás közben kiülepednek és lefedik a mintázat teljes területét. Ezzel ellentétben a többi, lényegesen lassabb reakcióban képződő átmenetifém-oxalát mintázathoz hasonlóan, szintén gyűrűs szerkezetet mutatott (23. ábra). Az irodalomban korábban rámutattak arra, hogy a réz(II)-oxalát kristályok képesek visszaoldódni oxalát-ionok feleslegében, miközben dioxalato-kuprát(II) komplex képződik [94]. Kísérleteink során a reagáló oldatok koncentrációja azonos volt (0,25 M), azonban az általunk alkalmazott reaktor geometriájából adódóan a mintázat periferiáján belül a beinjektált nátrium-oxalát oldat volt feleslegben. Ily módon az injektálás kezdetén leváló kristályokat jelentős mennyiségű oxalát-ion vette körül, melynek következtében azok elkezdtek feloldódni nem sokkal a reakciófront elhaladása után. Ez a visszaoldódás már a beinjektálás közben is megfigyelhető volt, és még kifejezettebbé vált az áramoltatás leállítását követően, amely indokolja a réz(II)-oxalát csapadékmintázat gyűrűs szerkezetét. Ezen visszaoldódás kvantitatív jellemzése érdekében, az injektálás közben, illetve annak megszűnése után is készítettünk felvételeket a réz(II)-oxalát mintázatról, majd *ImageJ* program segítségével minden pontban meghatároztuk a csapadék szürkeségi skálán vett fényintenzitását ( $I$ ) és a kristályok által lefedett területet ( $A$ ). A 26. ábrán bemutatott grafikon szemlélteti ezen értékek időbeli ( $t$ ) alakulását az 5 ml/perc áramlási sebességgel végrehajtott kísérlet esetén. Megfigyelhetjük, hogy mind a csapadék mennyiségével analóg intenzitás, mind pedig a terület folyamatosan növekszik a reakció kezdetétől egészen a beinjektálás megszűnésének pillanatáig, ahol mindkét paraméter értéke egy közös maximumot ér el. A befecskendezés leállítását követően azonban jelentős csökkenést tapasztaltunk mindkét görbe esetében, amely az injektálás során levált kristályok visszaoldódásához köthető. Végül az értékek gyors csökkenését azok állandósulása követte, hiszen ekkor a mintázat periferiáján belül lévő nátrium-oxalát oldat telítetté vált, ami nem tette lehetővé további csapadék visszaoldódását.

Makroszkopikus kísérleteink során számos esetben tapasztaltuk, hogy a réz(II)-oxalát csapadékgyűrű egyre fényesebben jelent meg a felvételeken az idő előrehaladtával (lásd a 26. ábra grafikonján feltüntetett felvételek). Ennek oka a kezdetben kiülepedő csapadékszemesek tulajdonságainak megváltozása lehet, ugyanis a kristályok törésmutatója nagymértékben függ azok méretétől és alakjától. Ez alapján azt feltételeztük, hogy a kezdetben leváló apró csapadékszemesek visszaoldódását átkristályosodás követte, amely nagyobb kristályok növekedését eredményezte a csapadékgyűrűn belül. Ennek bizonyítása érdekében optikai mikroszkóp alkalmazásával vizsgáltuk meg a mintázatot felépítő csapadékszemesek jellemzőit. Kísérleteink során megfigyeltük, hogy az átkristályosodás folyamata még látványosabb volt, ha a réz(II)-ionokat sztöchiometriai feleslegben alkalmaztuk az oxaláthoz képest, illet-



26. ábra. A réz(II)-oxalát csapadék mennyiségének ( $I$ ; ■ jobb tengelyen feltüntetve) és a mintázat csapadékszemcsék által lefedett területének ( $A$ ; ● bal tengelyen feltüntetve) időbeli ( $t$ ) változása, amely a kezdetben leváló kristályok visszaoldódását szemlélteti.  $Q = 5$  ml/perc;  $c_{Cu^{2+}} = c_{(COO)_2^{2-}} = 0,25$  M;  $V = 5,0$  ml [95].

ve ha hosszabb reakcióidőt biztosítottunk, így a jelenség mikroszkóppal történő szemlélete-sebb bemutatása érdekében 0,75 M-os réz(II)-klorid oldatba fecskendeztük be a 0,25 M-os nátrium-oxalátot 1,0 ml/perc-es áramoltatással. A 27. ábra szemlélteti az így módon előállított csapadékgyűrű mikroszerkezetét az árkristályosodás előtt (27a) és után (27b). Jól látható, hogy a reakció kezdetén apró és egymástól elkülönülő csapadékszemcsék vannak jelen, melyek lényegesen nagyobb méretű, túszerű kristályokká alakulnak át az átkristályosodás következtében, amely a makroszkopikusan látható mintázatok intenzitásának megváltozását eredményezi a beinjektálás megszűnése után. Ezen reakció eredményeként kialakuló termék

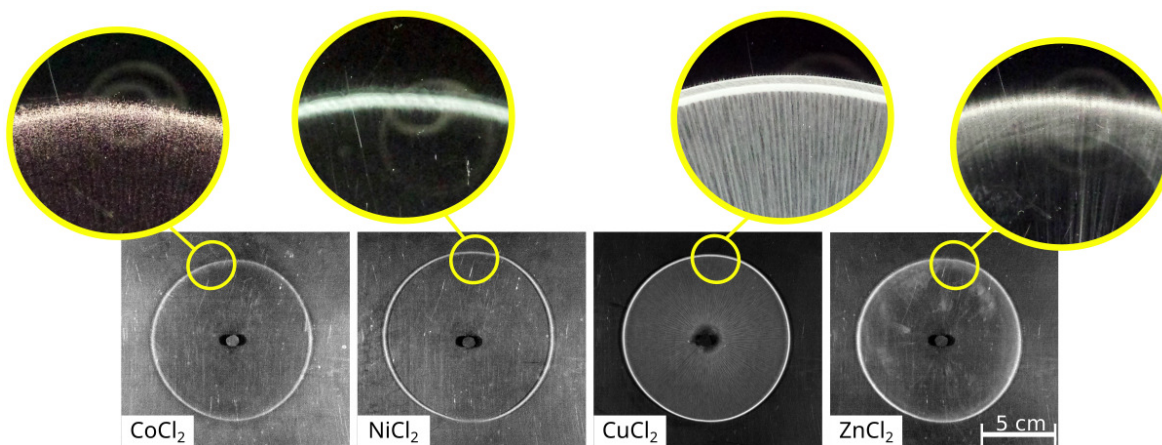


27. ábra. Réz(II)-oxalát rendszerben kialakult kristályok jellemzői a) a nátrium-oxalát oldat beinjektálása közben és b) a beáramoltatás megszűnése után. A felvételeket optikai mikroszkóppal készítettük.  $c_{(COO)_2^{2-}} = 0,25$  M;  $c_{Cu^{2+}} = 0,75$  M;  $Q = 5$  ml/perc [95].

a  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ként azonosítható az irodalom alapján [96].

### 5.2.3. Átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok fordított áramoltatással

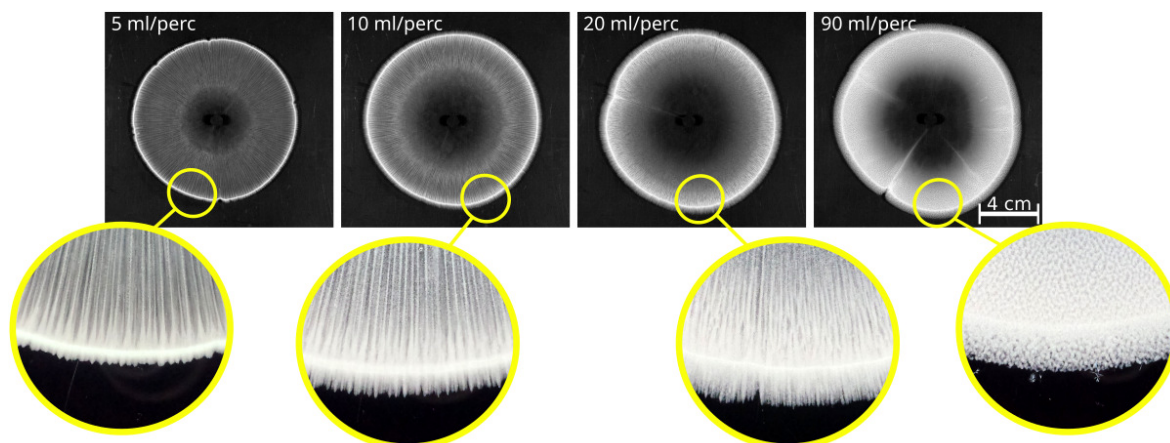
Előző kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy az átmenetifém-oxalát csapadékok esetén egyenes áramoltatással (azaz nátrium-oxalát oldatot átmenetifém-klorid oldatokba áramoltatva) nem lehetséges a gyűrűs szerkezettől eltérő mintázat létrehozása még viszonylag gyors reakciónál sem, hiszen a beinjektált oxalát oldat visszaoldja a periférián belül levő csapadékszemcséket. Ebből adódóan munkánk következő szakaszában olyan kísérleteket is elvégeztünk, melyek során fordított áramoltatást alkalmaztunk, vagyis a különböző átmenetifém-kloridok oldatait (0,25 M) fecskendeztük be nátrium-oxalát oldatába (0,25 M), melyet előzőleg a két plexilap közé töltöttünk. Ezen módszer előnye az egyenes áramoltatással szemben, hogy a reaktánsok érintkezésekor kezdetben leváló kristályok nem az oxalát-ionok feleslegében tartózkodnak, hiszen a mintázat perifériáján belül a fémionok fordulnak elő többségében. Ily módon lehetőségünk nyílt a gyűrűs szerkezettől eltérő, összetett csapadékstruktúrák előállítására is. A 28. ábra szemlélteti a fordított áramlási iránnyal létrehozott átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok, melyek során 1,0 ml/perc áramlási sebességet alkalmaztunk. Kísérleteink közben megfigyeltük, hogy a Co(II)-, Ni(II)- és Zn(II)-oxalát rendszerek esetén nem vált le csapadék az injektálás közben, viszont az áramlás leállítása után 5 perccel ismét megjelentek a mintázatok, ahogy azt az egyenes áramoltatás esetében is tapasztaltuk. Annak ellenére, hogy kiküszöböltük az oxalát-ionok feleslegét a reakciófront előtti részen, továbbra is gyűrűs struktúrák képződtek ezen reakciók eredményeként. Ebből arra következtethetünk, hogy a Co(II)-, Ni(II)- és Zn(II)-oxalát mintázatok kialakulásáért nem a csapadékszemcsék visszaoldódása, hanem a reakciók lassú jellege a



28. ábra. Áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben előállított makroszkopikus átmenetifém-oxalát csapadékmintázatok fordított injektálás alkalmazása esetén. A felvételek a beáramoltatás megszűnése után 5 perccel készültek.  $c_{M^{2+}} = c_{(\text{COO})_2^{2-}} = 0,25 \text{ M}$ ;  $V = 5,0 \text{ ml}$ ;  $Q = 1,0 \text{ ml/perc}$ . A felnagyított képek a mintázat perifériájának jellemzőit szemléltetik. [95] hivatkozás alapján készített saját ábra.

felelős, így az alkalmazott kísérleti paraméterek mellett nincs lehetőség összetett mintázatok létrehozására (töményebb nátrium-oxalát oldatot pedig nem tudunk készíteni). Ezzel ellentétben, amikor a Cu(II)-ionok oldatát injektáltuk nátrium-oxalát vizes oldatába megfigyeltük, hogy a csapadékszemcsék a mintázat egész területén megtalálhatóak, azaz a Cu(II)-oxalát rendszer esetén valóban a kristályok visszaoldódása eredményezte a csapadékgyűrűk létrejöttét az egyenes áramlási irányú kísérletek során. Tehát, ha kellően gyors a csapadékképző reakció, és olyan körülményeket hozunk létre, melyek nem teszik lehetővé a kristályok feloldódását, előállíthatóak a gyűrűs szerkezettől eltérő mintázatok is. A 28. ábra felnagyított képein az is jól látható, hogy a reaktáns oldatok közötti sűrűségkülönbség okozta instabilitás a fordított áramlással előállított mintázatok esetén is megjelenik, mely a Cu(II)-oxalátnál egészen a beinjektálás helyéig húzódnó csapadéksávokat eredményez. Fontos kiemelni azonban, hogy a korábbi kísérleteinkhez képest nem annyira jellemző a mintázatok perifériájának fűrészes szerkezete (23. és 28. ábrák sárgával bekeretezett részei), melynek oka valószínűleg az, hogy a csapadékgyűrűn kívülre nyúló sávokat visszaoldja a nátrium-oxalát, hiszen a fordított áramoltatásnál ott találhatóak feleslegben oxalát-ionok.

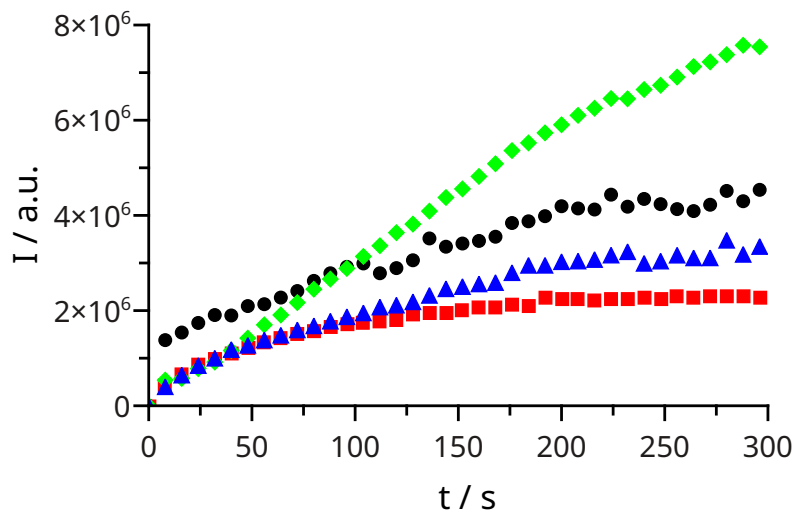
Az alkáliföldfém-oxalátok esetében bemutattuk, hogy ha a vékony folyadékrétegben lejátszódó reakció kellően gyors és azonnal leválik a csapadék a reaktáns oldatok érintkezését követően, az áramlási sebesség növelésével jelentős kölcsönhatás érhető el a csapadékképződés és a hidrodinamika között, amely az esetek többségében a mintázatok körszimmetriájának megtöréséhez vezet (22b ábra,  $\text{CaCl}_2$  és  $\text{SrCl}_2$ ). Mivel a réz(II)-oxalát képződése viszonylag gyors és nagy mennyiségű csapadékot eredményez fordított irányú áramoltatás mellett, ezen rendszer esetében is megkíséreltük az áramlás és a szilárd termék közötti kölcsönhatás növelését, amely lehetővé tenné összetettebb csapadékstruktúrák előállítását. Ennek megvalósítása történhet például a két plexilap közötti résmagasság csökkentésével, illetve a reaktáns oldatok koncentrációjának vagy az injektálás sebességének növelésével [81]. Mivel az általunk alkalmazott reaktor területe viszonylag nagy ( $21 \times 21 \text{ cm}^2$ ) a folyadékréteg vastagságának egyenletes csökkentése technikailag kihívást jelentene. Ezenkívül a reaktáns oldatok koncentrációjának további növelése sem lenne lehetséges anélkül, hogy megváltoztatnánk a köztük lévő sztöchiometriai arányt, ugyanis a nátrium-oxalátból nem készíthető töményebb oldat a só oldhatósági határa miatt. Ebből adódóan a fordított áramoltatással előállított réz(II)-oxalát csapadék és a hidrodinamika közötti kölcsönhatást az injektálási sebesség növelésével igyekeztünk megvalósítani, az alkáliföldfém-oxalátokhoz hasonlóan. A 29. ábra szemlélteti a növekvő áramlási sebességek mellett kialakult réz(II)-oxalát csapadékmintázatok jellemzőit. Megfigyelhetjük, hogy még a leggyorsabb áramoltatás (90 ml/perc) esetén sem volt jellemző a mintázatok körszimmetriájának megtörése, illetve csapadékmembránok kialakulása, amely arra utal, hogy az alkalmazott viszonylag alacsony reaktáns koncentrációk (0,25 M) mellett nem érhető el nagyobb kölcsönhatás a csapadékképződés és a hidrodinamika között szimplán az injektálási sebesség növelésével. A mintázatok közti fő különbség a beömlőnyílás körüli csapadékmentes rész befecskendezési sebességgel való növekedése,



29. ábra. Az áramlási sebesség hatása a makroszkopikus réz(II)-oxalát csapadékmintázatok jellemzőire fordított injektálás alkalmazása esetén. A felvételek a beáramoltatás megszűnése után 5 perccel készültek.  $c_{M^{2+}} = c_{(COO)_2^{2-}} = 0,25 \text{ M}$ ;  $V = 5,0 \text{ ml}$ . A felnagyított képek a mintázat periferiájának jellemzőit szemléltetik. [95] hivatkozás alapján készített saját ábra.

mely abból adódik, hogy a gyors injektálás magával viszi a csapadékszemcséket, így azok csak később tudnak kiüledni. Ezenkívül a mintázatok periferiájának közeli felvételein azt is láthatjuk, hogy a fűrész szerkezet egészen 20 ml/perc áramlási sebességig jelen van, csak a csapadéksávok hossza és száma nő, ahogy azt az egyenes áramoltatás esetében is tapasztaltuk (24. ábra). Ezzel ellentétben, a 90 ml/perc-es injektálás mellett kialakult mintázatoknál már nem jellemző a csapadékcsíkok megjelenése, ehelyett a részecskeaggregátumok egymástól elkülönülve, homogéne oszlanak el a mintázat csapadékkal borított területén belül. Ennek hátterében egyrészt az állhat, hogy a gyors injektálás miatt a réz(II)-klorid áramlása rövid időn belül véget ér ( $\sim 3 \text{ s}$ ), így a sáv szerkezet kialakulásáért felelős hidrodinamikai instabilitás létrejöttére nem áll rendelkezésre elegendő idő. Másrészt az áramlási sebesség növelésének hatására jelentősen lecsökken a csíkok közötti távolság, így előfordulhat, hogy a 90 ml/perc-es injektálás azon küszöbérték fölé esik, ahol már nem képződhetnek különálló csapadéksávok.

A bemutatott eredmények alapján a réz(II)-oxalát esetén nincs lehetőségünk összetett csapadékmintázatok előállítására még rendkívül nagy áramlási sebességek alkalmazásával sem, míg például a kalcium- és stroncium-oxalát csapadékoknál már 5 ml/perc-es áramoltatás is elegendő volt a mintázatok körszimmetriájának megtöréséhez. Mivel ezen alkáliföldfém-ionok oxaláttal való reakciója gyorsabb, mint a réz(II)-oxalát rendszer, úgy gondoltuk, hogy ennek hátterében a reakciók eredményeként kialakuló csapadékok eltérő mennyisége állhat, hiszen a reakció kinetikája befolyásolhatja a kristályosodás jellemzőit, így a képződő csapadékszemcsék számát. Ezen feltételezésünket támasztja alá az előző kísérleteink során tett megfigyelésünk is, miszerint az áramlás és a csapadék között akkor észlelhető nagyobb kölcsönhatás, ha a reakció eredményeként nagy mennyiségű szemcse képződik egy kisebb térfogatban. Ennek bizonyítása érdekében a gyors reakcióban képződő alkáliföldfém-oxalát



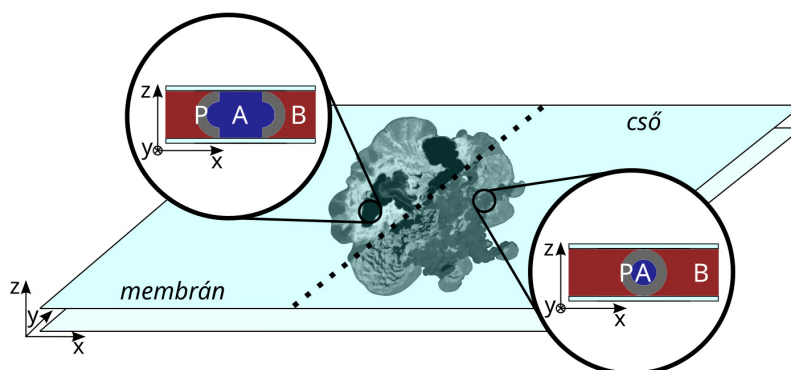
30. ábra. A különböző kémiai rendszerek esetén kialakult termékek intenzitásának ( $I$ ) időbeli ( $t$ ) változása a beinjektálás időtartama alatt: Ca(II)-oxalát (♦), Sr(II)-oxalát (●), Ba(II)-oxalát (▲) és Cu(II)-oxalát (■). A kísérletek során alkalmazott áramlási sebesség 1,0 ml/perc [95].

(kalcium-, stroncium- és bárium-oxalát), valamint a fordított injektálással előállított réz(II)-oxalát csapadékok mennyiségét is becsültük. Ehhez az injektálás kezdetétől a beáramlás megszűnésének pillanatáig mértük a csapadékmintázatok szürkeségi skálán vett fényintenzitásának időbeli változását *ImageJ* program segítségével, melyhez a kísérletek során készített felvételeket használtuk fel. Ez ugyanis lehetővé teszi a termék mennyiségének durva becslését függetlenül attól, hogy a különböző kémiai rendszerek esetén eltérő tulajdonságú (méret és alak) és törésmutatójú kristályok jönnek létre [77, 78]. A csapadékmintázatok fényintenzitásának időfüggését szemlélteti a 30. ábra. Megfigyelhetjük, hogy a vártnak megfelelően a kalcium- és stroncium-oxalát rendszerek esetében képződött a legtöbb csapadék, amely megmagyarázza a kristályok és az áramlás közötti jelentős kölcsönhatást nagyobb injektálási sebességek esetén. Ezzel szemben bárium- és a réz(II)-ionok oxaláttal való reakciója kevesebb csapadékot eredményezett, melynek köszönhetően ezen mintázatok nagyobb áramlási sebességek mellett is megőrizték a körszimmetriát.

Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy a különféle reakciók kinetikája jelentősen befolyásolni képes a makroszkopikusan kialakuló térbeli struktúrák jellemzőit. Abban az esetben, ha a kémiai reakció lényegesen lassabb az áramlás időskálájához viszonyítva, a leváló csapadékszemcsék csak a mintázat periferiáján ülepednek ki, így gyűrűs csapadékszerkezetek jönnek létre. Ezzel szemben, ha a vizsgált csapadékképződési reakció gyors, ebből adódóan pedig kellően nagy mennyiségű csapadék keletkezik, a kristályok képesek kiülepedni az injektálás időtartama alatt, amely lehetővé teszi összetett csapadékstruktúrák előállítását is az áramlás és a csapadék közötti megnövekedett kölcsönhatás révén.

### 5.3. Csapadékcsövek előállítása és összetételének módosítása fémionok együttes lecsapásával

Előző kísérleteink során megállapítottuk, hogy ha az áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadék rétegben lejátszódó csapadékképző reakció kellően nagy sebességgel rendelkezik, összetett csapadékmintázatok előállítására van lehetőségünk. Ennek háttérében az áll, hogy a gyors reakciók miatt nagy mennyiségű csapadék keletkezik a reaktáns oldatok érintkezését követően, amely jelentős kölcsönhatást eredményez az injektálás közben kiülepedő kristályok és a hidrodinamika között [95]. Ez a kölcsönhatás tovább növelhető, ha a gócképződés folyamatát még inkább kedvezményezetté tesszük (pl. a reaktáns oldatok koncentrációjának, vagy az áramlás sebességének növelésével), hiszen így módon a sűrűn elhelyezkedő kristályok között van der Waals jellegű erők is kialakulhatnak, mely csapadékmembránok, illetve csövek képződéséhez vezet [81]. Ezen ismereteinket felhasználva munkánk következő szakaszában tervezett mikro- és makroszerkezetű csapadékstruktúrák előállítását szerettük volna megvalósítani a kísérleti paraméterek megfelelő hangolásával. Ennek kivitelezéséhez alkáliföldfémeket tartalmazó csapadékokat választottunk, hiszen megfigyeléseink alapján ezen rendszerek esetén kellően gyors a reakció ahhoz, hogy a körülmények változtatásával könnyen befolyásolhatóak legyenek a képződő csapadékmintázatok jellemzői (22. ábra,  $\text{CaCl}_2$  és  $\text{SrCl}_2$ ). Mindezek alapján célunk volt a korábban bemutatott kalcium-szilikát mintázatokhoz hasonló csapadékcsöves szerkezetek (17. ábra,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) előállítása különféle alkáliföldfém-karbonát rendszerek esetén, ugyanis a kalcium-karbonát mintázatnál az előzőekben nem kaptunk tényleges csapadékcsöveket, csak a csapadékmembrán megjelenését tapasztaltuk (17. ábra,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Ezen csöves és membrános szerkezetek közti különbséget szemlélteti a 31. ábra. Megfigyelhetjük, hogy a membránstruktúrák esetén egy csapadékfal (P) alakul ki a reaktáns oldatok közötti határfelületen, mely nem veszi teljesen körbe a beinjektált (A) oldatot, így felülnézetből egy nyitott, csapadékmentes terület látható a mintázatokról készült makroszkópos felvételeken. Ezzel szemben a tényleges csapadékcsövek



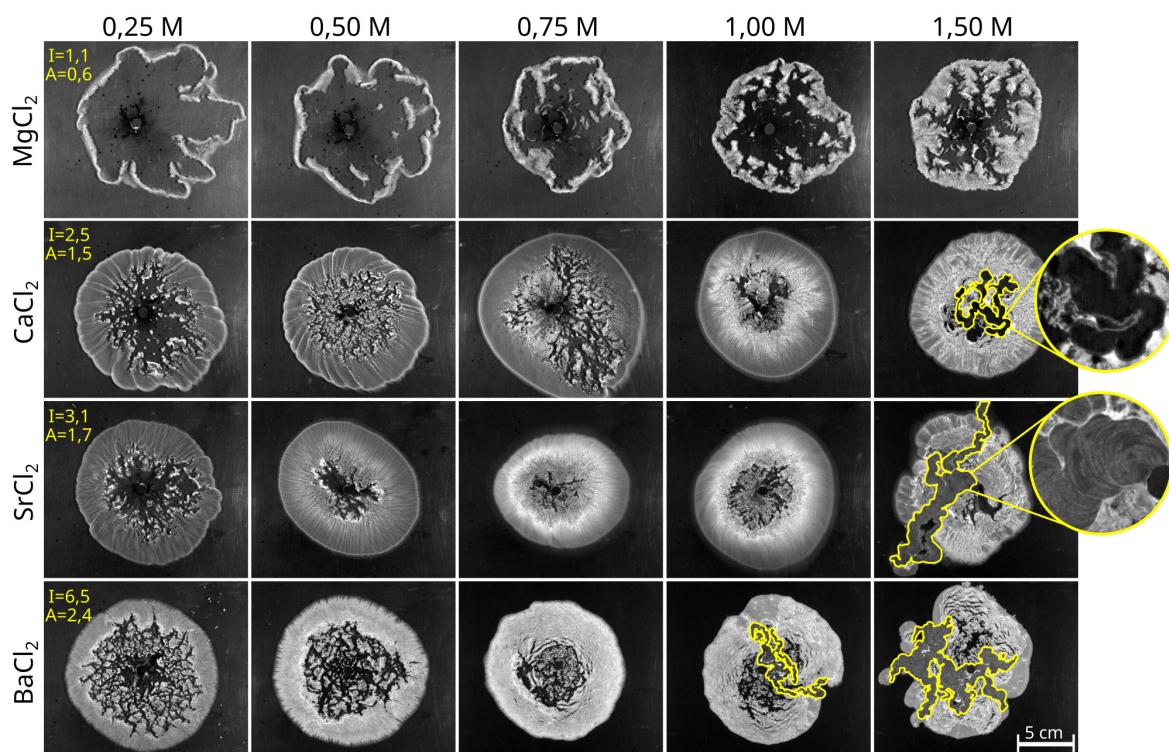
31. ábra. A membránstruktúra és a csapadékcsöves szerkezet közötti különbség szemléltetése. A (kék): beinjektált nátrium-karbonát oldat; B (piros): két plexilap közé töltött alkáliföldfém-klorid oldat; P (szürke): reakció terméke [76].



esetén a csapadékfal (P) teljesen körülveszi a befecskendezett reaktáns oldatot. Munkánk során először tiszta alkáliföldfém–karbonát rendszerekben igyekeztünk előállítani ez utóbbi struktúrákat. Kísérleteinkben a Hele-Shaw cella reakcióterét először alkáliföldfém (Mg(II), Ca(II), Sr(II) és Ba(II))-kloridok különböző koncentrációjú oldataival (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 és 1,50 M) töltöttük meg, majd ebbe injektáltuk radiálisan a nátrium-karbonát vizes oldatát (1,5 M). Miután megállapítottuk, hogy milyen kísérleti paraméterek alkalmazása szükséges a csapadékcsövek létrehozásához, azok összetételének módosítását is elvégeztük. Ehhez kompozit alkáliföldfém-karbonát mintázatokat is előállítottunk, mely során tömény (1,5 M) magnézium-klorid oldathoz adagoltuk a többi alkáliföldfém-iont külön-külön, különböző koncentrációkban (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 és 1,50 M), majd a nátrium-karbonát (1,5 M) injektálásának megkezdése előtt ezeket az oldatokat töltöttük a plexilapok közötti reakcióterbe. Mindegyik kísérlet esetén 1,0 ml/perc áramlási sebességet alkalmaztunk.

### 5.3.1. Makroszkopikus alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok

Munkánk során először az egykomponensű alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatokat állítottuk elő, melyek felülnézetből készített felvételei láthatóak a 32. ábrán. A különböző kísérletek esetén növekvő koncentrációban alkalmaztuk az alkáliföldfém-ionok oldatát, hiszen ezáltal megnövelhető a túltelítés mértéke és kedvezőbbé tehető a göcképződés folyamata, amely elősegíti a csapadékcsöves szerkezetek kialakulását. Ily módon meg tudtuk állapítani azt a legalacsonyabb koncentrációt, amely a membrán és/vagy csőszerkezet (31. ábra) eléréséhez szükséges. Adott áramlási sebesség és oldatkoncentrációk esetén megfigyelhetjük, hogy az alkáliföldfémek tömegszámának növekedésével nő a leváló csapadék mennyisége, ezáltal a mintázat csapadékkal való borítottsága (növekvő fényintenzitás ( $I$ ) és terület ( $A$ ) értékek a 32. ábra első oszlopában). Ennek oka egyrészt, hogy a különböző alkáliföldfém-ionok karbonáttal való reakciójának sebessége nő, míg a keletkező csapadék oldhatósági szorzata, és így a termék oldhatósága csökken a magnézium–karbonát rendszertől a bárium–karbonát felé haladva ( $pK_{sp, MgCO_3} = 7,46$ ,  $pK_{sp, CaCO_3} = 8,55$ ,  $pK_{sp, SrCO_3} = 9,68$ ,  $pK_{sp, BaCO_3} = 8,29$ ) [82, 95], amely nagyobb mennyiségű csapadékot eredményez (növekvő  $I$  érték). Másrészt a kristályok nagyobb súlyából adódóan azok kiülepedése már a beinjektálás helye körül is megtörténik [37], így a csapadékszemszék nagyobb területet borítanak be a mintázat periferiáján belül (növekvő  $A$  érték). Mivel a magnézium-ionok karbonáttal való reakciója jelentősen lassabb a többi alkáliföldfém–karbonát rendszerhez viszonyítva, a kristályok csak később jelennek meg és ülepednek ki az áramlás időskálájához viszonyítva, vagyis nem lesz domináns a göcképződésének folyamata. Ebből adódóan nagyobb magnézium-ion koncentrációk esetén sem jellemző a membrán és/vagy csőszerkezet kialakulása. Ezzel szemben a gyorsabb reakcióval jellemezhető kalcium-karbonát esetében már sikeresen állítottunk elő membránszerkezet a legtöményebb oldatok (1,5 M) alkalmazásával (32. ábra utolsó oszlopában sárgával jelölt terület,  $CaCl_2$ ). Fontos kiemelni azonban, hogy ez nem egy tényleges csapadékcső, hiszen a jól elkülönült csapadékfalak között csapadékmentes terület



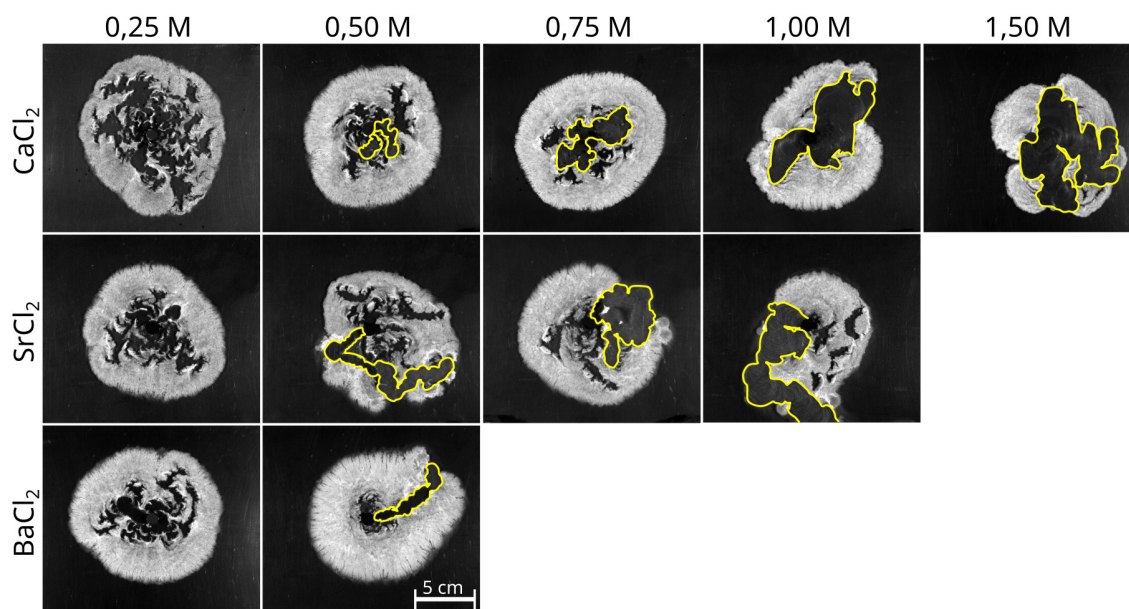
32. ábra. Különböző alkáliföldfém-ion koncentrációk mellett kialakult alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok; a mintázatokon belül megfigyelhető csapadékmembrános és csöves szerkezeteket sárgával jelöltük. Az első oszlopban (0,25 M) feltüntetett értékek a mintázatok szürkeségi skálán vett fényintenzitását ( $I / 10^4$  a.u.), valamint a csapadékszemcsék által lefedett területet ( $A / 10^5$  px<sup>2</sup>) jelölik, ezen értékek szórása minden esetben  $\sim 15\%$ . Az ábra utolsó oszlopában (1,50 M) kinagyított felvételek a membrán és a csőszerkezet közötti különbséget szemléltetik.  $c_{Na_2CO_3} = 1,5$  M;  $Q = 1,0$  ml/perc;  $V_{Na_2CO_3} = 5$  ml [76].

alakult ki, melyet a mintázat felnagyított része szemléltet. Ugyanezen kísérleti paraméterek felhasználásával ez a membránszerkezet még kifejezettebbé vált a stroncium-karbonát esetén, ugyanis ekkor már 3-dimenziós, zárt csapadécsövek jelentek meg a mintázaton belül (32. ábra utolsó oszlopában sárgával jelölt, illetve felnagyított terület, SrCl<sub>2</sub>). Mivel a tanulmányozott kémiai reakciók közül a bárium-karbonát rendszer a leggyorsabb, a csőszerkezet már 1 M-os bárium-ion koncentrációnál is megjelenik és még inkább uralkodóvá válik a legtöményebb reaktáns koncentrációk alkalmazásával. Mindezek alapján a kalcium- és stroncium-karbonát esetén 1,5 M, míg a bárium-karbonát rendszerénél 1,0 M fémion koncentráció volt szükséges ahhoz, hogy a megnövekedett túltelítés gyors göcképződést, ezáltal membrán/cső szerkezet kialakulását eredményezze.

### 5.3.2. Kompozit alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok

Előző kísérleteink során megállapítottuk, hogy a magnézium-karbonát esetében még a legnagyobb oldatkonzentrációk alkalmazásával sem volt lehetőségünk csapadécsöves struktúrákat előállítani, így munkánk következő szakaszában ezen csapadékmintázat mikro- és

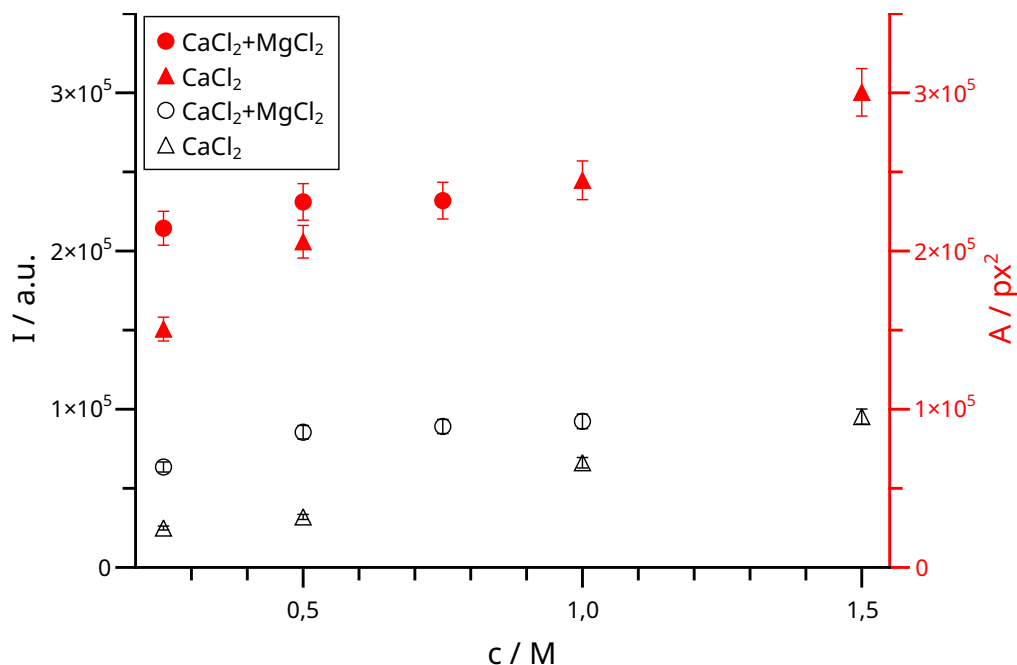
makroszerkezetének módosítását igyekeztünk megvalósítani az alkáliföldfém-ionok kombinálásával. Ezt úgy valósítottuk meg, hogy a magnézium-klorid tömény oldatát a többi alkáliföldfém növekvő koncentrációjú oldataival adagoltuk (dópoltuk), hiszen ily módon megnövelhető a túltelítés mértéke, mely csapadékcsovek létrejöttét idézheti elő magnézium tartalmú csapadékmintázatokban is. A különféle fémsók elegyítése nem csak a rendszer túltelítése szempontjából jelentős, hanem a göcképződés folyamatát is gyorsabbá teszi a tiszta magnézium-karbonát reakcióhoz viszonyítva, hiszen így lehetőség nyílik heterogén kristályosodásra is a gyorsabb reakcióban képződő alkáliföldfém-karbonátok (pl. kalcium-karbonát kristályok) felületén. A 33. ábra szemlélteti a kompozit alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok makroszerkezetét. Kísérleteink során a stroncium-kloridot 1 M-ig, míg a bárium-kloridot 0,5 M-ig tudtuk feloldani a nagy koncentrációban (1,5 M) jelenlévő magnézium-klorid mellett, így az ábrán csak ezeket a mintázatokot tüntettük fel. Megfigyelhetjük, hogy a kompozit rendszerek alkalmazásával sikeresen állítottuk elő a csapadékcsoves struktúrákat, melyek már viszonylag alacsony hozzáadott alkáliföldfém koncentráció (0,5 M) esetén is megjelentek (33. ábra mintázatainak sárgával jelölt részei). Ez a csőszerkezet még kifejezettebbé vált, amikor az alkáliföldfémek mennyiségét tovább növeltük, hiszen ilyen körülmények között még kedvezményezettebb lett a göcképződés folyamata, amely széles csövek képződését eredményezte a mintázatok periferiáján belül (33. ábra utolsó oszlopa,  $\text{CaCl}_2$ ). A tiszta, magnézium nélküli kísérletek esetében 0,5 M-nál nagyobb koncentrációk alkalmazása volt szükséges ugyanezen csöves, illetve membránszerkezetek



33. ábra. Magnézium- és más alkáliföldfém-ionok kombinálásával előállított kompozit alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok. A mintázatokon belül megfigyelhető csapadékcsoves szerkezeteket sárgával jelöltük, valamint az oszlopok feletti koncentrációk a tömény magnézium-kloridhoz adagolt alkáliföldfém-ionokra vonatkoznak.  $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_{\text{MgCl}_2} = 1,5 \text{ M}$ ;  $Q = 1,0 \text{ ml/perc}$ ;  $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 5 \text{ ml}$  [76].

eléréséhez (tisztá kalcium- és stroncium-karbonát esetén 1,5 M, míg a bárium-karbonátnál 1,0 M), mely arra utal, hogy az alkáliföldfém-ionok kombinálásakor nem csak a magnézium-karbonát reakcióhoz képest lesz gyorsabb a gócképződés és nagyobb a túltelítés mértéke, hanem az összes tiszta rendszerhez viszonyítva is. Ezen gyors nukleáció alapján azt feltételeztük, hogy a kompozit mintázatokon belül kialakult csapadékcsöveket együttesen építi fel a magnézium és a jelenlévő másik alkáliföldfém.

Annak érdekében, hogy ne csak minőségileg, hanem kvantitatívan is összetudjuk hasonlítani a tiszta és kompozit csapadékmintázatok, azok mennyiségi analízisét is elvégeztük. Ehhez referenciaként a kalciumot tartalmazó csapadékokat választottuk, hiszen az alkáliföldfém-ionok közül ezt tudtuk a legszélesebb koncentráció tartományban hozzáadni a tömény magnézium-klorid oldathoz. Korábbi méréseinkhez hasonlóan, ebben az esetben is *ImageJ* program segítségével dolgoztuk fel a kísérletek során készített felvételeket. A 34. ábrán feltüntetett grafikon szemlélteti az ily módon kinyert fényintenzitás ( $I$ ) és csapadékkal borított terület ( $A$ ) értékeket, melyek különböző kalcium-klorid koncentrációk mellett voltak jellemzőek. A tiszta kalcium-karbonát mintázatok vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy mind a csapadék intenzitása (kb. csapadékmennyiség), mind pedig az általa lefedett terület folyamatosan nőtt a kalcium-ion koncentrációjának növekedésével. Ez azzal magyarázható, hogy töményebb oldatok alkalmazásával nő a reakció sebessége, ami nagyobb mennyiségű csapadék leválását eredményezi. Ezen kristályok a képződésük után nem sokkal kiülednek, így nagyobb területet képesek lefedni a mintázaton belül. Ezzel szemben

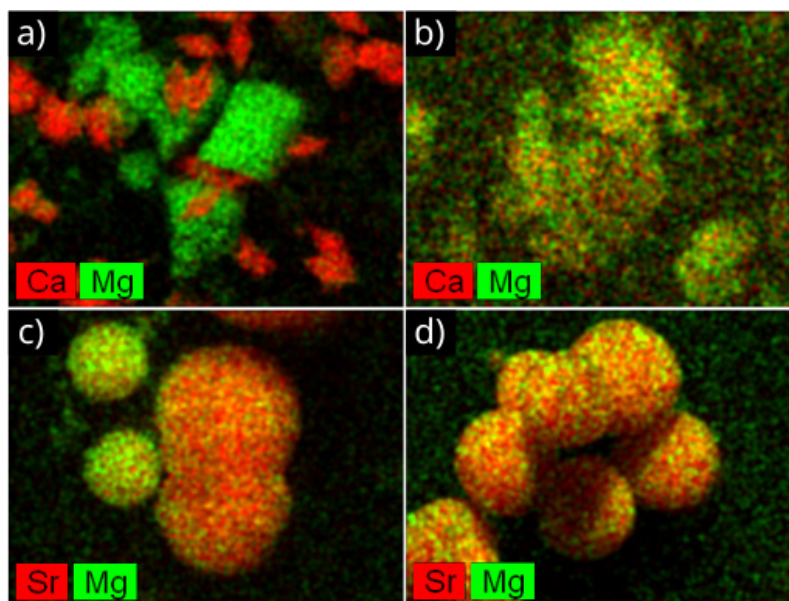


34. ábra. Kalcium-, illetve kalcium-magnézium-karbonát csapadékmintázatok szürkességi skálán vett fényintenzitásának ( $I$ , üres szimbólumok) és csapadékkal borított területének ( $A$ , kitöltött szimbólumok) változása a kalcium-klorid koncentrációjának függvényében.  $c_{Na_2CO_3} = 1,5 \text{ M}$ ;  $c_{MgCl_2} = 1,5 \text{ M}$ ;  $Q = 1,0 \text{ ml/perc}$ ;  $V_{Na_2CO_3} = 5 \text{ ml}$  [76].

az alacsonyabb koncentrációk mellett lejátszódó, és ezért lassabb reakciók esetén a mintázat perifériájához közelebb képződnek és ülepednek a csapadékszemcsék, amely nagyobb csapadékmentes belső részt eredményez a beömlőnyílás körül (32. ábra, 0,25 M CaCl<sub>2</sub>). A kalcium–magnézium–karbonát rendszerrel azonban megfigyelhetjük, hogy a mintázatok csapadékszemcsék által lefedett területe (*A*), valamint a csapadék mennyisége (*I*) nem függ jelentősen a tömény magnézium-kloridhoz adott kalcium-ionok koncentrációjától. Ennek oka, hogy a két plexilap közé töltött kombinált oldat már a legalacsonyabb kalcium-ion koncentrációnál (0,25 M) is sztöchiometriai feleslegben van a beinjektált karbonát-ionokhoz képest ( $[M^{2+}]:[CO_3^{2-}] = 1,17:1$ ), így a nátrium-karbonát lesz a limitáló komponens a kísérletek során. Összehasonlítva a tiszta és kompozit mintázatok jellemzőit láthatjuk, hogy a kétfémes csapadék esetében nagyobb fényintenzitás (csapadékmennyiség) volt mérhető a tiszta kalcium-karbonáthoz képest, ami szintén arra enged következtetni, hogy a rendszerben jelenlévő alkáliföldfémek együttesen építik fel a kompozit csapadékmintázatot.

### 5.3.3. Alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok mikroszerkezete

Makroszkopikus kísérleteink során megállapítottuk, hogy a magnézium-karbonát mintázatok szerkezete előnyösen módosítható (csapadékcsövek állíthatók elő), ha a plexilapok közé töltött magnézium-klorid oldatot más alkáliföldfém-ionokkal adagoljuk (dópoljuk). A kompozit rendszerekre jellemző gyors gócképződés, illetve nagy csapadékmennyiség alapján azt feltételeztük, hogy a képződő kristályokban a magnézium is jelen van a hozzáadott alkáliföldfémek mellett. Ennek bizonyítása érdekében EDX segítségével vizsgáltuk meg a kompozit mintázatot felépítő kristályok összetételét. A csapadékszerkezetek minden esetben két különböző szegmensből álltak. Az egyik a membrános rész, amely a véletlenszerű irányokban növekedő csapadékcsöveket jelöli (33. ábra sárgával kijelölt területei), míg a másik a tömör rész, melyet nagy mennyiségű, egymástól jól elkülönült csapadékszemcsék, vagy azok aggregátumai építenek fel. A kristályok összetételének vizsgálata során a mintázat mindkét szegmenséből mintát vettünk, hiszen ily módon lehetőség nyílt a köztük lévő különbségekről is információt szerezni. A 35. ábra példaként szemlélteti a kalcium-, valamint a stroncium-magnézium-karbonát csapadékmintázatok membrános és tömör szegmenseit felépítő kristályainak elemtérképét. Megfigyelhetjük, hogy a hozzáadott alkáliföldfémek (Ca és Sr) mellett a magnézium is megtalálható a termékben, amely alátámasztja azt a feltételezésünket, miszerint a jelenlévő fémek együttesen építik fel a kompozit csapadékszerkezeteket. Ezenkívül azt is megállapítottuk, hogy a mintázatok különböző szegmenseiben eltérő módon kristályosodnak fémionok a reakció során: a membrános részben inkább külön-külön (35a és c ábra), míg a tömör részben együttesen (35b és d ábra) képeznek csapadékot a különféle alkáliföldfém-ionok, melyek utóbbi esetben homogén eloszlást mutatnak a kristályokon belül. Ez azzal magyarázható, hogy a mintázat membrános szegmensében a gócképződés folyamata a kedvezményezett, hiszen az általunk alkalmazott áramlásvezérelt rendszerben a csapadékcsövek kialakulásához a gyors reakció eredményeként létrejövő nagyszámú apró



35. ábra. a) és b) A kalcium-magnézium-karbonát, valamint c) és d) a stroncium-magnézium-karbonát csapadékmintázatok különböző szegmenseit felépítő kristályok mesterségesen színezett elemterképe: a) és c) membrános; b) és d) tömör csapadékos rész.  $c_{CaCl_2} = c_{SrCl_2} = 0,5 \text{ M}$ ;  $c_{MgCl_2} = 1,5 \text{ M}$ ;  $c_{Na_2CO_3} = 1,5 \text{ M}$ ;  $Q = 1,0 \text{ ml/perc}$ ;  $V_{Na_2CO_3} = 5 \text{ ml}$  [76].

szemcse összekapcsolódása vezet. Ezzel szemben a tömör mintázatrész képződését az okozza, hogy a kezdetben kialakuló csapadékcső képes átengedni a beinjektált nátrium-karbonát oldat egy részét, amely másodlagos csapadék leválását teszi lehetővé a csapadékfalon túl. Ekkor azonban – a kisebb túltelítés miatt – a göcök képződése helyett azok növekedése lesz a jellemző, melynek köszönhetően a tömör szegmensben elegendő idő áll rendelkezésre az együttes kristályosodásra.

Mivel a mintázatok tömör részében kompozit (kétfémes) kristályok alakultak ki, munkánk következő szakaszában azt is megvizsgáltuk, hogy ezen termékek összetétele az alkáliföldfém-ionok közti sztöchiometriai arálynak megfelelően változik-e. Ennek ismerete azért fontos, mert a feltétel érvényesülése esetén tervezett összetételű kristályok előállítására nyílna lehetőség a kiindulási koncentrációk megfelelő hangolásával. Az 1. táblázat szemlélteti az alkáliföldfémek atomszázalékos mennyiségét a kristályokon belül különböző oldatösszetételek esetén. A tömör mintázatrészt felépítő homogén kristályok esetében azt tapasztaltuk, hogy a magnézium-kloridhoz (1,5 M) adagolt kalcium, stroncium és bárium mennyisége (atomszázaléka) folyamatosan nőtt azok koncentrációjával, míg a magnézium mennyisége ezzel párhuzamosan csökkent. A vizsgált kristályok összetételének ilyen jellegű változása összhangban van a hozzáadott alkáliföldfém-, valamint magnézium-ionok közötti sztöchiometriai aránnyal. Ez a jelenség a különféle karbonát csapadékok eltérő oldhatósági szorzataival magyarázható:  $pK_{sp,CaCO_3} = 8,55$ ,  $pK_{sp,SrCO_3} = 9,68$ ,  $pK_{sp,BaCO_3} = 8,29$ ,  $pK_{sp,MgCO_3} = 7,46$  [82]. Minél alacsonyabb egy csapadék  $pK_{sp}$  értéke, annál nagyobb a termék oldhatósága. Ezek alapján a növekvő koncentrációban alkalmazott alkáliföldfém-ionok folyamatosan

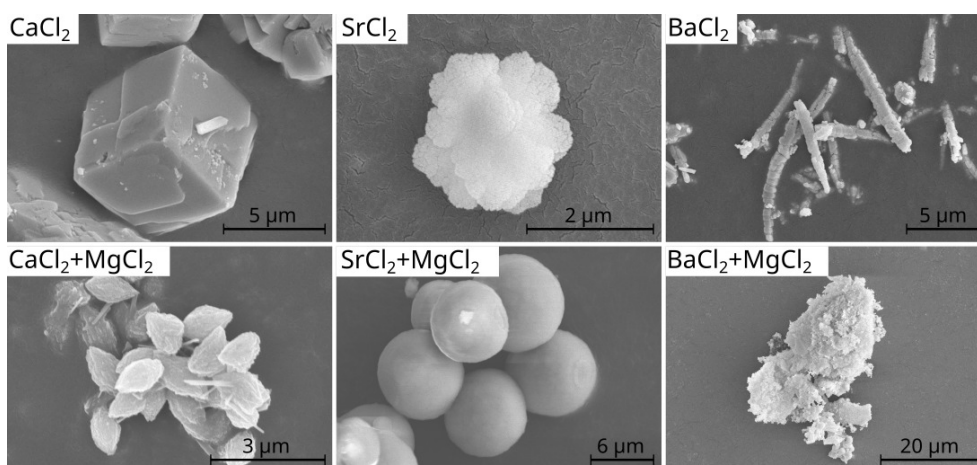
1. táblázat. Kompozit alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok összetételének változása a fémionok közti sztöchiometriai aránnyal (tömör: ahol egymástól jól elkülönülő kristályok voltak jelen nagy mennyiségben; membrán: ahol a csapadékcsoves struktúra volt megfigyelhető; -: nem alakult ki membránszerkezet a mintázat perifériáján belül; x: nem készíthető ilyen összetételű oldat; M(II): magnézium-ionokhoz adagolt Ca(II), Sr(II) és Ba(II)).  $c_{Na_2CO_3} = c_{MgCl_2} = 1,5 \text{ M}$ ;  $Q = 1 \text{ ml/perc}$ ;  $V_{Na_2CO_3} = 5 \text{ ml}$  [76].

M(II) : Mg(II)	Ca(II) (at.%)						Sr(II) (at.%)					
	Ca(II)		Mg(II)		Sr(II)		Mg(II)		Sr(II)		Mg(II)	
	tömör	membrán	tömör	membrán	tömör	membrán	tömör	membrán	tömör	membrán	tömör	membrán
1,0 : 6,0	14,6±0,3	-	85,4±0,3	-	25,3±7,0	-	74,7±0,3	-				
1,0 : 3,0	37,7±0,5	64,3±1,0	62,3±0,3	35,7±0,5	85,9±29,7	77,8±28,0	14,0±0,5	22,2±0,4				
1,0 : 2,0	33,8±0,4	34,6±0,7	66,2±0,3	65,4±0,5	98,5±35,1	93,8±32,6	1,5±0,3	6,2±0,5				
1,0 : 1,5	49,6±0,9	27,9±0,4	50,4±0,6	72,1±0,3	95,0±38,9	56,1±29,1	5,0±0,5	43,9±0,6				
1,0 : 1,0	91,2±1,7	42,4±0,8	8,8±0,3	57,6±0,6	x	x	x	x				

M(II) : Mg(II)	Ba(II) (at.%)					
	Ba(II)		Mg(II)		Sr(II)	
	tömör	membrán	tömör	membrán	tömör	membrán
1,0 : 6,0	10,1±2,8	-	89,9±0,9	-		
1,0 : 3,0	15,3±3,2	-	84,7±0,9	-		
1,0 : 2,0	x	x	x	x		
1,0 : 1,5	x	x	x	x		
1,0 : 1,0	x	x	x	x		

kiszorítják a magnéziumot a közös csapadékukból, hiszen a vizsgált csapadékok közül a magnézium-karbonát rendelkezik a legkisebb  $pK_{sp}$  értékkel. Ezenkívül a magnézium-ionok karbonáttal való reakciójának sebessége lényegesen lassabb a többi alkáliföldfém–karbonát rendszerhez viszonyítva, amely szintén hozzájárul a magnézium mennyiségének csökkenéséhez a kompozit kristályokon belül. Annak érdekében, hogy a tömör mintázatrészt felépítő csapadékszemcsék összetételét össze tudjuk hasonlítani a membránszerkezetben lévővel, ebben a szegmensben is meghatároztuk a jelenlévő alkáliföldfémek mennyiségét. Ezeket az értékeket szintén az 1. táblázatban tüntettük fel. Ebben az esetben azonban azt tapasztaltuk, hogy a kristályok összetételének változása nem felel meg az alkáliföldfém-ionok közötti sztöchiometriai arálynak, hanem a várttal ellentétes tendenciát, illetve az értékek random változását állapítottuk meg. Ennek oka valószínűleg az, hogy a membrános szegmensben a fémionok inkább külön-külön kristályosodnak a karbonát-ionokkal (35a és c ábra), így az egymástól eltérő összetételű kristályok véletlenszerűen jelennek meg a csapadékcsöveken belül, illetve a vizsgált mintában is, amit a mintázat ezen szegmenséből távolítottunk el.

Előző kísérleteink során megállapítottuk, hogy az alkáliföldfém-ionok kombinálásával kompozit (kétfémes) kristályok jöhetnek létre a mintázat tömör szegmensében, mely új termékek jelenlétét feltételezi a tiszta alkáliföldfém-karbonát rendszerekhez viszonyítva. Annak érdekében, hogy megállapítsuk a magnézium, valamint a hozzáadott alkáliföldfém együttes részvételének hatását a kristályok tulajdonságaira, azok morfológiáját SEM segítségével vizsgáltuk meg, a keletkező termékeket pedig PXRD alkalmazásával azonosítottuk. A 36. ábra szemlélteti a tiszta (felső sor), valamint a kompozit (alsó sor) alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatokat felépítő kristályok SEM felvételeit. Az egykomponensű csapadékszemcsék előállításánál 0,5 M-os kalcium-, stroncium- és bárium-klorid oldatokat reagáltattunk 1,5 M-os nátrium-karbonáttal, míg a kétfémes csapadékszerkezetek esetén ugyan-

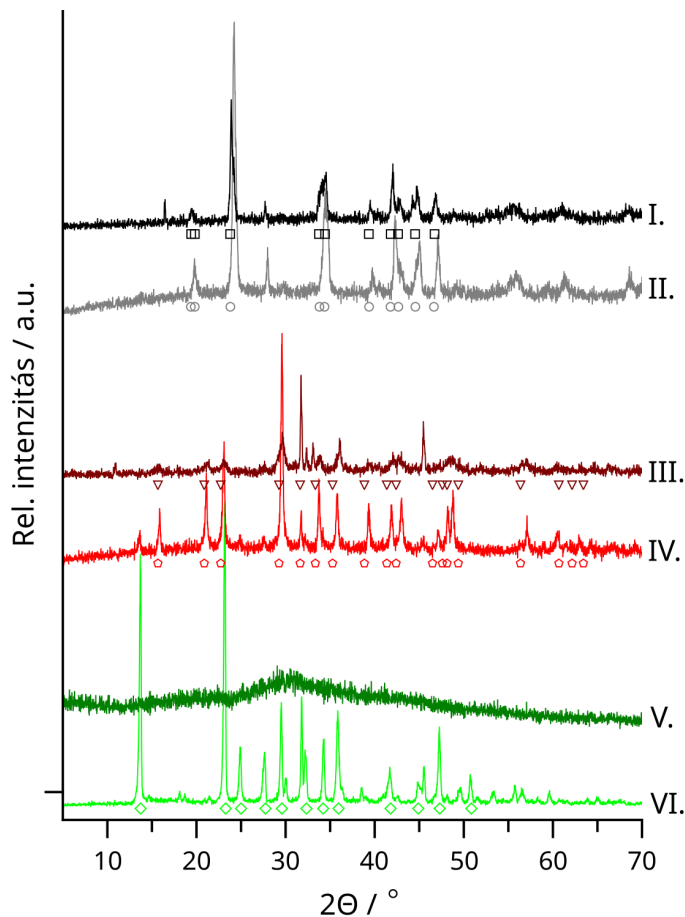


36. ábra. A különféle alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatok tömör részét felépítő kristályok SEM felvételei. Felső sor: tiszta (egykomponensű) alkáliföldfém–karbonát rendszerek ( $c_{M(II)} = 0,5 \text{ M}$ ); alsó sor: kompozit (kétfémes) alkáliföldfém–karbonát rendszerek ( $c_{M(II)} = 0,5 \text{ M}$ ,  $c_{MgCl_2} = 0,5 \text{ M}$ ).  $c_{Na_2CO_3} = 1,5 \text{ M}$ ;  $Q = 1,0 \text{ ml/perc}$ ;  $V_{Na_2CO_3} = 5 \text{ ml}$  [76].



ezen alkáliföldfém-ionokat (0,5 M) adagoltuk 1,5 M-os magnézium-klorid oldathoz és ezt reagáltattuk 1,5 M-os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldattal. A mikroszerkezet vizsgálatához alkalmazott oldatok összetételét az indokolta, hogy a bárium-kloridot maximálisan 0,5 M koncentrációban tudtuk feloldani a tömény magnézium-klorid mellett (33. ábra). A 36. ábrán megfigyelhetjük, hogy a kristályok morfológiája egyértelműen megváltozik, ha a rendszer egyidejűleg két alkáliföldfém is tartalmaz, vagyis a magnézium jelenléte befolyásolja a kristályosodást [97, 98]. Az egykomponensű kalcium-karbonát esetében a romboédes kalcit polimorf képződését tapasztaltuk, míg a magnéziummal közösen alkotott kristálya lencsére emlékeztető terméket eredményezett. A stroncium-karbonát tiszta állapotban szabálytalan morfológiával rendelkezett, magnézium-ionok jelenlétében viszont szabályos gömbök alakultak ki. Végül a bárium-karbonát esetében jellemző, pálcikaszerű kristályok alakja szabálytalaná vált, ha a rendszer magnéziumot is tartalmazott.

Annak érdekében, hogy az ilyen morfológiával rendelkező termékeket azonosítani tudjuk, ugyanezen mintákat PXRD segítségével is megvizsgáltuk. A 37. ábra I., III. és V. röntgen diffraktogramja rendre az áramlásos reaktorban előállított tiszta bárium-, a kompozit bárium–magnézium-, valamint a tiszta magnézium–karbonát rendszer esetén kialakult termék kristályfázisát szemlélteti. Az egykomponensű bárium–karbonát csapadék esetében azt tapasztaltuk, hogy a kialakult kristályok karakterisztikus csúcsai (37-I. ábra) a fázis tiszta  $\text{BaCO}_3$ -nak felelnek meg [99]. Ezzel szemben a magnézium–karbonát rendszer esetében nem jelentek meg a termékre jellemző diffrakciók (37-V. ábra), mely a képződött csapadékszemcsék amorf jellegére utal. Ennek lehetséges oka, hogy ez a reakció lényegesen lassabb a többi alkáliföldfém–karbonát rendszerhez viszonyítva, így az áramlás időskálája nem elég hosszú ahhoz, hogy megfelelően kristályos termék tudjon kialakulni. A báriumot és magnéziumot együttesen tartalmazó, kompozit kristályok fázisát az ingyenesen elérhető POW-COD PXRD adatbázis felhasználásával azonosítottuk [79]. Megállapítottuk, hogy ezen termék karakterisztikus diffrakciói a norsethit ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ásvány jellemző csúcsaival azonosak (37-III. ábra) [100]. Ezek alapján a különböző alkáliföldfémek közös jelenléte a kristályokban egy új anyag kialakulását eredményezte, amely nem hasonlít egyik tiszta rendszer kristályfázisára sem. Annak érdekében, hogy a tisztán magnéziumot tartalmazó rendszer esetén is információt szerezzünk a reakció lehetséges végtermékéről, referencia kísérleteket is végeztünk jól kevert rendszerben, hiszen ily módon eredményesebb keveredés érhető el a reaktánsok között az általunk használt áramlásvezérelt rendszerhez viszonyítva. Ezen kísérletek során a reaktáns oldatokat 1:1 térfogatarányban öntöttük össze, majd a reakcióelegyet 1 órán át kevertettük, így elegendő időt biztosítva a kristályos termék képződésének. Az így kapott röntgen diffraktogramot szemlélteti a 37-VI. ábra. Megfigyelhetjük, hogy a jól kevert rendszer alkalmazásának köszönhetően a magnézium-karbonát csapadékra jellemző karakterisztikus csúcsok is megjelentek. Ezen diffrakciókat összevetve irodalmi adatokkal megállapítottuk, hogy a reakció végterméke a három kristályvizet tartalmazó neszkvehonit ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) [101]. Az áramlásvezérelt és a jól kevert rendszerek összehasonlítása ér-

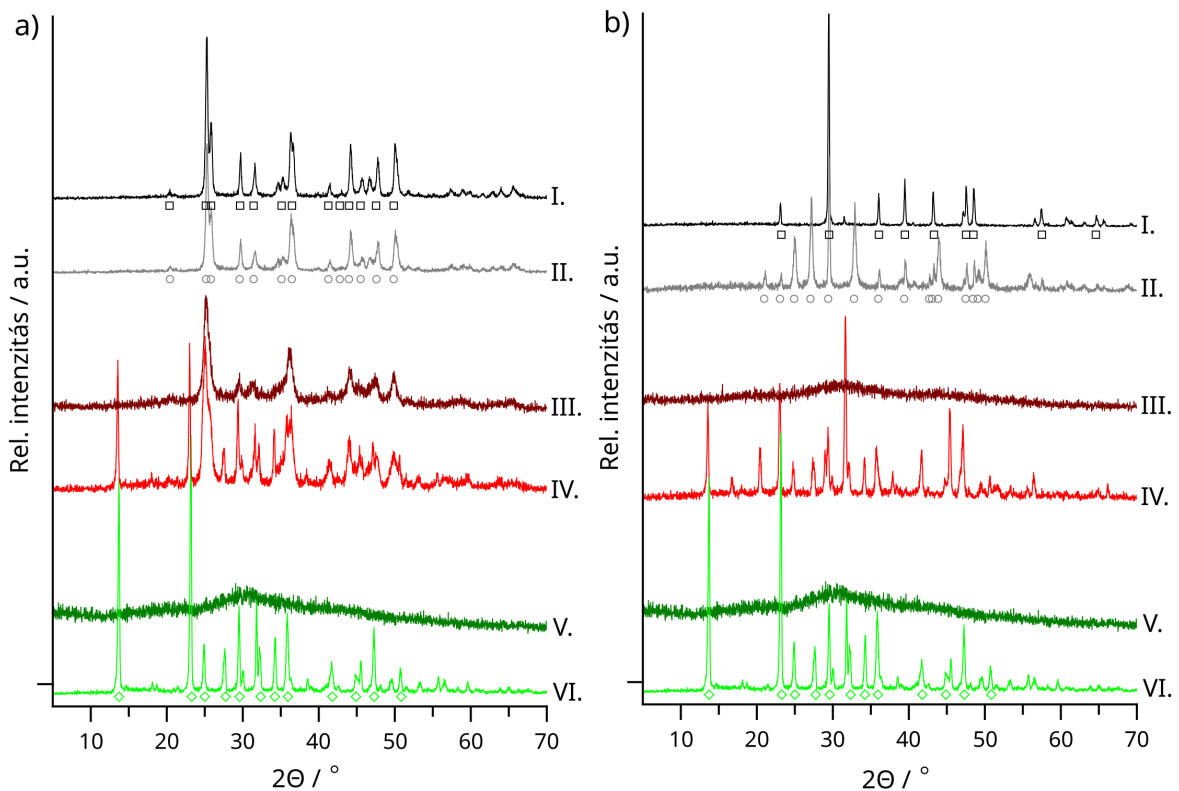


37. ábra. Áramlásvezérelt (I) és jól kevert (II) rendszerben előállított tiszta bárium-karbonát csapadék; áramlásvezérelt (III) és jól kevert (IV) rendszerben előállított kompozit bárium-magnézium-karbonát csapadék; áramlásvezérelt (V) és jól kevert (VI) rendszerben előállított tisztán magnéziumot tartalmazó csapadék röntgen diffraktogramja. A diffraktogramok alatt feltüntetett szimbólumok a különféle termékek irodalomban megtalálható diffrakcióinak felelnek meg [99–101].  $c_{Na_2CO_3} = c_{MgCl_2} = 1,5 \text{ M}$ ;  $c_{BaCl_2} = 0,5 \text{ M}$  [76].

dekében a tisztán báriumot tartalmazó (37-II. ábra), illetve a kompozit kristályok (37-IV. ábra) esetében is elvégeztük a referencia kísérleteket. A kapott diffrakciók alapján jól látható, hogy a reakciók végterméke megegyezik azzal, amit áramlásos körülmények között kaptunk [99, 100], csak a kristályosság foka növekedett meg, amely a jól kevert rendszerre jellemző hatékonyabb keveredés eredménye.

Ezen röntgendiffrakciós vizsgálatokat a stronciumot, valamint kalciumot tartalmazó rendszerek esetében is elvégeztük, melyek eredményeit a 38. ábra grafikonjain tüntettük fel. Az áramlásos körülmények között előállított, tisztán stronciumot tartalmazó kristályok esetén fázis tiszta stroncium-karbonát kialakulását tapasztaltuk (38a-I. ábra) [99], az egykomponensű kalcium–karbonát rendszerénél pedig kalcit polimorfok képződtek (38b-I. ábra) [102]. A kétfémes stroncium-magnézium-karbonátnál a termékre jellemző karakterisztikus csúcsok jelen voltak, azonban a kristályosság foka csökkent a báriumot tartalmazó kompozit kristályokhoz képest (38a-III. ábra). Ezzel szemben a kalcium–magnézium–karbonát rend-

szernél már nem jelentek meg diffrakciók, amely amorf termék képződésére utal a tiszta magnézium–karbonát csapadékhoz hasonlóan (38b-III. ábra). Ennek magyarázata, hogy a reakciók sebessége a bárium-magnézium-karbonáttól a kalcium-magnézium-karbonát felé haladva csökken, így utóbbi esetben az áramlás időtartama nem elég hosszú ahhoz, hogy megfelelően kristályos anyag képződjön. Annak érdekében, hogy ezen kompozit termékeket is azonosítani tudjuk, ismét elvégeztünk referencia méréseket jól kevert rendszerben (38a-II., IV., VI. és 38b-II., IV., VI. ábra). Az ily módon előállított kristályok PXRD diffraktogramjai alapján megállapítottuk, hogy a két fémion jelenlétének köszönhetően vegyes kristályfázisok alakulnak ki, vagyis a kompozit termékek diffraktogramjai együttesen tartalmazzák a tiszta magnézium- és stroncium-karbonát, valamint a tiszta magnézium- és kalcium-karbonát csapadékok karakterisztikus csúcsait [99, 101, 103]. Mindezek alapján várhatóan az áramlásvezérelt rendszerben is új kristályfázis képződik a fémionok közös jelenlétekor, amely



38. ábra. a) Áramlásvezérelt (I) és jól kevert (II) rendszerben előállított tiszta stroncium-karbonát csapadék; áramlásvezérelt (III) és jól kevert (IV) rendszerben előállított kompozit stroncium-magnézium-karbonát csapadék; áramlásvezérelt (V) és jól kevert (VI) rendszerben előállított tisztán magnéziumot tartalmazó csapadék röntgen diffraktogramja; b) áramlásvezérelt (kalcit) (I) és jól kevert (vaterit) (II) rendszerben előállított tiszta kalcium-karbonát csapadék; áramlásvezérelt (III) és jól kevert (IV) rendszerben előállított kompozit kalcium-magnézium-karbonát csapadék; áramlásvezérelt (V) és jól kevert (VI) rendszerben előállított tisztán magnéziumot tartalmazó csapadék röntgen diffraktogramja. A diffraktogramok alatt feltüntetett szimbólumok a különféle termékek irodalomban megtalálható diffrakcióinak felelnek meg [99, 101–103].  $c_{Na_2CO_3} = c_{MgCl_2} = 1,5 \text{ M}$ ;  $c_{CaCl_2, SrCl_2} = 0,5 \text{ M}$  [76].

alátámasztja a kompozit kristályok morfológiájának megváltozását a tiszta rendszerekhez képest (36. ábra).

Végül munkánk ezen részének utolsó szakaszában azt is megvizsgáltuk, hogy a tiszta, valamint a kompozit kristályok mérete hogyan változik a jelenlévő alkáliföldfém-ionok koncentrációjával. Ahogy korábban is említettük, a mintázatok membrános szegmensében a göcképződés, míg a tömör részben inkább a göcnövekedés folyamata a kedvezményezett, amely arra utal, hogy a különböző mintázatrészeket eltérő méretű kristályok építik fel. Ennek bizonyítása érdekében a mintázatok mindkét szegmensében meghatároztuk a különböző összetételek esetén kialakult csapadékszemcsék méretét. Ehhez a kristályokról készült SEM felvételeket használtuk fel, melyek kiértékelése *ImageJ* program segítségével történt. Az így kapott eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az egykomponensű rendszerek esetében megfigyelhetjük, hogy az alkáliföldfém-ionok koncentrációjának növekedésével csök-

2. táblázat. A tiszta (táblázat felső része), valamint a kompozit (táblázat alsó része) alkáliföldfém-karbonát csapadékmintázatokot alkotó kristályok méretének összehasonlítása (tömör: ahol egymástól jól elkülönülő kristályok voltak jelen nagy mennyiségben; membrán: ahol a csapadékcsoves struktúra volt megfigyelhető; -: nem alakult ki membrán szerkezet a mintázat periferiáján belül; x: nem készíthető ilyen összetételű oldat).  $c_{Na_2CO_3} = c_{MgCl_2} = 1,5 \text{ M}$ ;  $Q = 1 \text{ ml/perc}$ ;  $V_{Na_2CO_3} = 5 \text{ ml}$  [76].

c/M	kristályméret ( $\mu\text{m}$ )					
	<b>tiszta csapadékmintázatok</b>					
	Ca(II)		Sr(II)		Ba(II)	
	tömör	membrán	tömör	membrán	tömör	membrán
0,25	11,6 $\pm$ 2,0	-	3,9 $\pm$ 1,4	-	4,2 $\pm$ 0,8	-
0,50	10,5 $\pm$ 2,3	-	1,4 $\pm$ 0,2	-	2,5 $\pm$ 0,4	-
0,75	7,1 $\pm$ 0,8	-	0,9 $\pm$ 0,1	-	1,0 $\pm$ 0,1	-
1,00	6,8 $\pm$ 1,5	-	0,8 $\pm$ 0,1	-	0,7 $\pm$ 0,1	-
1,50	6,7 $\pm$ 0,5	-	0,2 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,1	0,2 $\pm$ 0,1
c/M	<b>kompozit csapadékmintázatok (<math>c_{MgCl_2} = 1,5 \text{ M}</math>)</b>					
	Ca(II)		Sr(II)		Ba(II)	
	tömör	membrán	tömör	membrán	tömör	membrán
	0,25	0,4 $\pm$ 0,1	-	0,5 $\pm$ 0,1	-	0,1 $\pm$ 0,1
0,50	0,8 $\pm$ 0,1	7,0 $\pm$ 0,1	3,9 $\pm$ 0,3	6,3 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,2	-
0,75	3,1 $\pm$ 0,1	5,0 $\pm$ 0,3	4,6 $\pm$ 0,1	6,0 $\pm$ 0,1	x	x
1,00	5,0 $\pm$ 0,4	5,5 $\pm$ 0,8	4,7 $\pm$ 0,3	5,1 $\pm$ 1,2	x	x
1,50	6,2 $\pm$ 0,2	0,1 $\pm$ 0,1	x	x	x	x

ken a leváló kristályok mérete (2. táblázat felső része). Ennek oka, hogy a töményebb oldatok alkalmazásával egyre nagyobb lesz a túltelítés mértéke, melynek hatására a gócnövekedés háttérbe szorul a nukleációhoz képest. Abban az esetben viszont, ha a csapadékmintázatok tömör részét két fémion együttesen építi fel, ezzel ellentétes tendenciát tapasztalhatunk, azaz a hozzáadott alkáliföldfém-ionok koncentrációjával nő a keletkező kristályok mérete (2. táblázat alsó része, tömör szerkezet). Ezen szokatlan eredmény azzal magyarázható, hogy a kompozit csapadék esetén gyorsabb a gócképződés az egykomponensű rendszerekhez viszonyítva, így már hígabb oldatok alkalmazásával is csapadékcsöves szerkezet jelenik meg, amely még kifejezettebbé válik nagyobb alkáliföldfém-ion koncentrációk mellett (egyre szélesedő csapadékcsövek megjelenése a 33. ábrán). A gyorsuló nukleáció miatt a reaktáns oldatok között kezdetben kialakuló csapadékfal egyre több szemcse összekapcsolódásából jön létre, így az folyamatosan stabilabbá válik. Ebből adódóan a növekvő koncentrációk mellett kialakult membrán kevesebb karbonát-iont képes átengedni a csapadékfront mögötti részre, ahol emiatt lényegesen lecsökken a túltelítés mértéke. Ez a gócnövekedés folyamatának és a nagyobb kristályok képződésének kedvez a mintázat tömör szegmensében. Ezen magyarázatunkkal összhangban a kompozit csapadékmintázatok membránszerkezetében a koncentráció növekedésével csökken a kristályok mérete (2. táblázat alsó része, membrános szerkezet).

Ezen eredményeink alapján elmondhatjuk, hogy az alkáliföldfém-ionok kombinálásával sikeresen állítottunk elő csapadékcsöves struktúrákat magnéziumot tartalmazó rendszer esetén, amely közönséges körülmények között nem alakulhatott volna ki a magnézium–karbonát reakció kis sebessége miatt. Ezenkívül azt is megfigyeltük, hogy nem csak a mintázat makroszerkezete módosítható tervezetten a kísérleti paraméterek megfelelő hangolásával, hanem az azt felépítő kristályok tulajdonságai (összetétel, alak, kristályfázis, méret) is.

#### **5.4. ZIF fémorganikus térhálók képződésének kinetikai vizsgálata és áramlásvezérelt szintézise vékony folyadékrétegben**

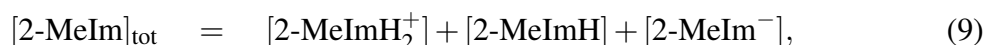
Doktori munkám első felében az áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben kialakuló csapadékmintázatok mikro- és makroszerkezete közötti összefüggéseket, valamint a reakciók sebességének csapadékstruktúrákra gyakorolt hatását térképeztük fel. Ezen eredményeinket alapul véve alkáliföldfém–karbonát rendszerek esetén bebizonyítottuk, hogy a kísérleti paraméterek módosításával tervezetten befolyásolhatjuk a keletkező termékek tulajdonságait. Mindezek alapján az általunk alkalmazott Hele-Shaw cellában lehetőség nyílt tetszőleges méretű, morfológiájú, valamint térbeli eloszlású kristályok előállítására, amely egy optimalizált szintézismódszert jelenthet olyan termékekre nézve, melyeket jól kevert rendszerben csak extrém körülmények között tudnánk létrehozni. Ennek tanulmányozását a zeolit típusú imidazolát vázszerkezetek (ZIF-8, ZIF-67) különböző polimorfjainak szintézisén keresztül végeztük el munkánk utolsó lépéseként. Elsődleges célunk volt a ter-

modinamikailag kevésbé stabilis polimorf (SOD) létrehozása, hiszen előnyös tulajdonságainak (nagy porozitás és fajlagos felület) köszönhetően ez a termék releváns az alkalmazás szempontjából. Annak érdekében, hogy áramlásos körülmények között szimplán a kísérleti paraméterek változtatásával befolyásolni tudjuk a keletkező kristályok tulajdonságait, fontos összehangolni a kémiai reakciók és az áramlás tipikus időskáláit. Ehhez azonban nélkülözhetetlen megismerni a reakciók kinetikáját. Mivel a ZIF kristályok különböző polimorfjainak kialakulását a göcök képződésének és növekedésének folyamata egyaránt befolyásolja, munkánk során mindkét részfolyamat kinetikáját megvizsgáltuk.

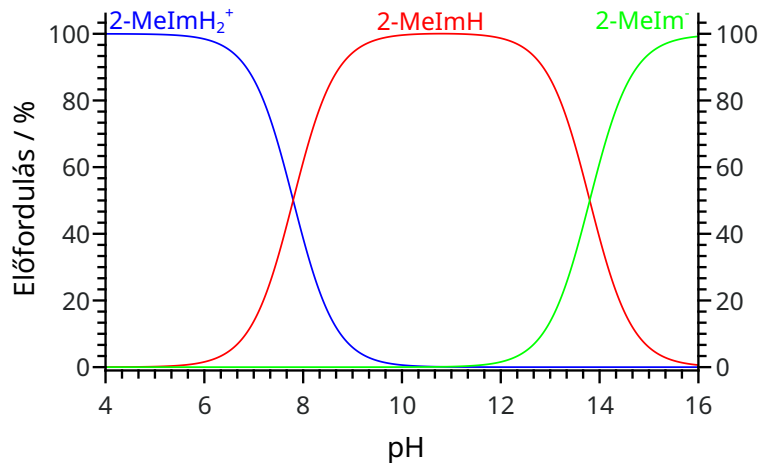
#### 5.4.1. ZIF-8 kristályok előállítása jól kevert rendszerben

A kinetikai mérések megkezdése előtt elsőként jól kevert rendszerben állítottuk elő a ZIF-8 kristályokat, mely során azt vizsgáltuk, hogy az alkalmazott reaktánsok kiindulási koncentrációja hogyan befolyásolja a keletkező termék tulajdonságait. Célunk volt olyan körülmények keresése, melyek lehetővé teszik a nagy porozitású, hasznos polimorf (SOD) képződését. A ZIF-8 kristályok előállítása során cink(II)-kationokat reagáltatunk 2-MeIm szerves ligandummal, melynek következtében a 2-metil-imidazolát-ionok ( $2\text{-MeIm}^-$ ) tetraédesen koordinálják a Zn(II)-ionokat egy fémorganikus szilárd térhálót képezve. Ezek alapján, ha a 2-MeIm vizes oldatában főként a teljesen deprotonált 2-metil-imidazolát-ionok vannak jelen, nagyobb eséllyel alakul ki a termodinamikailag kevésbé stabilis szodalit (SOD)-típusú termék. Azt, hogy a 2-MeIm milyen specicspek formájában fordul elő vizes közegben, az oldat  $pH$ -ja határozza meg. A 2-MeIm molekula alapját egy 5 tagú imidazolgyűrű képezi, melynek egyik nitrogénatomjához hidrogén kapcsolódik. Abban az esetben, ha a  $pH$  kellően alacsony, a 2-MeIm szerkezetében található másik nitrogén is protonálható lesz, melynek eredményeként pozitív töltésű ion ( $2\text{-MeImH}_2^+$ ) jön létre. Ezzel ellentétben magas  $pH$  alkalmazásával a 2-MeIm teljesen deprotonálható, amely a ZIF-8 kristályok kialakulásának kedvező anion ( $2\text{-MeIm}^-$ ) képződését teszi lehetővé.

Annak érdekében, hogy megállapítsuk azt a  $pH$  értéket, amely esetén már nagy mértékben megtörténik a deprotonálódás, egyensúlyi számításokat végeztünk, melyekhez a következő egyensúlyokat és tömegmérleg egyenletet kellett figyelembe venni:



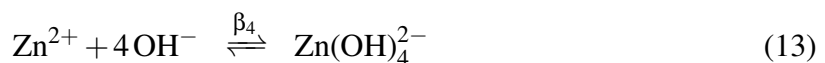
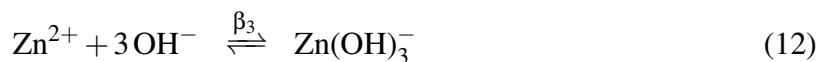
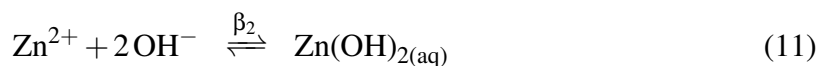
ahol  $K_{s1}$  és  $K_{s2}$  a savi disszociációs állandókat, a szögletes zárójel az egyensúlyi koncentrációt, míg  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$  a 2-MeIm analitikai koncentrációját jelöli. Irodalmi adatok alapján a savi disszociációs állandók értékei  $25^\circ\text{C}$ -on  $pK_{s1} = 7,8$  és  $pK_{s2} = 13,8$  [104, 105]. A (7)–(9) lineáris egyenletrendszer alapján meghatározható a rendszerben jelenlévő kompo-



39. ábra. A 2-metil-imidazol  $pH$ -függő komponensei vizes oldatban. A 2-MeIm oldatában a teljesen protonált ( $2\text{-MeImH}_2^+$ ), az egyszerűen deprotonált ( $2\text{-MeImH}$ ) és a teljesen deprotonált ( $2\text{-MeIm}^-$ ) komponensek fordulhatnak elő különböző  $pH$  tartományokon [106].

nensek koncentrációja, így azok százalékos előfordulása különböző  $pH$  értékeken, melynek eredményét a 39. ábra szemlélteti. Ez alapján megállapítottuk, hogy a deprotonált 2-metilimidazolát-ionok 14-es  $pH$ -tól már jelentős mennyiségben fordulnak elő az oldatban, így az erősen lúgos körülmények kedveznek az előnyös tulajdonságú ZIF-8 kristályok képződésének.

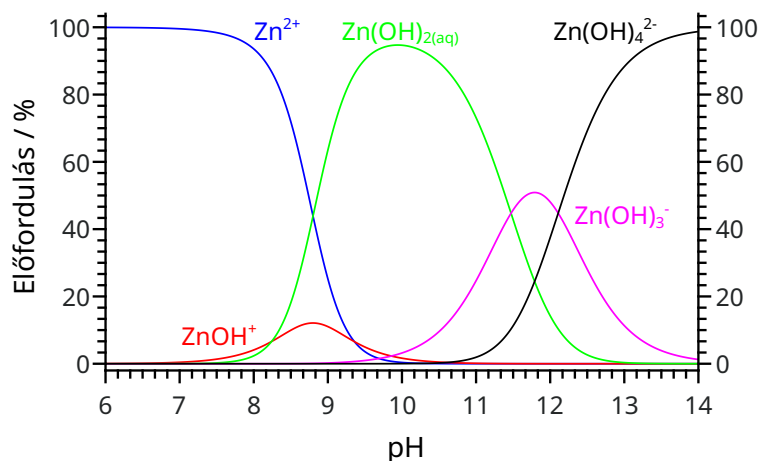
A ZIF-8 kristályok előállítás szempontjából annak ismerete is szükséges, hogy a cink-ionok milyen komponensek formájában fordulnak elő adott  $pH$ -jú vizes oldatukban. Ebből adódóan a cink  $pH$ -függő oldatkomponenseit is meghatároztuk egyensúlyi számításokkal. Ehhez a következő egyenletsort vettük figyelembe:



$$[\text{Zn}]_{\text{tot}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}], \quad (14)$$

ahol  $\beta_n$  az adott hidroxid komplex stabilitási állandóját, míg  $[\text{Zn}]_{\text{tot}}$  a cink analitikai koncentrációját jelöli. Irodalmi adatok alapján a stabilitási állandók értékei  $25^\circ\text{C}$ -on és  $I = 1\text{ M}$  ionerősség mellett  $\lg \beta_1 = 4,6$ ,  $\lg \beta_2 = 10,4$ ,  $\lg \beta_3 = 12,9$  és  $\lg \beta_4 = 14,8$  [82]. Ha ezen adatok felhasználásával megoldjuk a (10)–(14) egyenletrendszer, megkaphatjuk a különböző  $pH$  értékeken jellemző oldatkomponensek előfordulását, melyet a 40. ábra szemléltet.

Ahogy korábban említettük, a ZIF-8 kristályok képződése abban az esetben lesz jelentős, ha a 2-MeIm 2-metilimidazolát-ion formájában van jelen az oldatban. Ebből adódóan



40. ábra. A cink pH-függő komponensei vizes oldatban. A cink oldatában annak különböző hidroxid komplexei fordulhatnak elő eltérő pH tartományokon [106].

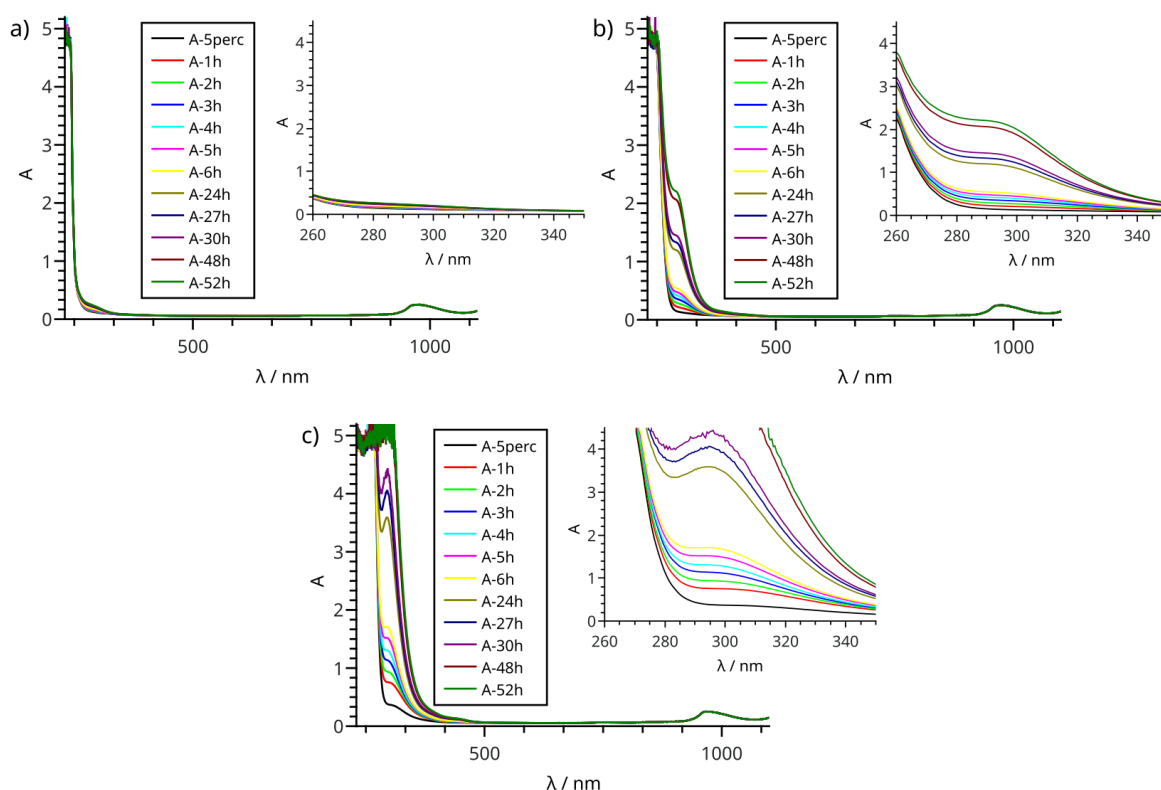
a 39. és a 40. ábrán látható grafikonok segítségével meghatároztuk a 2-metil-imidazolát-ion koncentrációját és százalékos előfordulását olyan analitikai koncentrációjú 2-MeIm oldatok esetén, melyeket a ZIF-8 kristályok jól kevert rendszerben történő előállításához terveztünk használni. A kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze, amely tartalmazza a 2-MeIm oldatokra jellemző pH értékeket is. Mivel a kísérletek során a 2-MeIm-al reagáltatott cink-szulfát oldatok pH-ja kvázi független azok koncentrációjától és értéke  $pH \approx 6,4$  körüli, a reaktánsok összeöntését követően létrejövő reakcióelegy pH-ja szűk tartományon belül változik ( $pH = 8,9-9,4$ ; Függelék F2. táblázata). A 39. grafikonon láthatjuk, hogy ebben a pH tartományban a 2-metil-imidazolát-ionok csak nagyon kis mennyiségben fordulnak elő az oldatban ( $<0,1\% [2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$ ), amely kedvezőtlen a ZIF-8 kristályok képződése szempontjából. Annak érdekében, hogy a kívánt ionok mennyisége megnövekedjen a reakcióelegyben, az irodalomban lúg alkalmazását javasolják a 2-MeIm oldat készítése során [74].

3. táblázat. A 2-metil-imidazolát-ion ( $2\text{-MeIm}^-$ ) koncentrációja és százalékos előfordulása különböző analitikai koncentrációjú ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$ ) 2-MeIm oldatok esetén. A táblázat ezen 2-MeIm oldatok pH-ját is szemlélteti [106].

$[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} / \text{mM}$	pH	$2\text{-MeIm}^-$ előfordulás / %	$[2\text{-MeIm}^-] / \text{mM}$
1000	10,8	0,1	1,0
750	10,8	0,1	0,75
500	10,6	0,06	0,30
320	10,5	0,05	0,16
160	10,4	0,04	0,064
60	9,9	0,01	0,006



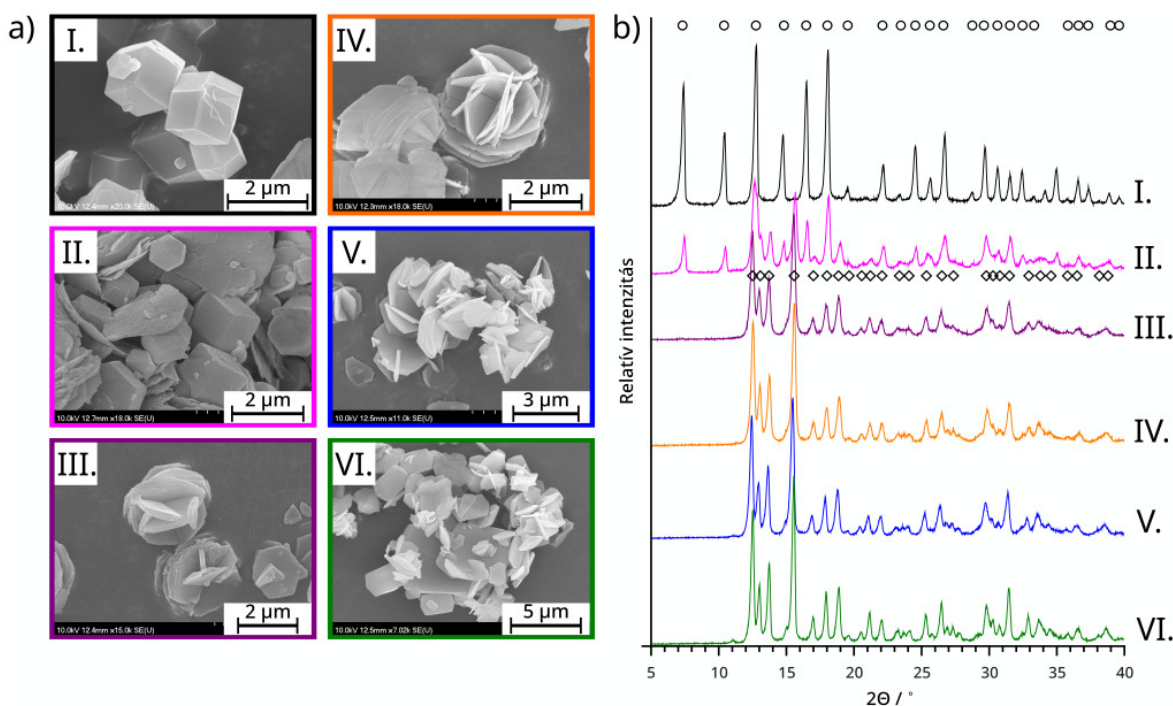
Ily módon ugyanis megnövelhető az oldat  $pH$ -ja, valamint a megfelelő bázis jelenléte (pl.  $NH_3$ ) a koordinációs reakció mechanizmusát is elősegítheti [107]. Ebből adódóan a 2-MeIm oldatát NaOH hozzáadásával is megkíséreltük elkészíteni. Ezen kísérletek során azonban azt tapasztaltuk, hogy a 2-MeIm oldat erősen lúgos körülmények között nem stabil, hiszen a kezdetben színtelen oldat idővel besárgul NaOH jelenlétében. Ennek bizonyítása érdekében a NaOH-ot különböző koncentrációkban (10 mM, 100 mM és 1000 mM) tartalmazó 2-MeIm (1000 mM) oldatok spektrumainak időbeli változását követtük nyomon UV-vis spektrofotométerrel, melynek eredményét a 41. ábrán tüntettük fel. Megfigyelhetjük, hogy minél nagyobb koncentrációban van jelen a NaOH, annál gyorsabban következik be változás a 2-MeIm oldat spektrumában a 280–330 nm hullámhossztartományon. Ha figyelembe vesszük a ZIF-8 kristályok előállításának tipikus szintézisidőit (néhány óra), láthatjuk, hogy már viszonylag alacsony NaOH koncentráció esetén (100 mM) is megváltoznak a 2-MeIm oldat jellemzői (41b ábra). Fontos kiemelni azonban, hogy ennél nagyobb koncentrációk alkalmazása lenne szükséges ahhoz, hogy a reakcióelegy  $pH$ -ját, így a 2-metil-imidazolát-ionok mennyiségét kellően megnöveljük a 2-MeIm oldatban (100 mM NaOH tartalom esetén a reakcióelegy  $pH$ -ja 12 körüli). A NaOH fentiekben részletezett negatív hatása miatt a ZIF-8 kristályok szintézise során nem adtunk lúgot a 2-MeIm oldatához, így annak  $pH$ -ját csak a



41. ábra. NaOH-al adagolt 2-MeIm ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 1000 \text{ mM}$ ) oldat spektrumának változása az idő előrehaladtával; a hozzáadott NaOH koncentrációja: a) 10 mM, b) 100 mM és c) 1000 mM. A felnagyított spektrumok azt a hullámhossztartományt szemléltetik, ahol a változás bekövetkezik [106].

reaktáns határozta meg, amely kis mennyiségű ligandum ion jelenlétét eredményezte ( $<0,1\%$   $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$ ). Figyelembe véve azonban, hogy a 2-MeIm Brønsted bázisként viselkedik vízben ( $pK_s = 7,8$  [104] a konjugált savra) azt feltételeztük, hogy megfelelően tömény oldatok alkalmazásával olyan körülmények alakulhatnak ki, amelyek lehetővé teszik a kedvező tulajdonságú ZIF-8 kristályok képződését.

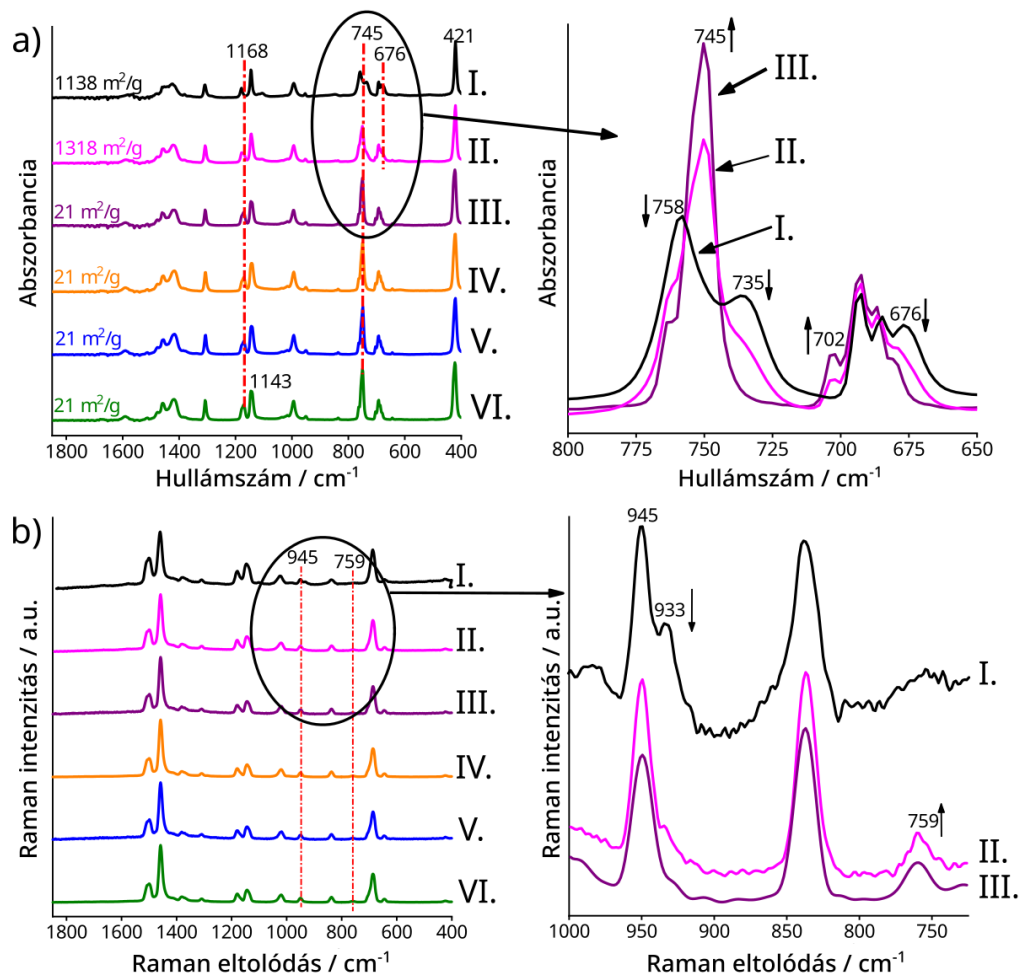
Mindezek alapján a ZIF-8 kristályok jól kevert rendszerben történő előállítása során a 2-MeIm és a cink-szulfát tisztán vizes oldatait reagáltattuk egymással 1:1 térfogatarányban, 3 órás keverési időt alkalmazva. Mindegyik szintézis esetében sztöchiometriai feleslegben ( $20\times$ ) alkalmaztuk a 2-MeIm-t a cink(II)-ionokhoz képest, hiszen a ligandum molekulák nagyobb mennyisége lehetővé teszi a megfelelő szerkezet kialakulását, valamint megnöveli a termék minőségét (pl. a kristályosság fokát) [75]. A kísérletek során a reaktánsok közötti sztöchiometriai arányt állandó értéken tartottuk ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}:[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 20:1$ ), csak azok kiindulási koncentrációit változtattuk. A különböző oldatösszetételek mellett előállított kristályok tulajdonságait SEM és PXRD segítségével vizsgáltuk meg, melyek eredményeit a 42. ábra szemlélteti. A legtöményebb oldatok ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 500\text{ mM}$ ) alkalmazása mellett létrehozott kristályok morfológiáját (42a-I. ábra) és karakterisztikus diffrakcióit (42b-I. ábra) összehasonlítva az irodalomban publikált SEM felvételekkel és röntgen diffraktogramokkal megállapítottuk, hogy a reakció eredményeként a termodinamikailag kevésbé stabil, de hasznos SOD polimorf képződött [108]. Mindez alátámasztja azt a feltételezésünket, miszerint megfelelően tömény oldatok alkalmazásával előállítható a kedvező tulajdonságú ZIF-8 polimorf további lúg hozzáadása nélkül is. Annak érdekében, hogy a reakció hozamát becsülni tudjunk, 50–50 ml 2-MeIm-t (1000 mM) és  $\text{ZnSO}_4$ -ot (50 mM) kevertünk össze, majd 3 órás reakcióidőt követően leszűrtük a csapadékot és szobahőmérsékleten hagytuk megszáradni. Az így előállított szilárd minta tömege 0,634 g-nak adódott, amely a termék sztöchiometriájának (2-MeIm:Zn(II) = 2:1) figyelembevételével  $\sim 56\%$ -os hozamnak felel meg. Amikor a reaktánsok koncentrációit kismértékben csökkentettük ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 375\text{ mM}$  és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 18,75\text{ mM}$ ), a SOD polimorf mellett egy újabb kristályfázis kialakulását tapasztaltuk a SEM és röntgen diffrakciós vizsgálatok során (42a-II. és b-II. ábra), mely a *dia*(Zn) polimorfként azonosítható az irodalom alapján [108]. Ezen polimorf szerkezetében néhány Zn(II)-ion két ligandumon keresztül kapcsolódik egymáshoz, így a SOD kristályokra jellemző tetraédes koordináció nem tud érvényesülni. Ebből adódóan a termék pórusmérete lecsökken, amely gyengébb adszorpciós kapacitást eredményez [108]. A SEM felvétel alapján a *dia*(Zn) polimorfok lemezes szerkezettel rendelkeznek, melyek 3-dimenziós összetett struktúrákká rendeződhetnek össze. Abban az esetben, ha a reaktánsok koncentrációit még tovább csökkentjük, a SOD kristályfázisra jellemző karakterisztikus csúcsok teljesen eltűnnek és már csak a termodinamikailag stabil *dia*(Zn) polimorf található meg a termékben (42b ábra III–VI. diffraktogramjai). Ugyanezt támasztják alá az alacsonyabb koncentrációk esetén kapott SEM felvételek is, melyeken nem jelennek meg a jellegzetes hatszöges morfológiával rendelkező SOD kristályok (42a ábra III–VI. felvételei). Ezenkívül az is látható,



42. ábra. Jól kevert rendszerben előállított ZIF-8 kristályok morfológiáját és kristályfázisát igazoló a) SEM felvételek és b) röntgen diffraktogramok. A különböző kísérletek esetén állandó sztöchiometriai arányban alkalmaztuk a reaktánsokat (20×-os 2-MeIm felesleg), csak azok koncentrációit változtattuk, melyek értéke az összeöntés után kialakuló elegyekben a  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$  és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}}$  esetén rendre: (I) 500 és 25 mM, (II) 375 és 18,75 mM, (III) 250 és 12,5 mM, (IV) 160 és 8 mM, (V) 80 és 4 mM, valamint (VI) 30 és 1,5 mM. Az ábrán feltüntetett római számok az azonos oldatösszetételekre vonatkoznak. A diffraktogramok feletti szimbólumok a SOD (○) és *dia*(Zn) (◇) polimorfok irodalomban megtalálható karakterisztikus diffrakcióit jelölik [107–109]. A reakcióelegyet minden esetben 3 órán át kevertük. [106] hivatkozás alapján készített saját ábra.

hogyan a kisebb koncentrációk felé haladva kevésbé jellemző a kristályok 3D-s struktúrákká való összerendeződése, így azok inkább különálló lemezek formájában fordulnak elő.

Ezen eredményeink alátámasztása érdekében a különböző oldatösszetételek esetén kialakult szilárd termékek tulajdonságait FTIR és Raman spektroszkópia segítségével is megvizsgáltuk. A legmagasabb oldatkonzentrációk ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 500$  mM és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 25$  mM) esetén képződött kristályok infravörös spektrumán (43a-I. ábra) egyértelműen megfigyelhetők a ZIF-8-ra jellemző rezgési átmenetek. A sávok relatív intenzitását és helyzetét irodalmi adatokkal összehasonlítva (Függelék F4. táblázata) megállapítottuk, hogy a tömény oldatokkal lejátszott reakció végterméke a nagy porozitású SOD polimorf [110–112]. A SOD és a *dia*(Zn) polimorfok megkülönböztetését az 1170 és a  $745\text{ cm}^{-1}$  hullámszámoknál megjelenő sávok teszik lehetővé, melyek kialakulása a heteroatomos imidazol gyűrű deformációs rezgéseivel köthető. Amikor a reaktánsok koncentrációit lecsökkentettük, az említett rezgési átmenetek jelentősen megváltoztak (43a ábra bekeretezett és felnagyított szegmense), amely a kristályfázis átalakulására utal. Ennek megfelelően a  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 250$  mM és



43. ábra. Jól kevert rendszerben előállított ZIF-8 kristályok a) FTIR és b) Raman spektrumai. A különböző kísérletek esetén állandó sztöchiometriai arányban alkalmaztuk a reaktánsokat (20×-os 2-MeIm felesleg), csak azok koncentrációit változtattuk, melyek értéke az összeöntés után kialakuló elegyekben a  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$  és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}}$  esetén rendre: (I) 500 és 25 mM, (II) 375 és 18,75 mM, (III) 250 és 12,5 mM, (IV) 160 és 8 mM, (V) 80 és 4 mM, valamint (VI) 30 és 1,5 mM. Az ábrán feltüntetett római számok az azonos oldatösszetételekre vonatkoznak. [106] hivatkozás alapján készített saját ábra.

$[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 12,5$  mM, valamint az ennél alacsonyabb koncentrációk esetén már csak a *dia*(Zn) polimorfra jellemző rezgési átmenetek jelentek meg a spektrumon (43a ábra III–VI. spektrumai). Ezenkívül azt is megfigyeltük, hogy  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 375$  mM és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 18,75$  mM koncentráció mellett képződött termékben a két polimorf karakterisztikus sávjainak kombinációja detektálható (43a-II. ábra), amely azok együttes jelenlétére utal. Ugyanezen tendencia kialakulását tapasztaltuk Raman spektroszkópiás méréseink során is, ahol a polimorfok megkülönböztetését a 933 és 759  $\text{cm}^{-1}$  Raman eltolódásnál jellemző rezgési átmenetek tették lehetővé (43b ábra bekeretezett és felnagyított szegmense). Ezen sávok a C–H (C2–H), a C=N, valamint az N–H deformációs rezgéseiből származnak (a rezgési átmenetek azonosítását a Függelék F5. táblázata szemlélteti). A legtöményebb oldatok alkalmazása esetén 933  $\text{cm}^{-1}$  Raman eltolódásnál egy kis intenzitású váll megjelenését tapasztaltuk a spektru-

mon (43b-I. ábra), amely a SOD polimorf jelenlétére utal az irodalom alapján. Ahogy csökkentettük a reaktánsok koncentrációit, ez a váll folyamatosan eltűnt és egy új átmenet jelent meg  $759\text{ cm}^{-1}$ -nél (43b ábra III–VI. spektrumai), amely a *dia*(Zn) polimorf kialakulását jelzi [113–115]. Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy az FTIR és Raman spektroszkópiás mérésekkel meghatározott trend jó egyezést mutat a SEM és PXRD vizsgálatok eredményeivel, melyekből arra következtethetünk, hogy a kiindulási koncentrációk megfelelő hangozásával a különféle polimorfok együttesen és külön-külön is előállíthatóak vizes közegben, viszonylag jó konverzió mellett. Mivel a ZIF-8 kristályok pórusos szerkezettel rendelkeznek, az alkalmazhatóság szempontjából nélkülözhetetlen megismerni azok fajlagos felületét is, amely lényegesen eltérhet a különböző szerkezettel rendelkező polimorfok esetén. Ebből adódóan a különféle oldatösszetételek mellett előállított termékek fajlagos felületének vizsgálatát is elvégeztük, melyhez nitrogén adszorpciós méréseket alkalmaztunk. Az így kapott adatokat BET módszer segítségével értékeltük ki, melynek eredményeit a 43a ábra IR spektrumai felett tüntettük fel. Megfigyelhetjük, hogy a magasabb oldatkonzentrációk esetén képződött SOD polimorf lényegesen nagyobb fajlagos felülettel ( $\sim 1100\text{ m}^2/\text{g}$ ) rendelkezik a *dia*(Zn) kristályokhoz viszonyítva ( $\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ ), amely jó egyezést mutat az irodalomban leírtakkal [113]. Továbbá azt is megállapítottuk, hogy a különböző polimorfokat együttesen tartalmazó termék fajlagos felülete a SOD kristályokhoz hasonló ( $\sim 1300\text{ m}^2/\text{g}$ ), így ezen anyagok is relevánsak lehetnek az alkalmazás szempontjából.

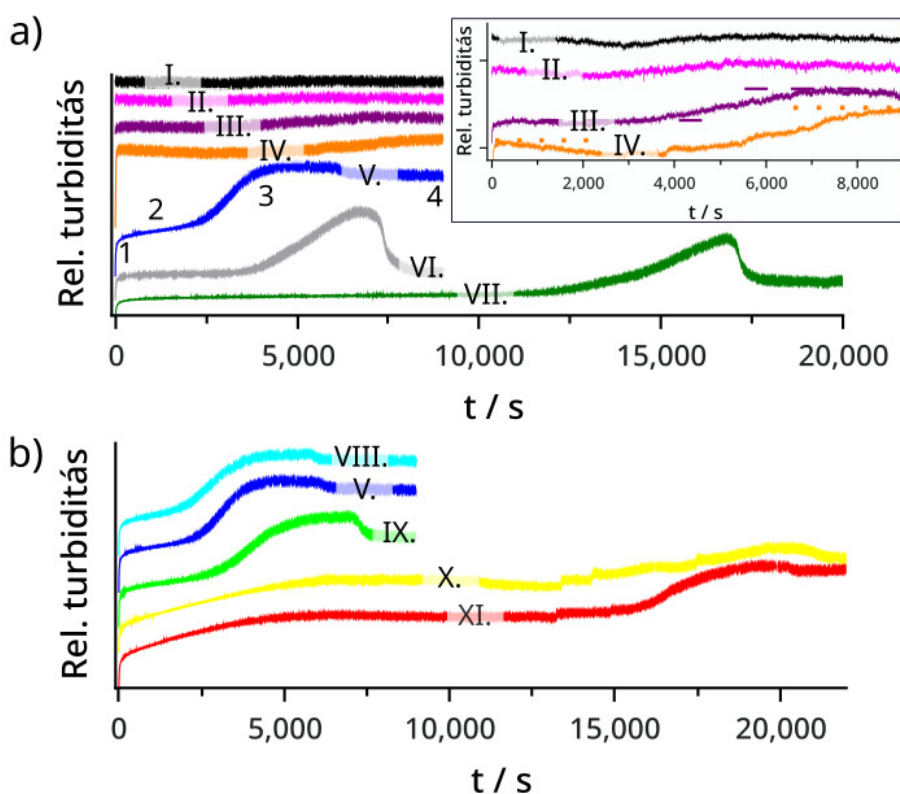
A ZIF-8 kristályok jól kevert rendszerben történő szintézise során megállapítottuk, hogy a reaktánsok koncentrációjának csökkentésével kristályfázis-változás következik be. Ennek háttérében első közelítésben az állhat, hogy a kiindulási oldatok összetételének változtatásával a reakcióelegy *pH*-ja is módosul. A Függelék F2. táblázatában összefoglalt értékek alapján azonban megfigyelhető, hogy a reaktáns oldatok *pH*-ja nem függ jelentősen azok koncentrációjától, így az összeöntésük után kialakuló reakcióelegy sem, melynek *pH* értéke 8,9 és 9,2 között változik. Mivel ezen *pH* tartományon belül a 2-metil-imidazolát-ionok mennyisége közel állandó ( $\sim 0,1\%$  [2-MeIm]<sub>tot</sub>; 39. ábra és 3. táblázat), így az nem valószínű, hogy számottevően befolyásolná a termék tulajdonságait (morfológia és kristályfázis). Ezek alapján azt feltételeztük, hogy a 42. és a 43. ábrákon látható kristályfázis változás nem az oldatok *pH*-jával hozható összefüggésbe, hanem a reakciók kinetikájával, amely szintén függ a reaktánsok kiindulási koncentrációjától. Ebből adódóan munkánk következő szakaszában a jól kevert rendszerben előállított kristályok tulajdonságai és a reakciók kinetikája közötti kapcsolatot igyekeztünk feltárni.

#### 5.4.2. Gócnövekedés kinetikájának jellemzése

A jól kevert rendszerben végrehajtott kísérletek során megfigyeltük, hogy a reaktáns oldatok (2-MeIm és Zn(II)-ionok) érintkezését követően szinte azonnal opálos lett a reakcióelegy, amely a kolloid köztitermék képződésére utal. Ezen gyors gócképződéssel ellentétben a mikroszkopikus méretű kristályok kialakulásáért felelős gócnövekedés hosszabb időt igényel.

nyel. A két részfolyamat eltérő időskálája miatt azok kinetikáját különböző technikákkal vizsgáltuk meg. A reakciók hosszútávú megfigyelését, így a kristályok növekedésének kinetikai jellemzőit UV-vis spektrofotométer segítségével tanulmányoztuk [47,73], mely során a reakcióelegy turbiditásának időbeli változását követtük nyomon.

Elsőként olyan kísérleteket végeztünk el, melyeknél a jól kevert rendszerben végrehajtott szintézisekkel (42. és 43. ábra) megegyező oldatkonzentrációkat alkalmaztunk, azaz állandó sztöchiometriai arány ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}:[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 20:1$ ) mellett változtattuk a reaktánsok koncentrációit. Az így kapott turbiditás–idő görbéket szemlélteti a 44a ábra. Mindegyik görbe esetén éles turbiditásnövekedés figyelhető meg szinte azonnal a reaktáns oldatok keveredését követően, melynek kezdetben mérhető értéke a legnagyobb oldatkonzentrációk alkalmazása mellett ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 500 \text{ mM}$  és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 25 \text{ mM}$ ; 44a-I. ábra) állandósul a reakció teljes ideje alatt. Ezzel szemben alacsonyabb koncentrációk, ezáltal lassabb reakciók esetén lépcsőzetes kinetikai görbe kialakulását tapasztaltuk, azaz egy második turbiditásnövekedés jelent



44. ábra. UV-vis spektrofotométerrel rögzített relatív turbiditás–idő görbék, melyek a különböző oldatösszetételek esetén lejátszódó átkristályosodást szemléltetik. A görbéket függőlegesen eltoltuk a könnyebb átláthatóság érdekében. a) Állandó sztöchiometriai arány,  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$  és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}}$  értéke az összeöntés után kialakuló elegyekben rendre: (I) 500 és 25 mM, (II) 375 és 18,75 mM, (III) 250 és 12,5 mM, (IV) 160 és 8 mM, (V) 80 és 4 mM, valamint (VI) 30 és 1,5 mM. A felnagyított grafikon közelről mutatja be a magasabb koncentrációk esetén bekövetkező átkristályosodást. b) Változó sztöchiometriai arány,  $[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 4 \text{ mM}$  és  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$ : (VIII) 160 mM, (V) 80 mM, (IX) 40 mM, (X) 30 mM, valamint (XI) 20 mM az összeöntés után kialakuló elegyekben [106].

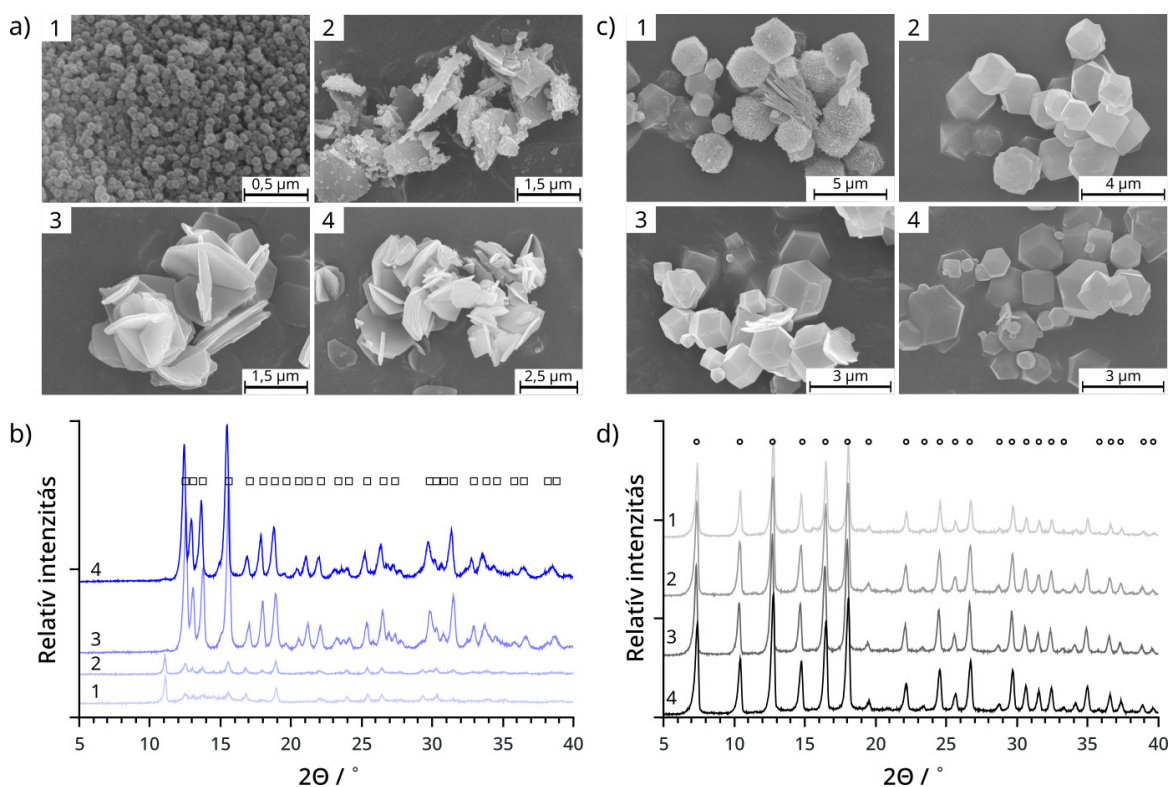
meg a T-t grafikonokon. A legtöményebb oldatokhoz képest kisebb, de még mindig magas koncentrációk esetében (44a ábra II–IV. görbéi) a második lépcső viszonylag lapos, hiszen a képződő szuszpenzió már a reakció kezdetén is nagy turbiditással rendelkezik, így a reakcióelegy zavarosságának további változása nem jelenik meg szignifikánsan a kinetikai görbén. A grafikon felnagyított szegmensén azonban jól látható, hogy a koncentrációk csökkenésével nő a második lépcső magassága. Ez a tendencia még kifejezettebbé válik alacsonyabb oldatkonzentrációk esetén (44a ábra V–VII. görbéi), továbbá azt is megfigyelhetjük, hogy a hígabb oldatok alkalmazásával egyre később következik be a második turbiditásnövekedés.

Ezt követően arra is kíváncsiak voltunk, hogy a ligandum sztöchiometriai feleslege hogyan befolyásolja a kristályok növekedésének kinetikai jellemzőit. Ebből adódóan olyan kísérleteket is elvégeztünk, melyek során a cink-szulfát koncentrációját állandó értéken tartottuk ( $[Zn]_{tot} = 4 \text{ mM}$ ) és ehhez képest alkalmaztuk egyre nagyobb sztöchiometriai feleslegben a 2-MeIm oldatát. Az ily módon végrehajtott mérések eredményeit a 44b ábrán tüntettük fel, melyek értelmezéséhez a  $20\times$ -os 2-MeIm felesleg mellett kapott kinetikai görbét használtuk referenciaként (44a-V. és 44b-V. görbék). Ez utóbbi mérés során azt tapasztaltuk, hogy a második turbiditásnövekedés  $\sim 37$  perc elteltével következett be. Amikor a 2-MeIm koncentrációját 80-ról 160 mM-ra növeltük, vagyis a ligandum sztöchiometriai feleslege  $40\times$ -esre nőtt, a második lépcső megjelenéséhez szükséges idő  $\sim 32$  perc-re csökkent (44b-VIII. ábra). Ezzel szemben 40 mM-os 2-MeIm koncentráció, vagyis  $10\times$ -es ligandum felesleg esetén a második turbiditásnövekedés később ( $\sim 40$  perc) jelenik meg a kinetikai görbén (44b-IX. ábra). Ezen enyhe változások arra utalhatnak, hogy a reaktánsok közötti sztöchiometriai arány nem befolyásolja jelentős mértékben a görbe lefutását. Abban az esetben viszont, amikor a 2-MeIm koncentrációját még tovább csökkentettük (20 és 30 mM), a korábbiakhoz képest lényegesen meghosszabbodott a reakcióidő és csak  $\sim 200$  perc után következett be változás a turbiditás értékében (44b-X. és XI. ábra). Mivel ilyen körülmények között a ZIF-8 kristályok előállítása hosszú időt venne igénybe, az irodalommal összhangban megállapítottuk, hogy a 2-MeIm nagyobb sztöchiometriai feleslege ( $10\times$ ,  $20\times$  és  $40\times$ ) optimális a szintézis szempontjából. Ezenkívül azt is megfigyeltük, hogy  $[2\text{-MeIm}]_{tot}:[Zn]_{tot} = 20:1$  koncentrációarány elérése után már hiába növeltük tovább a ligandum feleslegét, nem képződött nagyobb mennyiségű csapadék és a reakcióidő sem rövidült le szignifikánsan. Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy a jól kevert rendszerben történő szintézisnél alkalmazott  $20\times$ -os 2-MeIm felesleg a leginkább alkalmas ZIF-8 kristályok előállítására.

A 44a ábrán bemutatott kísérleteknél megfigyeltük, hogy magas oldatkonzentrációk, ezáltal gyors reakciók esetén a reakcióelegy turbiditása nem változik az idő előrehaladtával (44a-I. ábra). Ezzel szemben az alacsonyabb koncentrációk mellett lejátszódó lassabb reakciók esetében egy második turbiditásnövekedés alakul ki a kinetikai görbén (pl. 44a-V. ábra). Mivel a diszperzió turbiditása a benne lévő kristályok tulajdonságaitól (pl. méret és alak) függ, a T-t görbe lépcsőzetes lefutása a csapadék mikroszerkezetének megváltozására, így a kezdetben kialakuló termék átkristályosodására utalhat. Annak érdekében, hogy meg-

állapítsuk az összefüggéseket a kinetikai görbék és a csapadék mikroszerkezetének alakulása között, különböző időpontokban mintát vettünk a reakcióelegyből egy olyan koncentrációpár esetében, amikor a turbiditás állandó értéket mutatott a kísérlet teljes ideje alatt (44a-I. ábra) és egy olyan esetben, amikor a lépcsőzetes görbe kialakulását tapasztaltuk (44a-V. ábra). Az így kapott kristályok jellemzőit SEM és PXRD segítségével vizsgáltuk meg.

A 45a és b ábra szemlélteti a lépcsőzetes kinetikai görbe (44a-V. ábra) esetén kapott kristályok morfológiájának és kristályfázisának időbeli változását. A mérések során a mintavétel időpontjait a görbe jellemző szakaszai alapján választottuk ki, így (1) a reakció elején (7,5 perc), (2) a változatlan turbiditással jellemezhető szakaszon (20 perc), (3) a második turbiditásnövekedés végén (75 perc) és (4) a vizsgált reakcióidő lejártá után (180 perc) vettünk mintát a reakcióelegyből (a mintavétel helyeit a 44a-V. görbén szereplő számok jelölik). A SEM felvételek alapján megfigyelhetjük, hogy a reaktánsok érintkezését követően  $64 \pm 6$  nm méretű nanorészecskék alakultak ki (a méret meghatározása 200 csapadékszemcse alapján történt), melyek nem rendelkeztek jellemző alakokkal (45a-1. ábra). A reakció változatlan turbiditással jellemezhető periódusában ezek a kezdetben leváló csapadékszemcsék lemezes



45. ábra. A kristályok morfológiájának és kristályfázisának időbeli alakulását szemléltető a), c) SEM felvételek, és b), d) röntgendiffraktogramok. Az a) és b) ábra esetén a 44a-V. görbe, míg a c) és d) ábra esetében a 44a-I. görbe különböző időpontjaiban vettük a mintákat. A SEM felvételeken és diffraktogramokon feltüntetett számok a kinetikai görbén szereplő számoknak felelnek meg, melyek a mintavétel pontos helyét mutatják. A diffraktogramok feletti szimbólumok a SOD és *dia*(Zn) polimorfok irodalomban megtalálható [107–109] karakterisztikus diffrakcióit jelölik. [106] hivatkozás alapján készített saját ábra.



kristályokat hoztak létre, melyek felületét szintén nanorészecskék borították (45a-2. ábra). Végül hosszabb kevertetést követően ezen kristályok 3-dimenziós összetett struktúrákká rendeződtek össze (45a-3. ábra), amely a reakcióelegy turbiditásának jelentős megnövekedését eredményezte. Ez a morfológia a kísérlet teljes ideje alatt változatlan maradt (45a-4. ábra), ami a reakció végtermékének kialakulását jelzi. Ugyanezen minták esetén kapott röntgen diffraktogramokon megfigyelhetjük, hogy a kristályosság foka folyamatosan nőtt, valamint a kezdetben jelenlévő csapadékszemcsék kristályfázisa megváltozott az idő előrehaladtával, így a termékre jellemző intenzív diffrakciók csak később jelentek meg (45b ábra 1–4. diffraktogramja). Ezen eredményeink szintén alátámasztják azt a megfigyelésünket, miszerint a reakció végterméke a kezdetben létrejövő nanorészecskék átkristályosodása révén alakul ki, amely a termodinamikailag stabil *dia*(Zn) polimorfként azonosítható az irodalomban publikált diffrakciók (45b ábra 4. diffraktogramja feletti □ szimbólumok), valamint a kristályok morfológiája alapján [108]. Ezzel ellentétben, a magasabb oldatkoncentrációk alkalmazása esetén azt tapasztaltuk, hogy a reakció végterméke a reaktánsok érintkezését követően azonnal kialakult, hiszen a kristályok morfológiája és fázisa nem mutatott változást az idő előrehaladtával (45c és d ábra; mintavétel időpontjai: (1) 15 s, (2) 15 perc, (3) 100 perc és (4) 180 perc). Ez a megfigyelés jó egyezést mutat a  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 500 \text{ mM}$  és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 25 \text{ mM}$  oldatösszetétel mellett kapott kinetikai görbével, ahol a kristályok tulajdonságaitól függő turbiditás nem változott a kísérlet ideje alatt (44a-I. ábra). A SEM felvételeken látható hatszögös kristálymorfológiát, valamint a diffraktogramokon rögzített karakterisztikus csúcsokat összehasonlítva az irodalomban leírtakkal (45d ábra 1. diffraktogramja feletti ○ szimbólumok) megállapítottuk, hogy a gyors reakció eredményeként a termodinamikailag kevésbé stabil, de előnyös tulajdonságokkal rendelkező termék (SOD polimorf) képződött [107].

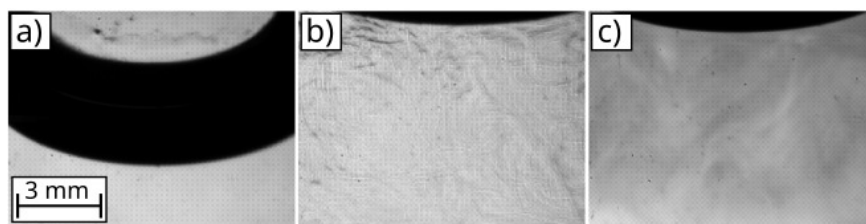
Ezen eredményeink alátámasztják azt a feltételezésünket, miszerint a jól kevert rendszerben előállított ZIF-8 kristályok fázisának megváltozását a különböző kiindulási koncentrációk mellett lejátszódó reakciók eltérő kinetikája okozza. Abban az esetben, ha alacsony a reaktánsok koncentrációja, ezáltal lassan játszódik le a csapadékképző reakció, a kialakuló lépcsőzetes kinetikai görbe a termodinamikailag stabil, de kis pórusméretű termék (*dia*(Zn)) képződéséhez vezet. Ezzel szemben, ha a magas oldatkoncentrációknak köszönhetően gyorsan megy végbe a reakció, nem jelenik meg második turbiditásnövekedés a kinetikai görbén, és a termodinamikailag kevésbé stabil, de hasznos polimorf (SOD) keletkezik. Ezen kinetikai szabályozás hátterében az állhat, hogy a különböző koncentrációk mellett lejátszódó reakciók során a Zn(II)- és a 2-MeIm<sup>-</sup>-ionok egymással versengő reakcióutakon keresztül alakulhatnak át végtermékké, melyek eltérő kinetikai renddel jellemezhetőek. A lemezes szerkezettel rendelkező *dia*(Zn) polimorf esetében a keletkező termék kisebb építőkövek egymást követő összekapcsolódásával jöhet létre, amely alacsonyabb kinetikai rendű reakció lejátszódására utal. Ezzel szemben a nagy porozitású SOD polimorf 3-dimenziós összetett szerkezettel rendelkezik, amely nagyobb építőkövek kapcsolódását igényelheti a termék képződése során. Ezen alkotóelemek jellegzetes térbeli szerkezetűek, így csak egy részük

épülhet be a kristályokba. Mivel ennek eredményeként nagy méretű góccok jönnek létre, a SOD polimorf képződéséhez vezető reakció kinetikai rendje nagyobb a *dia*(Zn) kialakulásához képest. Ebből adódóan a nagy fajlagos felületű polimorf képződése érzékenyebb a reaktánsok koncentrációjának csökkenésére, amely akadályozza a hasznos termék előállítását, ahogy azt a kísérleteink során is tapasztaltuk.

Annak vizsgálata érdekében, hogy a ZIF-8 rendszernél tapasztalt jelenségek (lépcsőzetes kinetikai görbe kialakulása alacsony koncentrációk mellett, illetve különböző polimorfok előállítása a kiindulási koncentrációk hangolásával) más MOF-okra is érvényesek lehetnek-e, hasonló kísérletsorozatot végeztünk el a ZIF-67 rendszer esetében, mely során Co(II)-ionokat reagáltattunk 2-MeIm-lal jól kevert rendszerben és vizes közegben. A különböző kísérletek esetén állandó sztöchiometriai arány ( $20\times$ -os 2-MeIm felesleg) mellett változtattuk a reaktánsok koncentrációit, majd a góccok növekedésének kinetikai jellemzőit UV-vis spektrofotométerrel tanulmányoztuk a ZIF-8 rendszerhez hasonlóan. Az így kapott turbiditás–idő görbéket szemlélteti a Függelék F1a ábrája. Megfigyelhetjük, hogy hígabb oldatok alkalmazásával ismét megjelenik a második turbiditásnövekedés a kinetikai görbén, melyhez szükséges idő folyamatosan csökken a reaktánsok koncentrációjának növelésével. Ezenkívül a kristályok mikroszerkezetének vizsgálatával bebizonyítottuk, hogy kinetikai szabályozással a ZIF-67 rendszer esetén is befolyásolni tudjuk a keletkező termék tulajdonságait. Az F1b ábra SEM felvételein és röntgendiffraktogramjain láthatjuk, hogy magas oldatkonzentrációk esetén a termodinamikailag kevésbé stabil SOD polimorf képződik, amely már a reakció kezdetétől jelen van a termékben. Ezzel szemben híg oldatok alkalmazásával a kezdetben kialakuló csapadékszemcsék átkristályosodnak az idő előrehaladtával, ami a stabil *dia*(Co) polimorf képződését eredményezi (F1c ábra SEM felvételei és diffraktogramjai). Ezen eredményeink jó egyezést mutatnak a ZIF-8 rendszerrel tapasztaltakkal, amely arra enged következtetni, hogy ez a viselkedés igaz lehet más típusú MOF-ok esetén is.

### 5.4.3. Gócképződés kinetikájának jellemzése

A ZIF-8 kristályok növekedésének vizsgálata után a góccok képződésének kinetikai jellemzőit igyekeztünk feltárni. Ennek ismerete szintén nagy jelentőséggel bír a szintézis módszerek fejlesztése szempontjából, hiszen a góccok gyors képződése akadályozhatja a kristályok növekedését, így a keletkező termékek tulajdonságait. Az UV-vis spektrofotométerrel rögzített turbiditás–idő görbéken éles turbiditásnövekedést figyeltünk meg a reaktáns oldatok keveredését követően, azonban a reakció kezdete és az adatfelvétel közötti holtidő (~5 s) miatt ez a módszer nem volt alkalmas a nukleáció időskálájának meghatározásához. Ebből adódóan a különböző oldatösszetételek esetén lejátszódó reakciók rövidtávú megfigyelését, így a kolloid köztitermék képződésének kinetikáját gyorskamera alkalmazásával tanulmányoztuk, mely során a reakció sebességét az indukciós idő segítségével jellemeztük [51]. A 46. ábra szemlélteti a gyorskamera által készített felvételeket. Kísérleteink során elsőként a 2-MeIm-t ( $350\ \mu\text{l}$ ) töltöttük egy küvettába (46a ábrán látható meniszkusz), majd ehhez

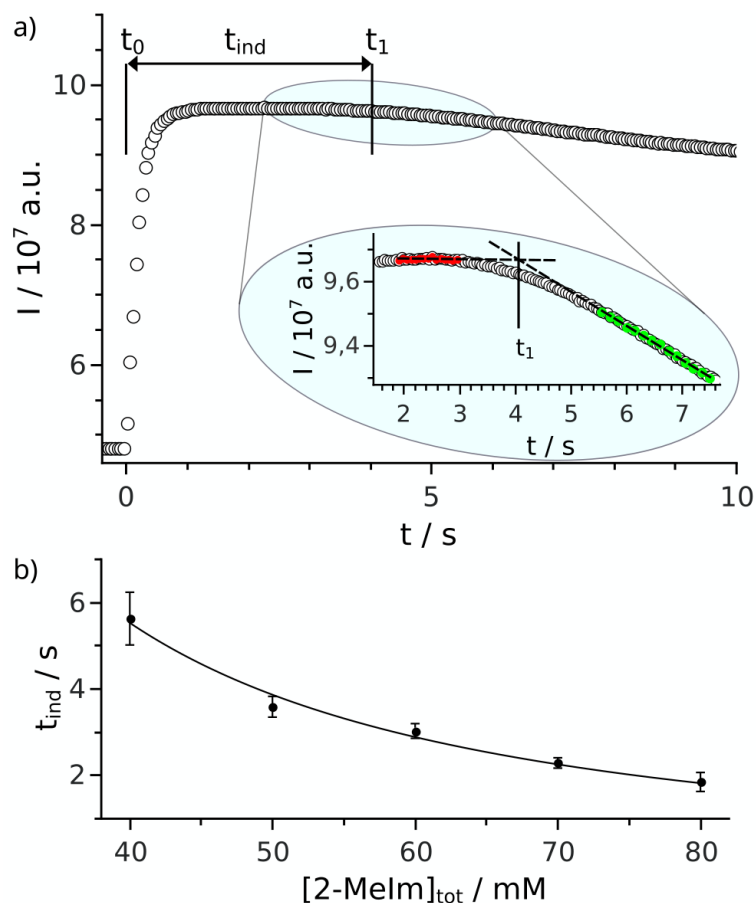


46. ábra. Gyorskamerával készített felvételek: a) küvettaiba töltött 2-MeIm oldat meniszkusza oldalnézetből, b) reaktáns oldatok keveredése a  $\text{ZnSO}_4$  oldat beinjektálása után, c) kolloid köztitermék képződése [106].

injektáltuk 1:1 térfogatarányban a  $\text{ZnSO}_4$  vizes oldatát fecskendőpumpa segítségével. A  $\text{ZnSO}_4$  becspepenése a reaktáns oldatok keveredését idézte elő (46b ábrán megfigyelhető törésmutató változás), melynek eredményeként idővel kialakult a kolloid köztitermék (46c ábra). Mivel a kezdetben leváló fehér ZIF-8 csapadék szórja a fényt, a gyorskamerával készített felvételek intenzitása csökken az idő előrehaladtával. Ebből adódóan a reakció kinetikájára jellemző indukciós idő meghatározását ezen felvételek fényintenzitásának időbeli változása teszi lehetővé [51].

A 47a ábra grafikonja szemléltet egy tipikus fényintenzitás–idő görbét, melyet az indukciós idő meghatározásához használtunk. Megfigyelhetjük, hogy a  $\text{ZnSO}_4$  oldat hozzáadása előtt alacsony intenzitás volt mérhető, hiszen a küvetta kezdetben csak a 2-MeIm oldatot tartalmazta, melynek meniszkusza fekete színnel jelent meg a gyorskamera által készített felvételen (46a ábra). Amikor  $t_0$  időpontban elkezdtük a  $\text{ZnSO}_4$  injektálását, az intenzitás hirtelen megnőtt, ugyanis a felvételeken feketén megjelenő meniszkusz folyamatosan kihaldt a képből (46b ábra). Végül az indukciós idő letelte után ( $t_1$ ) a kolloid köztitermék kialakulását tapasztaltuk (46c ábra), amely éles törést és meredek intenzitás csökkenést eredményezett az  $I-t$  görbén. Kiértékelésünk során a  $t_1$  pontos helyét két egyenes metszéspontjából határoztuk meg, melyeket a csapadék megjelenése előtti és utáni görbeszakaszokra illesztünk (47a ábra felnagyított szegmense). Ezen módszer alkalmazásával az indukciós időt több kiindulási oldatkoncentráció (állandó sztöchiometriai arány  $[\text{2-MeIm}]_{\text{tot}}:[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 20:1$ ) esetén is meghatároztuk. Azt tapasztaltuk, hogy  $t_{\text{ind}}$  értéke 2 és 5,2 s között változott a vizsgált koncentrációtartományban, azaz a gócképződés időskálája lényegesen függ a reakcióelegy összetételétől (47b ábra). Ebben az esetben a  $t_{\text{ind}}$  és a 2-MeIm koncentráció közötti kapcsolatot egy hatványfüggvény ( $t_{\text{ind}} = a \cdot c^{-b}$ ) segítségével tudtuk leírni, ahol a  $b$  kitevő értéke  $1,6 \pm 0,1$ -nek adódott. Ezenkívül azt is megállapítottuk, hogy a kolloid köztitermék már alacsony koncentrációk mellett is rövid indukciós idővel képződik, így a ZIF kristályok szintézise szempontjából releváns töményebb oldatok esetén szinte azonnal megtörténik a nukleáció a reaktánsok érintkezését követően.

Ezen eredményeink alátámasztják, hogy a ZIF kristályok előállítására szolgáló szintézismódszerek tervezését megelőzően nélkülözhetetlen megismerni a reakciók kinetikáját, hiszen a góccok képződésének és növekedésének versengése befolyásolhatja a termékek tu-



47. ábra. a) Indukciós idő ( $t_{\text{ind}}$ ) meghatározása a gyorskamera által készített felvételek szürkeségi skálán vett fényintenzitásának ( $I$ ) időbeli ( $t$ ) változása alapján. A felnagyított grafikon közelről szemlélteti a  $t_{\text{ind}}$  meghatározása szempontjából releváns régiót. A reakcióelegy összetétele az összeöntés után kialakuló elegyekben:  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} = 50 \text{ mM}$  és  $[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 2,5 \text{ mM}$ . b) A  $t_{\text{ind}}$  függése a reaktánsok koncentrációjától állandó sztöchiometriai arány esetén ( $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}} : [\text{Zn}]_{\text{tot}} = 20:1$ ) [106].

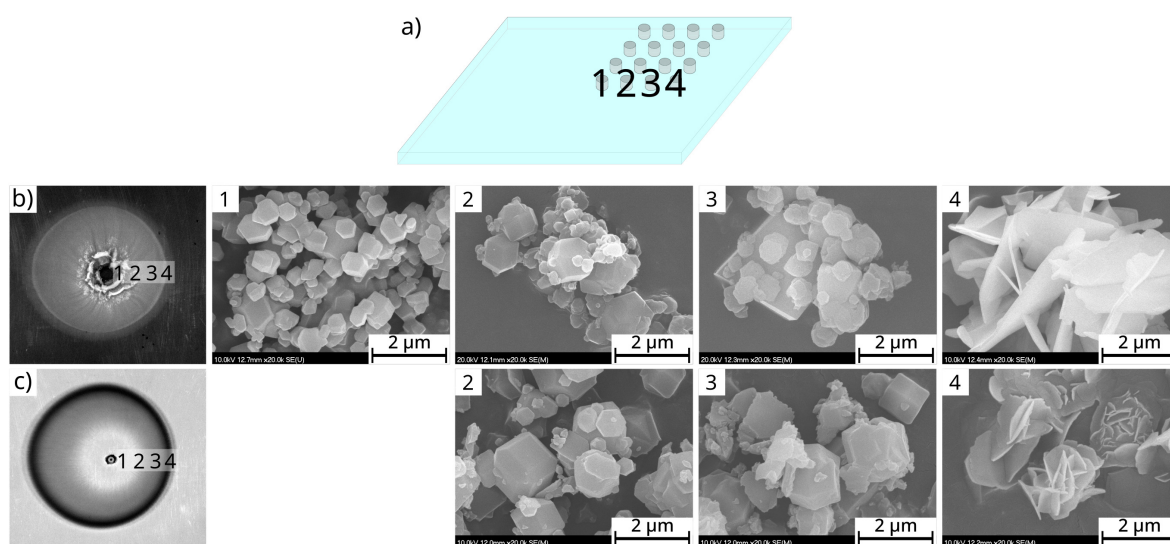
lajdságait (méret, kristályosság foka). Abban az esetben, ha a gyors göcképződés eredményeként nagy mennyiségű csapadékszemcse keletkezik, a kristályok növekedését akadályozni fogja a körülöttük kialakuló kiürülési zóna. Kísérleteink során megmutattuk, hogy a kellően magas oldatkonzentrációk mellett lejátszódó gyors reakciók esetén a göcnövekedés folyamata háttérbe szorítható, ami a termodinamikailag kevésbé stabil, de hasznos SOD polimorf kialakulásának kedvez. Amennyiben a csapadék képződését valamilyen transzportfolyamattal kapcsoljuk össze, a kísérleti paraméterek változtatásával lehetőség nyílik a nukleációs lépés további módosítására is, így a különféle polimorfok tervezett előállítására.

#### 5.4.4. ZIF-8 és ZIF-67 kristályok áramlásvezérelt szintézise

A ZIF kristályok képződésére és növekedésére vonatkozó kinetikai jellemzők feltérképezése után már lehetőségünk nyílt a csapadékképződés és az áramlás tipikus időskáláinak összehangolására, így a különböző polimorfok áramlásvezérelt szintézisére. Kísérleteinkhez

a korábbiakban is alkalmazott Hele-Shaw cellát használtuk fel, ahol a két plexilap közötti reakcióteret a fémionok (Zn(II), vagy Co(II)) vizes oldataival töltöttük meg, majd ezekbe történt a 2-MeIm oldatának beinjektálása fecskendőpumpa segítségével. Kinetikai méréseink során megállapítottuk, hogy a ZIF kristályok szintézise szempontjából a 20×-os 2-MeIm felesleg a leginkább kedvező, így az áramlásos rendszer esetén is  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}:[\text{Zn}]_{\text{tot}} = 20:1$  sztöchiometriai arányban alkalmaztuk a reaktánsokat. Annak érdekében, hogy a gócképződés folyamatát kedvezőbbé tegyük, és így az alkalmazás szempontjából releváns SOD polimorf is kialakulhasson, viszonylag tömény oldatokat (1 M 2-MeIm és 0,05 M Zn(II) vagy Co(II)) és magas áramlási sebességet (0,5 ml/perc) alkalmaztunk. Korábbi tapasztalataink alapján ilyen körülmények között a gyorsan lejátszódó reakció összhangban lesz az áramlás időskálájával, így radiális szimmetriával rendelkező, csapadékszemcsékkel homogénen borított mintázatok jöhetnek létre (22a ábra,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ).

Az ily módon előállított makroszkopikus csapadékstruktúrák láthatóak a 48b és c ábrán, melyek mikroszerkezetét SEM segítségével tanulmányoztuk. A kristályok morfológiáját a beinjektálás helyétől különböző távolságokban is megvizsgáltuk, melyet a mintavételre szolgáló fedőlap megfelelő kialakítása tett lehetővé (48a ábra, a feltüntetett számok a mintavétel helyét jelölik). A ZIF-8 és a ZIF-67 rendszer esetében is azt tapasztaltuk, hogy a kristályok morfológiája változott a beáramlás helyétől távolodva. A beömlőnyíláshoz közelebb a termodinamikailag kevésbé stabil, viszont kedvezőbb tulajdonságú SOD polimorfok alakultak ki, míg távolabb a kisebb fajlagos felületű *dia*(Zn) és *dia*(Co) polimorfok voltak megtalálhatóak (48b és c ábra SEM felvételei). A különböző morfológiájú kristályok együttes képződését az alkalmazott reaktor geometriája tette lehetővé. A sugárirányú injektálásnak



48. ábra. Az áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben előállított b) ZIF-8 és c) ZIF-67 csapadékok makro- és mikroszerkezete. A SEM vizsgálathoz szükséges minták kinyerését az erre kialakított fedőlap tette lehetővé (a). Az ábrán feltüntetett számok a mintavétel helyeit jelölik, melyek beömlőnyílástól mért távolsága: 1 = 0,5 cm; 2 = 2,5 cm; 3 = 4,5 cm; 4 = 6,5 cm.  $c_{\text{CoCl}_2} = c_{\text{ZnSO}_4} = 0,05 \text{ M}$ ;  $c_{2\text{-MeIm}} = 1 \text{ M}$ ;  $Q = 0,5 \text{ ml/perc}$ ;  $V_{2\text{-MeIm}} = 5 \text{ ml}$ .

köszönhetően a beömlőnyílástól távolodva folyamatosan gyengül az áramlás, melynek következtében a mintázat perifériáján csökken a reaktáns oldatok közötti keveredés mértéke. Ebből adódóan ezeken a részeken nem tud érvényesülni a kinetikai kontroll, amely a nagy porozitású SOD polimorfok képződésének kedvezne. Ezenkívül azt is megfigyelhetjük, hogy a különböző polimorfok egymástól jól elkülönülnek térben, így azok független kinyerése is könnyen megvalósítható, melyre jól kevert rendszerben nem lenne lehetőség. Az általunk alkalmazott áramlásvezérelt szintézis további előnye, hogy a megfelelően kristályos termékek képződéséhez rövidebb reakcióidő is elegendő volt (10 perc) a jól kevert rendszerhez viszonyítva (néhány óra).

Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy a reakciókinetika és az áramlási viszonyok összehangolásával sikeresen állítottuk elő a tervezett makroszerkezetű csapadékstruktúrákat, melyekben a kis pórusméretű polimorf mellett a kívánt, hasznos tulajdonságokkal rendelkező termék (SOD) is kialakult. Annak ismeretében, hogy a különböző kísérleti paraméterek (reaktánsok koncentrációja, áramlási sebesség) hogyan befolyásolják az áramlásvezérelt rendszerben kialakuló csapadékmintázatokat, a mikroszerkezet további módosítása (pl. polimorfok mennyiségének aránya) is megvalósítható lehet. Abban az esetben, ha az áramlás sebességét és a reaktánsok koncentrációját jelentősen megnöveljük, intenzívebb keveredés és nagyobb túltelítés érhető el a reaktáns oldatok között, melynek következtében a SOD polimorfok várhatóan nagyobb arányban fognak képződni. Ezzel ellentétben, ha a kísérleti paraméterek értékeit lecsökkentjük, a lassú reakció és keveredés miatt a termodinamikailag stabil, de az alkalmazás szempontjából kevésbé hasznos polimorfok lesznek jelen a termékben nagyobb mennyiségben.

## 6. Összefoglalás

Doktori tanulmányaim keretén belül csapadékképződési reakciók kinetikai vizsgálatával, valamint áramlásos körülmények között létrejövő csapadékmintázatok mikro- és makroszerkezetének elemzésével foglalkoztam. Munkánk során célunk volt a különféle kísérleti körülmények hatásának feltérképezése az áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadék-rétegben kialakuló csapadékszerkezetekre, majd ezen ismereteink felhasználásával az irodalomban nagy érdeklődést keltő ZIF kristályok különböző polimorfjainak tervezett előállítására. Ahhoz, hogy ez megvalósítható legyen, a ZIF-ek képződésére és növekedésére vonatkozó kinetikai jellemzők felderítése is nélkülözhetetlen volt, így kísérleteink során ennek tanulmányozását is elvégeztük.

Elsőként az áramlásos rendszerben kialakuló kristályok mikroszerkezetének hatását vizsgáltuk meg a makroszkopikusan látható csapadékmintázatok jellemzőire. A kísérletek során különböző anionok (foszfát-, szulfát-, karbonát- és szilikát-ionok) oldatát injektáltuk kalcium-klorid vizes oldatába, melynek eredményeként lényegesen eltérő tulajdonságokkal rendelkező mintázatok alakultak ki. A kalcium-karbonát és -szilikát esetén membrános, illetve csapadécsöves struktúrák kialakulását tapasztaltuk egy bizonyos áramlási sebesség felett, míg a kalcium-foszfát és -szulfát mintázatokra ez nem volt jellemző. Optikai mikroszkópos vizsgálataink rámutattak arra, hogy ezen jelenség hátterében a kristályok mikroszerkezete áll, hiszen azok mérete és darabszáma lényegesen eltér a különféle kémiai rendszereknél. Abban az esetben, ha a reaktánsok érintkezését követően kevesebb, de nagyobb méretű kristály keletkezik, azok egymástól elkülönülve képesek kiüledni, így nem befolyásolják számottevően az áramlási viszonyokat. Ennek következtében radiális szimmetriával rendelkező mintázatok képződnek a két plexilap közötti reakcióterben (kalcium-foszfát és -szulfát). Ezzel szemben, ha a reakció eredményeként nagyszámú, de apró csapadékszemcse alakul ki, közöttük van der Waals jellegű kölcsönhatás jöhet létre a nagy részecskesűrűségnek köszönhetően. Ekkor egy kolloid gél régió kialakulását tapasztalhatjuk a reaktáns oldatok közötti határfelületen, amely lokális viszkozitás növekedést idéz elő. Ebből adódóan az így létrejövő viszkozitásgradiens vezet a makroszkopikusan látható membrán-, illetve csapadécsöves szerkezetek kialakulásához ezen rendszerek esetén (kalcium-karbonát és -szilikát). Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy az általunk alkalmazott áramlásvezérelt rendszerben nagyobb kölcsönhatás érhető el a csapadékképződés és a hidrodinamika között, amennyiben a gócképződés dominál a gócnövekedéssel szemben.

Miután megállapítottuk a mintázatok mikro- és makroszerkezete közötti összefüggéseket, a reakciók sebességének hatását is megvizsgáltuk a csapadékstruktúrák jellemzőire, hiszen ennek ismerete szintén elengedhetetlen a későbbi szintézis tervezés szempontjából. Ennek tanulmányozását az eltérő kinetikával jellemezhető alkáliföldfém (Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II))- és átmenetifém (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))-oxalát csapadékok előállításán keresztül végeztük el. Ezen kísérleteink során a plexilapok közötti reakcióteret a különféle

fémionok oldataival töltöttük meg, majd ebbe injektáltuk be a nátrium-oxalát oldatát különböző áramlási sebességekkel. Megfigyeltük, hogy az eltérő sebességgel jellemezhető reakciók különféle csapadékstruktúrák kialakulását eredményezik. Abban az esetben, ha a kémiai reakció lassú az áramlás időskálájához viszonyítva, gyűrűs csapadékszerkezetek alakulnak ki, hiszen a szilárd termék csak a beinjektálás megszűnését követően jelenik meg. Ezzel ellentétben, ha a reakció és az injektálás sebessége összemérhető, a csapadékszemesek már az áramlás kezdetétől képződnek és kiülednek, így azok a mintázat teljes területét képesek lefedni a radiális szimmetria megtartása mellett. Végül, ha a reakció lényegesen gyorsabb az áramláshoz viszonyítva, a gócképződés folyamata kedvezményezetté válik, melynek eredményeként jelentős kölcsönhatás alakul ki a csapadékképződés és a hidrodinamika között, amely a mintázatok körszimmetriájának megtörését eredményezi. Tehát ahhoz, hogy az általunk alkalmazott áramlásos rendszerben összetett csapadékstruktúrákat tudjunk előállítani olyan kísérleti körülményeket kell biztosítanunk, melyek lehetővé teszik a reakciók gyors lejátszódását.

Mindezek ismeretében már lehetőségünk nyílt tervezett tulajdonságokkal rendelkező csapadékmintázatok előállítására, így munkánk következő szakaszában ennek tanulmányozását végeztük el. Célunk volt a kísérleti paraméterek megfelelő hangolásával a korábbiakban tapasztalt csapadékmembrános/csöves struktúrák létrehozása különféle alkáliföldfém (Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II))-karbonát rendszerekben. Kísérleteink során elsőként a tiszta (egy fémiont tartalmazó) csapadékok esetén igyekeztünk létrehozni a kívánt szerkezeteket oly módon, hogy a nátrium-karbonát tömény oldatát különböző fémionok növekvő koncentrációjú oldataiba injektáltuk. A kalcium-, stroncium- és bárium-karbonát esetén azt tapasztaltuk, hogy kellően magas oldatkonzentrációk alkalmazásával előállíthatóak a kívánt csapadékstruktúrák, hiszen ilyen körülmények között kedvezővé válik a gócképződés folyamata, ezáltal a membránszerkezet kialakulása. A magnézium-karbonát esetében azonban a legnagyobb oldatkonzentrációk sem voltak elegendőek ahhoz, hogy létrejöjjön a csapadékmembrán. Ebből adódóan ezen mintázat makroszerkezetének további módosítását igyekeztünk megvalósítani a magnézium-, valamint a többi alkáliföldfém-ion megfelelő kombinálásával, ugyanis ily módon megnövelhető a túltelítés mértéke és kedvezményezettebbé tehető a gócképződés folyamata. Azt tapasztaltuk, hogy az ionok együttes alkalmazásával befolyásolható a magnézium-karbonát csapadék makroszerkezete, hiszen már viszonylag alacsony hozzáadott alkáliföldfém-ion koncentráció mellett is kialakult a csapadékcsöves struktúra. A mintázatok mikroszerkezetének vizsgálata továbbá arra is rámutatott, hogy a fémionok kombinálásával módosítható a kristályok morfológiája, mérete és kristályfázisa is a tiszta csapadékokhoz viszonyítva. Ezenkívül azt is bebizonyítottuk, hogy a kiindulási koncentrációk változtatásával a kompozit kristályok összetétele is befolyásolható. Ezen eredményeink azt mutatják, hogy az általunk alkalmazott áramlásvezérelt rendszer lehetővé teszi tervezett mikro- és makroszerkezetű termékek előállítását megfelelő kísérleti paraméterek beállítása esetén.



Végül munkánk utolsó részeként a ZIF-8, valamint a ZIF-67 típusú fémorganikus szilárd térhálók különböző polimorfjainak tervezett előállítását tűztük ki célul egy áramlásvezérelt rendszerben és vékony folyadékrétegben kidolgozott szintézismódszer segítségével. Mivel a ZIF kristályok képződésének kinetikájára vonatkozóan még nem álltak rendelkezésünkre irodalmi adatok, elsőként ennek tanulmányozását végeztük el. Ezen kísérletek során jól kevert rendszerben reagáltattuk egymással a fémionok (Zn(II), vagy Co(II)) és a 2-MeIm különböző koncentrációjú vizes oldatait, majd UV-vis spektrofotométerrel követtük nyomon a reakcióelegy turbiditásának időbeli változását. Megállapítottuk, hogy tömény oldatok alkalmazása, ezáltal gyors reakciók esetén nem változott a turbiditás az idő előrehaladtával, míg az alacsonyabb koncentrációk mellett lejátszódó lassú reakciók esetében lépcsőzetes kinetikai görbe alakult ki. Mivel az elegy turbiditása a képződő kristályok tulajdonságaitól függ, úgy gondoltuk, hogy a második lépcső kialakulását a kezdetben leváló termék jellemzőinek megváltozása okozza. Ennek bizonyítása érdekében a kristályok mikroszerkezetének időbeli alakulását is megvizsgáltuk két olyan koncentrációpár esetén, melyek különböző lefutású kinetikai görbéket eredményeztek. Megállapítottuk, hogy az alacsonyabb koncentrációknál tapasztalt második turbiditásnövekedés a kezdetben leváló kolloid köztitermék átkristályosodásához köthető, míg a változatlan turbiditással jellemezhető görbék esetén nem változik a kristályok mikroszerkezete az idő előrehaladtával. Ezenkívül azt is megmutattuk, hogy a híg oldatok alkalmazásával lejátszatott lassú reakciók a termodinamikailag stabil, de kis porozitású polimorf kialakulásához vezetnek, míg a magas oldatkoncentrációk mellett végbemenő gyors reakciók a termodinamikailag kevésbé stabil, viszont nagy fajlagos felületű termék képződését teszik lehetővé. Tehát a különféle polimorfok előállítását kinetikai szabályozás révén érhetjük el, melyet jól kevert rendszerben a reaktánsok kiindulási koncentrációjával befolyásolhatunk.

A ZIF kristályok képződésére és növekedésére vonatkozó kinetikai jellemzők megismerése már lehetővé tette, hogy a reakció és az áramlás tipikus időskáláit összehangoljuk, majd a különféle polimorfok áramlásvezérelt szintézisét is elvégezzük. A kísérletek során a fémionok (Zn(II), vagy Co(II)) oldatait töltöttük a vékony reakciótérbe, majd ebbe történt a 2-MeIm oldatának befecskendezése. Megállapítottuk, hogy az általunk alkalmazott berendezésben a két polimorf együttes képződése is megvalósítható, melyek egymástól térben elkülönülve jelennek meg. A beinjektálás helyétől nem messze a termodinamikailag kevésbé stabil, de hasznos polimorf képződését tapasztaltuk, míg a perifériához közelebb a kis porozitású termék alakult ki. Ennek oka, hogy a reaktor geometriájából adódóan a beömlőnyílástól távolodva gyengül az áramlás, így az alkalmazás szempontjából releváns polimorf képződésének kedvező kinetikai kontroll csak a beinjektálás kezdetén tud érvényesülni. Abban az esetben, ha a kísérleti paraméterek értékét tovább módosítjuk (pl. áramlási sebesség, reaktáns koncentrációk) a különféle polimorfok tervezett előállítására nyílhat lehetőségünk, amely az áramlásvezérelt szintézis előnyét támasztja alá a jól kevert rendszerrel szemben.

## 7. Summary

During my PhD studies, the kinetics of precipitation reactions and the micro- and macrostructure of flow-driven confined precipitate patterns were investigated. Our aim was to examine the effect of various experimental conditions on the precipitate structures in a Hele-Shaw cell, and to apply these observations to produce different polymorphs of ZIF crystals, which are the target of a great interest in the literature. In order to do this, it was also essential to analyze the kinetics of nucleation and crystal growth processes related to ZIFs.

At first, the effect of microstructure on the macroscopic precipitate pattern formation was investigated in the applied flow-driven system. During the experiments, the solutions of various anions (phosphate, sulfate, carbonate, and silicate ions) were injected into the aqueous solution of calcium chloride, which resulted in significantly different precipitate patterns. In case of calcium carbonate and silicate, membranous or precipitate tube structures evolve when appropriately high flow rates are applied. However, the calcium phosphate and sulfate precipitates do not exhibit these structures. Optical microscopy measurements have shown that this phenomenon can be explained by the microstructure of crystals, since the size and density of particles significantly differ in various chemical systems. If a low number of large crystals form after the contact of reactant solutions, they sediment separately from each other, thus they do not have a significant affect on the flow field. As a result, radially symmetric patterns can evolve in the thin horizontal gap between the two Plexiglas plates (the case of calcium phosphate and sulfate). However, if a large number of tiny crystals appear during the reactions, a van der Waals-type interaction can occur between them due to the large particle density, leading to the formation of a colloidal gel region at the interface of the reactant solutions. This causes a local viscosity increase, generating a viscosity gradient in the system, which results in a membranous or precipitate tube structure (the case of calcium carbonate and silicate). According to these results, more intense interaction can be achieved between the precipitate formation and hydrodynamics in the applied confined flow reactor if nucleation dominates over crystal growth process.

In the next step, the impact of the reaction rate on macroscopic precipitate pattern characteristics was explored, since this parameter is also essential in terms of designing synthesis methods. This was studied in case of alkaline earth metal (Mg(II), Ca(II), Sr(II), and Ba(II)) and transition metal (Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)) oxalate precipitates, which crystallize on very different time scales. The precipitate patterns were produced by filling the setup with various metal ion solutions, then sodium oxalate solution was injected into this at different flow rates. Depending on the rates of reactions, diverse precipitate structures are obtained. If the time scale of precipitation is relatively long compared to that of flow, annular patterns form, since the product appears only later after the end of injection. In contrast, if the rates of reaction and flow are comparable, crystals evolve and sediment nearly immediately after the contact of reactant solutions. In this case, the particles cover the entire pattern area while

maintaining radial symmetry. Finally, if the time scale of reaction is significantly short compared to injection, nucleation becomes the favored process resulting in a notable interaction between reaction and flow. Therefore, the radial symmetry of patterns breaks. Accordingly, in order to produce complex precipitate structures in a confined flow reactor, it is important to provide such experimental parameters which lead to fast reactions.

Considering the obtained results, as a next step, we attempted to produce precipitate patterns with designed properties. Our aim was to synthesize the previously observed membranous or precipitate tube structures in various alkaline earth metal (Mg(II), Ca(II), Sr(II), or Ba(II)) carbonate systems by fine-tuning the experimental parameters. At first, we investigated the formation of desired structures in case of one component carbonate precipitates (containing only one type of metal ions). During these experiments, the gap was filled with various cation solutions separately, which were applied in increasing concentrations, and then a concentrated sodium carbonate solution was injected into this. In case of calcium, strontium, and barium carbonate systems, the precipitate membrane/tube structures can be produced by using appropriately high reactant concentrations. Under these experimental conditions, nucleation and thus precipitate membrane formation is the beneficiary process. However, magnesium carbonate precipitate does not exhibit the desired structures, even at the highest reactant concentrations. Therefore, we attempted to modify the macrostructure of this pattern by combining magnesium with other alkaline earth metal ions to increase the supersaturation and to favor the nucleation. In case of these composite patterns desired precipitate tube structure evolves already at relatively low added alkaline earth metal ion concentrations. This suggests that the macrostructure of magnesium carbonate can be influenced by the combination of various ions. Furthermore, the microstructure (morphology, size, and crystalline phase) of the patterns also changes as compared to one component precipitates if the reaction takes place in the presence of two alkaline earth metal ions. In addition, the composition of crystals can be also modified by varying the initial reactant concentrations and their ratio. These results prove that, by changing the experimental parameters, the applied flow-driven system allows the production of precipitates with desired micro- and macrostructure.

Finally, our aim was the designed production of the different polymorphs of ZIF-8 and ZIF-67 type metal-organic frameworks by applying the developed flow-driven synthesis method in a confined reactor. In order to do this, firstly it was essential to examine the kinetics of the formation of ZIF crystals, since these data were not available in the literature. During the experiments, aqueous solutions of metal ions (Zn(II) or Co(II)) and 2-MeIm were filled into a cuvette at different concentrations, and then the temporal change of turbidity was measured in a well-stirred system by a UV-vis spectrophotometer. In cases of concentrated solutions and thus fast reactions, after an initial increase the turbidity does not change over time. However, at lower reactant concentrations and hence slower reactions, a stepwise kinetic curve evolves. Since the turbidity of mixture depends on crystal properti-

es, the second turbidity increase can be attributed to the change of size and morphology of crystals during the reaction. To prove this, the time evolution of the microstructure of ZIFs was also examined in case of two different initial concentrations. It is shown that at lower reactant concentrations, the stepwise character of the kinetic curves is indeed caused by the recrystallization of initially formed colloidal intermediate. However, in case of constant turbidity at concentrated solutions, the microstructure of crystals does not change over time. Furthermore, it is also found that the application of dilute solutions, and thus slow reactions lead to the formation of the thermodynamically stable but low porosity polymorph, while fast reactions at high reactant concentrations allow the formation of the thermodynamically less stable but useful product. According to these results, various polymorphs of ZIF crystals can be produced in a well-stirred system via kinetic control, which is influenced by the initial solution composition.

After the kinetic characterization of ZIF crystal formation, time scale matching of reaction and flow was carried out, which allowed the flow-driven synthesis of various polymorphs. During the experiments, a thin horizontal gap was filled with the solution of precipitating cation (Zn(II) or Co(II)), and then 2-MeIm solution was injected into this host solution. It is found that, the different polymorphs form together but they are spatially separated from each other in the applied confined flow reactor. Close to the pattern periphery, thermodynamically stable polymorph with low porosity forms, while at the inlet, thermodynamically less stable but useful polymorph is present. This morphology change along the pattern radius can be explained by the reactor geometry, which modifies flow conditions at different distances from the inlet location. Near the periphery, the flow becomes weak, thus the kinetic control cannot be fulfilled, which causes the formation of the desired polymorph. However, the further modification of experimental parameters (e.g., flow rate, reactant concentrations) allows the designed production of different products, which demonstrates the advantage of a flow-driven system over a well-stirred synthesis.

## Irodalomjegyzék

- [1] F. Nudelman, B.A. Gotliv, L. Addadi, S. Weiner, *Mollusk shell formation: Mapping the distribution of organic matrix components underlying a single aragonitic tablet in naacre*, J. Struct. Biol., **153**, 176–187 (2006).
- [2] F. Aladjem, R.W. Jaross, R.L. Paldino, J.A. Lackner, *The antigen-antibody reaction. III. Theoretical considerations concerning the formation, location, and curvature of the antigen-antibody precipitation zone in agar diffusion plates, and a method for the determination of diffusion coefficients of antigens and antibodies*, J. Immunol., **83**, 221–231 (1959).
- [3] C. Fan, J. Li, G. Xu, H. He, X. Ye, Y. Chen, X. Sheng, J. Fu, D. He, *Facile fabrication of nano-hydroxyapatite/silk fibroin composite via a simplified coprecipitation route*, J. Mater. Sci., **45**, 5814–5819 (2010).
- [4] E. Hughes, A. Parkes, R.L. Williams, M.J. Jenkins, L.M. Grover, *Formulation of a covalently bonded hydroxyapatite and poly(ether ether ketone) composite*, J. Tissue Eng., **9**, 1–13 (2018).
- [5] K. Burger, *Az analitikai kémia alapjai. Kémiai és műszeres elemzés*, Semmelweis Kiadó, Budapest, (2012).
- [6] B. Halling-Sorensen, S.E. Jorgensen, *The removal of nitrogen compounds from wastewater; 11. Precipitation*, Environ. Sci. Stud., 355–392 (1993).
- [7] M.C. Mascolo, Y. Pei, T.A. Ring, *Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases*, Materials, **6**, 5549–5567 (2013).
- [8] A.I. Khana, D. O'Hare, *Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications*, J. Mater. Chem., **12**, 3191–3198 (2002).
- [9] D. Saliba, M. Ammar, M. Rammal, M. Al-Ghoul, M. Hmadeh, *Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives*, J. Am. Chem. Soc., **140**, 1812–1823 (2018).
- [10] B. Bohner, B. Endrődi, D. Horváth, Á. Tóth, *Flow-driven pattern formation in the calcium-oxalate system*, J. Chem. Phys., **144**, 164504 (2016).
- [11] Q. Wang, M.R. Bentley, O. Steinbock, *Self-organization of layered inorganic membranes in microfluidic devices*, J. Phys. Chem. C, **121**, 14120–14127 (2017).
- [12] P.W. Atkins, *Fizikai kémia II: Egyensúly*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (2002).

- [13] J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, 4. kiadás, Oxford (2001).
- [14] M. Çelikkilek, A.E. Ersundu, S. Aydın, *Crystallization kinetics of amorphous materials, Advances in crystallization processes*, InTech, Croatia (2012).
- [15] M. Donnet, P. Bowen, N. Jongen, J. Lemaître, H. Hofmann, *Use of seeds to control precipitation of calcium carbonate and determination of seed nature*, *Langmuir*, **21**, 100–108 (2005).
- [16] P.W. Atkins, *Fizikai kémia III: Változás*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (2002).
- [17] R.E. Liesegang, *Ueber einige eigenschaften von gallerten*, *Naturwiss. Wochenschr.*, **30**, 353 (1896).
- [18] I. Lagzi, *Precipitation patterns in reaction-diffusion systems*, *Research Signpost* (2010).
- [19] H. Nabika, M. Itatani, I. Lagzi, *Pattern formation in precipitation reactions: The Liesegang phenomenon*, *Langmuir*, **36**, 481–497 (2020).
- [20] S. Thomas, G. Varghese, D. Bárdfalvy, I. Lagzi, Z. Rácz, *Helicoidal precipitation patterns in silica and agarose gels*, *Chem. Phys. Lett.*, **599**, 159–162 (2014).
- [21] T. Karam, H. El-Rassy, F. Zaknoun, Z. Moussa, R. Sultan, *Liesegang banding and multiple precipitate formation in cobalt phosphate systems*, *Chem. Phys. Lett.*, **525**, 54–59 (2012).
- [22] L. Kalash, R. Sultan, *Routes to fractality and entropy in Liesegang systems*, *Chaos*, **24**, 023121 (2014).
- [23] L.M. Barge, S.S.S. Cardoso, J.H.E. Cartwright, G.J.T. Cooper, L. Cronin, A. De Wit, I.J. Doloboff, B. Escibano, R.E. Goldstein, F. Haudin, D.E.H. Jones, A.L. Mackay, J. Maselko, J.J. Pagano, J. Pantaleone, M.J. Russell, C.I. Sainz-Díaz, O. Steinbock, D.A. Stone, Y. Tanimoto, N.L. Thomas, *From chemical gardens to chemobrionics*, *Chem. Rev.*, **115**, 8652–8703 (2015).
- [24] <https://www.insilico.hu/liesegang/effects/effects.html><sup>1</sup>
- [25] G. Butler, H.C.K. Ison, *An unusual form of corrosion product*, *Nature*, **182**, 1229–1230 (1958).
- [26] D.D. Double, A. Hellowell, *The hydration of Portland cement*, *Nature*, **261**, 486–488 (1976).

---

<sup>1</sup>Az internetes forráshely 2024.05.27-én elérhető volt.

- [27] A.G. Boulay, G.J.T. Cooper, L. Cronin, *Morphogenesis of polyoxometalate cluster-based materials to microtubular network architectures*, Chem. Commun., **48**, 5088–5090 (2012).
- [28] S. Thouvenel-Romans, O. Steinbock, *Oscillatory growth of silica tubes in chemical gardens*, J. Am. Chem. Soc., **125**, 4338–4341 (2003).
- [29] S. Thouvenel-Romans, W. van Saarloos, O. Steinbock, *Silica tubes in chemical gardens: Radius selection and its hydrodynamic origin*, Europhys. Lett., **67**, 42–48 (2004).
- [30] E. Rauscher, G. Schusztter, B. Bohner, Á. Tóth, D. Horváth, *Osmotic contribution to the flow-driven tube formation of copper–phosphate and copper–silicate chemical gardens*, Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 5766–5770 (2018).
- [31] S. Thouvenel-Romans, J.J. Pagano, O. Steinbock, *Bubble guidance of tubular growth in reaction–precipitation systems*, Phys. Chem. Chem. Phys., **7**, 2610–2615 (2005).
- [32] L. Roszol, O. Steinbock, *Controlling the wall thickness and composition of hollow precipitation tubes*, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 20100–20103 (2011).
- [33] D. Takács, G. Schusztter, D. Sebők, Á. Kukovecz, D. Horváth, Á. Tóth, *Magnetic-field-manipulated growth of flow-driven precipitate membrane tubes*, Chem. Eur. J., **25**, 14826–14833 (2019).
- [34] É. Pópitay-Tóth, G. Schusztter, D. Horváth, Á. Tóth, *Peristalticity-driven banded chemical garden*, J. Chem. Phys., **148**, 184701 (2018).
- [35] H.S.H. Shaw, *Investigation of the nature of surface resistance of water and of streamline motion under certain experimental conditions: Second paper*, Institution of Naval Architects (1898).
- [36] F. Haudin, V. Brasiliense, J.H.E. Cartwright, F. Brau, A. De Wit, *Genericity of confined chemical garden patterns with regard to changes in the reactants*, Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 12804–12811 (2015).
- [37] G. Schusztter, A. De Wit, *Comparison of flow-controlled calcium and barium carbonate precipitation patterns*, J. Chem. Phys., **145**, 224201 (2016).
- [38] A.D. Bond, R. Boese, G.R. Desiraju, *On the polymorphism of aspirin: Crystalline aspirin as intergrowths of two “polymorphic” domains*, Angew. Chem. Int. Ed., **46**, 618–622 (2007).

- [39] J. Sibik, M.J. Sargent, M. Franklin, J. Axel Zeitler, *Crystallization and phase changes in paracetamol from the amorphous solid to the liquid phase*, *Mol. Pharmaceutics*, **11**, 1326–1334 (2014).
- [40] M. Zhu, D. Srinivas, S. Bhogeswararao, P. Ratnasamy, M.A. Carreon, *Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO<sub>2</sub> and styrene oxide*, *Catal. Commun.*, **32**, 36–40 (2013).
- [41] E. Tóth-Szeles, G. Schuszter, Á. Tóth, Z. Kónya, D. Horváth, *Flow-driven morphology control in the cobalt–oxalate system*, *CrystEngComm*, **18**, 2057 (2016).
- [42] G. Pótári, Á. Tóth, D. Horváth, *Precipitation patterns driven by gravity current*, *Chaos*, **29**, 073117 (2019).
- [43] B. Bohner, G. Schuszter, O. Berkesi, D. Horváth, Á. Tóth, *Self-organization of calcium oxalate by flow-driven precipitation*, *Chem. Commun.*, **50**, 4289–4291 (2014).
- [44] A.G. Xyla, E.K. Giannimaras, P.G. Koutsoukos, *The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions*, *Colloids Surf.*, **53**, 241–255 (1991).
- [45] S. Jiang, J.H. ter Horst, *Crystal nucleation rates from probability distributions of induction times*, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 256–261 (2011).
- [46] C. Brandel, J.H. ter Horst, *Measuring induction times and crystal nucleation rates*, *Faraday Discuss.*, **179**, 199–214 (2015).
- [47] N.P. Das, B. Müller, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schuszter, *Macroscale precipitation kinetics: Towards complex precipitate structure design*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 19768–19775 (2018).
- [48] Sz. Ziegenheim, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos, *The kinetics of the precipitation of gypsum, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, over a wide range of reactant concentrations*, *React. Kinet. Mech. Catal.*, **131**, 75–88 (2020).
- [49] A.V. Peskin, C.C. Winterbourn, *Kinetics of the reactions of hypochlorous acid and amino acid chloramines with thiols, methionine, and ascorbate*, *Free Radic. Biol. Med.*, **30**, 572–579 (2001).
- [50] F. Simon, I. Fábián, M. Szabó, *Oxidation of branched chain amino acids by HOCl: Kinetics and mechanism*, *J. Hazard. Mater.*, **470**, 134145 (2024).
- [51] R. Zahorán, Á. Kukovecz, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schuszter, *High-speed tracking of fast chemical precipitations*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 11345–11350 (2019).



- [52] N.P. Das, R. Zahorán, L. Janovák, Á. Deák, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schuszter, *Kinetic characterization of precipitation reactions: Possible link between a phenomenological equation and reaction pathway*, *Cryst. Growth Des.*, **20**, 7392–7398 (2020).
- [53] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*, *Nature*, **423**, 705–714. (2003).
- [54] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, *Hydrogen storage in metal–organic frameworks*, *Chem. Rev.*, **112**, 782–835 (2012).
- [55] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Methane storage in metal–organic frameworks*, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5657–5678 (2014).
- [56] J.M. Simmons, H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *Carbon capture in metal–organic frameworks – a comparative study*, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2177–2185 (2011).
- [57] R.-B. Lin, S. Xiang, H. Xing, W. Zhou, B. Chen, *Exploration of porous metal–organic frameworks for gas separation and purification*, *Coord. Chem. Rev.*, **378**, 87–103 (2019).
- [58] D. Yang, B.C. Gates, *Catalysis by metal organic frameworks: Perspective and suggestions for future research*, *ACS Catal.*, **9**, 1779–1798 (2019).
- [59] W. Hu, B. Pattengale, J. Huang, *Zeolitic imidazolate frameworks as intrinsic light harvesting and charge separation materials for photocatalysis*, *J. Chem. Phys.*, **154**, 240901 (2021).
- [60] H. Zheng, Y. Zhang, L. Liu, W. Wan, P. Guo, A.M. Nyström, X. Zou, *One-pot synthesis of metal–organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 962–968 (2016).
- [61] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-S. Ahn, *ZIF-8: A comparison of synthesis methods*, *J. Chem. Eng.*, **271**, 276–280 (2015).
- [62] Z. Akimbekov, A.D. Katsenis, G.P. Nagabhushana, G. Ayoub, M. Arhangelskis, A.J. Morris, T. Frišćić, A. Navrotsky, *Experimental and theoretical evaluation of the stability of true MOF polymorphs explains their mechanochemical interconversions*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7952–7957 (2017).
- [63] P. Pachfule, R. Das, P. Poddar, R. Banerjee, *Solvothermal synthesis, structure, and properties of metal organic framework isomers derived from a partially fluorinated link*, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 1215–1222 (2011).
- [64] Z. Ni, R.I. Masel, *Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12394–12395 (2006).

- [65] J. Ren, T. Segakweng, H.W. Langmi, N.M. Musyoka, B.C. North, M. Mathe, D. Besarabov, *Microwave-assisted modulated synthesis of zirconium-based metal–organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications*, *Int. J. Mater. Res.*, **105**, 516–519 (2014).
- [66] W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Sonochemical synthesis of MOF-5*, *Chem. Commun.*, **47**, 6336–6338 (2008).
- [67] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *Metal–organic frameworks – prospective industrial applications*, *J. Mater. Chem.*, **16**, 626–636 (2016).
- [68] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S.L. James, *Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework*, *CrystEngComm*, **8**, 211–214 (2006).
- [69] R.Z. Douaihy, M. Al-Ghoul, M. Hmadeh, *Liesegang banding for controlled size and growth of zeolitic-imidazolate frameworks*, *Small*, **15**, 1901605 (2019).
- [70] O. Kolmykov, J.-M. Commenge, H. Alem, E. Girot, K. Mozet, G. Medjahdi, R. Schneider, *Microfluidic reactors for the size-controlled synthesis of ZIF-8 crystals in aqueous phase*, *Mater. Des.*, **122**, 31–41 (2017).
- [71] J. Cravillon, C.A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, M. Wiebcke, *Fast nucleation and growth of ZIF-8 nanocrystals monitored by time-resolved in situ small-angle and wide-angle X-ray scattering*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8067–8071 (2011).
- [72] J.P. Patterson, P. Abellan, M.S. Denny, Jr., C. Park, N.D. Browning, S.M. Cohen, J.E. Evans, N.C. Gianneschi, *Observing the growth of metal–organic frameworks by in situ liquid cell transmission electron microscopy*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7322–7328 (2015).
- [73] W. Guo, W. Xia, K. Cai, Y. Wu, B. Qiu, Z. Liang, C. Qu, R. Zou, *Kinetic-controlled formation of bimetallic metal–organic framework hybrid structures*, *Small*, **13**, 1702049 (2017).
- [74] J. Yao, R. Chen, K. Wang, H. Wang, *Direct synthesis of zeolitic imidazolate framework-8/chitosan composites in chitosan hydrogels*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **165**, 200–204 (2013).
- [75] J.E. Ellis, Z. Zeng, S.I. Hwang, S. Li, T.-Y. Luo, S.C. Burkert, D.L. White, N.L. Rosi, J.J. Gassensmith, A. Star, *Growth of ZIF-8 on molecularly ordered 2-methylimidazole/single-walled carbon nanotubes to form highly porous, electrically conductive composites*, *Chem. Sci.*, **10**, 737 (2019).

- [76] K. Bene, E. Balog, G. Schuszter, *Synthesis and composition modification of precipitate tubes in a confined flow reactor*, Phys. Chem. Chem. Phys., **25**, 27293 (2023).
- [77] G. Schuszter, F. Brau, A. De Wit, *Flow-driven control of calcium carbonate precipitation patterns in a confined geometry*, Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 25592 (2016).
- [78] F. Brau, G. Schuszter, A. De Wit, *Flow control of  $A + B \rightarrow C$  fronts by radial injection*, Phys. Rev. Lett., **118**, 134101 (2017).
- [79] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, *QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD*, J. Appl. Cryst., **48**, 598–603 (2015).
- [80] S.R. Venna, J.B. Jasinski, M.A. Carreon, *Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8*, J. Am. Chem. Soc., **132**, 18030–18033 (2010).
- [81] E. Balog, K. Bittmann, K. Schwarzenberger, K. Eckert, A. De Wit, G. Schuszter, *Influence of microscopic precipitate structures on macroscopic pattern formation in reactive flows in a confined geometry*, Phys. Chem. Chem. Phys., **21**, 2910–2918 (2019).
- [82] S. Kotrlý, L. Šůcha, *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*, Ellis Horwood Limited, Anglia (1985).
- [83] A. Singh, Y. Singh, K.M. Pandey, *Viscous fingering instabilities in radial Hele-Shaw cell: A review*, Mater. Today Proc., **26**, 760–762 (2020).
- [84] M. Ni, B.D. Ratner, *Differentiation of calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques—an XPS and TOF-SIMS study*, Surf. Interface Anal., **40**, 1356–1361 (2008).
- [85] P. Ye, F. Xiao, S. Wei, *Biom mineralization and characterization of calcite and vaterite induced by the fungus cladosporium sp. YPLJS-14*, Minerals, **13**, 1344 (2023).
- [86] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Leipzig, Germany, vol. 2, part 1. (1896).
- [87] Y. Nagatsu, Y. Ishii, Y. Tada, A. De Wit, *Hydrodynamic fingering instability induced by a precipitation reaction*, Phys. Rev. Lett., **113**, 024502 (2014).
- [88] J. Schlomach, K. Quarch, M. Kind, *Investigation of precipitation of calcium carbonate at high supersaturations*, Chem. Eng. Technol., **29**, 157–285 (2006).
- [89] R.D. Coatman, N.L. Thomas, D.D. Double, *Studies of the growth of "silicate gardens" and related phenomena*, J. Mater. Sci., **15**, 2017–2026 (1980).

- [90] J.H.E. Cartwright, B. Escribano, S. Khokhlov, C.I. Sainz-Díaz, *Chemical gardens from silicates and cations of group 2: A comparative study of composition, morphology and microstructure*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 1030–1036 (2011).
- [91] G.M. Homsy, *Viscous fingering in porous media*, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **19**, 271–311 (1987).
- [92] F. Haudin, A. De Wit, *Patterns due to an interplay between viscous and precipitation-driven fingering*, *Phys. Fluids*, **27**, 113101 (2015).
- [93] F. Haudin, L.A. Riolfo, B. Knaepen, G.M. Homsy, A. De Wit, *Experimental study of a buoyancy-driven instability of a miscible horizontal displacement in a Hele-Shaw cell*, *Phys. Fluids*, **26**, 044102 (2014).
- [94] A. Baker, Á. Tóth, D. Horváth, J. Walkush, A.S. Ali, W. Morgan, Á. Kukovecz, J.J. Pantaleone, J. Masekko, *Precipitation pattern formation in the copper(II) oxalate system with gravity flow and axial symmetry*, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8243–8248 (2009).
- [95] E. Balog, P. Papp, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schuszter, *The impact of reaction rate on the formation of flow-driven confined precipitate patterns*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 13390–13397 (2020).
- [96] Á. Tóth, D. Horváth, Á. Kukovecz, M. Masekko, A. Baker, S. Ali, J. Masekko, *Pathway control in the self-construction of complex precipitation forms in a Cu(II)-oxalate system*, *J. Syst. Chem.*, **3**, 4 (2012).
- [97] F. Qing, *Principles of calcium-based biomineralization*, *Prog. Mol. Subcell. Biol.*, **52**, 141–197 (2011).
- [98] L. Fernández-Díaz, A. Putnis, M. Prieto, C.V. Putnis, *The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium*, *J. Sediment. Res.*, **66**, 482–491 (1996).
- [99] L. Chen, J. Jiang, Z. Bao, J. Pan, W. Xu, L. Zhou, Z. Wu, X. Chen, *Synthesis of barium and strontium carbonate crystals with unusual morphologies using an organic additive*, *Russ. J. Phys. Chem.*, **87**, 2239–2245 (2013).
- [100] C. Pimentel, C.M. Pina, C.I. Sainz-Díaz, *New insights into dolomite and dolomite-analogue structures from first principles calculations*, *ACS Earth Space Chem.*, **6**, 2360–2367 (2022).
- [101] Q. Chen, T. Hui, H. Sun, T. Peng, W. Ding, *Synthesis of magnesium carbonate hydrate from natural talc*, *Open Chem. J.*, **18**, 951–961 (2020).

- [102] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, F. Zenikheri, L. Foughali, A. Guechi, *Preparation and characterization of membrane supports for microfiltration and ultrafiltration using kaolin (DD2) and CaCO<sub>3</sub>*, *Desalin. Water Treat.*, **57**, 5258 – 5265 (2016).
- [103] M.C. Reis, M.F.B. Sousa, F. Alobaid, C.A. Bertran, Y. Wang, *A two-fluid model for calcium carbonate precipitation in highly supersaturated solutions*, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 1571 – 1581 (2018).
- [104] D.D. Perrin, *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution: Supplement 1972*, International Union of Pure and Applied Chemistry, London, Butterworths (1972).
- [105] M. Jian, B. Liu, R. Liu, J. Qu, H. Wang, X. Zhang, *Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature*, *RSC Adv.*, **5**, 48433 – 48441 (2015).
- [106] E. Balog, G. Varga, Á. Kukovecz, Á. Tóth, D. Horváth, I. Lagzi, G. Schusztter, *Poly-morph selection of zeolitic imidazolate frameworks via kinetic and thermodynamic control*, *Cryst. Growth Des.*, **22**, 4268 – 4276 (2022).
- [107] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, *Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution*, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **184**, 55 – 60 (2014).
- [108] Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong, *Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 672 – 675 (2011).
- [109] N.A.H.M. Nordin, A.F. Ismail, N. Misdan, N.A.M. Nazri, *Modified ZIF-8 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation*, *AIP Conf. Proc.*, **1891**, 020091 (2017).
- [110] H. Zheng, D. Wu, Y. Wang, X. Liu, P. Gao, W. Liu, J. Wen, E.V. Rebrov, *One-step synthesis of ZIF-8/ZnO composites based on coordination defect strategy and its derivatives for photocatalysis*, *J. Alloys Compd.*, **838**, 155219 (2020).
- [111] Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, Y. Song, *In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy*, *Chem. Commun.*, **47**, 12694 – 12696 (2011).
- [112] L. Lin, T. Zhang, H. Liu, J. Qiu, X. Zhang, *In situ fabrication of a perfect Pd/ZnO@ZIF-8 core-shell microsphere as an efficient catalyst by a ZnO support-induced ZIF-8 growth strategy*, *Nanoscale*, **7**, 7615 – 7623 (2015).
- [113] G. Kumari, K. Jayaramulu, T.K. Maji, C. Narayana, *Temperature induced structural transformations and gas adsorption in the zeolitic imidazolate framework ZIF-8: A Raman study*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 11006 – 11012 (2013).

- [114] D.A. Carter, J.E. Pemberton, *Raman spectroscopy and vibrational assignments of 1- and 2-methylimidazole*, *J. Raman Spectrosc.*, **28**, 939 – 946 (1997).
- [115] C.-J. Mao, X.-W. Hu, J.-M. Song, H.-L. Niu, S.-Y. Zhang, *Synthesis of zinc 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (Zn(PAN)<sub>2</sub>) nanobelts with nonlinear optical property*, *CryStEngComm*, **14**, 6823 – 6826 (2012).
- [116] X. Guo, T. Xing, Y. Lou, J. Chen, *Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution*, *J. Solid State Chem.*, **235**, 107 – 112 (2016).
- [117] T. Truong, T.M. Hoang, C.K. Nguyen, Q.T.N. Huynh, N.T.S. Phan, *Expanding applications of zeolite imidazolate frameworks in catalysis: Synthesis of quinazolines using ZIF-67 as an efficient heterogeneous catalyst*, *RSC Adv.*, **5**, 24769 – 24776 (2015).

## Függelék

### F.1. Felhasznált oldatok jellemző paramétereit

F1. táblázat. Az alkalmazott vegyszerek különböző koncentrációjú ( $c$ ) vizes oldataira jellemző sűrűség ( $\rho$ ) és dinamikus viszkozitás ( $\mu$ ) értékek 25°C-on.

Vegyszerek	$c / M$	$\rho / g\ cm^{-3}$	$\mu / mPa\ s$
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5	1,0403	1,14
	1,0	1,0809	1,31
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0,5	1,0631	1,16
	1,0	1,1328	1,53
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	1,0490	1,18
	1,0	1,0982	1,67
Na <sub>2</sub> O(SiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> · xH <sub>2</sub> O	0,5	1,0344	1,43
	1,0	1,0738	1,54
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,25	1,0196	1,21
	1,0	1,0852	0,94
	2,0	1,1683	1,12
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O,	0,25	1,0163	1,25
SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O,	0,25	1,0311	1,22
BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,25	1,0421	1,17
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O,	0,25	1,0261	1,19
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O,	0,25	1,0270	1,21
CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,25	1,0270	1,21
	0,75	1,0853	1,47
ZnCl <sub>2</sub>	0,25	1,0267	1,15
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,25	1,0236	1,29

F2. táblázat. A ZIF-8 kristályok előállításához alkalmazott vegyszerek különböző koncentrációjú (*c*) vizes oldataira, valamint az oldatok összeöntése után jellemző *pH* értékek 25°C-on.

ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		<i>pH</i> (összeöntés után)
<i>c</i> / mM	<i>pH</i>	<i>c</i> / mM	<i>pH</i>	
3	5,9	60	9,9	8,9
4	6,9	80	10,0	9,0
8	5,7	160	10,4	9,0
16	6,6	320	10,5	9,1
25	6,5	500	10,6	9,0
37,5	6,5	750	10,8	9,1
50	6,3	1000	10,8	9,2
8	5,7	40	9,9	8,2
8	5,7	60	9,9	8,4
8	5,7	80	10,0	8,6
8	5,7	320	10,5	9,4



## F.2. A hidrodinamikai szimulációk paraméterkészlete

F3. táblázat. A hidrodinamikai szimulációhoz használt paraméterek:  $D$ ,  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\vec{u}$  és  $g$  rendre a diffúziós együttható, a sűrűség, a dinamikai viszkozitás, a lineáris áramlási sebesség vektor és a gravitációs gyorsulás.  $M^{2+}$  a két plexilap közé töltött fémion oldatot, míg  $A^{2-}$  a beinjektált nátrium-oxalát oldatot jelöli [95].

Paraméter	Érték	Mértékegység	
$D$	$A^{2-}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$m^2 s^{-1}$
	$M^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	
$\rho$	$A^{2-}$	1,01	$g cm^{-3}$
	$M^{2+}$	1,05	
$\mu$	$A^{2-}$	1,0	mPa s
	$M^{2+}$	1,0	
$\vec{u}$	i	$10^{-3}$	$m s^{-1}$
	ii	$10^{-2}$	
$g$	9,81	$m s^{-2}$	

### F.3. ZIF-8 kristályok infravörös rezgési átmeneteinek azonosítása

F4. táblázat. ZIF-8 kristályok infravörös rezgési átmenetei [110–112]; a SOD polimorf karakterisztikus sávjait \*-al jelöltük [106].

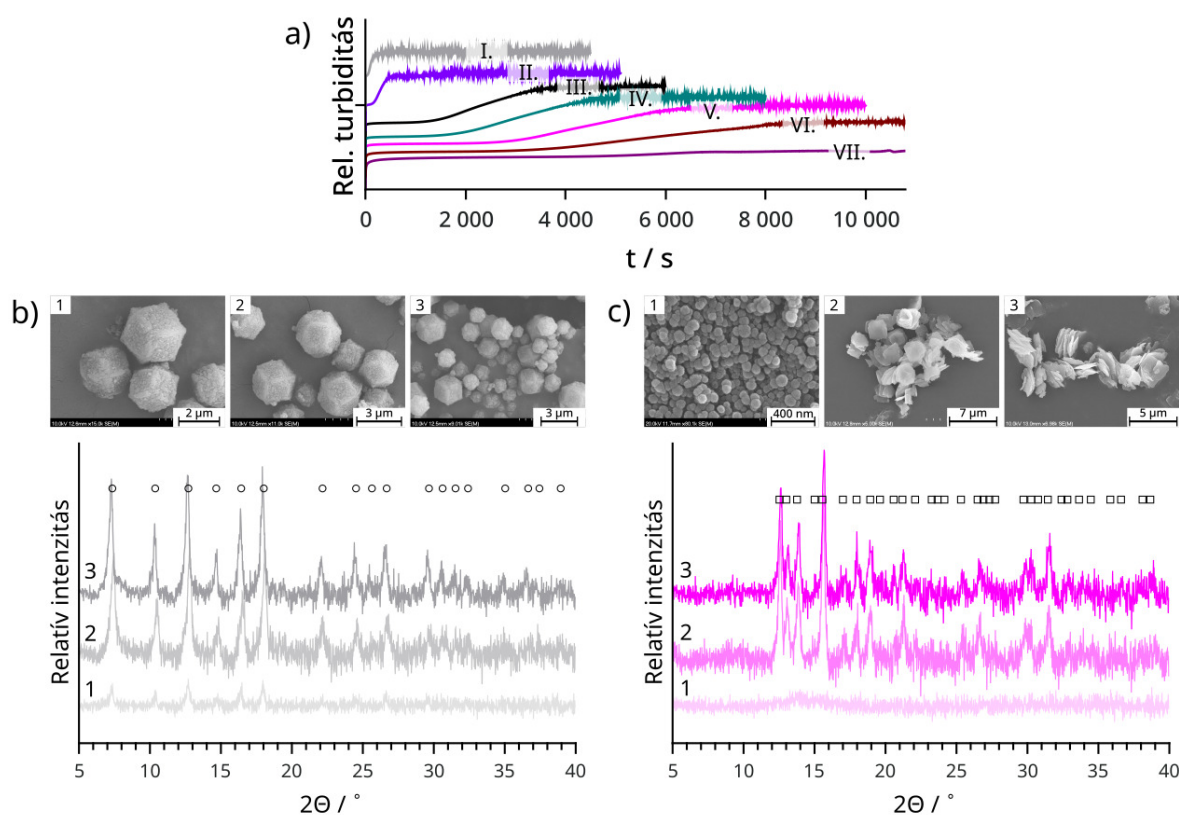
Hullámszám / $\text{cm}^{-1}$	IR átmenetek
421	Zn–N vegyértékrezgése
676* 692 702* 745/758*	Imidazol gyűrű síkra merőleges deformációs rezgése
996 1143 1168/1175* 1307	Imidazol gyűrű síkban lévő deformációs rezgése
1418 1460	Imidazol gyűrű vegyértékrezgése

#### F.4. ZIF-8 kristályok Raman rezgési átmeneteinek azonosítása

F5. táblázat. ZIF-8 kristályok Raman rezgési átmenetei [113–115]; a SOD polimorf karakterisztikus sávjait \*-al jelöltük [106].

Raman eltolódás / $\text{cm}^{-1}$	Raman átmenetek
645	Imidazol gyűrű deformációs rezgése
686	Imidazol gyűrű síkra merőleges deformációs rezgése
759, -*	C=N síkra merőleges deformációs rezgése, N-H deformációs rezgése
833	C-H síkra merőleges deformációs rezgése (C4-C5)
945, 933*	C-H síkra merőleges deformációs rezgése (C2-H)
1019	C-H síkra merőleges deformációs rezgése
1143	C5-N vegyértékrezgése
1180	C-N vegyértékrezgése, N-H síkra merőleges deformációs rezgése
1311	Imidazol gyűrű vegyértékrezgése, N-H síkra merőleges deformációs rezgése
1378	CH <sub>3</sub> deformációs rezgése
1454	C-H síkra merőleges deformációs rezgése
1500	C2N3, C4N3 és C5N1 vegyértékrezgése, N-H síkra merőleges deformációs rezgése

## F.5. ZIF-67 kristályok előállítása és kinetikájának jellemzése jól kevert rendszerben



F1. ábra. a) UV-vis spektrofotométerrel rögzített relatív turbiditás–idő görbék, melyek a különböző oldatösszetételek esetén lejátszódó átkristályosodást szemléltetik (Co(II)–2-MeIm rendszer). A reaktánsok koncentrációit állandó sztöchiometriai arány (20×-os 2-MeIm felesleg) mellett változtattuk, melyek értéke az összeöntés után kialakuló elegyekben a  $[2\text{-MeIm}]_{\text{tot}}$  és  $[\text{Co}]_{\text{tot}}$  esetén rendre: (I) 1000 és 50 mM, (II) 750 és 37,5 mM, (III) 500 és 25 mM, (IV) 437,5 és 21,88 mM, (V) 375 és 18,75 mM, (VI) 312,5 és 15,63 mM, valamint (VII) 250 és 12,5 mM. A görbéket függőlegesen eltoltuk a könnyebb átláthatóság érdekében. b) A kristályok időbeli alakulását szemléltető SEM felvételek és röntgendiffraktogramok az a) ábra I. görbéjének megfelelő oldatösszetétel esetén; mintavétel időpontjai: (1) 100 s, (2) 25 perc és (3) 70 perc. c) A kristályok időbeli alakulását szemléltető SEM felvételek és röntgendiffraktogramok az a) ábra V. görbéjének megfelelő oldatösszetétel esetén; mintavétel időpontjai: (1) 25 perc, (2) 70 perc és (3) 150 perc. A diffraktogramok feletti szimbólumok a SOD és a *dia*(Co) polimorfok irodalomban megtalálható [116, 117] karakterisztikus diffrakcióit jelölik [106].

## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Dr. Tóth Ágotának** és **Dr. Horváth Dezsőnek**, amiért lehetővé tették doktori tanulmányaim elvégzését a kutatócsoportjukban, mely során bármikor fordulhattam hozzájuk kérdéseimmel. Szeretném továbbá megköszönni, hogy szakmai fejlődésemet szem előtt tartva lehetővé tették és támogatták nemzetközi, illetve hazai konferenciákon való részvételeimet.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Schuszter Gábornak** a kutatócsoportban töltött évek során nyújtott rengeteg szakmai segítséget, építő beszélgetést és tanácsot, valamint azt, hogy nemcsak témavezetőként, hanem barátként is mindig számíthattam rá.

Köszönöm **Karin Schwarzenbergernek** és csoportjának az együttműködést, illetve a Shadowgraph technikával végrehajtott mérések kivitelezését, melynek eredményei fontos részét képezik disszertációmnak. Köszönettel tartozom még **Papp Paszkálnak** azért, hogy hidrodinamikai szimulációkkal támasztotta alá kísérleti eredményeimet. Ezenkívül szeretném még megköszönni **Dr. Schuszter Gábornak** az egyensúlyi számítások elvégzésében nyújtott segítségét, valamint **Dr. Varga Gábornak** a Raman- és FTIR-spektroszkópiás, illetve a  $N_2$  adszorpciós mérések végrehajtását.

Köszönöm a **Nemlineáris Dinamika és Kinetika Kutatócsoport** jelenlegi és összes volt tagjának, hogy a csoportban töltött 7 évem alatt mindvégig segítettek, motiváltak, illetve jó hangulatú, baráti munkakörnyezetet teremtettek számomra.

Hálával tartozom **szüleimnek**, **testvéreimnek** és **nagyszüleimnek** mérhetetlen szeretetükért, támogatásukért, valamint hogy mindvégig hittek bennem egyetemi és doktori tanulmányaim során. Továbbá szeretném megköszönni **barátaimnak** a rengeteg bátorítást, illetve hogy akkor is kitartottak mellettem, amikor hetekre eltűntem egy-egy vizsgaidőszak, vagy éppen a disszertáció írás miatt.

Végül, de nem utolsó sorban, rendkívül hálás vagyok férjemnek, **Papp Paszkálnak**, aki nem csak szeretetével és biztatásával, hanem hatalmas tudásával is végigsegítette doktori disszertációm elkészülését.

## Közlemények listája

### K.1. Az értekezés témakörében megjelent közlemények

K. Bene, **E. Balog**, G. Schuszter

*Synthesis and composition modification of precipitate tubes in a confined flow reactor*

Phys. Chem. Chem. Phys., **25**, 27293 (2023)

<https://doi.org/10.1039/D3CP03467D>

IF<sub>2023</sub> = 2,9 (Q2)

**E. Balog**, G. Varga, Á. Kukovecz, Á. Tóth, D. Horváth, I. Lagzi, G. Schuszter

*Polymorph selection of zeolitic imidazolate frameworks via kinetic and thermodynamic control*

Cryst. Growth Des., **22**, 4268–4276 (2022)

<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00265>

IF<sub>2022</sub> = 3,8 (Q2)

**E. Balog**, P. Papp, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schuszter

*The impact of reaction rate on the formation of flow-driven confined precipitate patterns*

Phys. Chem. Chem. Phys., **22**, 13390–13397 (2020)

<https://doi.org/10.1039/D0CP01036G>

IF<sub>2020</sub> = 3,676 (Q1)

**E. Balog**, K. Bittmann, K. Schwarzenberger, K. Eckert, A. De Wit, G. Schuszter

*Influence of microscopic precipitate structures on macroscopic pattern formation in reactive flows in a confined geometry*

Phys. Chem. Chem. Phys., **21**, 2910–2918 (2019)

<https://doi.org/10.1039/C8CP07693F>

IF<sub>2019</sub> = 3,43 (Q1)

ΣIF = 13,806

### K.2. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó közlemények

A. Szerlauth, **E. Balog**, D. Takács, Sz. Sáringer, G. Varga, G. Schuszter, I. Szilágyi

*Self-assembly of delaminated layered double hydroxide nanosheets for the recovery of lamellar structure*

Colloids Interface Sci. Commun., **46**, 100564 (2022)

<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100564>

IF<sub>2022</sub> = 5,633 (Q2)

K.V. Bere, E. Nez, **E. Balog**, L. Janovák, D. Sebők, Á. Kukovecz, C. Roux, V. Pimienta, G. Schuszter

*Enhancing the yield of calcium carbonate precipitation by obstacles in laminar flow in a confined geometry*

Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 15515–15521 (2021)

<https://doi.org/10.1039/D1CP01334C>

IF<sub>2021</sub> = 3,945 (Q1)

$\Sigma$ IF = 9,578