

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

# **XXXVIII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK**

*Program és előadás-összefoglalók*



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza  
Szeged, 2015. október 26-28.

Szerkesztették:

***Bohner Báborka***

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

***Mesterházy Edit***

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ISBN 978-963-9970-64-9

# RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK DELAMINÁCIÓS ÉS AGGREGÁCIÓS TULAJDONSÁGAI

Muráth Szabolcs<sup>1</sup>, Somosi Zoltán<sup>1</sup>, Tóth Ildikó<sup>2</sup>, Tombáczi Etelka<sup>2</sup>, Sipos Pál<sup>3</sup>, Pálinkó István<sup>1</sup>

<sup>1</sup>SZTE Szerves Kémiai Tanszék, Szeged, 6720, Dóm tér 8

<sup>2</sup>SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szeged, 6720, Aradi vértanúk tere 1

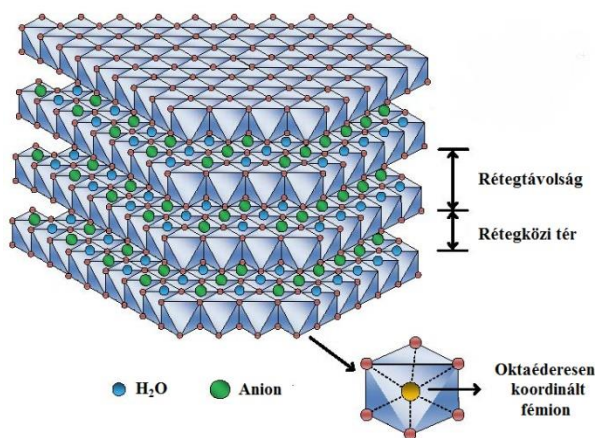
<sup>3</sup>SZTE Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged, 6720, Dóm tér 7

MgAl- és CaAl-réteges kettős hidroxidok delaminációs és aggregációs sajátosságait tanulmányoztuk különféle polaritású oldószerekben. Az együttes lecsapás módszerével készített réteges kettős hidroxidokat sokfajta műszeres módszerrel jellemeztük. A delaminálási és az azt követő aggregációs folyamatokat dinamikus fényszórással követtük. A formamid és az *N*-metil-acetamid bizonyultak a leghatásosabb delaminálószernek.

## Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (röviden csak LDH-k), mint potenciális katalizátorok, prekursorok, hordozók avagy kompozitanyagok, sokféle alapkutatói téma támpontjaként szolgálnak a szeretlen kémiában és az anyagtudományban.<sup>[1-4]</sup> Leggyakoribb képviselőik szerkezete a  $Mg(OH)_2$ -éből származtatható úgy, hogy a kétszeresen pozitív magnézium-ionok egy hányadát háromszorosan pozitív fémionokkal helyettesítjük izomorf módon. (1. ábra) Az eredetileg fémionként csupán magnéziumot tartalmazó réteg ettől többlet pozitív töltést hordoz, amit a rétegek között elhelyezkedő, méretükben széles skálán variálható anionok kompenzálnak. Ezek az anionok többfajta módszerrel is cserélhetők, de ez sokszor, főként a nagyméretű ion esetén, nehézségekbe ütközhet. A réteges kettős hidroxidok leírására használt fő jellemző a rétegtávolság (basal spacing), ami alatt egy „fémös” réteg vastagságának és a rétegek közötti tér nagyságának összegét értjük.

1. ábra Egy réteges kettős hidroxid sematikus szerkezete<sup>[5]</sup>



A réteges kettős hidroxidok egyik érdekes sajátága a memóriaeffektus. Ha hőkezeléssel a jellegzetes struktúrát összeomlasztjuk, akkor egy amorf keverénoxidot kapunk, amelyből rehidratálással újra kialakítható a kiindulási vegyület. A réteges szerkezet megszüntetésének egy másik módja az úgynevezett delamináció, melynek során a lamellák rendezett halmazát bontjuk meg, általában szerves oldószeres kezeléssel. Ezalatt maguk a rétegek egyben maradnak, de egymástól eltávolodnak és kolloid rendszer hozható létre.

Mivel delaminálás utáni hidratálással megvalósítható a rétegek visszarendezése, ezért munkánk céljával azt tűztük ki, hogy feltérképezzük különféle szerves folyadék-LDH rendszerek sajátosságait, és ez alapján kiválasszunk olyanokat, melyekből a réteges szerkezet visszaépítésével párhuzamosan az interkalálni kívánt anion beépíthető a rétegek közé.

### **Kísérleti munka**

A munka alapjaként szolgáló réteges kettős hidroxidokat az együttes lecsapás módszerével készítettük. A fém sókat [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  illetve  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ] 2:1 anyagmennyiség-arányban tartalmazó oldat kémhatását NaOH-oldat segítségével pH= 13-ra állítottuk be, majd 3 napig kevertettük inert atmoszféra alatt. A légköri  $\text{CO}_2$  nitrogénnel történő kizárására azért volt szükség, mert megkíséreltük a  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  és a  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  dodecil-benzol-szulfonáttal (DBS) interkalált módosulatoknak ioncserével történő előállítását is.

Az ioncsere során elporított LDH-t adagoltam a Na-DBS tenzidsó ismert, szükség szerint beállított pH-jú oldatához, szintén nitrogénatmoszféra alatt. Az így kapott szuszpenziót 30 perc ultrahangos előkezelés után 4 napig kevertettük. A mintákat a szintézisidő lejártá után vákuumszivattyú segítségével szűrtük, ioncserélt vízzel mostuk és 60 °C-on szárítottuk.

Anyagaink jellemzésére az alábbi technikákat használtuk: porröntgen diffraktometria (XRD), pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és a mikroszkóphoz csatolt energiadiszipatív röntgenanalízis (SEM-EDS), diffúz reflektancia üzemmódban működő infravörös (DRS-IR) és UV-látható (UV-Vis) spektroszkópiák, dinamikus fényszórásmérés (DLS), valamint számítógépes molekulamodellzés (*ab initio* 6-31 G\*\* bázis).

### **Eredmények**

Az alap  $\text{Ca}_2\text{Al}$ - és  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ , továbbá a DBS-ionnal módosított  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  sikeres szintézisét röntgendiffraktometria segítségével bizonyítottuk. A szerves-szerveetlen kompozitot a következő paraméterek alkalmazásával sikerült előállítani: pH= 7, DBS:LDH anyagmennyiség-arány 1:2. A diffraktogramon megjelenő első reflexióra alkalmazott Bragg-egyenletről számított rétegtávolság a magnéziumtartalmú réteges kettős hidroxidoknál 0,758 nm, míg az alap kalciumanalóg esetén 0,835 nm volt. Bár a két magnéziumot tartalmazó LDH röntgendiffratogramjai között nincs lényegi különbség, a DRS-IR spektrumuk jelentősen eltér. A dodecil-benzol-szulfonáttal,<sup>[6]</sup> valamint a réteges kettős hidroxidokra jellemző főbb karakterisztikus IR-sávokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Molekulamodellzési számításunk azt mutatta, hogy a DBS anion anélkül is képes elhelyezkedni a rétegek közötti térben, hogy a rétegtávolság megváltozzék, ugyanis az anion köré írható paralelepipedon legkisebb dimenziója (0,243 nm) kisebb, mint a kompozit LDH rétegtávolságának és egy réteg vastagságának különbsége (0,281 nm).

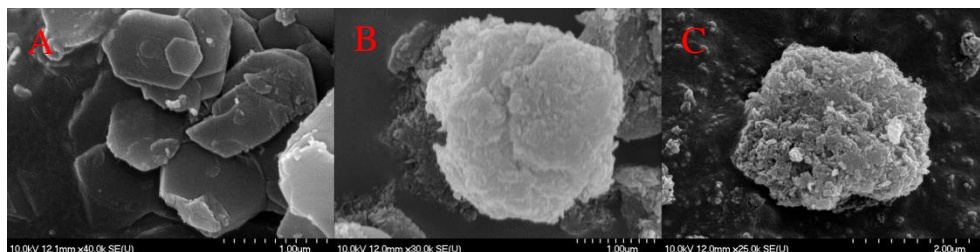
**1. táblázat Mintáinkban megjelenő karakterisztikus IR-rezgések**

Hullámszám (1/cm)	Asszignáció	Minta
3600–3400	OH vegyértékrezgés	minden LDH
3000–2850	CH <sub>2</sub> és CH <sub>3</sub> nyújtórezgés	DBS–Mg <sub>2</sub> Al-LDH
1650	H <sub>2</sub> O ollózó deformációs rezgés	minden LDH
1174, 1035	SO <sub>3</sub> nyújtórezgés	DBS–Mg <sub>2</sub> Al-LDH
1008	aromás CH deformációs rezgés	DBS–Mg <sub>2</sub> Al-LDH

UV-látható spektroszkópiás mérés útján meghatároztuk a DBS megkötődésének hatékonyságát a Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ban. Az ioncsere kísérlet végén az anyalúg egy részletét ultracentrifugásan ülepítettük, majd a folyadékot óvatosan lepipettáztuk és 260,9 nm hullámhosszon regisztráltuk az abszorbanciát. Kalibrációs sorozatot felvéve arra az eredményre jutottunk, hogy a szintézishez bemért tenzid közel 100 %-a megkötődött a rétegek között.

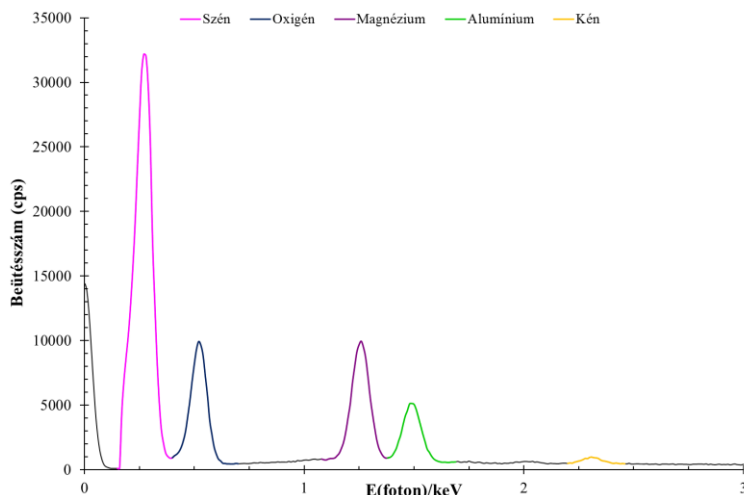
A 2. ábrán a mintáinkról készült SEM felvételek láthatók. A Ca<sub>2</sub>Al-LDH esetén megfigyelhető a réteges kettős hidroxidokra jellemző kristálymorfológia, a magnéziumot tartalmazó LDH-k kevésbé szabályosan kristályosodtak.

**2. ábra Ca<sub>2</sub>Al-LDH-ről (A), Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ről és DBS–Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek**



Az EDS detektorral felvett spektrumokon szennyező elem jele nem fedezhető fel; példaként a DBS-t tartalmazó LDH spektrumát ábrázoltuk a 3. ábrán. Megfigyelhető a szerves anionban jelen levő kén jele is.

3. ábra DBS–Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ról készült EDS spektrum



A mintákat többféle szerves oldószerben (C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub> normál szénláncú primer alkoholok illetve 5 kis szénatomszámú savamid: formamid, *N*-metil-formamid, *N,N*-dimetil-formamid, *N*-metil-acetamid és *N,N*-dimetil-acetamid) való kevertetés után fényszórásméréssel vizsgáltuk. A kapott átlagos szolvatált részecskeátmérők ( $Z_{\text{átlag}}$ ) alapján az egyes rendszerekben alkalmazott oldószereket osztályozni tudtuk delaminációs képességük alapján.

A főbb tapasztalatok az alábbiakban összegezhetők:

- a Ca<sub>2</sub>Al-LDH az összes szerves közegben gyenge delaminációs hajlamot mutat ultrahangos kezelés előtt és után is,
- bár a Ca<sub>2</sub>Al-LDH átlagos részecskeátmérője az ultrahangos kezelés után csökken, de a fellépő aggregáció általában gyors,
- a magnéziumtartalmú LDH-k a *N*-szubsztituálatlan és *N*-metilezett amidokban ultrahangos kezelés után 100–200 nm nagyságrendű  $Z_{\text{átlag}}$  részecskemérettel rendelkeznek és stabilis kolloid rendszert képeznek,
- ugyanezen LDH-k *N,N*-dimetil-formamidban és *N,N*-dimetil-acetamidban nagy, de a kiindulásnál kisebb, átlagos részecskemérettel rendelkeznek ultrahangos behatás után is, és a részecskeméret fokozatosan növekszik (kivétel ez alól a DBS–Mg<sub>2</sub>Al-LDH+*N,N*-dimetil-acetamid rendszer),
- a magnéziumtartalmú LDH-k alkoholokban a szénatomszám növekedésével egyre kisebb átlagos részecskeméretűek lesznek, amelyre nincs lényeges hatással az ultrahangos kezelés és a tenzidtartalom sem,
- a DBS-t tartalmazó réteges kettős hidroxidok+savamid rendszerekben az átlagos részecskeméret kisebb, mint a tenzid nélküli keverékekben.

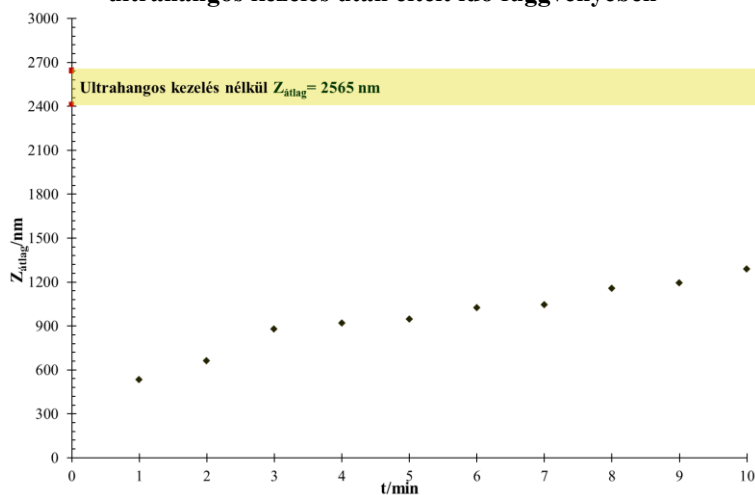
Az interkalátlan Mg<sub>2</sub>Al-LDH viselkedése alapján az alábbi kölcsönhatások valószínűsíthetők:

- az alkoholok poláris hidroxilcsoportja erős kölcsönhatásban van a pozitívan töltött rétegekkel, míg az apoláris lánc a folyadék tömbfázisa felé mutat; így megmagyarázható, hogy az apolaritás növekedése miatt segíti elő a delaminációt,

- mivel a savamidok esetén a legpolárisabbak segítik elő leginkább az LDH delaminációját, valószínűsíthető, hogy az amidfunkció N-atomja van erős kölcsönhatásban a réteges kettős hidroxiddal.

Egy LDH–savamid rendszerben levő LDH részecskék időfüggő  $Z_{\text{átlag}}$  részecskeméretét mutatja be a 4. ábra. Megjegyzendő, hogy a számértékek csak az egyes adatsorok egymással történő összehasonlításra alkalmasak, mivel a kiértékeléshez használt egyenletek gömbszimmetrikus, egyforma méretű részecskéket feltételeznek.

**4. ábra A DBS–Mg<sub>2</sub>Al-LDH átlagos részecskemérete N-metil-formamidban az ultrahangos kezelés után eltelt idő függvényében**



### **Összefoglalás**

Munkánk során vizsgáltuk a nitrátsókból, együttes lecsapással előállított Ca<sub>2</sub>Al- és Mg<sub>2</sub>Al-LDH, illetve utóbbi vegyület dodecil-benzol-szulfonáttal interkalált módosulatának delaminációs tulajdonságait többféle alkoholban és savamidban.

A magnéziumot tartalmazó LDH-k mindkét típusú szerves közegben kedvezőbb delaminációs készséget mutattak, tehát valószínűleg a réteges szerkezet megszüntetését követő regenerációs ioncsere reakció jó eséllyel elvégezhető velük.

### **Irodalomjegyzék**

- [1] A. Vaccari; *Applied Clay Science*, **1999** (14) 161-198.
- [2] D. Tichit, C. Gérardine, R. Durand, B. Coq; *Topics in Catalysis*, **2006** (39) 89-95.
- [3] F. Li, X. Duan; *Structure and Bonding*, **2006** (119) 193-223.
- [4] F. Reny Costa, M. Saphiannikova, U. Wagenknecht, G. Heinrich; *Advances in Polymer Science*, **2008** (210) 101-168.
- [5] J. Tronto, A. C. Bordonal, Z. Naal, J. Barros Valim; *Materials Science – Advanced Topics*, **2013** (1) 3-33.
- [6] Z. P. Xu, P. S. Bratterman; *Journal of Materials Chemistry*, **2002** (13) 268-273.