

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék
Kémia Doktori Iskola

Doktori (PhD) értekezés

**Különleges fémösszetételű réteges kettős hidroxidok (foto)katalitikus
alkalmazása**

Szabó Vivien
okleveles vegyész

Témavezető:

Prof. Dr. Sipos Pál, *egyetemi tanár*

Konzulens:

Dr. Szabados Márton, *tudományos munkatárs*



Szeged

2025

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1. Réteges kettős hidroxidok.....	2
2.1.1. Hagyományos réteges kettős hidroxidok	2
2.1.2. Alumíniumban gazdag réteges kettős hidroxidok.....	7
2.2. Mechanokémia	11
2.2.1. Mechanikai őrlés és részecske-interakciók	11
2.2.2. Mechanokémia alkalmazása	12
2.2.3. Mechanokémiai aktiváció (MCA)	13
2.3. Katalízis	16
2.3.1. Hagyományos (termo)katalízis	17
2.3.2. Fotokatalízis	17
2.3.3. Áramlásos kémia.....	21
3. Célkitűzés.....	24
4. Kísérleti rész.....	25
4.1. Felhasznált anyagok.....	25
4.1.1. Alkalmazott vegyszerek.....	25
4.2. A szintézis folyamata alatt felhasznált berendezések	25
4.2.1. Rázómalom	25
4.3. Szintézisek	25
4.3.1. Különböző Mn(II)-alapú LDH-k szintézise.....	25
4.3.2. Alumíniumban gazdag LDH-k szintézise	26
4.3.3. Co-tartalmú LDH-k szintézise	27
4.3.4. Redukált katalizátorok előállítása	28
4.3.5. Hidrokalumitok és Ca-tartalmú hidrotalcitok előállítása.....	28
4.3.6. Mechanokémiai szerkezetmódosítás.....	28
4.3.7. Ultrahanggal segített szerkezeti rekonstrukció	28
4.4. Katalitikus reakciók	29
4.4.1. Hidrokinon katalitikus átalakítása.....	29
4.4.2. Fahéjaldehid katalitikus hidrogénezése	29
4.4.3. Lidokain fotokatalitikus bontása.....	30
4.5. Alkalmazott vizsgálati módszerek és műszerek	30
4.5.1. Röntgendiffraktometria (XRD).....	30
4.5.2. Termikus analitikai mérések	31
4.5.3. Mikroszkópos technikák	31
4.5.4. Spektroszkópiai mérések.....	31

4.5.5. Hőmérsékletprogramozott deszorpciós és redukciós mérések.....	32
5. Kísérleti eredmények bemutatása és értékelésük	33
5.1. Mn(II)-alapú hagyományos LDH-k	33
5.1.1. MnIn-LDH-k szintéziskörülményeinek vizsgálata	33
5.1.2. MnIn-LDH-k jellemzése	37
5.1.3. MnIn-LDH-k (foto)katalitikus alkalmazása.....	41
5.1.4. Különböző MnM(III)-LDH-k reakciói	43
5.1.5. Mn ₄ M(III)-LDH-k fotokatalitikus teljesítményének becslése	46
5.2. Gibbsit-alapú Mn(II)-tartalmú LDH-k.....	48
5.2.1. Kísérlet MnAl ₄ -LDH előállítására	49
5.2.2. Katalizátor prekursorok összehasonlítása	55
5.2.3. Fahéjaldehid redukció áramlásos körülmények között.....	59
5.2.4. Katalitikus potenciál vizsgálatok a különböző összetételű katalizátoroknál	64
5.3. Ca ₂ Cr-LDH rendszerek	66
5.3.1. Gyógyszermaradványok lebontása új típusú fotokatalizátorokkal	66
5.3.2. A lidokain bontási körülmények optimalizálása	70
5.3.3. Ca ₂ Cr-LDH viselkedése adalékanyag nélkül.....	72
5.3.4. Ca ₂ Cr-LDH viselkedése magas pH-n	77
6. Összefoglalás.....	81
7. Summary.....	86
8. Irodalomjegyzék.....	90
Melléklet	97
Közlemények listája	99
Köszönetnyilvánítás	101

1. Bevezetés

Az utóbbi két-három évtizedben a réteges kettős hidroxidok (angolul layered double hydroxides, a továbbiakban LDH-k) a kémia számos területén előtérbe kerültek kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően. Bár a hidrotalcit - az LDH-k első, természetben előforduló képviselője - már 1842-ben ismertté vált, az irántuk tanúsított kutatói és ipari érdeklődés csak az utóbbi évtizedekben gyorsult fel.

Az LDH-k kétdimenziós, anionos agyagásványok, amelyek adszorbensként és heterogén katalizátorként egyaránt ígéretesek. Előállításuk egyszerű, alacsony költségű szintézis, a kapott termék viszonylag nagy fajlagos felületű, a katalitikus reakciókban magas aktivitást és biokompatibilitást mutathat. A szerkezet rugalmasan hangolható a pozitív töltésű rétegeket alkotó $M(II)/M(III)$ kationok arányának és a rétegek közötti (könnyen cserélhető) ellenanion típusának változtatásával. E tulajdonságok teszik lehetővé a szennyezőanyagok széles körének hatékony eltávolítását, illetve a célzott (foto)katalitikus átalakításokat, aminek köszönhetően az LDH-k kulcsszereplőkké váltak a környezetvédelmi és fenntartható kémiai fejlesztésekben.

Az irodalom számos szintézismódszert ismertet LDH-alapú nanokompozitok előállítására, amelyek mind eltérő szerkezeti jellemzőkkel és funkciókkal bírnak (társfém-beépítés, szerves ligandum-interkalálás, hibridizáció 2D anyagokkal stb.). A kutatás egyik jelenlegi fókuszja az LDH-felületek célszerű módosításán van, hogy az ipari szempontból jelentős biomassza-eredetű anyagok átalakítása és a szerves mikroszennyezők eltávolítása is szelektíven, zöld körülmények között valósuljon meg.

Disszertációmban először tömören összegzem a munkám jellegéből adódó igen széles témakörök (LDH szintézis, mechano- és áramlásos kémia, foto- és termokatalitikus felhasználások) megismeréséhez szükséges szakirodalmi háttérrel, majd részletezem a kísérleti berendezéseket és módszereket. A dolgozat fő részében bemutatom saját kísérleti eredményeimet és a kapcsolódó következtetéseket.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Réteges kettős hidroxidok

2.1.1. Hagományos réteges kettős hidroxidok

2.1.1.1. Agyagásványok

A tudomány az agyag fogalmát kezdetben az alábbiak szerint definiálta: „...elsősorban finomszemcsés ($< 4 \mu\text{m}$) anyagokból álló, természetes úton keletkező szilárd anyag, amely megfelelő víztartalom mellett általában képlékeny, és szárítással vagy égetéssel megkeményedik” [1]. Hasonlóképpen az "agyagásvány" kifejezés úgy definiálható, mint „...filoszilikát ásványok és olyan ásványok, amelyek az agyagnak plaszticitást kölcsönöznek, és amelyek szárításkor vagy égetéskor megkeményednek” [1]. Az egyes agyagok eltérő dehidratálási tulajdonságokkal, szerkezeti hibahelyekkel, bomlástermékekkel, kationcserélő képességgel, egyéb hasznos tulajdonságokkal és gazdasági érdekekkel rendelkeznek.

A nem szilikátos oxidok és hidroxidok néven emlegetett ásványok csoportjába tartozó réteges kettős hidroxidok (LDH-k) számos olyan fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek, amelyek meglepően hasonlóak az agyagásványokéhoz. Réteges szerkezetük, változatos kémiai összetételük (a fém kationok változatos izomorf helyettesítésének köszönhetően), változó rétegtöltéssűrűségük, ioncserélő tulajdonságaik, reaktív rétegtérük, vízben való duzzadásuk, valamint reológiai és kolloid tulajdonságaik az LDH-kat agyagszerűvé teszik. Egyedülálló anioncserélő tulajdonságaiknak köszönhetően az LDH-k "anionos agyagok" néven váltak ismertté.

A réteges kettős hidroxidok olyan természetes és szintetikus vegyületek nagy csoportját jelenti, amelyek réteges szerkezete a brucitéhoz vagyis a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -hoz hasonló. Az alapszerkezetet magnézium-hidroxidból álló oktaéderek egymásra rakott lapjai alkotják. Az oktaéderek $+2$ töltésű magnéziumionokból állnak, amelyek hat -1 töltésű oktaéderes koordinációjú hidroxidhoz kapcsolódnak. Minden hidroxidion három magnéziumionhoz kapcsolódik. Az eredmény egy semleges lap, mivel $+2/6 = +1/3$ (a magnéziumok $+2$ töltése a hat hidroxidkötés között elosztva) és $-1/3$ (a hidroxidok -1 töltése a három magnézium között elosztva); így a töltések semlegesítik egymást. A brucitlemezek töltésének hiánya azt jelenti, hogy nincs elektrosztatikus erő, amely az ionokat a lemezek között tartaná és "ragasztóként" kötné össze a lemezeket. A lapokat csak gyenge másodrendű kötések tartják össze, és ez egy nagyon lágy (~ 2 a Mohs skálán), könnyen hasadó ásványt eredményez. A brucit közeli szerkezeti rokonságban áll a

gibbsittel, más néven az $\text{Al}(\text{OH})_3$ -dal. A gibbsit alumínium atomjának +3 extra töltése azonban a brucit magnéziumával szemben megköveteli, hogy az oktaéderek egyharmadában ne legyen központi ion a semleges lapok fenntartása érdekében.

Az LDH-kban változatos kémiai minőségű, háromvegyértékű kation izomorf módon helyettesítheti a brucit $\text{Mg}(\text{II})$ ionjait, így többlet pozitív töltéssel ellátva a rétegeket. A pozitív töltést egyatomos vagy kis összetett anionok ellensúlyozzák, amelyek a rétegek közé épülnek be, interkalálódnak. A rétegek közötti molekulák viszonylag lazán kötődnek és könnyen cserélődhetnek [2]. Ez a pozitív töltésű szerkezeti rétegek közötti anioncsere képesség éppen ellentétes a sokkal gyakoribb szilikát agyagok rétegeközi és a zeolitok csatornáiban elhelyezkedő kationjainak cseréjével [3, 4] és olyan poliéderez vázzal rendelkező mikroporózus anyagok számos más osztályával [5], amelyek negatív töltésű szerkezeti vázzal rendelkeznek. Az LDH-k összes szintetikus és számos természetes példája az agyagok gyakori méretű kristályaival/részecskéivel fordulnak elő, viszonylag nagy felület-térfogat aránnyal [2], ezért váltak fontossá az ipar számára. Katalizátorként, gyógyszerhordozóként, valamint szerves polimerek és CO_2 megkötőjeként találtak felhasználásra [6].

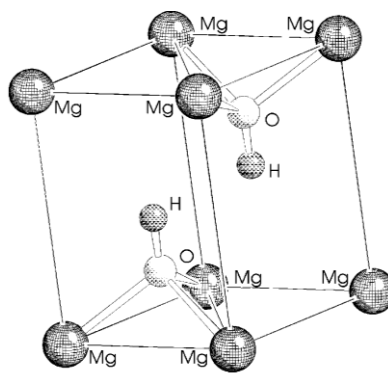
A szerves anionokkal interkalált LDH fázisok képesek nehézfémionokat, valamint nemionos szerves vegyületeket megkötni vizes oldatokból [7]. Valamint az eredeti állapotú és interkalálással módosított LDH-k további gyakori alkalmazásai a katalízis, a fotokémia és az elektrokémia területén rejlenek [8].

Eddig 44 ásványt írtak le az LDH-k természetes példajaként, ezeket a mineralógusok általában "hidrotalcitok" vagy "hidrotalcit-csoport" néven osztályozzák [9]. Mivel a hidrotalcit a csoport egyik legrepresentatívabb ásványa, az LDH-t "hidrotalcit-szerű vegyületek"-nek is nevezik. Ezek az anyagok általában politipikusak (vagyis a csoporton belül jól elkülönülnek egy adott tulajdonság alapján) és számos példa van arra, hogy ugyanazon vegyület különböző politípusaira külön neveket alkottak.

2.1.1.2. Hidrotalcitok

Az itt vizsgált ásványok mindegyike a brucit szerkezetéhez hasonló belső felépítéssel rendelkezik. Ezekben az OH-csoportok a rétegekre merőlegesen helyezkednek el, a H-atomok az oxigénnek a Mg-atomokkal ellentétes oldalán vannak, így minden egyes O-t megközelítőleg tetraéderez koordinációban 3 Mg + 1 H koordinál (1. ábra). A rétegek úgy rakódnak egymásra, hogy az egyik réteg minden H atomja a szomszédos réteg három H atomja közötti részbe mutat. Ha a szorosan egymásra pakolt

rétegek lehetséges xy-síkbeli eltolódásait ábrázoljuk, akkor egyrétegű trigonális szerkezetet kapunk, $P3m1$ tércsoporttal [10].



1. ábra A brucit szerkezete

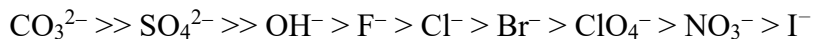
A rétegek a brucitban elektrosztatikusan semlegesek. Az LDH fázisok abban különböznek, hogy az oktaédes M^{2+} kationok egy részét M^{3+} kationok helyettesítik, így a rétegek nettó pozitív töltésűek. Ezt negatív töltésű ionok ellensúlyozzák a kitágult rétegek közötti térben, amely vízmolekulákat is képes befogadni, ez a rétegek között hidrogénkötésekből álló hálózatot eredményez. Az O–H kötések nem feltétlenül a z-síkkal párhuzamosan igazodnak, ez az elrendezés feltehetően optimalizálja a rétegek közötti hidrogénkötéseket [11].

Az LDH-k rétegek közötti távolsága függ a rétegek közötti térben lévő anionok természetétől. A $\sim 4,7$ Å-os brucit rétegtávolság $\sim 7,8$ Å-ra nő a rétegek közötti hidroxid-, halogenid- vagy karbonátcsoportokat tartalmazó ásványokban, és $\sim 8,6$ Å-ra azokban az ásványokban, amelyekben tetraédes szulfát anionok találhatók a rétegek közötti térben [9]. A ~ 11 Å-os távolságok például akkor figyelhetők meg, ha a rétegek közötti tér további H_2O -t tartalmaz, amely szulfát és nagy méretű, de alacsony töltésű kationok, mint a Na^+ és Ca^{2+} ionokhoz koordinálódik [12].

A rétegekbe szerves anionok széles skálája interkalálható, beleértve az egyszerű halogenideket, a több elemet tartalmazó oxoanionokat és a jelentős méretű fémkomplexeket. Bizonyos anionok helyettesíthetők bármilyen negatív töltésű funkciós csoporttal rendelkező szerves anionnal, akár egy kisebb karbonsav anionnal, akár egy negatív töltésű, hosszú szénláncú polimerrel. Így a rétegek közötti távolság könnyen módosítható a beépített anionok méretétől és azok rétegen belül elfoglalt helyétől, a rétegekhez képesti pozíciójuktól függően [13].

Az interkalációs folyamat hatékonyságát azonban olyan tényezők korlátozhatják, mint az anion térfogata és töltése, valamint a hidrogénkötések jelenléte vagy hiánya. Általában a nagyobb töltéssűrűségű és hidrogénkötések létrehozására képes anionok

hatékonyabban interkalálódnak, vagyis gyakorlatban a nagyobb negatív töltéssel rendelkező OH és NH csoportokat tartalmazó kismolekulák. A különböző anion tartalmú LDH-k ioncsere-folyamatainak egyensúlyi állandóin alapuló liotróp sorozat szemlélteti a rétegek között legerősebb kötést kialakító anionokat [13, 14].



Ebből a sorozatból nyilvánvaló, hogy a karbonátion az egyik legerősebben kötődő anion viszonylag kis mérete és nagy töltése miatt. Ezért a szintézis során gyakran inert, szén-dioxid-mentes körülményeket szoktak alkalmazni a karbonát anionok megkötődésének elkerülésére. Emellett a nitrát- és kloridionok könnyű lecserélhetősége miatt a megfelelő sóik gyakori kiindulási vegyületek a fémionok számára. Az évek során különböző módszereket dolgoztak ki a nemkívánatos anionok helyettesítésére és az LDH-k szintézisére. Ezek a megközelítések további lehetőségeket kínálnak az LDH-k szerkezetének szükség szerinti módosítására.

A hidrotalcit alcsoportba tartozó ásványokban és az LDH-kban az $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ arány általában állandó, és a természetes ásványok erősen preferálják a 3:1 vagy 2:1 $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ arányt. Ismertek 3:1-nél nagyobb kationarányok is, különösen a szintetikus LDH-kban, de ásványokban ritkábban figyelhetők meg. A 2:1-nél kisebb kationarányok ritkák, mivel ilyenkor az M^{3+} kationok nagymértékű beépülése miatt azok egymáshoz kedvezőtlen közelségbe kerülnek.

A hidrotalcit-szerű anionos agyagok jelentős gyakorlati potenciállal rendelkeznek, önállóan és különösen kalcinálás után is alkalmazhatók. A kalcinálással nyert oxidok nagy fajlagos felülettel, bázikus karakterrel és kis kristálméretű, homogén, termikusan stabil oxidkeverékek képződésével jellemezhetők. E keverékek redukcióval kisméretű, stabil fémkristályokká alakíthatók. Emellett a „memóriaeffektus” lehetővé teszi az eredeti szerkezet visszanyerését, ha a kalcinált terméket a beépíteni kívánt anionokat tartalmazó oldatokkal kezelik.

E tulajdonságok teszik alkalmassá őket különféle alkalmazásokra: a nagy felület, bázicitás és finomszemcsés szerkezet előnyös a heterogén katalízisben, míg a memóriaeffektus a szennyező anionokat tartalmazó vizek tisztításában hasznosítható, például kloridionok megkötésére, eltávolítására.

A hidrotalcit-alapú katalizátorok előállítása komplex kémiai tervezést igényel. Az összetétel, a promóterek, a kicsapás és az azt követő kezelések (öregítés, mosás, szárítás, kalcinálás, aktiválás) gondos összehangolása szükséges a szerkezeti homogenitás biztosításához, amely alapvetően meghatározza a katalizátorok hatékonyságát és

stabilitását. Számos előállítási módszer közül a leggyakrabban alkalmazott az együttes lecsapás. Ez olyan előállítási módszer, amely során több, különböző kationt tartalmazó oldatba csapadékképző reagenst (pl. NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH) adagolva a komponensek egyidejűleg, kontrollált pH mellett csapódnak ki. Az így képződő csapadék a kívánt sztöchiometriájú fémionokat nanométeres léptékben homogén eloszlásban tartalmazza. LDH-k esetében e technika biztosítja a fémhidroxid-rétegek és az interkalált anionos tér egyidejű kiépülését, így már a szintézis során közel homogén és igen jó kristályos szerkezet érhető el. Előnye az egyszerű kivitelezhetőség és a jó összetétel-szabályozhatóság, míg hátránya, hogy a különböző fémionok eltérő kicsapódási pH-ja gondos körülményszabályozást igényel a mellékfázisok elkerülése érdekében [6, 13].

2.1.1.3. Hidrokalumitok

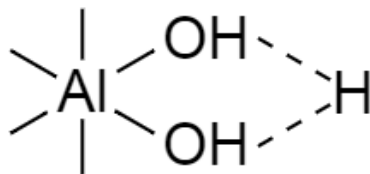
A hidrokalumitok az LDH-k csoportjába tartozó vegyületek, amelyek szerkezeti és kémiai hasonlóságot mutatnak a jól ismert hidrotalcit típusú ásványokkal. A hidrokalumitok kiindulási vegyülete a portlandit, a réteges Ca(OH)₂. Ezekben a szerkezetekben a kétértékű kation a kalcium, amelyet részben háromértékű kation - jellemzően alumínium vagy vas - helyettesít. A kétértékű és háromértékű kationok erősen rendezett módon helyezkednek el, és a Ca:M(III) arány minden esetben 2:1. A Ca²⁺ a Mg²⁺-hoz képest nagyobb effektív ionsugara (100 pm és 72 pm) miatt megnöveli az atomtávolságokat a brucitszerű xy-síkban, emiatt a kristályszerkezet enyhén torzul. A Ca(II)-kation a hidrokalumitokban heptakoordinált, hetedik koordinációs helyét egy rétegeközi vízmolekula vagy anion foglalja el. Ez a sajátosság befolyásolja a szerkezet termodinamikai stabilitását, hidratációját, valamint az anioncserélő képességét is. A hidrokalumit szerkezeti képlete - a szintéziskörülményektől és a beépülő anionoktól függően - többféle változatban fordul elő. Itt fontos megjegyezni, hogy a hidrokalumitok csoportjába minden olyan LDH beletartozik, melyben kétvegyértékű fémionként Ca található a legnagyobb mennyiségben, a háromvegyértékű fémionra pedig számos példa található (Al, Sc, V, Cr, Fe, Ga és In), azonban magát a hidrokalumit nevet gyakran alkalmazzák a kizárólag Ca és Al tartalmú képviselőjükre is. Egy elfogadott képlet: Ca₄Al₂(OH)₁₂(OH)_{1,56}(CO₃)_{0,22}×4,76H₂O, amelyet először Tilley és munkatársai írtak le 1934-ben [15]. Azóta több kutatás is foglalkozott a természetes és mesterséges minták összetételével. Passaglia és Sacerdoti szisztematikus összehasonlító tanulmányukban kimutatták, hogy a hidrokalumitok szilárd oldatokként viselkednek egy terner rendszer mentén. A kísérleteikben három jellemző végpontot az alábbi képletek reprezentáltak: [Ca₄Al₂(OH)₁₂]Cl₂×4H₂O, [Ca₄Al₂(OH)₁₂](OH)₂×6H₂O és [Ca₄Al₂(OH)₁₂](CO₃)×6H₂O.

E háromféle vegyület között fokozatos átmenetek figyeltek meg, attól függően, hogy mely anion(ok) volt(ak) jelen a szintézis vagy a természetes képződési körülmények között. A szilárd oldatképzés lehetősége különösen érdekes abból a szempontból, hogy a hidrokalumitok anioncserélő kapacitása viszonylag magas, így jó potenciállal alkalmazhatók környezeti szennyezők (pl. fluorid, szulfát, foszfát) megkötésére [16].

2.1.2. Alumíniumban gazdag réteges kettős hidroxidok

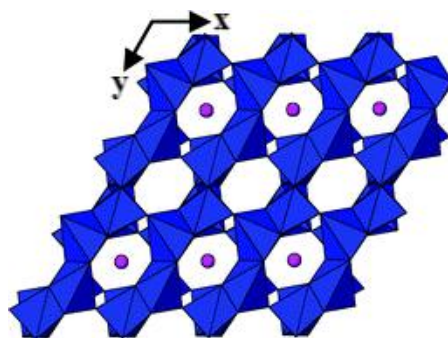
2.1.2.1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ szerkezete

A kristályos $\text{Al}(\text{OH})_3$ három gyakori polimorf formában fordul elő: gibbsit, bayerit és nordstrandit. Ezek ugyanazokból az alapegységekből állnak: két síkban egymáshoz közel elhelyezkedő OH-ból, amelyek között Al^{3+} ion van (2. ábra). Az Al^{3+} ionok az oktaéderes lyukak kétharmadában található, és hexagonális gyűrűkben oszlanak el. A belső térben minden Al^{3+} ion hat OH-on osztozik három másik Al^{3+} ionnal, és minden OH két Al^{3+} ion között van áthidalva. A peremeken azonban minden Al^{3+} ion csak négy OH-on osztozik két másik Al^{3+} ionnal, és a másik két koordinációs helyet egy OH és egy H_2O -molekula foglalja el; egyik sem híd az Al^{3+} ionok között. Kinniburgh és munkatársai (1975) a következő konfigurációt javasolták [17]:



2. ábra Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ szerkezeti egysége

A teljes egységet egy óriásmolekulának lehet elképzelni, de nem különálló $\text{Al}(\text{OH})_3$ molekuláknak. A két leggyakoribb polimorf forma az ilyen egységek egymásra rakódása tekintetében különbözik. A gibbsitben az egyik egység OH egy másik ilyen egység OH-jának tetején helyezkedik el közvetlenül a H kötés miatt [18, 19]. A bayeritben az OH-ok az egyik egységben egy másik ilyen egység mélyedésében helyezkednek el - azaz szorosan egymáshoz vannak illeszkedve, hasonlóan a brucit szerkezetéhez, kivéve, hogy ez utóbbiban az összes oktaéderes lyukat Mg^{2+} ion foglalja el [20]. Az alumínium-hidroxidok a sík x és y irányában nagymértékben növekednek, z irányban korlátozottan (3. ábra). Ez az $\text{Al}(\text{OH})_3$ egységgrétegen belüli erős Al–OH–Al kötésnek és a rétegek közötti viszonylag gyenge H kötésnek tulajdonítható. A jól kristályosodott gibbsit gyakran hexagonális lemezek formájában figyelhető meg, mindazonáltal a kristálynövekedési habitus a környezettől függően változhat [21].



3. ábra $\text{Al}(\text{OH})_3$ egységgréteg

2.1.2.2. LiAl_2 - és M(II)Al_4 -LDH-k

Az LDH-k egy másik családja az $\text{Al}(\text{OH})_3$ különböző változatainak: a gibbsit, bayerit és nordstrandit formáknak a rétegtéreiből történő fém interkalációval állítható elő [22-25]. Sokáig ezt a reakciót csak Li-sókkal lehetett megvalósítani, amelyek $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{OH}, (\text{SO}_4)_{0,5}$) összetételű LDH-kat hoztak [26]. A leggyakrabban gibbsitből kiindulva írják le ezen LDH-ák szintézisét, így szokás őket gibbsit-alapú LDH-knak is nevezni.

Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ szerkezete hatszögletű O atomok kettős rétegéből álló lapokból áll. Az Al-atomok rendezett módon foglalják el a rétegekben lévő oktaédes lyukak kétharmadát (3. ábra). A Li-sókkal való reakció szokatlan interkalációs (vagy más néven fém inkorporációs) folyamatot eredményez, amelyben mind a kationok, mind az anionok beépülnek a gazdarságba: a Li^+ -kationok az $\text{Al}(\text{OH})_3$ rétegek üres helyei közé, az anionok pedig a rétegek közötti térbe kerülnek. Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ különböző polimorfjainak használata eltérő rétegrenddel rendelkező LDH-kat eredményez. Míg a LiX és a gibbsit reakciója hatszögletes szimmetriájú $\text{LiAl}_2\text{-X}$ -et eredményez [26], addig az $\text{Al}(\text{OH})_3$ bayerit vagy nordstrandit polimorfjainak használata az LDH romboédes formáját eredményezi [24, 27]. A kutatások előrehaladtával további fémionok beépülése is lehetségessé vált az évek alatt. Ogawa és Sugiyama munkája során megállapította, hogy ZnAl_4 -LDH-k szintetizálhatók $\text{Al}(\text{OH})_3$ és ZnO hidrotermális reakciója révén [28]. Jones és munkatársai emellett $\text{Al}(\text{OH})_3$ -t és $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -t reagáltattak hidrotermális körülmények között, hogy MgAl_4 -LDH-t képezzenek [29]. A gibbsitet először őrléssel aktiválva, elsőként sikerült interkalálni a Co, Ni, Cu és Zn nitrátjait [25]. Ennek eredményeképpen egy teljesen új szintetikus LDH-sorozatot hoztak létre, amelynek képlete $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MAl}_4\text{-NO}_3$, $\text{M(II)} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). A röntgendiffrakciós adatok kezdeti elemzése teljes fémrendeződést jósolt a rétegekben belül. Az ezt követő munkában az új $\text{MAl}_4\text{-NO}_3$ anyagok interkalációs kémiáját vizsgálták és megállapították, hogy ezen LDH-k ígéretes alakszelektív interkalációs kémiával rendelkeznek [30]. Az $\text{MAl}_4\text{-NO}_3$ fázisok

kialakításához szükséges hidrotermikus körülmények között azonban lehetetlennek bizonyult a magnéziumsók és a nitrát-ionon kívüli egyéb anionok interkalálása.

Ezeket a kezdeti vizsgálatokat követően Britto és Kamath hidrotermális körülmények között cink-szulfátot tudott interkalálni bayeritbe [23]. Megfigyelték, hogy a termék $\text{Zn}_{0,218}\text{Al}_{0,612}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,136} \times 0,6\text{H}_2\text{O}$ a kialakuló rétegközi tér inkább a tetraédes anionokat részesítette előnyben a szokásos karbonát helyett. Egy módosított eljárást alkalmazva, amelyben szilárd gibbsitet $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -val vontak be, majd hidrotermikusan kezelték, Chitrakar és munkatársai $\text{MgAl}_4\text{-Cl-LDH}$ -t állítottak elő [31]. Az új LDH jó anioncserélőnek bizonyult, amely mind szerves, mind szervetlen anionokat felvesz a vizes oldatból, bár megjegyezték, hogy ahogyan az $\text{MAI}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ -k esetében néha megfigyelhető, előfordulhat a kétértékű kation némi kimosódása.

2.1.2.3. Gibbsit-alapú LDH képződési mechanizmus

Az Al-ban gazdag LDH képződésének mechanizmusa még mindig nem teljesen tisztázott, de az elmúlt években több, a fémionok inkorporációját korlátozó tényezőt is feltártak a kutatók [32]. Ezek közül a legfontosabbak a fémionok szolvatációs/hidratációs entalpia értékei, a kationok ionsugarai [23] (1. táblázat) és a kiindulási fémion oldhatósága, további kulcstényezőként pedig a vízcsere-sebességi állandókat is megvizsgálták kutatócsoportunk tagjai egy korábbi munkában [33]. A legújabb szerkezeti megértés alapján ezek a tényezők alapvetően azt befolyásolják, hogy a beépülő fémionok képesek-e a gibbsit rétegeket alkotó oktaédes üregekbe bejutni és megkötődni.

Az egyes vegyértékű fémionok, mint a Na^+ és K^+ nagy ionsugár méretük miatt nem építhetők be az oktaédes üregekbe, azonban a Li^+ esetében annak viszonylag kis ionsugár méretéhez kis hidratációs entalpia érték párosul, ezzel lehetővé téve, hogy a gibbsit szerkezetében minden üres oktaédes üregbe interkalálódjon. A hozzá hasonló méretű ionsugárral rendelkező, azonban már kettes vegyértékű fémionok (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) hidratációs entalpia értékei körülbelül háromszor nagyobbak, így csak minden második vagy annál kevesebb oktaédes üreg feltöltésére képesek. Ahogyan az 1. táblázat is mutatja, az Mn^{2+} -ion mérete már lényegesen nagyobb, mint az eddig vizsgált és beépített fémionoké. Ugyanakkor alacsonyabb hidratációs entalpiájának köszönhetően elméletileg könnyen megvalósíthatónak tűnik az oktaédes üregekbe történő interkalációja. Ennek ellenére a szakirodalomban a kutatásunk kezdetén nem volt található példa Mn^{2+} -tartalmú, gibbsit-alapú LDH előállítására, ami a levegőn bekövetkező könnyű oxidációjával is összefüggésbe hozható.

A beépítendő fémionok mérete mellett szolvatációs entalpiájuk is meghatározó. A szolvatációs (hidratációs) entalpia nagyságrendileg nő, ha egy fémion töltése nagyobb, tehát a kétértékű és a háromértékű fémionok között a háromértékűek szolvatációs entalpiája lényegesen nagyobb. Ez az oka annak, hogy nem lehet +3-as oxidációs állapotú fémionokat beépíteni, pedig ionsugaruk engedné [34]. A vízcseresebességi állandó (k) a fémion hidratációs burkában lévő vízmolekulák cserélődési sebességét jellemzi, és alapvetően meghatározhatja, hogy a fémionok milyen könnyen tudnak bekapcsolódni az LDH-k képződésébe. Magas k érték esetén a fémion hidratációs burka labilis, vagyis a vízmolekulák gyorsan cserélődnek, ami elősegítheti a fémion könnyű koordinációját a hidroxid-ionokkal és a rétegekbe való beépülést. Alacsony k érték esetén a hidratációs burok inert, szorosan kötött, ezért a vízmolekulák leadása és a fémion részvétele a hidroxidrétegek kialakulásában energetikailag kedvezőtlen és lassú folyamat. Gyakorlatilag ez azt jelenti, hogy a magas k -értékkel rendelkező fémionok, mint például Cu^{2+} vagy Zn^{2+} , gyorsan és hatékonyan képesek LDH-kat képezni, míg az alacsony k -értékű fémionok, mint a Mg^{2+} vagy Co^{2+} , csak nehezebben, jellemzően magasabb hőmérsékleten vagy mechanikai aktiválás (például előörlesztés) segítségével épülnek be a rétegekbe (1. táblázat). Összességében tehát a vízcseresebességi állandó központi szerepet játszhat az LDH-képződés kinetikájában és hatékonyságában, és alapvetően meghatározhatja, hogy egy adott fémion milyen feltételek mellett képes a rétegek közé történő beépülésre, miközben a fémion ionsugár értéke szintén döntő tényező lehet [35].

1. táblázat Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ oktaéderes üregeibe eddig sikeresen beépített kationok, a Mn^{2+} és In^{3+} effektív ionsugár méreteit, hidratációs entalpia értékeit és vízcseresebességi állandóit (25 °C-on) bemutató táblázat.

fémion	Li^+	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	In^{3+}
ionsugár (pm)	76	72	69	73	75	74	83	80
$-\Delta H_h^\circ$ (kJ/mol)	520	1926	2096	2099	2010	2047	1851	4118
$k_{\text{vízcseresebesség}}$ (s^{-1})	$\sim 10^4$	$\sim 10^5$	$\sim 10^6$	$\sim 10^9$	$\sim 10^7$	$\sim 10^8$	$\sim 10^7$	$\sim 10^2$

Az eddigi kutatások és a szakirodalom alapján a kationok interkalációjának kedvezményezettsége egy jól meghatározott sorrendet mutat:



Ez a szelektivitási sorrend azt is jelenti, hogy a NiAl_4 -LDH típusú vegyületek szintézise és a nikkel kationok interkalációja kevésbé korlátozott, mint a cink- vagy réztartalmú változatoké. Fontos megjegyezni azt is, hogy az alumínium-hidroxid mechanokémiai

előkezelése fontos szerepet játszhat az alacsony átmenetifém-tartalmú LDH-k szintézisében, mivel az őrlés elősegítheti a gibbsit-réteg szerkezetének részleges megbontását és a rétegek közötti oktaéderes üregek hozzáférhetőségét [25]. Kivételt képez a LiAl_2 -LDH keletkezés, amelynél az előőrlés egyáltalán nem szükséges, feltehetően a Li^+ -ion kis mérete és alacsony hidratációs entalpia értéke miatt.

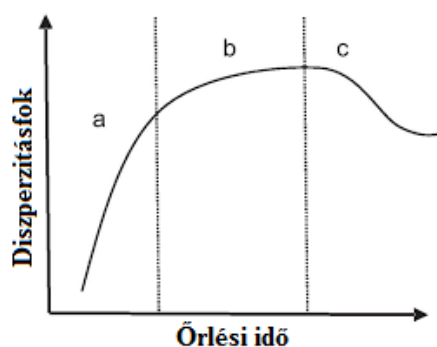
A beépülő fémek stabil szerkezeti illeszkedésnek köszönhetően ezek az LDH-k kiváló és módosított (a hagyományos $\text{M}(\text{OH})_2$ -alapú LDH-hoz képest) anioncserélő képességgel rendelkeznek [30], és az alumínium-hidroxid vázba egyenletesen beágyazott alacsony alkáli/átmeneti fém-tartalmuk miatt ígéretes jelöltek környezetbarát és gazdaságos katalitikus alkalmazásokhoz [36].

2.2. Mechanokémia

Wilhelm Ostwald 1890-ben a kémiai reakciókat az energiaelnyelés alapján termó-, foto-, elektro- és mechanokémiai reakciókba sorolta [37]. A mechanokémiai reakciók olyan folyamatokat jelentenek, amelyek mechanikai (kinetikus) energia közvetlen elnyeléséből erednek. Az utóbbi évtizedekben az alap kutatások előrelépése és sokrétű technológiai folyamat továbbfejlesztése miatt e terület jelentős fejlődésnek indult. A mechanokémiai reakciókat többek között számos szervetlen és szerves vegyület szilárd fázisban történő előállítására használták már fel a reaktánsok feloldása nélkül [38, 39]. Az agyagok amorfizálásának alternatív módja a nagy energiájú őrlés. A mechanikai aktiválás a hőkezeléssel feldolgozott anyaghoz hasonló tulajdonságokkal rendelkező metastabil anyagot eredményezhet. Továbbá a mechanokémiai aktiválás nagy energiájú őrléssel számos agyagásvány reaktivitását fokozhatja. Az őrléssel elért hatások közé tartozik az amorfizáció, a szerkezet részleges rendezetlensége és az agyagásványok lemezszerű részecskeformájának megbontása [40].

2.2.1. Mechanikai őrlés és részecske-interakciók

A mechanikai őrlés célja a finomra őrölt, technológiai szempontból jól hasznosítható anyag előállítása, ugyanakkor az ütközések és nyíróerők hatására a szilárd anyag kristályszerkezete is torzul. Az elsődleges mechanokémiai folyamatok (felületnövelés, rácsfeszültség-növekedés) a rendszer Gibbs-szabadenergiáját növelik és ezzel a szemcsék reaktivitását fokozzák [41]. A másodlagos folyamatok - mindenekelőtt az agglomeráció - viszont a szabadenergia csökkenésén keresztül stabilizálják a törési felületet és mérséklék az aktivitást [42]. Őrlési kísérletek azt mutatják, hogy egy bizonyos diszperzitási szint felett a további részecskeméret finomodás lelassul, sőt „durvulás” léphet fel [43]. A folyamat három, jól elkülöníthető szakaszra bontható.



4. ábra A diszperzitásfok alakulása őrlés közben.

Az őrlési folyamat elején az anyag gyors szemcseméret-csökkenésen megy keresztül (4. ábra, a rész). Ekkor az őrléshez szükséges munka a keletkező új felülettel, a diszperzitás növekedésével arányos és a részecskék közötti kölcsönhatások is figyelmen kívül hagyhatók. Az őrlés előrehaladtával a hibasűrűség csökken, a törési szívósság nő, és a részecskék fokozatosan a malomfalhoz és egymáshoz tapadnak. A diszperzitási görbe ellaposodása azt mutatja, hogy az őrlési energia és az új felület közötti közvetlen kapcsolat megszűnt, de a diszperzitás tovább nő (4. ábra, b rész). Hosszabb őrlés után a finomság már alig javul, sőt a diszpergálhatóság is csökken, így a folyamat végül durvább szemcseméretet eredményez (4. ábra, c rész). Ebben a szakaszban a rideg anyagok szerkezete és kristályossága is módosulhat. A középső szakaszt aggregációs szakasznak, a végső szakaszt pedig agglomerációs szakasznak nevezzük, mivel a részecskék kölcsönhatásai mind mennyiségileg, mind minőségileg eltérnek egymástól [42].

2.2.2. Mechanokémia alkalmazása

Az utóbbi években a mechanokémia tovább növekedő figyelmet kapott a különböző, laborban is könnyen használható eszközök (henger-, keverő-, golyósmalom) miatt, amelyek mérsékelt árakat, könnyű és egyszerű beállítást biztosítanak. Így a mechanokémiai úton előállított LDH-k irodalma folyamatosan bővült, azonban az LDH-k mechanokémiai úton előidézett szerkezeti deformációival foglalkozó publikációk száma lényegesen kevesebb [44–46]. Általánosságban elmondható, hogy az LDH-k szerkezeti amorfizálódást szenvednek el, ami érdesített felülettel, elaprózódott és részben dehidratált részecskékkel párosul, eközben hexagonális lemezszerű morfológiájuk mikrométerű gömb alakú klaszterekké alakul. A fajlagos felületértékek változása növekvő tendenciát mutat egészen addig a pontig, ahol a részecskék összetapadása válik uralkodóvá, ami erősen aggregált részecskéket eredményez [47–49]. A mechanokémiai

kezelések továbbá fokozhatják az LDH-k adszorpciós képességét [50] és katalitikus teljesítményét [51], valamint különböző spinell fázisok kialakulását idézhetik elő [52].

2.2.3. Mechanokémiai aktiváció (MCA)

Bármely anyag őrlhetőségét röviden úgy lehet leírni, mint a fajlagos felület növekedését az alkalmazott őrlési energia egységére vetítve. Az őrlési folyamat a célul kitűzött szemcseméret-eloszlástól függően durva-, közép- és finomőrlésre osztható [53]. A mechanokémiai aktiválás (MCA) az őrlési folyamatok egy speciális típusa, amelynek célja nemcsak a szemcseméret-eloszlás csökkentése, hanem szerkezeti változások, amorfizáció előidézése és ezáltal a feldolgozott anyag kémiai reakcióképességének növelése is. Az MCA-eljárást gyakran alkalmazzák a bányaiiparban, az élelmiszer-feldolgozásban vagy a gyógyszer- és vegyszergyártásban [51]. Környezetbarát módszernek tekinthető, elkerüli vegyszerek és magas hőmérséklet használatát [54, 55].

A finomőrlés átmeneti állapotnak tekinthető az egyszerű szemcseméret-csökkentés és a mechanokémiai aktiválás között. Az MCA-reakciók rács deformációk, plasztikus deformációk, valamint a törés és a súrlódási erők által okozott, helyileg megnövekedett hőmérséklet miatt következnek be. A fajlagos felület és az őrlési időtartam közötti lineáris korrelációt elsősorban a folyamat kezdeti szakaszában figyelték meg, és az úgynevezett Rittinger-zónaként határozták meg [43], majd a következő szakaszban az őrlemény termék kémiai reakcióképességének fokozódása történik [56].

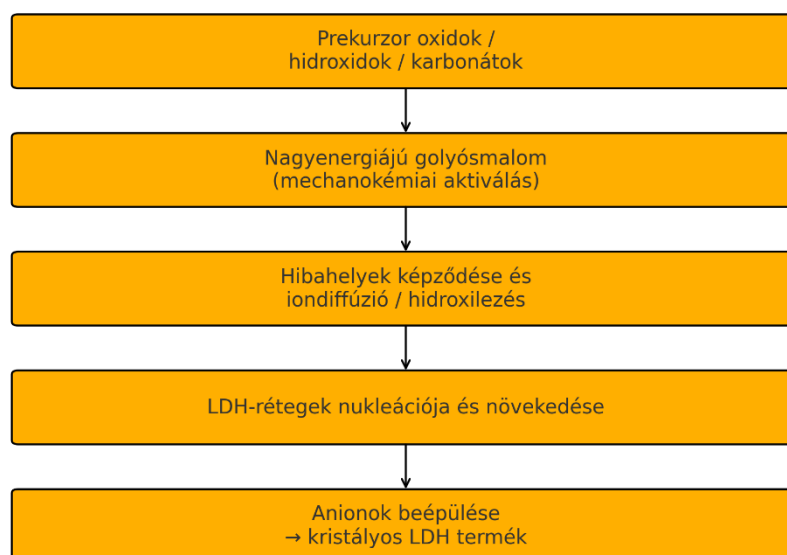
Az MCA-hoz különböző típusú malmokat használhatunk, azonban a golyósmalom alkalmazása kellően rövid feldolgozási időt, biztonságos kezelést és jó reprodukálhatóságot eredményez. A bolygómalmok például nagy gyorsító erőket hoznak létre, amelyek a feldolgozott anyagra a tégely tengelye körüli forgómozgás és a malom főtengelye körüli bolygómozgás kombinációjával hatnak [57]. Az MCA-folyamat során számos nemkívánatos hatás léphet fel, például agglomeráció, csomósodási hatás vagy a golyók gördülő mozgása [58]. A teljes rendszer kinetikai energiája megnőhet a nagy golyó/minta tömeg arány és a megnövekedett edényforgatási sebesség mellett. A megnövekedett energia hatékonyabb energiatranszferhez vezethet, ugyanakkor szennyeződést is előidézhet a mintában. A megnövelt ütőerő általában finomabb porokat eredményez, de növeli a feldolgozott anyag hőmérsékletét is, ami az anyagnak az edény belső felületéhez való tapadását okozhatja [59]. A víz vagy alkohol őrlési közegként való használata csökkentheti az agglomerációt és növelheti a kezelés hatékonyságát. Ugyanakkor a nedves őrlés fokozhatja a későbbi szárításnak kitett anyag zsugorodását, repedezését és deformációját. A száraz őrlés általában hatékonyabb a jelentős szerkezeti

változások elérésében, még a magas hőmérséklethez vagy az agglomerációhoz kapcsolódó problémák ellenére is [60]. Az MCA környezetbarát alternatívaként jelent meg, kizárhatja a magas hőmérséklet vagy a kémiai adalékanyagok szükségességét [61].

2.2.3.1. Hagyományos LDH-k mechanokémiai aktivációja

A fémek sóinak és hidroxidjainak mechanokémiai aktiválása ígéretes módszer a hagyományos LDH-k szintézisére, amely lehetővé teszi azok rövid idő alatt történő előállítását a mosási lépések és a nagy mennyiségű mosóvíz felhasználása nélkül (5. ábra). Számos kutatócsoport alkalmazott mechanokémiai aktiválást MgAl-LDH-k előállítására különböző anionokkal a rétegeközi térben. A szintézis paramétereinek (aktiválási idő és a hozzáadott vegyületek aránya) hatását vizsgálták a keletkező LDH-k szerkezeti tulajdonságaira [62, 63]. A hivatkozott munkák szerzői azt is megjegyezték, hogy a mechanokémiai aktiválás szakaszát követő hidrotermikus kezelés alkalmazása lehetővé teszi a kapott LDH-k átlagos krisztallit méretének növelését. A mechanokémiai aktiváláshoz használt speciális berendezések, például bolygó golyósmalmok, segítette, hogy a megfelelő LDH-k szintéziséhez a sók mellett fémhidroxidokat is alkalmazzanak kiindulási vegyületeként [64].

Számos publikációban arról számoltak be, hogy a - közvetlenül a mechanokémiai aktiválás után kapott - minták nagy mennyiségű melléktermék-komponenst tartalmaztak az LDH fázison kívül, vagy egyáltalán nem tartalmazták az LDH fázist [65, 66]. Ez a megfigyelés alátámasztotta az LDH azon képződési mechanizmusának feltételezését, amely szerint a mechanokémiai aktiválás után a minta utólagos öregítése során képződik a megfelelő LDH fázis [67]. Feltételezhető, hogy a fémhidroxidok amorf fázisának kialakulása az első szakaszban (a mechanokémiai aktiváláskor) következik be. Ez a fázis prekurzorként szolgál az LDH kialakulásához a második szakaszban (öregedés), amikor az anionok és a vízmolekulák belépnek a prekurzor szerkezetébe [68]. Az LDH-k fém sókból történő szintézise során a mechanokémiai aktiválást követően megfelelő fémhidroxidok keletkeznek és lúgos vízzel érintkezve gyorsan átalakulnak LDH-vá [66].



5. ábra A mechanokémiai LDH-képződés sematikus reakcióútja

2.2.3.2. Alumíniumban gazdag LDH-k mechanokémiai aktivációja

Eddigi tudásunk alapján alumínium-hidroxid alapú LDH fázisok nem képezhetők aktiválatlan gibbsittel, kivéve a Li-sók alkalmazását. Ha azonban a γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -t először henger vagy vibrációs golyósmalomban történő őrléssel aktiválják, majd hidrotermális vagy ahhoz közeli körülmények között ($50\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, $48\text{--}96$ óra) $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) fémsók koncentrált oldataival reagáltatják, $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{NO}_3)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ összetételű LDH sorozat jön létre. A fémionok a γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ rétegek oktaéderes lyukainak felébe épülnek be, a nitrát-ionok és a vízmolekulák pedig a rétegek között helyezkednek el [25].

Fogg és munkatársai $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ összetételű anyagokat képeztek kétértékű átmeneti fémek klorid-sóinak ($\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ és ZnCl_2) gibbsitbe való interkalációjával. Az interkalációs folyamat optimalizálása érdekében ezt a szintetikus eljárást is a megfelelő nitrát-sók gibbsitbe történő hidrotermikus interkalációjához szükséges mechanikai aktiválással kellett kombinálni. A gibbsit ilyen módon történő aktiválása amorffá teszi a mintát vagy átalakítja más polimorf módosulattá, és jelentősen növeli a reakcióképességét. A reagensek hidrotermikus kezelés előtti őrlése szintén növelte a megfigyelt interkaláció mértékét [69].

Isupov és munkatársai vizsgálták a kiindulási alumínium-hidroxid hibahelyeinek hatását a lítium-sókkal való kölcsönhatására. A gibbsit hibahelyeit egy bolygó golyósmalomban történő mechanikai kezeléssel befolyásolták és megállapították, hogy már egy rövid kezelés is jelentősen növeli az átalakulás mértékét. A gibbsit hosszan tartó

mechanikai aktiválása egy rétegben számos típusú hibahely képződéséhez, valamint az alumínium-hidroxid rétegek egymáshoz viszonyított eltolódásához vezet [70, 71].

Összességében tehát elmondható, hogy a különbözőképpen végzett mechanokémiai aktiválások következtében a gibbsit röntgenamorffá válik, és nanométeres méretű krisztallitok jönnek létre. A keletkező hibahelyek és csonka Al–OH kötések jelentősen növelik a felület savas-bázikus karakterét, és a kationok gyorsabban diffundálnak a rétegek oktaéderes üregeibe. A frissen létrejövő mikro-repedések és nanoporozus zónák elősegítik a vízmolekulák és a rétegek közötti térben töltés egyensúlyra törekvő anionok beáramlását. Ennek közvetlen következménye, hogy az LDH kristálygócok képződése már szobahőmérsékleten is megindul. A mechanokémiai előkezelés tehát nemcsak a kettős vegyértékű fémionok beépülését, hanem a rétegek közötti anionok stabil interkalációját is lényegesen felgyorsítja.

2.3. Katalízis

Berzelius a katalizátort olyan anyagként határozta meg, amely pusztán jelenlétével olyan kémiai folyamatokat idéz elő, amelyek nélküle nem mennének végbe [72]. Meghatározása csupán a katalízis jelenségét írta le anélkül, hogy annak természetét értelmezte volna. Közel hetven évvel később Wilhelm Ostwald új definíciót adott, amely szerint a katalízis egy termodinamikailag lehetséges reakció felgyorsítása egy olyan anyag jelenlétével, amely a folyamat során nem változik meg lényegesen, és nem is fogy el. Ezen túlmenően, egy reverzibilis reakcióban a katalizátor mind az előre-, mind a visszafelé irányuló reakció sebességét növeli [73]. Ostwald meghatározása azonban túlságosan a sebességnövelő hatásra koncentrál, figyelmen kívül hagyva, hogy a katalizált reakcióknak gyakran nincs ismert nem-katalizált párjuk. Ezért Berzelius és Ostwald nézeteinek összevonásával a katalizátort úgy írhatjuk le, mint olyan anyagot, amely reakciót idéz elő, és a termodinamikai szabályok keretein belül irányítja annak menetét.

A katalízis e termodinamikai megközelítésén túl az elmúlt 120 évben számos más elmélet is született. Sabatier „köztes vegyületek” elmélete (amelyet Ostwald elutasított) szerint a katalízis során átmenetileg instabil vegyületek képződnek, ezek határozzák meg a reakció irányát és sebességét - e gondolat később az aktivált komplex elméletben éledt újra. Taylor 1925-ben megalkotott „aktív helyek elmélete” szerint a katalitikus felület specifikus pontjai lépnek kölcsönhatásba a reakciókomponensekkel; szerinte „a katalitikusan aktív felület mennyiségét maga a reakció határozza meg” [74].

Az elmúlt 50-60 év kutatásai inkább gyakorlati irányt vettek, és az átfogó elméletek helyett a katalízis részletes mechanizmusainak feltárására fókuszáltak.

2.3.1. Hagyományos (termo)katalízis

A katalitikus rendszerek három kategóriába sorolhatók: homogén katalízis, ahol a reaktánsok és a katalizátorok ugyanabban a fázisban vannak; heterogén katalízis, ahol különböző fázisokban jelennek meg; valamint enzimkatalízis. A katalitikus reakciók többsége két reakciótípushoz köthető: az egyikben a jellemző lépés az elektronátadás a reaktánsból a katalizátorba vagy fordítva, a másikban pedig a protonátadás, illetve donor-akceptor párok képződése.

A katalizátorok kémiai reakciókban való alkalmasságát elsősorban három tulajdonság határozza meg: az aktivitás, a szelektivitás és a stabilitás. Az aktivitás a katalitikus rendszerek reakcióképességét jelzi, azt a sebességet, amellyel a reaktánsok termékekké alakulnak át. A szelektivitás a katalizátor azon képességét méri, hogy a lehetséges reakciók közül melyik reakciót részesíti előnyben. A stabilitás pedig azt jelzi, hogy a katalizátor mennyi ideig, hány alkalommal képes betölteni a feladatát.

A heterogén termokatalitikus reakciórendszerek, amelyekben a folyékony reakcióelemeket szilárd katalizátorokon vezetik át, jelenleg a legszélesebb körben alkalmazott katalitikus folyamatok. Általában a heterogén katalitikus reakciókban sokkal magasabb hőmérsékletet alkalmaznak, mint a homogén katalitikus reakciókban általában.

2.3.2. Fotokatalízis

A fotokatalízis a katalízis azon típusa, amelyben a fény által indukált kémiai reakció sebességét egy olyan anyag - a fotokatalizátor - növeli, amely a folyamat során nem fogy el. Ez a kémiai átalakulások egyedülálló osztálya, mivel a fény energiáját használja olyan reakciók kiváltására, amelyek sötétben nehezen vagy egyáltalán nem mennének végbe [75].

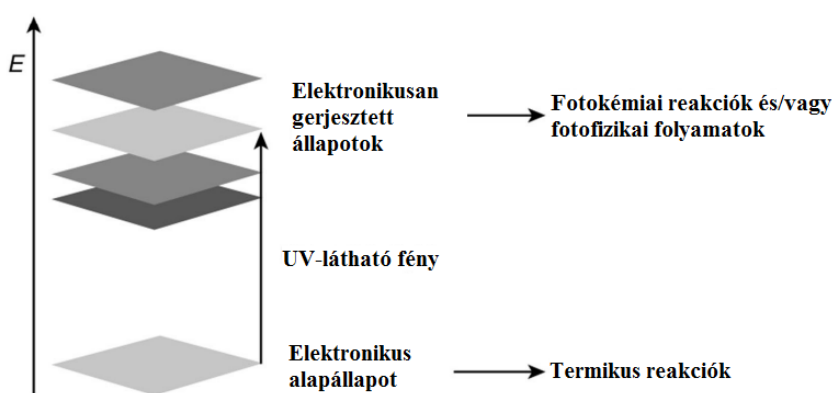
A hatékony fényelnyelés, töltésszétválasztás és töltésátvitel érdekében számos anyagot vizsgáltak, a klasszikus félvezetőktől a fejlett fotoelektronikus rendszerekig, mint például nanorészecskék, kvantumpöttyöket és kétdimenziós anyagok [76].

A fotokatalízis megértéséhez szükséges a fotokémia alapfogalmainak ismerete, amely a fény és az anyag kölcsönhatását vizsgálja [77]. Megfelelő energiájú foton elnyelésekor a molekula vagy félvezető alapállapotból elektronikusan gerjesztett állapotba kerül, amely jelentősen eltér az alapállapottól - különösen az oxidáló- és redukáló képesség tekintetében [75]. Bizonyos molekulák vagy félvezetők fényérzékenyítőként (fotoszenzibilizátorként) működnek: elnyelik a fényt, majd a gerjesztett állapot energiáját továbbítják olyan részecskéknek, amelyek maguk nem reagálnak közvetlenül a fényre, ezzel elősegítve azok reakcióit [78].

A fotokatalízis mechanizmusai számos gyakorlati alkalmazást tesznek lehetővé: a napenergia kémiai vagy elektromos energiává alakítható, hővel nem indítható szerves szintézisek végezhetők, illetve különféle szennyező anyagok távolíthatók el. Az egyik legfontosabb példa a mesterséges fotoszintézisnek tekinthető vízbontás, amely kulcsfontosságú lehet az energia- és klímaválság kezelésében, bár még jelentős technológiai fejlesztéseket igényel [79].

2.3.2.1. Az elektronikusan gerjesztett állapotok tulajdonságai

Megfelelő energiájú foton elnyelésekor a molekula az alapállapotból elektronikusan gerjesztett állapotba kerül, amelyet a továbbiakban egyszerűen „gerjesztett állapotnak” nevezünk (6. ábra).



6. ábra Elektronátmenet fotongerjesztés hatására.

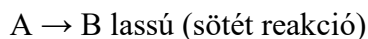
Az alapállapotban a molekulák meghatározott energiatartalommal, kötéshosszal, térbeli szerkezettel, töltéseloszlással, elektronaffinitással, ionizációs potenciállal, szerkezeti átrendeződésre való hajlammal, önasszociációs képességgel és oldószer-molekulákkal való kölcsönhatási potenciállal rendelkeznek [80]. E tulajdonságok az elektronszerkezettől, vagyis az elektronok molekulapályákon való eloszlásától függenek.

A foton elnyelése elektronátmenetet vált ki, gerjesztett állapotot eredményez. Ez nem pusztán energiatartalom-változás, hanem az elektroneloszlás átrendeződése is, ezért nem tekinthető „felmelegített” alapállapotnak, hanem új kémiai entitásnak [80].

A gerjesztett állapot magasabb energiája mellett nagyobb oxidáló és redukáló képességgel is rendelkezik; a foton hatására egy elektron magasabb energiájú pályára kerül (6. ábra), ahonnan könnyebben eltávolítható (alacsonyabb ionizációs potenciál), míg a megüresedett pálya nagyobb elektronbefogadó képességet mutat (nagyobb elektronaffinitás) [80]. Ennek eredményeként olyan részecskék jönnek létre, amelyek oxidáló- és redukálószerként is működhetnek.

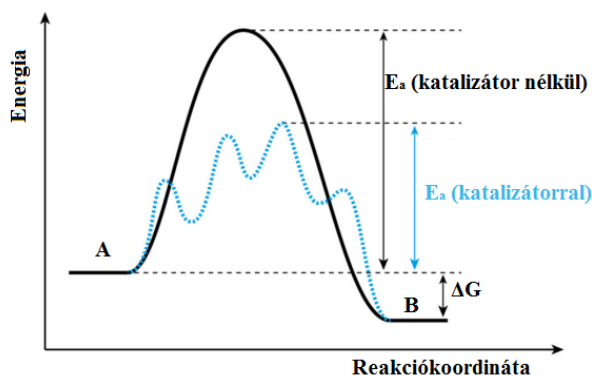
2.3.2.2. Katalízis közvetlen fénybesugárással

Számos esetben a sötétben lejátszódó reakció terméke eltér a fény hatására végbemenő reakció termékétől. Ha a keletkező termék azonos, az (1) jelű fotokémiai reakció általában sokkal gyorsabb, mint a sötétben végbemenő megfelelő reakció:



Ebben az értelemben az (1) reakció tekinthető az $A \rightarrow B$ sötét reakció katalizált változatának, ahol a fény katalizátorként működik.

A reakciósebesség besugárzás hatására történő növekedését szemléltetheti a 7. ábrán bemutatott diagram, amely egy sötétben katalizált reakció esetére vonatkozik. Feltételezhetjük, hogy a fény - a katalizátorhoz hasonlóan - a köztes vegyületek képződésén keresztül csökkenti az aktiválási energiát. A fotokémiai reakciók esetében azonban az aktiválási energia csökkenése jellemzően közvetlenül a fénygerjesztés okozta szabadentalpia-változás következménye. Ezt a jelenséget részletesen tárgyalja az elektronátviteli reakciókra vonatkozó Marcus-elmélet is [81]. Az (1) fotokémiai reakció, bár gyorsabbá teszi a sötét reakciót, mechanizmusában lényegesen különbözik a hagyományos (sötétben) katalizált reakciótól.



7. ábra Energiaprofil katalizátor nélkül és katalizátorral.

Van egy további alapvető különbség is: míg a katalizátor a reakció során nem fogy el, a fény elhasználódik (azaz a reakcióhoz energiát szolgáltat). Ez a különbség gyakorlati szempontból jelentéktelenné válik, ha a besugárzás bőséges és ingyenes fényforrással, például napfényel történik.

2.3.2.3. Fotokatalízis és az LDH-k kapcsolata

Zhao és munkatársai együttes lecsapással látható fényre érzékeny MCr-X-LDH-kat ($M(II) = Ni, Cu, Zn; X = NO_3^-, CO_3^{2-}$) szintetizáltak, amelyek hatékony és újrahasznosítható fotokatalizátoroknak bizonyultak szerves színezékek és színtelen

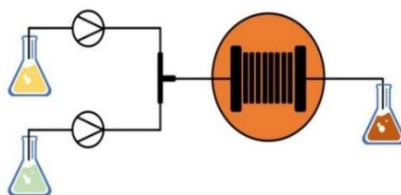
szennyezőanyagok lebontásában. A CuCr-NO₃-LDH fokozott aktivitást mutatott látható fény alatt, valamint kiváló újrahasznosíthatósággal rendelkezett [82]. Mohapatra és munkatársai ZnCr-LDH-t alkalmaztak Rodamin B, Rodamin 6G és 4-klór-2-nitrofenol hatékony fotokatalitikus lebontására. A ZnCr-CO₃-LDH aktivitásának növekedését az LDH elektronikus szerkezetével magyarázták, amelyben a Cr³⁺ kulcsszerepet játszott. A fotokatalitikus lebontásért felelős reaktív oxigénfajokat ([•]OH, [•]O₂⁻, ¹O₂) specifikus gyökfogók segítségével azonosították [83]. Pausová és munkatársai szintén karbonát-aniont tartalmazó ZnCr-LDH-t állítottak elő a fotokatalitikus bontás mechanizmusának mélyebb megértése céljából. A 2-naftol-narancs azofestéket (O II) és 4-klór-fenolt adszorbeáló és nem adszorbeáló szerves molekulák modelljeként használták. Vizsgálták a különböző hőmérsékleten kalcinált LDH fizikai-kémiai tulajdonságait, valamint fotokatalitikus aktivitását. Elemezték az O II lebontásának mineralizációs folyamatát, és tanulmányozták a fotokatalitikus folyamatot befolyásoló paramétereket, például az oldat pH-ját és a fotokatalizátor töltését. A fotodegradációs mechanizmus jobb megértése érdekében a [•]OH gyökök keletkezését is vizsgálták [84]. Timár és munkatársai magas kristályossági MnCr-tartalmú LDH-t szintetizáltak, és tanulmányozták metilénkék fotokatalitikus lebontására való alkalmazását [85]. Bár a kétértékű kation rendszerint Zn(II), ismert néhány példa Cu(II), Ni(II), vagy akár Mg(II) alkalmazására is Cr(III) mellett [83, 86]. A látható fény hatására történő fotokatalitikus vízbontás révén történő oxigénfejlesztés kihívást jelentő feladat. Sotiles és munkatársai ZnTi-, ZnCe- és ZnCr-LDH-k sorozatát állították elő különböző Zn:M(III) arányokkal (4:2-től 4:0,25-ig), és tesztelték őket látható fényben történő oxigénfejlesztés céljából. A legaktívabb anyagnak a 4:2 arányú ZnCr-LDH bizonyult, amely két abszorpciós sávval rendelkezett a látható tartományban ($\lambda_{\text{max}} = 410$ és 570 nm). Megállapították, hogy a Cr-tartalom növekedésével nő az oxigénfejlesztés hatékonysága. A Zn₂Cr-LDH teljesítménye 1,6-szor jobb volt, mint a WO₃-é hasonló körülmények között [87]. Rad és munkatársai CoCr-LDH-t és annak szénalapú nanokompozitjait (pl. grafén-oxid, redukált grafén-oxid) szintetizálták. Az anyagok katalitikus aktivitását dimetil-ftalát vizes oldatban történő lebontásával vizsgálták ultrahang és látható fény együttes alkalmazása mellett [88]. Ismert, hogy a heptakoordinált CaFe-LDH nagyobb ioncserélő kapacitással rendelkezik, mint más, oktakoordinált LDH-k. Az LDH-k kalcinálása réteges kettős oxidokat (LDO-kat) eredményez, amelyek egyedülálló „memória-hatással” rendelkeznek. Oladipo és munkatársai úgy vélték, hogy a p-típusú félvezető rézkromit (CuCr₂O₄) és CaFe-alapú LDO kombinációja hatékony, UV- és látható fényre érzékeny hibrid katalizátort

eredményezhet, amely fokozott fotodegradációs aktivitással és megfelelő optikai tiltott sáv szélességgel rendelkezik. A katalizátort fenolok lebontására alkalmazták. Munkájuk rávilágított az LDH és a króm-alapú spinell-oxid szinergikus kombinációjának hatékonyságára [89]. Jimenez és munkatársai CaAlFe-MMO (vegyes fémoxid) fotokatalizátorokat használtak ibuprofén eltávolítására 0-50 ppm koncentrációtartományban. Vizsgálták az adszorpció és a fotodegradáció eltávolítást, valamint a fotokatalizátor dózisának hatását, visszanyerhetőségét és újrafelhasználhatóságát is, eredményeik ígéretes jelöltnek mutatták a hidrokalumit típusú LDH-kon alapuló fotokatalizátorok alkalmazását víztisztításban [90].

2.3.3. Áramlásos kémia

Az áramlásos kémia a kémiai reakciók folyamatos áramlású rendszerben történő megvalósítását jelenti. A termék előállítása úgy történik, hogy a kiindulási anyagok azonos sebességgel lépnek be az áramlásos reaktorba, mint amilyen sebességgel a termék távozik (8. ábra). Az ilyen típusú reaktorok „állandósult állapotban” működnek, vagyis a reakció és az anyagáramlás folyamatos és megszakítás nélküli, elméletileg korlátlan ideig fenntartható. Ez a folyamatos működés a fő különbség az áramlásos kémia és a vegyiparban széles körben alkalmazott szakaszos (batch) gyártás között.

Az áramlásos reaktorok jellemzően csőszerű kialakításúak, és nem reaktív anyagokból készülnek, például nikkel-króm-vas-molibdén ötvözetből [91, 92], amely kiváló oxidációs ellenállással, nagy hőállósággal, valamint kiemelkedő feszültség- és korrózióállósággal rendelkezik. A reaktorokban alkalmazott keverési módok közé tartozik a diffúzió, a passzív (statikus) keverés, valamint az újabban alkalmazott aktív (vagy dinamikus) keverés.



8. ábra Áramlásos reaktor sematikus ábrája

A folyamatos áramlású technológia sokoldalúságot, nagyfokú termelékenységet és hatékonyságot biztosít, mivel lehetővé teszi a kulcsfontosságú reakcióparaméterek - például a hő- és anyagátadás, a keverés és a tartózkodási idő - pontos szabályozását. Ez nemcsak jobb folyamatbiztonságot eredményez, hanem elősegíti a reakciók hozamának, tisztaságának és szelektivitásának növelését is. A technológia további előnyei közé tartozik a viszonylag alacsony beruházási igény, a kis reaktorméret, az

energiahatékonyság, a csökkentett oldószerhasználat és emisszió, valamint a hatékonyabb biztonságirányítás. Az állandósult állapotú működés révén az üzemeltetői beavatkozások száma is csökkenthető a szakaszos rendszerekhez képest.

További előnyök a szakaszos eljárásokkal szemben: kiváló hő- és anyagátadás, jobb reprodukálhatóság, egyszerűbb méretnövelés, többlépcsős szintézisek megvalósíthatósága, in-line feldolgozás és automatizálhatóság. Emellett veszélyes reaktánsok és köztes termékek kezelése is biztonságosabb módon valósítható meg. Ezek a jellemzők egyúttal összhangban állnak a zöld kémia alapelveivel is, elősegítve a fenntarthatóbb és biztonságosabb kémiai gyártási folyamatok kialakítását.

A szakaszos rendszerek fő előnye a rugalmasság: egyetlen reaktor többféle folyamatra is könnyen adaptálható, és nagy anyagmennyiség termelhető egyetlen ciklus során. A szakaszos technológia régóta bevett gyakorlat a vegyiparban, számos ipari folyamat szakaszos módban lett kifejlesztve és optimalizálva. Ugyanakkor a szakaszos működés lassabb, energiaigényesebb, valamint nagyobb anyag- és hulladékgenerálással járhat. A tételek közötti minőségi ingadozás és a gyakoribb üzemeltetői beavatkozás a termelés hatékonyságát is csökkentheti.

Az elmúlt évtizedekben a folyamatos áramlású hidrogénezési reaktorok a hagyományos szakaszos rendszerek gazdaságosabb és környezetbarátabb alternatívájává váltak, különösen ipari méretekben [93]. A töltött ágyas rendszerek nemcsak egyszerűen méretezhetők és biztonságosan működtethetők, hanem lehetőséget biztosítanak a reaktánsok tartózkodási idejének precíz szabályozására az áramlási sebesség változtatásával. A sztöchiometrikus vagy azon túli mennyiségű katalizátorral való érintkezés megnövekedett reakciósebességet, új reakció útvonalakat és kivételes szelektivitást eredményezhet [94].

A fahéjaldehid (CAL) számos illat-, aroma- és gyógyszeripari intermedier kiindulási anyaga; hidrogénezése jelentős ipari értékkel bíró modellreakció. Redukált származékai (pl. fahéjalkohol, 3-fenilpropanol) parfümök, élelmiszer-aromák, valamint gyógyszerhatóanyagok alapját képezik. Ennek ellenére a fahéjaldehid folyamatos áramlású reaktorban történő hidrogénezését célzó vizsgálatok továbbra is ritkák. A publikált munkák túlnyomó többsége Pt [95–97], Pd [98], Ru [99] vagy Ni [100] alapú katalizátorokra összpontosít. Co-alapú katalizátor alkalmazására gőzfázisú áramlási rendszerben legjobb tudomásunk szerint csupán egyetlen példa ismert [101].

2.3.3.1. LDH-k folyamatos áramlású rendszerekben

Az átmenetifém tartalmú hidrotalcitok, különösen a réztartalmú LDH-k egyre nagyobb figyelmet kapnak kedvező tulajdonságaik - nagy fajlagos felület, jó termikus stabilitás, magas anioncserélő kapacitás - miatt különböző katalízisekben [102, 103].

Kutatócsoportnuk Cu(II)Fe(III)-LDH-t alkalmazott 1,2,3-triazolok folyamatos áramlású szintézisére magas hőmérsékleten és nyomáson. A katalizátor azid-alkin cikloaddíciós reakciókban mutatott katalitikus aktivitást, amit az oxidatív homokapcsolás során keletkező Cu(I)-tartalmú rácshibák eredményeztek. A katalizátor 100 °C-on, 100 bar nyomáson, 100 s tartózkodási idő mellett 24-féle triazol vegyület előállítását tette lehetővé és hosszú távon is stabilnak bizonyult [104]. Más munkák Cu(II)Fe(II)-LDH-t használtak aromás aminok és acetilének homokapcsolásán alapuló, 1,3-diének és aromás azovegyületek segédanyag nélküli előállítására. Az LDH egyszerre szolgált bázisként és fémforrásként, így nem igényelt további ligandumokat vagy bázisokat. A tartózkodási idő szabályozásával kiváló kemoselektivitás volt elérhető. A reaktorban alkalmazott, túlhevített oldószerekkel végzett eljárás rövid reakcióidőt és magas hozamokat eredményezett [105]. Kowalewski és munkatársai CuZnAl-LDH származékokat vizsgáltak nitrociklohexán hidrogénezésére. A katalitikus viselkedés a Cu-tartalomtól függött: alacsony Cu-tartalom esetén CuZn ötvözetek, míg magas Cu-tartalom mellett Cu-ZnO mag-héj szerkezet alakult ki. Előbbi szelektív volt ciklohexanonra, utóbbi ciklohexilaminra [106]. Folyamatos áramlású rendszerek glicerinnel származékok (pl. glicerinnel-karbonát, glicerinnel-dikarbonát) szintézisében is alkalmazhatók. Alvarez és munkatársai MgAl-LDH katalizátorokat állítottak elő Al₂O₃ hordozón, majd kalcinálással és rehidratálással aktiválták azokat. A rehidratált katalizátorok nagyobb Brønsted-bázikus aktivitást és glicerinnel-dikarbonát hozamot mutattak. A Mg:Al arány növelése javította a konverziót, de csökkentette a stabilitást a keletkező Mg(OH)₂ fázis miatt [107]. CuMgAl-oxidok bioalkoholok, különösen butanol átalakításában is hatékonyak bizonyultak. A Cu-tartalom befolyásolta a reakció szelektivitását: alacsonyabb Cu-tartalom mellett 2-etilhexanol észterezés történt, míg magasabb Cu-tartalom hatására butil-butanoát képződött szelektíven (>98 mol%). Az összehasonlító kísérletek során a szakaszos rendszer fokozatos deaktiválódást, míg az áramlásos rendszer hosszú távú stabilitást mutatott [108].

3. Célkitűzés

A doktori disszertáció elsődleges célja olyan, a szakirodalomban eddig nem ismertetett réteges kettős hidroxidok (LDH-k) előállítása volt, amelyek szerkezetükben, összetételükben és fizikai-kémiai jellemzőikben újdonságot képviselnek, különös tekintettel a kevésbé ismert hagyományos és újabb típusú, gibbsit-szerkezetű (γ -Al(OH)₃-alapú) LDH-kra. Kutatásom középpontjában egy olyan tudományos kérdéskör állt, amely az LDH-k felhasználhatóságának bővítésére irányult különféle (foto)katalitikus alkalmazásokban. A kutatómunka három egymásra épülő kísérletsorozatból állt.

Munkám első szakaszában a hagyományos felépítésű LDH-k szintézisének kiterjesztésére és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálatára fókuszáltam, különös figyelmet fordítva mangán- és indiumtartalmú vegyületekre. Célunk új típusú LDH-k előállítása volt, amelyek potenciálisan hatékonyan alkalmazhatók környezetbarát oxidációs reakciókban, modell reakciónak a hidrokinon oxidációját választottuk.

A kutatás második szakaszában új típusú, gibbsit-szerkezetű Mn(II)-tartalmú LDH szintézisét tűztük ki célul, továbbá az LDH-k alkalmazási lehetőségeinek feltérképezésére és bővítésére törekedtünk CoAl₄-szerkezetű LDH módosításával. A módosított katalizátor hatékonyságát fahéjaldehid folyamatos áramlású hidrogénezési reakciójában vizsgáltuk különféle fémionok (Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) beépítésével. E munka célja a hidrogénezés hatékonyságának növelése volt, amely ipari szempontból különösen jelentős a biomasza-alapú vegyületek átalakításában.

A kutatás záró szakaszában szerkezetmódosított Ca₂Cr-LDH-k vizsgálatára került sor, új területként fókuszálva a mechanikai amorfizációt követő szonokémiai szerkezetregenerálásra, valamint az így nyert anyagok fotokatalitikus aktivitására. A regenerált LDH-k hatékonyságát a lidokain lebontásán keresztül demonstráltuk. A vizsgálatok célja az LDH-k regenerálhatóságának és hosszú távú alkalmazhatóságának javítása, valamint új, hasznos fotokatalitikus alkalmazások feltárása volt.

A kutatás teljes egésze során alapvető célkitűzésünk az volt, hogy új, a szakirodalomban eddig nem ismertetett, hatékony katalitikus és fotokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező LDH-kat állítsunk elő, ezzel hozzájárulva a réteges kettős hidroxidok tudományos megértésének mélyítéséhez, valamint a fenntartható, környezetbarát technológiák fejlesztéséhez.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

4.1.1. Alkalmazott vegyszerek

A következő vegyszereket a VWR International (EU) biztosította: GaCl_3 , izopropanol (IPA, HPLC minőségű), $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH pellet, transz-fahéjaldehid, VCl_3 , ZnCl_2 . A Sigma-Aldrich (USA) által szállított vegyszerek: $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, In_2O_3 , $\text{MnBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, Na_2EDTA (etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium-só dihidrát), Na_2VO_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, *p*-benzokinon, SrTiO_3 , SnO_2 , TiO_2 (Degussa P25), WO_3 , ZnO . A Reanal Private (HU) által biztosított vegyszerek: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsit), hidrokinon. A Merck-től (St. Louis, MO, USA) szereztük be a következő vegyszereket: $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Ezen vegyszerek mindegyike legalább 98%-os tisztasággal rendelkezett, és további tisztításuk nem volt szükséges.

4.2. A szintézis folyamata alatt felhasznált berendezések

4.2.1. Rázómalom

Az őrlési folyamathoz egy kétkarú, 150 W maximális teljesítményű Retsch MM 400 rázó vagy más néven vibrációs malmot használtunk (9. ábra). Az őrlőmalom két acéltégelyből állt, mindkettő 50 cm^3 térfogatú volt és mindkét tégelybe egy-egy 60 g tömegű, 25 mm átmérőjű (kb. $8,2\text{ cm}^3$ térfogatú) acélgolyót helyeztünk. A kiindulási anyagainkat minden alkalommal 100:1 golyó/minta tömegarányt alkalmazva őrltük, azonban az őrlési idő és frekvencia (intenzitás) széleskörűen változott.



9. ábra Rázómalom

4.3. Szintézisek

4.3.1. Különböző Mn(II)-alapú LDH-k szintézise

Az LDH-k előállításához az általánosan használt együttes lecsapás technikát alkalmaztuk, a mangán- és az indium-kloridot desztillált vízben oldottuk, és az így

előállított keveréket cseppenként NaOH vizes oldatához adtuk. Egy tipikus szintézis esetében 3 mmol mangánt és 1 mmol indium-kloridot (3:1 Mn:In) oldottunk fel vízben (10 cm^3), a felhasznált bázis térfogata $3,6\text{ cm}^3$ volt, és a kapott szuszpenziót mechanikusan kevertettük 1000 fordulat/perc sebességgel.

A szintézis folyamata részletes optimalizálást igényelt, szisztematikusan vizsgáltuk a keverés időtartamát (1–4 nap) és hőmérsékletét ($5\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$), a bázis koncentrációjának ($1\text{--}4\text{ mol/dm}^3$), a mangán- és az indiumsók molarányának (Mn:In 4:2 és 10:2 között), valamint az előállítás atmoszférájának (levegő, N_2 , H_2) hatását.

A levegőn végzett szintézishez atmoszférikus nyomáson, zárt reakcióedényeket használtunk, és a szűrést ($0,45\text{ }\mu\text{m}$ pórusméretű szűrőn), a mosást (80 cm^3 desztillált vízzel), a szárítást ($70\text{ }^\circ\text{C}$ egy éjszakán át) és a tárolást szintén levegőn végeztük. A N_2 vagy H_2 (Messer Ltd. által biztosított, N_2 tisztasága 4.5, H_2 tisztasága 5.0) atmoszféra alatti munka különleges előkészületi lépéseket igényelt: a bázis és a fém-sók keverését üvegcsövekben, N_2 -vel töltött kesztyűs manipulátorban végeztük, N_2 gáz átbuborékoltatásával oxigénmentesített desztillált vízzel, majd ezeket a csöveket nagynyomású függőleges elrendezésű autoklávokba helyeztük. Az edényekben a N_2 vagy H_2 nyomását 40 bar körüli értékre állítottuk be, és olajfürdőt használtunk az állandó hőmérséklet fenntartására. A mechanikus keverést külső mágneses keverő és teflonbevonatú ritkaföldfém mágnes keverőrudak használatával valósítottuk meg. Az így előállított LDH-k mosási, szűrési és szárítási folyamatai a "levegő alatti szintézis" eseteihez hasonlóan történtek, de szobahőmérsékleten és nitrogénnel átbuborékoltatott desztillált vízzel, egy N_2 -vel töltött kesztyűs manipulátorban.

A MnAl-, MnSc-, MnCr-, MnFe- és MnGa-LDH-k előállítását a MnIn-LDH szintézise során meghatározott optimális paraméterek szerint végeztük (H_2 atmoszféra, $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett 4 napos keverés, valamint 2 mol/dm^3 NaOH oldat adagolása) 4:1 Mn(II):M(III) molarány mellett.

4.3.2. Alumíniumban gazdag LDH-k szintézise

Az alumíniumtartalmú LDH-k előállítása mechanokémiai úton történt, melynek első lépése a gibbsit rázómalomban való aktiválása volt. Ezt követően az előzetesen őrölt $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ból 250 mg -ot adagoltunk 5 cm^3 fém-klorid sóoldatba. A reakció légköri viszonyok mellett, szobahőmérsékleten, folyamatos keverés mellett zajlott, 6 napon keresztül. A kobalt-, cink-, nikkel- és rézionok interkalációjához 2:1, 1:2 és 1:3 ($\text{M}^{2+}:\text{Al}$) kiindulási molarányokat alkalmaztunk.

A Mn(II)-ion sikeres beépítéséhez az előzőekben leírt eljárást kiegészítettük egy módosított módszerrel, hogy megelőzzük a mangán nem kívánt oxidációját Mn(III) vagy Mn(IV) formájába. A szintézis kiindulópontjaként itt is a gibbsit őrlésével kezdtünk, viszont a keletkezett $\text{Al}(\text{OH})_3$ és a mangán(II)-klorid összekeverését már egy kesztyűs manipulátorban, nitrogén (4.5 tisztaságú) atmoszférában végeztük el (10. ábra). A felhasznált desztillált vizet előzetesen kezeltük: félórás ultrahangos kezelés után 15 percen keresztül nitrogén gázt buborékolattunk át rajta a manipulátorban, miközben folyamatosan ellenőriztük a víz oldott oxigén-tartalmát. Ennek eredményeként az oxigénszintet 7,7 mg/L-ről 0,3 mg/L-re csökkentettük. A reakciókeveréket nyomásálló autoklávba helyeztük, amelyet mintegy 40 bar nyomású hidrogéngázzal töltöttünk fel, hogy kizárjuk az oxidáló anyagokat. A lezárt autoklávot fűtött olajfürdőbe tettük, ahol a reakció mágneses keverés mellett zajlott le. A reakcióidő letelte után a keletkezett szilárd anyagot nitrogénnel előkezelt desztillált vízzel mostuk át, szűrése szintén nitrogén atmoszférában történt, majd 70 °C-on szárítottuk.



10. ábra Kesztyűs manipulátor (nem saját)

4.3.3. Co-tartalmú LDH-k szintézise

A Co-alapú LDH-kat 2:1 és 3:1 Co:Al molarányokkal az LDH-k együttes lecsapás módszerével azonos, viszonylag egyszerű módon szintetizáltuk. A $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0,45 és 0,30 mol/dm³) és az $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0,15 mol/dm³) vizes oldatait (25 cm³) cseppenként kevertük a bázis (3 mol/dm³ NaOH) 8,4 cm³-es vizes oldatához. A kapott diszperziókat két napig kevertettük (500 fordulat/perc sebességgel) szobahőmérsékleten, N₂ alatt, 12 pH körüli értéken. A Co_xM_{1-x}Al₄ réteges hármass hidroxidokat (angolul layered triple hydroxides, a továbbiakban LTH-k) a fent leírt mechanokémiai úton hoztuk létre, megvalósítva az M(II)-ionok együttes inkorporációját a szükséges fémsók oldatainak a gibbsittel való keverésével. A beépített M(II)-ionok moláris arányát a kiindulási fém kloridok kezdeti moláris arányát változtatva, rögzített 2:1 Co:Al arány mellett hangoltuk.

A fémek arányát a korábbi tanulmányunkban számszerűsített M(II)-ionok különböző beépülési tendenciái alapján állítottuk be [33, 36]. Az LDH-k és LTH-k mosása, szűrése és szárítása a fentiekben leírtakhoz hasonlóan történt.

4.3.4. Redukált katalizátorok előállítása

A szilárd anyagok közvetlen redukciójával különböző LDH/LTH-származék katalizátorokat állítottunk elő ($R\text{-Co}_2\text{Al}$, $R\text{-Co}_3\text{Al}$, $R\text{-CoAl}_4$ vagy $R\text{-Co}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_4$, ahol $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). A hidroxidokat csökemencébe tettük, amit $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{perc}$ sebességgel $650\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hevítettük, 1 órán keresztül tartva ezt a hőmérsékletet. A kemence légköre $150\text{ cm}^3/\text{perc}$ H_2 és $50\text{ cm}^3/\text{perc}$ N_2 áramlás volt (a Messer Kft-től vásárolt, H_2 tisztasága 2.5, N_2 tisztasága 4.5).

4.3.5. Hidrokalumitok és Ca-tartalmú hidrotalcitok előállítása

A Ca_2Cr -LDH-kat együttes lecsapással állítottuk elő: $7,1\text{ cm}^3$ NaOH -oldathoz lassan adagoltunk 20 cm^3 kalcium- és króm-klorid oldatot ($0,3\text{ mol/dm}^3$ Ca^{2+} , $0,15\text{ mol/dm}^3$ Cr^{3+} ; $\text{Ca}:\text{Cr} = 2:1$), majd az elegyet 4 napig kevertük (1000 rpm sebességgel) N_2 atmoszférában. A szintézis végén az LDH-kat desztillált vízzel (150 cm^3) mostuk, $0,45\text{ }\mu\text{m}$ pórusméretű szűrőkön szűrtük, megszáritottuk és N_2 -vel átöblített exsikkátorban $70\text{ }^\circ\text{C}$ -on tároltuk.

A Ca_2Al -, Ca_2Sc -, Ca_2V -, Ca_2Fe -, Ca_2Ga -, Ca_2In -, Mg_2Cr - és Zn_2Cr -LDH-kat a korábban meghatározott CaIn -LDH szintézisének optimális paraméterei alapján állítottuk elő, minimális módosításokkal [109]. A keverést $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 napig végeztük, kivéve a Ca_2V -LDH esetében, ahol a szintézis szobahőmérsékleten történt a V^{3+} oxidációjának elkerülése érdekében. A szűrés, mosás és szárítás a Ca_2Cr -LDH-nál leírtak szerint történt.

4.3.6. Mechanokémiai szerkezetmódosítás

A Ca_2Cr -, Mg_2Cr - és Zn_2Cr -LDH-k őrlését a 4.2.1. fejezetben leírtak szerint végeztük (12 Hz frekvencián $60, 90$ és 120 percig , valamint 15 Hz frekvencián 60 és 90 percig), az őrlőtégelyeket N_2 atmoszférában zártuk le.

4.3.7. Ultrahanggal segített szerkezeti rekonstrukció

Az őrlött Cr(III) -tartalmú mintákból $0,15\text{ g}$ -ot zárt üvegsövekbe helyeztünk, majd 2 cm^3 CO_2 mentes desztillált vizet adtunk hozzá. A kapott diszperziókat ultrahangkezelésnek vetettük alá (Hielscher UP200Ht, 30 W) termosztált üvegedényben, különböző hőmérsékleteken ($25, 40, 60$ és $80\text{ }^\circ\text{C}$) és időtartamokban ($1\text{--}96\text{ óra}$). Kontrollminták esetében a szerkezeti rekonstrukciót mechanikai keveréssel (mágneses keverő, 1000 rpm sebességgel) azonos feltételek mellett végeztük. A szilárd fázist $0,45$

µm pórusméretű szűrőn választottuk el mosás nélkül, majd N₂ atmoszférában, 70 °C-on 24 órán át szárítottuk.

4.4. Katalitikus reakciók

4.4.1. Hidrokinon katalitikus átalakítása

A tesztreakciókat fénysugárzás (15 W-os germicid lámpa, Lighttech GCL307T5L/CELL) nélkül és UV-látható fénysugárzással végeztük egy hőmérséklet szabályozott fotoreaktorban. 50 mg katalizátort (MnCl₂×4H₂O, InCl₃×4H₂O, LDH-k, ZnO, TiO₂ és oxidált Mn(OH)₂ - Mn₃O₄, Mn₂O₃ és MnO₂ keveréke) és 20 mg hidrokinont (~2:3 LDH-katalizátor: szubsztrát mólarány) 3 cm³ acetonitrilben diszpergáltuk/oldottuk, nyitott, 5 cm³-es kvarcüvegcsövekben kevertettük (500 fordulat/perc sebességgel) 5 órán keresztül, 25±2 °C-on, levegő atmoszférában és nyomáson. Az acetonitril elpárolgását gravimetrikusan ellenőriztük, 5-10% közötti értéknek találtuk a kísérletek során, a kvarcüvegcsöveket rögzített helyzetben, a lámpa körül ~10 mm távolságban helyeztük el. A reakció végén az elegyeket centrifugáltuk, a felülúszókat vákuumban bepároltuk. Az összegyűjtött szilárd anyagokat többször mostuk acetonitrillel, szárítottuk (szobahőmérsékleten) és N₂ alatt tároltuk. A reakciók termékeit kvantitatív ¹H-NMR (proton-mágneses magrezonancia) spektroszkópiával (500 MHz-en működő Bruker Avance NEO 500 spektrométer) követtük nyomon, dimetil-szulfoxid-d₆ oldószer és etilén-karbonát belső standard felhasználásával. A reakciók melléktermékeit NMR technika és gázkromatográfiás-tömegspektrométer (GC-MS, Agilent 8890-5977B EI MSD) segítségével azonosítottuk.

4.4.2. Fahéjaldehid katalitikus hidrogénezése

A folyamatos áramlású hidrogénezést folyékony fázisban egy H-Cube® áramlási reaktorrendszerben végeztük (a H₂-t víz elektrolízisével állítottuk elő). A katalizátorokat 4,6×100 mm belső méretű, fűtött rozsdamentes acél HPLC-oszlopba töltöttük, 1,9 g SiO₂-vel hígítva (a részecskék aggregációjának csökkentése érdekében, 1 cm³ össztérfogatban, 0,1–0,8 mm szemcsemérettel). Minden vizsgálat előtt és után a reaktort 30 percig mostuk izopropil-alkohol (IPA) oldószer szivattyúzásával, 0,5 cm³/perc áramlási sebességgel. A fahéjaldehidet (CAL) 4 cm³ IPA-ban feloldottuk, átpumpáltuk a katalizátorágyon és a termékoldatból mintát vettünk állandósult körülmények között. Korábbi tapasztalatainktól vezérelve, az áramlási reakció optimalizálása érdekében a következő paramétereket változtattuk szisztematikusan és vizsgáltuk a hatásaikat: reakcióhőmérséklet, hidrogénnyomás, áramlási sebesség, CAL koncentráció, a katalizátorok mennyisége és kémiai összetétele. A termékoldatokat NMR

spektroszkópiával (500 MHz-en működő Bruker Avance NEO 500 spektrométer) és tömegspektrométerrel csatolt gázkromatográffal (GC-MS, Thermo Scientific Trace 1310 és ISQ QD tömegspektrométer) elemeztük.

4.4.3. Lidokain fotokatalitikus bontása

Az eredeti és mechanokémiailag szerkezetmódosított hidrokalumitok és hidrotalcitok fotokatalitikus potenciáljának feltárása érdekében teljesítményüket a lidokain (mint gyógyszer-szennyezőanyag modellvegyület) lebontásában vizsgáltuk. A reakció elsősorban a naproxén CuZnAl-LDH-án [110] történő fotokémiai bontásán alapult, kisebb módosításokkal, amelyek más xenobiotikus szerek, például lidokain és diklofenák bontásából származtak ZnO [111], WO₃ [112] vagy g-C₃N₄ [113] felhasználásával. Egy termosztatikusan szabályozott fotoreaktorban 100 ml lidokain-víz-LDH diszperziót egy nyitott kvarccsőben UV-látható fénnel (Lighttech GCL307T5L/CELL, 15 W-os germicid lámpa) axiálisan (~50 mm távolságból) a reaktor közepére irányítva besugároztunk. Hatásuk megértése érdekében a befolyásoló tényezőket, mint például a katalizátor mennyiségét, a lidokain koncentrációját és a pH-t szisztematikusan, széles tartományban változtattuk. A diszperziót egy órán át kevertettük szobahőmérsékleten, sötétben, levegőn, hogy a lidokain és a katalizátorok közötti adszorpciós-deszorpciós egyensúly kialakulhasson, majd 5 órán át kevertettük (500 fordulat/perc sebességgel) fénybesugárzás mellett. 2 ml mintát vettünk óránként a reakció során. A gázkromatográfiás (Thermo Scientific Trace 1310 és ISQ QD tömegspektrométer, Thermo Scientific TG-SQC oszlop) csúcsok alapján a lidokain lebomlását (a kezdeti C₀ lidokain koncentráció és az adott időpontban vett minták C_t lidokain koncentrációja alapján) belső (dimetil-szulfoxid) és kereskedelmi kalibrációs standardok segítségével követtük nyomon.

4.5. Alkalmazott vizsgálati módszerek és műszerek

4.5.1. Röntgendiffraktometria (XRD)

A porröntgen-diffraktometriás méréseket Rigaku Miniflex II diffraktométerrel készítettük. Szcintillációs detektor és Ni-fólia K_β szűrő (40 kV-on és 20 mA-en, CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sugárzással) segítségével rögzítettük a normalizált diffraktogramokat 2°/perc pásztázási sebességgel, folyamatos üzemmódban $2\theta = 3\text{--}80^\circ$ tartományban. Az LDH-k azonosítása, karakterisztikus reflexióik Miller-indexeik meghatározása a JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data - 1998) adatbázis segítségével történt. A csúcsok pozíciói és relatív intenzitásai összevethetők az adatbázis standard kártyáival, amely alapján pontosan azonosíthatók a

fázisok és megállapítható, hogy azok megfelelnek-e a vizsgált anyag tipikus reflexióinak. A Gauss-eloszlás és a Scherrer-egyenlet alkalmazásával az LDH-k átlagos krisztallit méreteit az első reflexiókból számítottuk, az elemi fémek fázisok esetén a legintenzívebb (111) visszaverődés alapján kalkuláltunk.

4.5.2. Termikus analitikai mérések

A $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -alapú minták termikus viselkedését termogravimetriás (TG), derivált termogravimetriás (DTG) és hőáram görbék felvételével vizsgáltuk, Netzsch STA 409 PC Luxx típusú derivatográf-fal. A méréseket szintetikus levegőben, állandó 60 mL/perc áramlási sebesség mellett, 10 °C/perc fűtési sebesség alkalmazásával végeztük. Az analízishez 50-60 mg mintát nagy tisztaságú α -alumínium-oxid edényekbe helyeztünk. A méréseket közvetlenül a minták exsikkátorokból való kivétele után kezdtük meg.

A gibbsit-alapú LDH-k esetében a termogravimétert (TA Instruments Discovery TGA) folyamatos Ar áramlással üzemeltettük, 10%-os O_2 tartalommal (60 ml/perc), 10 °C/perc fűtési sebességgel. A tömegspektrométer Faraday-kupola detektort használt az 1–300 (m/z) tartományú ionok azonosítására teljes pásztázó mód és elektronütközéses ionizálás (70 eV energia) alkalmazásával. A tömegspektrométer-termograviméter közötti gázösszeköttetést (inert kvarc kapilláris) 200 °C-ra melegítettük, és körülbelül 40 mg szilárd anyagot helyeztünk platina tégelyekbe az elemzéshez.

4.5.3. Mikroszkópos technikák

A minták morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM - Hitachi S-4700 mikroszkóp változó gyorsító feszültséggel) vizsgáltuk. A mintákat kétoldalas ragasztó szénszalagra rögzítettük. A kontrasztosabb képek készítése érdekében aranybevonatot vittünk rájuk egy porlasztó bevonó berendezés (Quorum Technologies SC7620) segítségével. Az aranyréteg vastagsága néhány nanométer volt. Az anyagok hozzávetőleges összetételét és atomjaik elhelyezkedését a mikroszkóphoz kapcsolt Röntgen QX2 energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (EDX) vizsgáltuk.

4.5.4. Spektroszkópiai mérések

A Raman-spektroszkópiai méréseket egy Bruker Senterra II Raman mikroszkóppal végeztük, 2,5 mW lézerteljesítménnyel és 532 nm gerjesztési hullámhosszon. A normalizált spektrumokat 32 pásztázással gyűjtöttük, 8 másodperces expozíciós idővel; az objektív nagyítása 50-szeres volt.

Az LDH-k szerkezeti tulajdonságait Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópiával jellemeztük (JASCO FT/IR-4700 spektrofotométer), 2 cm^{-1} felbontással, 256 szkennelés átlagolásával, ZnSe ATR-tartozék és DTGS detektor

alkalmazásával. A normalizált görbéken a szilárd mintákat a $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban vizsgáltuk.

Az LDH-k UV-látható spektrumát diffúz reflexiós spektroszkópiával (DRS) rögzítettük egy Ocean Optics USB4000 spektrométeren DH-2000-BAL fényforrással. A fehér referencia BaSO_4 volt a vizsgált $220\text{--}850\text{ nm}$ -es hullámhossz tartományban. A közvetlen optikai sáv szélesség értékeit a Tauc-ábrázolásokból (a modulált Schuster-Kubelka-Munk függvény egyenes szakaszának extrapolációja a beeső fény energiája függvényében ábrázolva) számoltuk ki.

Az LDH-k szolvodinamikai átmérőjét, a részecskeméret heterogenitását és zéta-potenciálját (felületi töltés) dinamikus fényszórás mérésekkel (DLS, Malvern NanoZS) vizsgáltuk. A műszer 4 mW He-Ne ($\lambda = 633\text{ nm}$) lézerfényforrással dolgozott 173° -os visszaszórásos üzemmódban. A szilárd anyagokat ciklohexanon közegben diszpergáltuk 2 órás ultrahangos kezeléssel, az alkalmazott koncentráció $0,1\text{ g/dm}^3$ volt.

A lidokain degradációs termékek oldatainak és katalizátorainak fém elemi összetételét induktív csatolású plazma tömegspektrometriával (Agilent 7900 ICP-MS) vizsgáltuk. Minden mintát szűrtünk ($0,1\text{ }\mu\text{m}$ pórusméret), megfelelően hígítottunk, és $1\text{ m/m}\%$ tömény HNO_3 és $0,1\text{ ppm}$ Y és Sc belső standardokat tartalmaztak (ICP multieleemes standard oldatokkal). A mérések előtt egy többpontos kalibrációs görbét készítettünk $0\text{--}50\text{ ppb}$ vagy $0\text{--}1\text{ ppm}$ tartományban. Az elemek koncentrációit a ^{27}Al , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{58}Fe , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{113}In és ^{115}In izotópok ion számai alapján számítottuk ki. Ami a Ca(II)Sc(III)-LDH -t illeti, nem használtunk belső standardot, de a ^{45}Sc jel jellegzetes maradt az elemzés során, amit kontrollmérésekkel is megerősítettünk. Minden minta ultratiszta deionizált vízben készült (Merck Millipore).

4.5.5. Hőmérsékletprogramozott deszorpció és redukció mérések

A savasságot NH_3 -TPD-vel (temperature programmed desorption), bázikusságot CO_2 -TPD-vel vizsgáltuk. A méréseket egy BELCAT-A típusú műszerrel végeztük, CO_2/He és NH_3/He gázelegyek felhasználásával. A vizsgálat előtt a részecskék felületéről $150\text{ }^\circ\text{C}$ -os felfűtéssel távolítottuk el a szennyezőket a deszorbeálódó gáz mennyiségét hővezető képességi detektorral mértük.

A minták fajlagos felületének meghatározásához N_2 adszorpció-deszorpció vizsgálatokat végeztünk. A méréseket egy Quantachrome Autosorb iQ típusú műszerrel végeztük. A mintákat előkezelésnek vetettük alá (2 óra , $150\text{ }^\circ\text{C}$) minden esetben, az esetleges felületi szennyezők eltávolítása érdekében. A fajlagos felületet a Brunauer-Emmett-Teller (BET)-egyenlet segítségével határoztuk meg az adszorpció ágakból.

5. Kísérleti eredmények bemutatása és értékelésük

5.1. Mn(II)-alapú hagyományos LDH-k

5.1.1. MnIn-LDH-k szintéziskörülményeinek vizsgálata

Kutatásainkat MnIn-LDH előállításának tanulmányozásával kezdtük, mivel az irodalomban igen kevés példa található az In(III)-ion LDH szerkezetbe történő beépítésére, feltehetően viszonylag nagy ionrádiusza miatt [109]. Az indium jól ismert fotokatalitikus potenciálja alapján feltételeztük, hogy az LDH szerkezetek hatékonyan érvényesíthetik ezt a tulajdonságot, ezért a téma vizsgálatát indokoltnak tartottuk. A kettes vegyértékű fém-hidroxid váz kialakításához a réteges $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -t választottunk két okból: egyrészt a mangán-oxid/hidroxid szerkezetek szintén általánosan magas fotokatalitikus aktivitást mutatnak, másrészt a Mn(II)-ion In(III)-ionnál nagyobb ionrádiusza (1. táblázat) elősegítheti annak izomorf szubsztitúcióját az indium által, így támogatva az LDH fázis kialakulását.

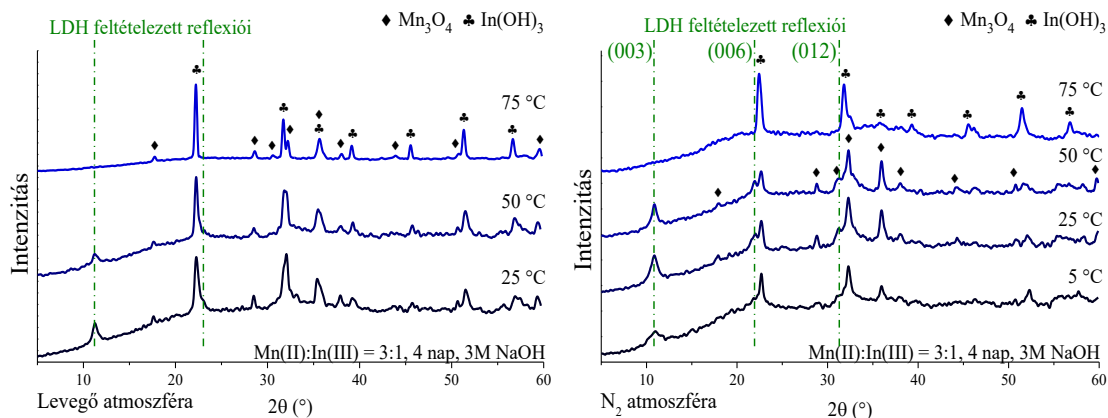
A MnIn hidrotalcitok szintézise a szakirodalom által már ismert különböző LDH-k előállításához rutinszerűen használt, légköri atmoszférán végzett együttes lecsapás módszerének alkalmazásával kezdődött, amely optimalizálásának első szakaszában azokra a paraméterekre koncentráltunk, melyek jelentősen befolyásolhatják a szintézis sikerességét, mint például a reakcióhőmérséklet, reakcióidő, alkalmazott lúgkoncentráció, kiindulási fémionok molaránya és a szintézis során jelenlevő atmoszféra minősége. A paraméterek hatásainak pontosabb megértése érdekében igyekeztünk egyszerre csak egyetlen tényezőt minél szélesebb tartományban változtatni. A változások nyomon követését elsősorban XRD mérésekkel végeztük. Az előállított szilárd anyagok röntgendiffraktogramjain az indium-hidroxid ($\text{In}(\text{OH})_3$, ICDD #01-076-1464) és a mangán(II,III)-oxid (Mn_3O_4 , ICDD #01-080-0382) melléktermékekre jellemző reflexiók voltak általában láthatóak az LDH fázis várt jelei mellett.

5.1.1.1. Hőmérséklet hatása levegő és inert atmoszférán

MnIn-LDH-k levegő atmoszférán történő előállítása során a reakcióhőmérséklet fokozatos növelése elősegítette a nem kívánt Mn_3O_4 fázis képződését, amely nagy valószínűséggel a mangán(II)-hidroxid dehidratációjának és oxidációjának következménye. A 25 °C-on végzett szintézis során kapott termék esetében voltak a legerőteljesebbek az LDH-ra jellemző reflexiók (11. ábra), ami arra utal, hogy ebben az esetben alakult ki legnagyobb mértékben az LDH fázisra jellemző réteges szerkezet. Az alacsony hőmérsékleten kapott diffraktogram alapján a Scherrer-egyenlet szerint

számított krisztallit méret is itt volt a legnagyobb, ami arra utal az LDH-ák irodalmában, hogy ebben a rendszerben épült a legtöbb egymásra rendeződött réteg, tehát a képződő LDH szerkezet kialakulása kedvezőbb volt a kristálygóc növekedési szakaszból nézve. A kb. $2\theta = 12^\circ$ környékén megjelenő reflexiók - bár gyengék - azt jelezhetik, hogy az indium beépült a mangán-hidroxid rétegekbe, ezáltal hozzájárulva az LDH struktúra kialakulásához. Ezzel szemben 50°C felett már nem figyelhető meg LDH-képződés: a diffraktogramokon kizárólag melléktermékekre utaló reflexiók jelentek meg (11. ábra, bal oldali diffraktogram).

A mangán(II,III)-oxid képződésének elkerülése érdekében a szintéziseket a továbbiakban nitrogén atmoszférában végeztük, így igyekeztük kizárni a levegő oxidatív hatását. Az így kapott minták röntgendiffraktogramjai az LDH-fázis jelenlétét már 50°C -on is megerősítették, a reflexiók jól felismerhetően megjelentek. Ugyanakkor a Mn_3O_4 jelenlétére utaló reflexiók intenzitása nem csökkent jelentősen, ami feltehetően a kiindulási oldatokban (fém sók, bázisoldatok) oldott állapotban jelenlévő oxigénnek, illetve a minta tárolása során fellépő oxidációs folyamatoknak tulajdonítható (11. ábra, jobb oldali diffraktogram).

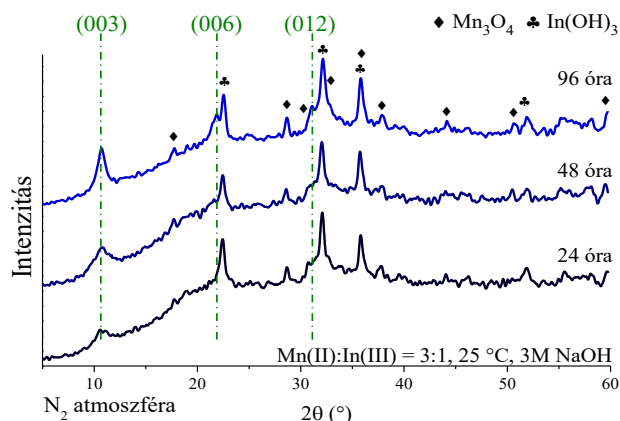


11. ábra Különböző hőmérsékleten, levegő és N_2 atmoszférában szintetizált LDH-k diffraktogramjai [114].

5.1.1.2. Reakcióidő hatása inert atmoszférán

A mangán(II)-hidroxid rétegek oxidációjának és dehidratációjának minimalizálása érdekében, a nitrogén atmoszférán végzett szintézis során célunk az volt, hogy a reakció időtartamát a lehető legrövidebbre csökkentsük. A kísérletek során azonban arra a megállapításra jutottunk, hogy a 4 napos keverési idő feltétlenül szükséges ahhoz, hogy a MnIn-LDH fázis a lehető legintenzívebb LDH reflexiókkal kialakulhasson. Ráadásul a rövidebb szintézisidő (24 és 48 óra) nem bizonyult elegendőnek a kívánt fázis sikeres előállításának teljes bizonyosságához (a (006) és (012) reflexiók nehezen voltak

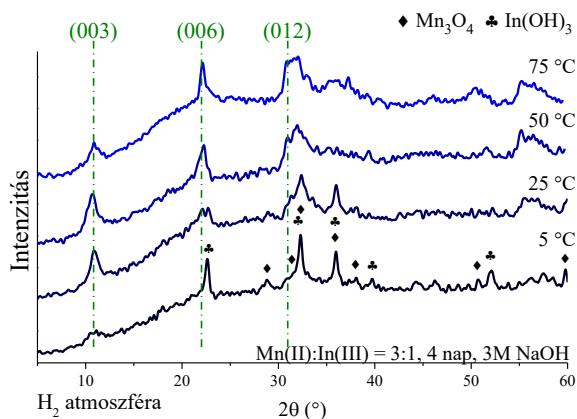
azonosíthatóak), így a további szintézisekhez alkalmazandó optimális reakcióidőt 4 napban határoztuk meg (12. ábra).



12. ábra Különböző reakcióidő alatt, N_2 atmoszférában előállított LDH-k diffraktogramjai [114].

5.1.1.3. Hőmérséklet hatása redukzív atmoszférán

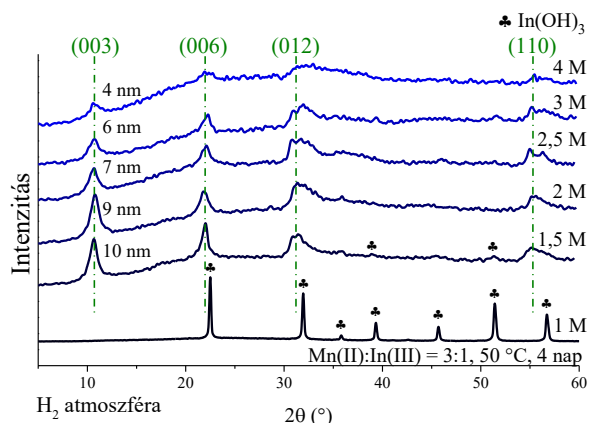
A szakirodalomban megjelent korábbi tanulmányokban a MnAl- [115], MnFe- [116] vagy akár MnCr-LDH-k [85] előállításához általában nem volt szükség redukatív (hidrogén) atmoszféra alkalmazására. Esetünkben azonban ez kulcsfontosságú tényezőnek bizonyult a mangán vegyes oxidok képződésének minimalizálásához és a hidrotalcit reflexiók intenzívebbé tételéhez. Ezekben az említett munkákban a minták előállítása 24 óra vagy rövidebb időintervallum alatt történt, eközben a MnIn-LDH-k hosszabb keverési időt igényeltek (feltehetően a nagyobb In(III)-ionok kinetikailag sokkal lassabb beépülése miatt), ami segíthette a Mn(II)-ionok oxidációját. 5 °C-on a domináns fázisok az indium-hidroxid és a Mn(II,III)-oxid voltak, de úgy tűnt, hogy a hőmérséklet növelése elősegíti az indium(III)-kationok beépülését és így a mangán(II)-hidroxid rétegek termodinamikai stabilitásának növekedését hidrogén atmoszférában [117]. Az LDH fázis kialakulása 75 °C-on ismét kevésbé lett kedvező (gyengébb reflexiók), így optimális paraméternek az 50 °C-os hőmérsékletet választottuk (13. ábra).



13. ábra Különböző hőmérsékleten, H_2 atmoszférában előállított LDH-k diffraktogramjai [114].

5.1.1.4. Alkalmazott lúg koncentrációjának hatása

Az alkalmazott NaOH koncentráció csökkentésénél megfigyeltük, hogy az az LDH részecskék kialakulását jelentősen elősegítette. Ezt közvetlenül jelzik a növekvő átlagos krisztallit méretek 4 és 10 nm közötti értékei (14. ábra). Lehetséges, hogy az alacsonyabb lúgkoncentráció alkalmazása kevesebb kristálygóc képződését eredményezte, és így fokozta a kristályok növekedési mértékét. 1 mol/dm³ NaOH alkalmazásával kizárólag az In(OH)₃ reflexióit láttuk a diffraktogramon, ugyanis ez a báziskoncentráció nem volt elegendő a Mn(OH)₂ leválásához. 1,5 mol/dm³ NaOH esetében már az LDH-t találtuk uralkodó fázisnak intenzív reflexiókkal és 10 nm-es átlagos krisztallit mérettel. Ebben az esetben az In(OH)₃ már csak kis mennyiségben volt jelen, éppen ezért az optimális báziskoncentrációt 2 mol/dm³-nek választottuk, ahol az In(OH)₃ fázisnak megfelelő reflexiók már nem voltak láthatók a diffraktogramon, és a krisztallitok mérete még mindig meglehetősen nagy volt (9 nm). Az LDH reflexiók teljes azonosítását a MnAl-LDH-k irodalmi adatai alapján végeztük el [115, 118].

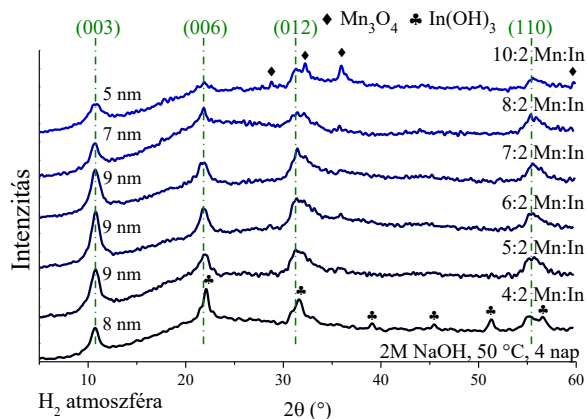


14. ábra H₂ atmoszférában, különböző báziskoncentrációkkal előállított LDH-k diffraktogramjai (az átlagos krisztallit méretet az első reflexió mellett jelöltük) [114].

5.1.1.5. A kiindulási fémionok molarányainak hatása

A Mn:In fémionok kiindulási moláris arányának hatását széles tartományban vizsgáltuk (15. ábra). A Mn:In arány növelésével kisebb mennyiségű indiumot tartalmazó és így termodinamikailag kevésbé stabil LDH-kat kaptunk, a 10:2 Mn:In arány alkalmazásával a Mn(OH)₂ oxidációja/dehidratációja intenzívvé vált és a Mn₃O₄ részecskék reflexiói jól láthatóan megjelentek. Ellenkező esetben az indium kiindulási reagens nagy mennyiségének (4:2 Mn:In arány) használata azt eredményezte, hogy az indium egy része az LDH mellett külön hidroxid fázist alkotott. Ez a molarány azonban a legtöbb hidrotalcit és különösen a hidrokalamitok (Ca(II)-alapúak) előállítása során általánosan alkalmazott, érdekes módon ebben az esetben nem volt kedvező [109, 119].

Ez talán a Mn(II)- és In(III)-kationok ionrádiuszainak kis különbségével (lásd 1. táblázat), a Mn(II)–In(III) és In(III)–In(III) kötések közötti növekvő töltés tasztító kölcsönhatásokkal hozható összefüggésbe [13, 120]. Így az indium kationok beépülése erősen korlátozott volt a mangán(II)-hidroxid mátrixba, ezért a MnIn-LDH-k további karakterizációs vizsgálatokhoz az 5:2, 6:2, 7:2 és 8:2 Mn:In molarányokkal előállított LDH-kat választottuk ki melyeket a korábban meghatározott optimális szintézis paraméterek (4 napos keverés, 50 °C és 2 mol/dm³ NaOH bázis) alapján készítettünk. Ezeket az LDH-kat fázistiszta vagy gyakorlati szempontból fázistiszta formában tudtuk előállítani; a Mn₃O₄-nek csak néhány gyenge reflexióját láttuk a diffraktogramon, amelyek feltehetően a rétegek felszínéhez közel vagy azon helyezkedtek el és a szárítási, illetve a tárolási folyamatok során keletkeztek [115, 118].



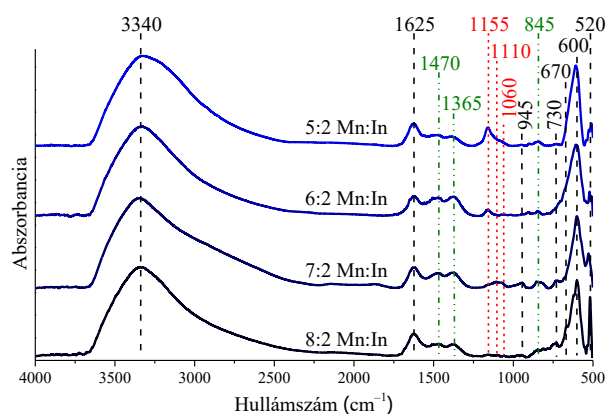
15. ábra H₂ atmoszférában, változó Mn:In molarányok alkalmazásával előállított LDH-k diffraktogramjai [114].

5.1.2. MnIn-LDH-k jellemzése

5.1.2.1. Infravörös spektroszkópiai szerkezetvizsgálat

A MnIn-LDH-k infravörös színekében több, a hidrotalcit-típusú LDH-kra jellemző adszorpciós sáv is látható [118]. A 3340 cm⁻¹-nél lévő maximummal rendelkező intenzív széles sávok a réteges szerkezetet alkotó és hidrogén hidas kötésekkel hálózatba kötött M–OH csoportok nyújtási rezgéseinek tulajdoníthatók. Az 1625 cm⁻¹-nél lévő rezgések a rétegek közötti térben lévő víz deformációs (ollózó) rezgéseinek felelnek meg. Noha a karbonát anionra jellemző sávok az IR-spektrumban általában intenzívek, a mintákban ezek csak gyengén jelentkeznek (1470, 1365 és 845 cm⁻¹, az ábrán zöld színű számok és a szaggatott vonalak), ami alacsony karbonát-tartalomra utal. Az 1365 cm⁻¹-nél lévő jel a rétegek közötti karbonát-anionoknak tulajdonítható (a felhasznált bázis csekély Na₂CO₃-tartalmából adódóan), míg az 1470 és 845 cm⁻¹ körüli maximum pedig a MnCO₃ formának (fontos megjegyezni, hogy ez a vegyület az XRD diffraktogramon nem látható,

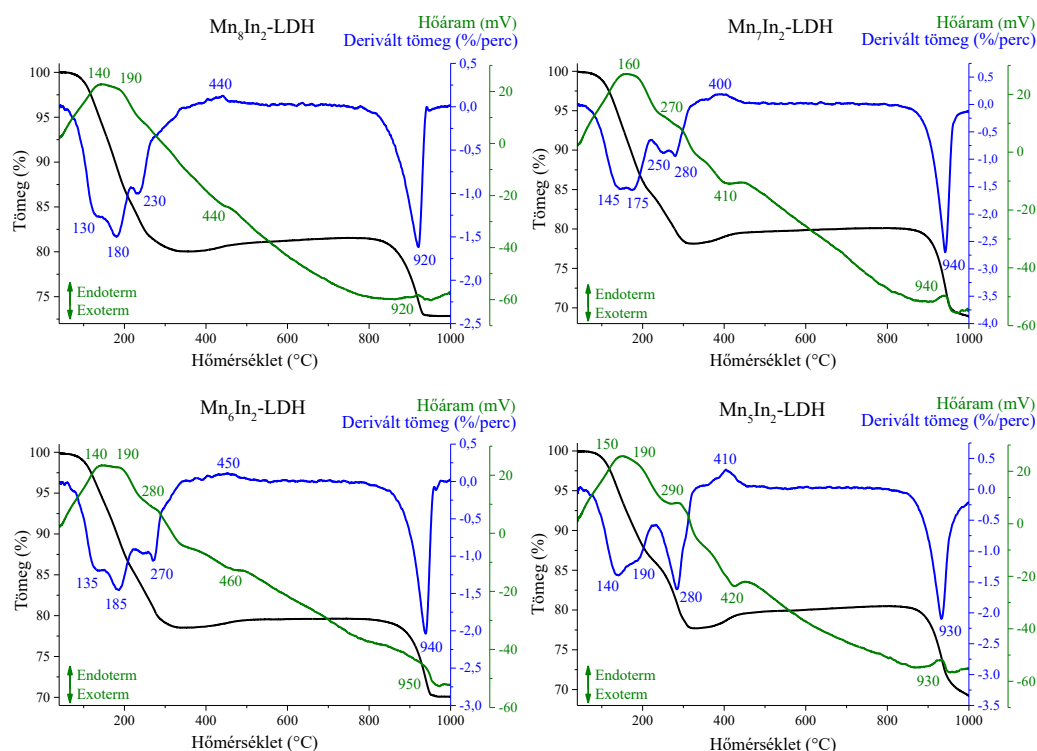
valószínűleg azért, mert a felületen képződik csak kis mennyiségben) [121]. Az 1155, 1110 és 1060 cm^{-1} -nél összeolvadt sávok (az ábrán piros színű számok és a szaggatott vonalak) az LDH-k In–OH részeinek felelnek meg, és a Mn:In arány csökkenésével egyre intenzívebbé válnak [122]. Végül a különböző fázisok (LDH, MnCO_3 , Mn_3O_4) fém-oxigén rácsrezgései 1000 cm^{-1} alatt figyelhetők meg (16. ábra) [115, 118, 121, 122].



16. ábra Az optimalizált szintézis körülményei között, különböző kezdeti Mn:In molarányok mellett kapott MnIn-LDH-k infravörös színeképei [114].

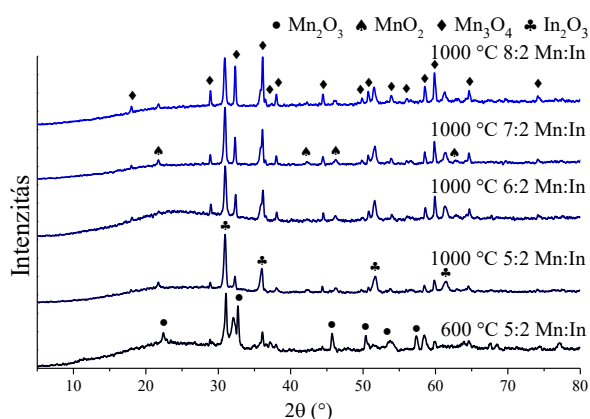
5.1.2.2. Termogravimetriás mérések

A szilárd anyagok termikus analízise több, jól elkülönülő, a Mn(II)-alapú LDH-kra jellemző tömegvesztést mutatott (17. ábra) [115]. Az első lépésben a fizikailag adszorbeált víz 130–145 °C körül távozik a külső felületről. Ez a folyamat részben átfedésben zajlott a következő lépéssel, azaz a víz párolgásával az interlamelláris térből 210–230 °C-ig. Végül a rétegek közötti kloridionok eltávozása (SEM-EDX méréssel igazoltan) és a rétegek fémhidroxid-részeinek dehidroxilációja csak magasabb hőmérsékleten következett be, ez utóbbi két, egymást átfedő lépésre osztható. Feltehetően 280 °C körül az indiumhoz kötött hidroxilcsoportok legnagyobb része eltávozik, a megfelelő tömegvesztések a csökkenő Mn:In molaránnyal fokozatosan nőnek (4,8-ről 8,9 tömeg%-ra) [123]. A Mn(II)–OH részek dehidroxilációja és a Mn(II) oxidációja már a TG analízis kezdetén elindult, és valószínűleg a hőmérséklet növekedésével fokozatosan felgyorsult, és nagyrészt átfedésben volt a többi párhuzamos folyamattal [115]. Körülbelül 320 °C-tól a szerkezeti vízmolekulák és a rétegek közötti anionok távozásából származó veszteségeket túlkompenzálta a Mn(II)-vegyületek oxigénfelvételéből származó tömegnyereség, ami a Mn_2O_3 fázis kialakulásához vezetett. Mindezek a lépések endoterm folyamatoknak felelnek meg, míg ez az oxidáció 420–460 °C körül exoterm csúcsot eredményez. Végül a 900 és 1000 °C közötti utolsó tömegvesztések a Mn_2O_3 Mn_3O_4 spinellé történő átalakulásához köthetőek [124, 125].



17. ábra A különböző Mn:In molarányú LDH-k TG-, DTG- és hőáram görbéi [114].

A mangán változatos oxidációját mutattja, hogy a kalcinálás során kialakult mangán-oxid fázisok különböző formái jól láthatók a növekvő hőmérsékleteken kalcinált minták diffraktogramjain. A 600 °C-os hőkezelés után In_2O_3 (ICDD #01-071-2195), Mn_2O_3 (ICDD #01-073-1826) és Mn_3O_4 fázisok keveréke jelenik meg a diffraktogramon. Az 1000 °C-on történő kalcinálás eredményeként a Mn_2O_3 reflexiói eltűntek, és a Mn_3O_4 és In_2O_3 mellett a MnO_2 -nak (ICDD #01-073-1539) megfelelő gyenge reflexiók is megjelennek (18. ábra).

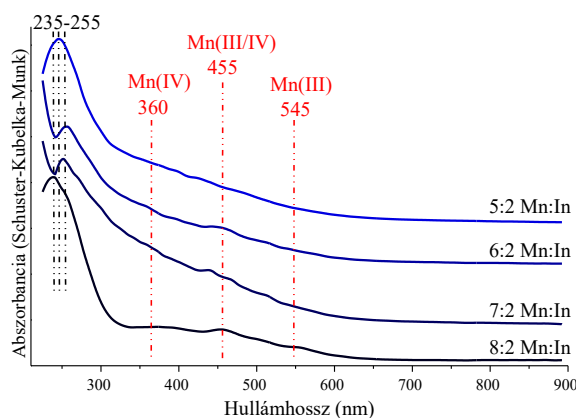


18. ábra Változó Mn:In molarányokkal előállított LDH-k diffraktogramjai 600 és 1000 °C-os hőkezelés után [114].

5.1.2.3. Optikai vizsgálatok

Az LDH-k transzformált UV-látható diffúz reflexiós spektrumán több abszorpciós sáv figyelhető meg (19. ábra). Az oxigén-fém töltésátmeneteket 235 és 255

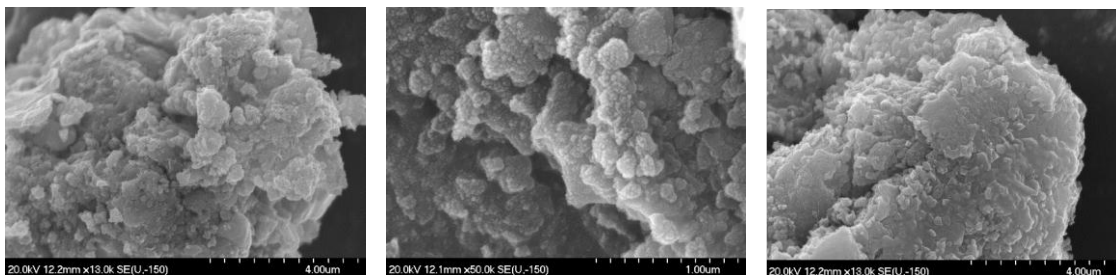
nm között lehet látni, a széles csúcsok torzult környezetre utalnak. Mivel a Mn(II)-ionok d-d sávjai spin-tiltottak, a megfelelő átmenetek megfigyelése erősen korlátozott, míg a Mn(III)- és Mn(IV)-vegyületek fényelnyelései 360/455 nm [126, 127], illetve 455/545 nm körül láthatók [128, 129]. Ezen sávok intenzitása fokozatosan csökken a beépített In(III) mennyiségének növekedésével, tehát a termodinamikai stabilizációs hatás erősödésével. Ezek a megfigyelések alátámasztották Malherbe és Aisawa megállapítását, miszerint a Mn(II)-hidroxid rétegek oxidációja Mn(III)/Mn(IV)-oxidokká már szobahőmérsékleten is elkerülhetetlen, azonban szerencsére csak elhanyagolható mennyiségben következik be [115, 118]. Az LDH-k számított közvetlen optikai tiltott sáv szélesség értékei fokozatos vörös eltolódást jeleztek a Mn:In molarány növekedésével párhuzamosan (lásd később a 2. táblázatban).



19. ábra Változó Mn:In molarányokkal előállított LDH-k UV-látható diffúz reflexiós spektrumai [114].

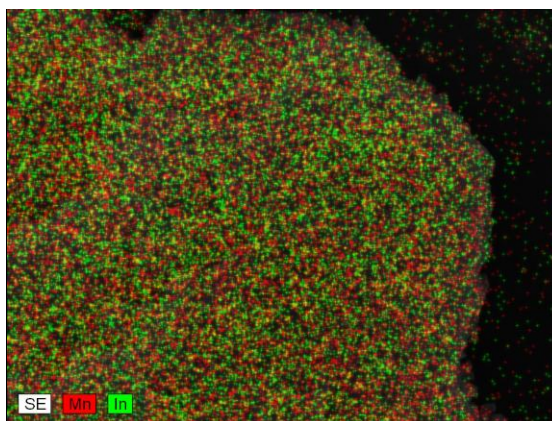
5.1.2.4. Morfológiai vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) készült felvételeken az 5:2 molarányú MnIn-LDH minta erősen aggregált, lekerekített morfológiájú részecskéket mutat, amelyek sík, lamelláris szerkezetet alkotnak, és jól megfigyelhető a részecskék közötti koherens összekapcsolódás (20. ábra). Az LDH-kra jellemző hexagonális szimmetria hiánya a beépült In(III)-ionok viszonylag nagyobb ionrádiusára vezethető vissza, amely jelentősen csökkenti a rendszer kristályosságát [119]. Ez a csökkent kristályosság a szerkezeti rendetlenség és az amorf komponensek növekedését eredményezi a nanostruktúrák szintjén. Ezt a jelenséget párhuzamba állíthatjuk a CaIn-hidrokalumit esetében tett korábbi megfigyelésekkel, ahol szintén hasonló szerkezeti torzulások és a kristályosodás csökkenése volt tapasztalható [109].



20. ábra Az 5:2 Mn:In mólarány mellett képződött LDH SEM felvételei [114].

Az energia-diszperzív röntgen spektroszkópia (EDX) alkalmazásával kapott elemtérkép közvetett módon megerősítette az LDH fázis kialakulását. A kapott elemtérkép adatai szerint az elemek eloszlása az 5:2 mólarányú MnIn-LDH mintában homogénnek bizonyult (21. ábra). A Mn, In és Cl atomok eloszlása nem mutatott semmiféle szegregációt. Az ICP és EDX mérések egyaránt megerősítették, hogy a készített rétegek fémtartalma, valamint a rétegek közötti interkalált kloridionok koncentrációja szoros korrelációt mutatott az együttes lecsapás szintézismódszer során előre beállított Mn:In mólarányokkal. A rétegek közötti kloridionok mennyisége elméletileg egyezik a beépült indium kationok mértékével, amit az elemanalízisek alá is támasztottak, miszerint az In:Cl moláris arány közelítőleg 1:1 értéket mutatott. Ez a megfigyelés azt is jelzi, hogy a karbonátionok interkalációja csak kis mértékben valósult meg a mintákban.



21. ábra Az 5:2 Mn:In mólarány mellett képződött LDH energiadiszperzív röntgenspektroszkópiával felvett elemeloszlási térképe [114].

5.1.3. MnIn-LDH-k (foto)katalitikus alkalmazása

Az LDH-k fotokatalitikus és katalitikus aktivitásának egyértelmű elkülönítésére a katalitikus reakciókat mind UV-látható fénybesugárzás mellett, mind pedig sötét körülmények között is elvégeztük. A vizsgálatok során modellreakcióként a hidrokinon (1,4-dihidroxibenzol) p-benzokinonná (1,4-benzokinon) történő oxidációját választottuk, amely jól reprezentálja az aromás diolok oxidációs mechanizmusait heterogén katalizátorok jelenlétében.

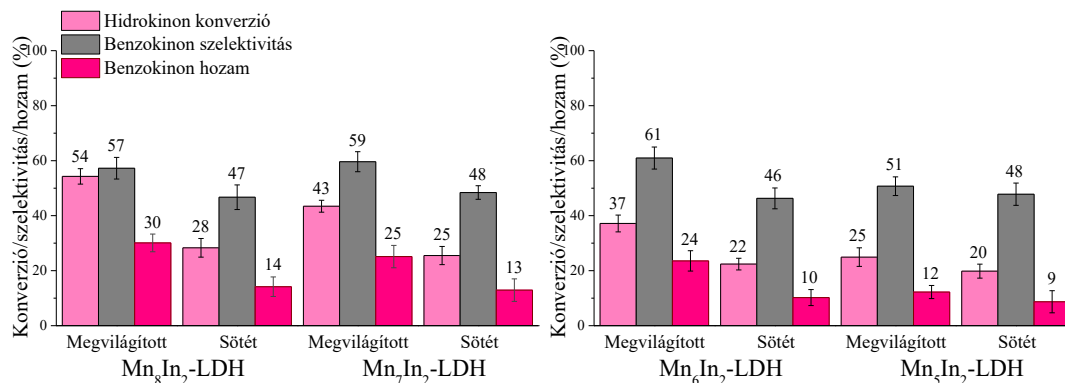
Reakcióközegként acetonitrilt alkalmaztunk, amely kiváló oldószernek bizonyult mind a molekuláris oxigén, mind a kiindulási vegyület, valamint az oxidáció során keletkező benzokinon számára [130, 131]. Ezen körülmények között valamennyi MnIn-hidrotalcit aktív katalizátorként működött, függetlenül attól, hogy a reakció fénybesugárzás jelenlétében vagy a nélkül zajlott (22. ábra). Kontroll kísérleteket is végeztünk annak érdekében, hogy megállapítsuk az LDH alkotó komponensek szerepét a reakcióban. Ennek megfelelően az LDH-k hiányában végzett reakció során, valamint oldott MnCl_2 vagy InCl_3 jelenlétében nem figyeltünk meg érdemi oxidációt, ami azt jelzi, hogy az aktív katalitikus helyek kizárólag a szilárd katalizátor felületén helyezkedtek el.

A hidrokinon konverziójának mértéke, valamint a benzokinon képződésének hozama fokozatosan csökkent a növekvő Mn:In mólarány mellett. Ezt a jelenséget feltehetően a Mn(II)-tartalom csökkenése magyarázza, amely közvetlen hatással van az LDH-k bázikus jellegére, különösen a deprotonálási lépések hatékonyságára. Emellett a Mn(II/III/IV) oxidációs állapotokat érintő redoxciklusok kisebb mértékű hozzájárulása is szerepet játszhatott az autoxidációs folyamatok során [132-134].

Az indium-tartalom növekedésének hatására az optikai tiltott sáv szélesedett, ami csökkentett fotokatalitikus aktivitást eredményezett, amint azt a 2. táblázat (48. oldal) is szemlélteti. Ennek oka, hogy az energiasávok közötti megnövekedett potenciálkülönbség csökkenti az elektron-gerjesztés hatékonyságát, így a fotokatalitikus reakciókban részt vevő elektron-lyuk párok képződése korlátozottabbá válik. Az elvégzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottuk, hogy a benzokinon képződésének szelektivitása függetlennek bizonyult a katalizátorok Mn:In mólarányától, amely arra utal, hogy a katalitikus folyamat során az oxidáció mechanizmusa nem mutatott erős korrelációt a fémarányokkal. A kísérleti adatok alapján a tényleges szelektivitási értékek minden esetben ~60% alatt maradtak, ami azt jelzi, hogy a benzokinon keletkezése mellett további oxidációs lépések is végbementek. Ezek a megfigyelések arra engednek következtetni, hogy a benzokinon molekulák mineralizációja már a reakció korai szakaszában elkezdődhetett, amely arra utal, hogy az aromás gyűrű folyamatos lebomlási folyamaton mehet keresztül a reakció során.

Végül, a hidrokinon konverzió és a benzokinon szelektivitásának, illetve hozamának kiszámításával kapcsolatos bizonytalansági tényezők szintén relevánsak lehetnek az eredmények interpretációja szempontjából. Míg a benzokinon szelektivitását viszonylag stabilnak találtuk, a hidrokinon konverziója jelentős ingadozásokat mutatott, amely összefüggésbe hozható a benzokinon különböző egymást követő, a teljes

mineralizációhoz vezető átalakulási lépéseivel. Ezek az oxidációs lépések érzékenyen reagálnak a reakciókörülmények változásaira, például az oldószer összetételére, az oxigénkoncentrációra, valamint a katalizátor szerkezeti és elektronikus jellemzőire, ami magyarázatot adhat a megfigyelt változatos eredményekre [130, 131, 135].



22. ábra A különböző Mn:In molarányokkal szintetizált LDH-k fotokatalitikus és katalitikus vizsgálatai sötét és UV-látható fényel megvilágított körülmények között [114].

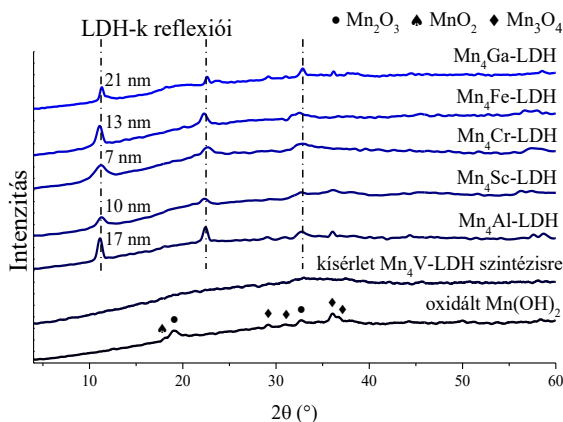
5.1.4. Különböző MnM(III)-LDH-k reakciói

A MnIn-LDH-k előállításához optimalizált szintézismódszer felhasználásával számos olyan hidrotalcit típusú vegyületet próbáltunk létrehozni, amelyekben a mangán(II)-alapú rétegszerkezetbe különböző háromértékű fém kationokat építettünk be. Az általunk vizsgált kationok között szerepelt alumínium, szkandium, vanádium, króm, vas és gallium. A szintézisek során a Mn:M(III) molarányt egységesen 4:1 értéken tartottuk, mivel korábbi tapasztalataink azt mutatták, hogy ebben az arányban előállított MnIn-LDH-k rendelkeznek a legnagyobb (foto)katalitikus aktivitással.

A szintézisek befejezését követően minden előállított mintán elvégeztük a röntgendiffrakciós vizsgálatokat annak érdekében, hogy igazoljuk a kívánt LDH fázisok kialakulását (23. ábra). A diffraktogramok alapján egyértelműen kimutatható volt, hogy az LDH szerkezet jellegzetes reflexiói minden esetben megjelentek, kivéve a vanádium(III)-tartalmú minta esetében. Ez azt jelzi, hogy a Mn(II) és a V(III) együttes lecsapása nem vezetett rendezett réteges szerkezet kialakulásához, hanem inkább egy vagy több amorf fázist eredményezett, amit a reflexiók hiánya is alátámaszt. A kapott kristályok átlagos vastagsága viszonylag egységesnek bizonyult, 7 és 21 nm közötti értékeket mértünk. A diffraktogramokon csupán gyenge intenzitású reflexiókat figyeltünk meg az LDH jeleken kívül, amelyek a Mn₃O₄ jelenlétére utaltak.

Kiemelten vizsgáltuk a szkandium(III)-tartalmú LDH-t, amelynek képződése a többi vizsgált M(III)-ionhoz képest (az indium kivételével) a legkorlátozottabbnak bizonyult. Ennek valószínűsíthető oka a Sc(III) viszonylag nagy ionrádiusza lehetett,

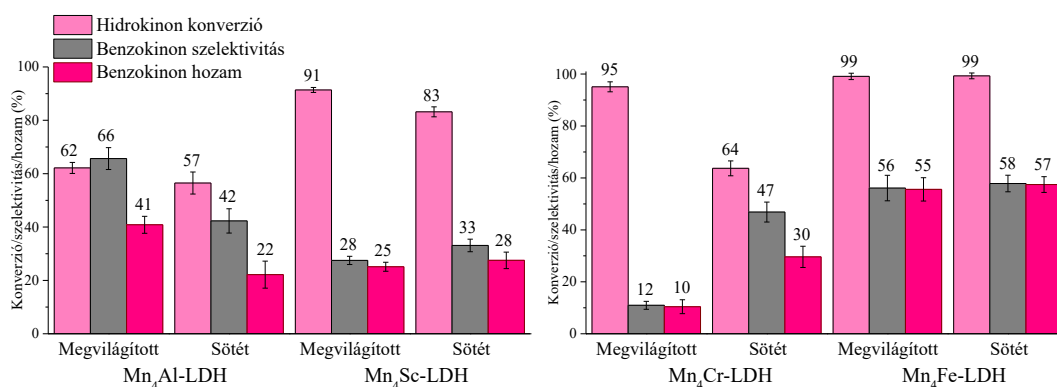
amely miatt a kialakuló LDH fázis nagyfokú szerkezeti rendezetlenséget mutatott. Ezt a jelenséget a diffraktogramok széles és gyenge intenzitású reflexiói jelezték. Hasonló szerkezeti jellemzőket tapasztaltak a CaSc-hidrokalumitok szintézise során is [109, 119].

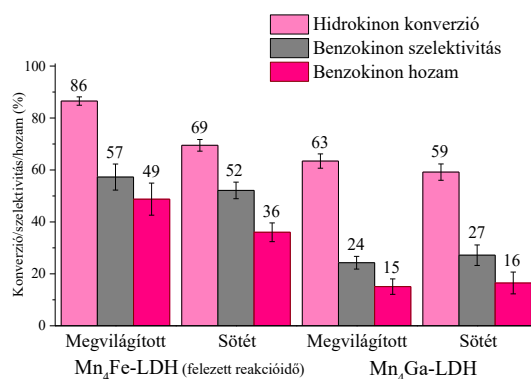


23. ábra Az oxidált mangán(II)-hidroxid, MnCl_2 és VCl_3 együttes lecsapásából kapott LDH, valamint $\text{Mn}_4\text{M(III)-LDH-k}$ ($\text{M} = \text{Al, Sc, Cr, Fe}$ és Ga) diffraktogramjai [114].

A katalitikus aktivitás vizsgálata során minden előállított LDH hatékonynak bizonyult a hidrokinon átalakításában, azonban a legmagasabb konverziós értékeket a $\text{Mn}_4\text{Sc-}$, $\text{Mn}_4\text{Cr-}$ és $\text{Mn}_4\text{Fe-LDH-k}$ esetében mértük (24. ábra). Eredményeink összhangban állnak korábbi kutatásainkkal, amelyek szerint a szkandium-, króm- és vastartalmú LDH-k nagyobb mértékű felületi bázicitással bírnak [109]. Feltételezhető, hogy ezen háromértékű ionok jelenléte hozzájárul a hidrokinon átalakulásának elsődleges lépéséhez, a deprotonáláshoz, így növelve a reakció hatékonyságát [132].

A $\text{Mn}_4\text{Fe-LDH}$ különösen kiemelkedő katalitikus aktivitását nemcsak a bázicitás, hanem a mangán és a vas redox-aktív tulajdonságai is befolyásolhatják. Ezzel szemben a $\text{Mn}_4\text{Al-}$, $\text{Mn}_4\text{Ga-}$ és $\text{Mn}_4\text{In-LDH}$ minták hasonló konverziós értékeket mutattak, az Al(III) és In(III) jelenléte kedvezően befolyásolta a benzokinon szelektivitást és hozamot.





24. ábra Mn₄M(III)-LDH-k (M= Al, Sc, Cr, Fe és Ga) fotokatalitikus és katalitikus reakciói sötétben és UV-látható megvilágított környezetben [114].

Az NMR-spektroszkópiás mérések és a tömegspektrométerrel csatolt gázkromatográfiás (GC-MS) elemzések alapján a katalitikus reakció során azonosítani tudtuk az 1,2,4-trihidroxibenzol- és hidroxibenzokínon-származékok jelenlétét, bár ezek csak nyomnyi mennyiségben képződtek. Ezek a vegyületek általában a hidrokinon és benzokínon vizes közegben végbemenő fokozatos oxidatív lebomlása során alakulnak ki. A reakció mechanizmusa során nagy valószínűséggel hidroxilgyökök ($\cdot\text{OH}$) és hidroxidionok (OH^-) játszanak központi szerepet, amelyek különböző útvonalakon támadhatják meg az aromás gyűrűs szerkezeteket, elősegítve azok további átalakulását. Az esetünkben jelenlévő hidroxil ionok két fő forrásból származhatnak: egyrészt a víz (LDH felületi és rétegeközi) molekulák disszociációjából, másrészt pedig az LDH-k rétegeinek hidroxilcsoport tartalmából.

A bomlási folyamatok során egy másik gyakran kimutatott termék az etándiol (etilén-glikol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) volt, amelynek jelenléte arra utal, hogy a kémiai átalakulás során legalább egy olyan lépés bekövetkezett, amely az aromás gyűrű felnyílásával járt. Ez a gyűrűnyitó mechanizmus általában erős nukleofil vagy oxidatív környezetben következik be, ahol a támadó reagens - például hidroxilgyök vagy egyéb oxigén-alapú részecske - megtámadja az aromás rendszert, elősegítve annak részleges vagy teljes lebomlását. A keletkező nyílt láncú vegyületek ezután további oxidáción mehetnek keresztül, végső soron kisebb szerves molekulákká vagy teljes mineralizáció esetén széndioxid- és vízmolekulává alakulva [135, 136].

A katalizátorok hatékonyságának pontosabb értékelése érdekében az LDH alapú katalizátorok katalitikus teljesítményét összehasonlítottuk két kereskedelmi forgalomban kapható referenciaanyag, a ZnO és a Degussa P25 TiO_2 katalitikus aktivitásával. A vizsgálatok eredményei meglepő módon nem mutattak ki számottevő fotodegradációs aktivitást egyik referencia katalizátor esetében sem. Ennek egyik lehetséges oka az, hogy

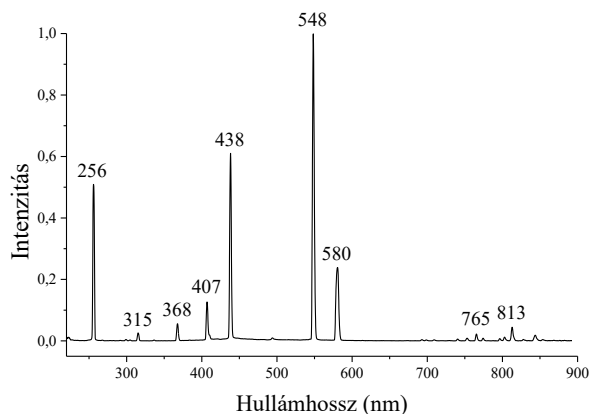
a ZnO és TiO₂ enyhén savas felületi tulajdonságokkal rendelkeznek, ami gátolhatja az autoxidációs mechanizmust, különösen olyan reakcióközegekben, ahol a protonált fajok stabilabbak lehetnek, és a szabad gyökök képződésének kinetikája lassulhat. Acetonitril közegben nem tudtak reaktív gyökök keletkezni, de víz hozzáadásával (10-20 V/V%) a hidrokinon mintegy 10%-os átalakulását figyeltük meg, ami rávilágít az LDH-k víztartalmának fontosságára ezekben a katalitikus rendszerekben [137].

5.1.5. Mn₄M(III)-LDH-k fotokatalitikus teljesítményének becslése

Mivel a hidrokinon autoxidációja mind sötétben, mind megvilágított környezetben végbemehet az oldatban jelenlévő molekuláris oxigén hatására, ezért a fotokatalizátorok valódi hozzájárulásának pontos meghatározásához elengedhetetlen volt a fény nélküli (sötétben végzett) kontroll reakciók eredményeinek figyelembevétele. A megvilágítási kísérletek során kapott konverzió, szelektivitás és hozam adatokat korrigáltuk a sötétben végzett kísérletekből származó értékek levonásával, így láthatóvá vált a fényindukált katalitikus folyamatok hozzájárulása az átalakuláshoz.

A Mn₄Fe-LDH-k esetében a fotokatalitikus aktivitás alaposabb vizsgálatához és a reakció befejeződésének elkerülése érdekében a kísérleteket a teljes reakcióidő felére csökkentett időtartamával (2,5 óra) ismételtük meg (24. ábra). A Mn₄Sc-LDH-k mérsékelt fotokatalitikus aktivitást mutattak, míg a Mn₄Al- és Mn₄Ga-hidrotalcitok esetében a fotokatalitikus hatás gyenge maradt. Ezzel szemben az LDH rácsba épített króm-, vas- és indiumionok jelentősen fokozott fotokatalitikus aktivitást eredményeztek a hidrokinon oxidációja során (2. táblázat).

Ezeket az LDH összetételeket általában UV-fotoaktív anyagokként tartják számon, azonban a katalitikus teljesítményük értelmezésekor fontos figyelembe venni a kísérletekben alkalmazott UV-látható fényforrás, azaz a germicid lámpa emissziós spektrumát (25. ábra). A lámpa spektruma több intenzív csúcsot tartalmaz a 256 nm feletti hullámhosszakon, amelyek közül több foton energiája eléri vagy meghaladja a vizsgált LDH-k félvezető tulajdonságaiból adódó optikai tiltott sáv szélességeket (2. táblázat). Különösen a Mn₄Fe- és Mn₄Cr-LDH-k esetében volt figyelemre méltó, hogy a 438 és 548 nm hullámhosszú fotonok is képesek voltak bennük gerjesztést indukálni, ami azt sugallja, hogy ezek a rendszerek a látható tartományban is aktívak lehetnek.



25. ábra Az alkalmazott UV-látható fényforrás (germicid lámpa) emissziós spektruma, az 548 nm-es legintenzívebb emissziós vonalra normalizálva [114].

A germicid lámpa alkalmazásával végzett megvilágítás hatását illetően két különböző trendet figyeltünk meg. A Mn_4Sc -, Mn_4Cr - és Mn_4Ga -LDH-k esetében a benzokinon keletkezésére vonatkozó szelektivitás és hozam alacsonyabb volt a megvilágított reakciók során, mint a sötétben végzettekben. Míg a Mn_4In -, Mn_4Al - és Mn_4Fe -hidrotalcitok esetében a fény hatására nőtt a benzokinon képződése. Ez az eltérő viselkedés arra utalhat, hogy a $\text{Mn}_4\text{Sc/Cr/Ga}$ -LDH-k hatékonyabban katalizálhatják a benzokinon további átalakulását, míg a $\text{Mn}_4\text{Al/Fe/In}$ -LDH-k esetében a fotokatalitikus folyamat főként a hidrokinon benzokinonná történő oxidációját gyorsította fel.

Végezetül megvizsgáltuk a különböző Mn(II/III/IV) -oxidok fotokatalitikus hozzájárulását is, mivel nyomnyi mennyiségben ezek az oxidok elkerülhetetlenül jelen lehetnek az LDH minták felületén. Az oxidok célzott előállítását a $\text{Mn}_4\text{M(III)}$ -LDH-k szintézisére optimalizált módszer alapján, de a háromértékű fémkationok hozzáadása nélkül, levegő atmoszférában végeztük. Az XRD analízis eredményei alapján a Mn(OH)_2 oxidációja a Mn_3O_4 , Mn_2O_3 és MnO_2 vegyes fázisainak kialakulásához vezetett (22. ábra). Korábbi irodalmi adatokkal (pl. Chien és munkatársai) összhangban ezek a Mn-oxidok jelentős katalitikus potenciált mutattak a hidrokinon oxidációjában, azonban nem rendelkeztek kimutatható fotokatalitikus aktivitással [133]. Ezek a megfigyelések azt is mutatták, hogy a Mn(II) -hidroxid rétegek termodinamikai stabilitása, amit a beépített M(III) -ionok kémiai minősége határozott meg, nem befolyásolták érdemben ezen LDH-k fotokatalitikus aktivitását. Az egyértelműen a Mn(OH)_2 rétegekbe épített háromértékű kationok fotokatalitikus jellegétől függött.

2. táblázat Az optikai tiltott sáv értékek és a fénybesugárzás hozzájárulása az LDH-k fotokatalitikus aktivitásához [114].

LDH	Tiltott sáv		Hidrokinon konverzió (%)	Benzokinon szelektivitás (%)	Benzokinon hozam (%)
	(eV)	(nm)			
Mn ₈ In ₂	3,14	395	+26,0	+10,6	+15,9
Mn ₇ In ₂	3,58	346	+17,9	+11,2	+12,2
Mn ₆ In ₂	3,89	319	+14,8	+14,6	+13,3
Mn ₅ In ₂	4,06	305	+5,10	+2,91	+3,54
Mn ₄ Al	2,94	422	+5,65	+23,4	+18,7
Mn ₄ Sc	3,28	378	+8,19	-5,60	-2,42
Mn ₄ Cr	2,21	561	+31,4	-35,9	-19,1
Mn ₄ Fe*	2,55	486	+17,1	+5,13	+12,8
Mn ₄ Ga	3,37	368	+4,25	-2,90	-1,45

*A felezett reakcióidő (2,5 óra) után kapott eredményekből számítva.

5.2. Gibbsit-alapú Mn(II)-tartalmú LDH-k

Az előző fejezetben bemutatónkon túl a mangántartalmú réteges kettős hidroxidok közül kiemelkedik a MgMnAl-LDH, amelyben a Mn(II)-ion részlegesen helyettesíti a Mg(II)-t a rétegszerkezetben [138]. Ez az anyag elektrokémiai alkalmazásokban, különösen szuperkondenzátor elektródaként bizonyult hatékonynak, mivel a Mn(II)/Mn(III) redox-pár jelenléte érdemben növelte a fajlagos kapacitást és az elektrontároló képességet, miközben a mangánionok kedvezően befolyásolták a vezetőképességet és a töltéshordozók mobilitását. A ZnMnAl-LDH szintén ígéretesnek bizonyult: a Mn beépülése új, katalitikusan aktív helyeket eredményezett, elősegítve az oxidációs reakciókat és növelve az ioncsere-képességet [139]. A Mn(III)/Mn(IV) redox-párok, valamint a mangán strukturális stabilizáló hatása különösen értékesnek bizonyultak savas közegben történő környezeti alkalmazások, például víztisztítás során. Mindezek a példák alátámasztják, hogy a Mn(II) integrálása az LDH struktúrákba több szinten is hozzájárulhat a funkcionális tulajdonságok javításához. Ennek ellenére kutatásaink megkezdéséig nem állt rendelkezésre olyan adat, amely Mn(II)-tartalmú Al(OH)₃-alapú LDH szintéziséről számolt volna be, aminek egyik lehetséges oka a Mn(II) gyors oxidációs hajlama és relatíve nagy ionrádiusza lehetett. Ugyanakkor a Mn(II) viszonylag alacsony hidratációs entalpiája, valamint a gyors vízcsere-sebessége - amely meghaladja a Ni(II), Co(II) és Mg(II) értékeit, és a Zn(II)-hez hasonló dinamikát mutat - potenciálisan segítheti az LDH képződést (1. táblázat, 10. oldal). E tulajdonságokat figyelembe véve vizsgálataink célja az volt, hogy a hagyományos Mn(II)-tartalmú LDH-k szintéziséből nyert tapasztalatokat adaptáljuk és alkalmazzuk a MnAl₄-LDH típusú, Al(OH)₃-alapú rendszerek előállítására.

5.2.1. Kísérlet MnAl₄-LDH előállítására

A gyakori hidrotermális MAl₄-LDH (M= Mg, Co, Ni, Cu, Zn) szintézisek során alkalmazott 120–150 °C közötti magas reakcióhőmérséklet komoly akadályt jelentett, ugyanis e feltételek mellett a Mn(II)-vegyületek könnyen oxidálódnak, ami nem kívánt melléktermékek képződését eredményezi [25, 140]. Ezt a problémát azonban részben sikerült megkerülnünk korábbi vizsgálataink során, amikor az Al(OH)₃ részecskék nagy energiájú mechanikai őrléssel történő aktiválása lehetővé tette az LDH-k szintézisét akár szobahőmérsékleten is [33, 36]. Ezek az eredmények szintén inspiráltak minket arra, hogy a MnAl₄-LDH-k előállítását alacsony hőmérsékleteken is megkíséreljük.

A kezdeti röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján, a szintézis során az LDH-k tipikus réteges szerkezetére jellemző - (002), (004) és (132) síkokhoz tartozó - legintenzívebb reflexiók ~11°, ~23° és ~34° 2θ szögek körül jelentek meg, míg az Al(OH)₃ gyenge reflexiói (18-20° 2θ) az el nem reagált gibbsit jelenlétére utalt (26. ábra). Négy műveleti paraméter hatását vizsgáltuk: az Al(OH)₃ mechanikai aktiválásának időtartama (a vizsgálatok szerint optimálisnak tekintett 6 órás őrlés) és a Mn(II)-tartalmú oldatok impregnálási ideje (optimálisan 6 nap) kisebb hatást gyakoroltak a termék szerkezetére. Ezzel szemben a szintézishőmérséklet és a kiindulási Mn:Al mólarány döntő szerepet játszott a rétegek egymásra épüléséből kialakuló krisztallitok méretében. A Scherrer-egyenlettel becsült méretek a szintézis paraméterek optimalizálása során 7 és 16 nm közötti tartományban alakultak, ami azt jelzi, hogy a rétegek számának növekedésével kedvezőbbé vált az LDH-fázis kialakulása. Bár a fázistiszta MnAl₄-LDH elérése továbbra sem valósult meg, az elért krisztallitméret növekedés jelentős előrelépésnek tekinthető az LDH szerkezet kialakulása szempontjából.

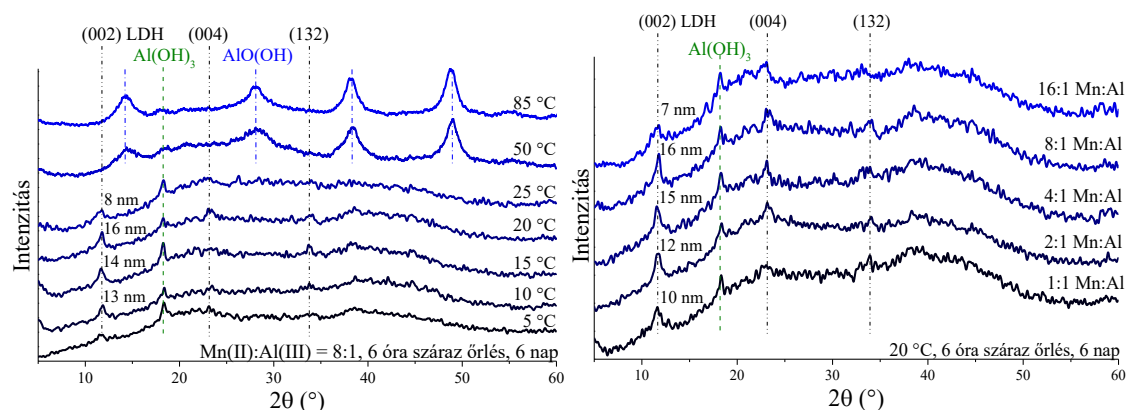
Szobahőmérsékleten vagy annál alacsonyabb hőmérsékleten az oktaéderes lyukak nem töltődtek fel teljesen, így a kiindulási gibbsit (Al(OH)₃, ICDD #01-070-2038) egy része érintetlen maradt. A hőmérséklet emelése során a gibbsit dehidratálódott, ami hidroxidsoportok részleges elvesztésével járt, és böhmitté (AlO(OH), ICDD #01-073-6509) alakult, ez a fázis azonban nem tudott részt venni az LDH képzésben.

A reakcióközeg lehűtése elősegítette az LDH-k nagyobb c-tengely menti krisztallit méretének kialakulását, vagyis a rétegek egymásra épüléséből álló szerkezet rendezettebbé vált (26. ábra, első diffraktogram). Feltételezhető, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a Mn(II)-ionok oxidációja kevésbé volt jelentős, ami kedvezett az LDH képződésnek, ugyanakkor a fémionok rétegbe történő beépülése is lassabb kinetikával mehetett végbe. Magasabb hőmérsékleten ezzel szemben amorf, barna színű szilárd

anyagok keletkeztek, amelyek a Mn(II) oxidációjából származó Mn(III)- és Mn(IV)-vegyületek (például Mn_2O_3 és MnO_2) jelenlétére utalnak. Az oxidáció több lépésben ment végbe: először a Mn(II)-ionok bázikus közegben hidroxidcsapadékot képeztek, majd levegő oxigénjének hatására barnakővé (MnO_2) oxidálódtak. Az így keletkezett MnO_2 fázis amorf maradt, így röntgendiffrakcióval nem volt egyértelműen kimutatható. A Mn(II) részleges oxidációja következtében csökkent a reakcióban elérhető oldott Mn(II) koncentráció, ami akadályozta az LDH fázis kialakulását.

A mellékreakciók elkerülése érdekében a Mn(II) beépülését H_2 atmoszférában és magasabb hőmérsékleten is vizsgáltuk. Bár a redukáló közeg megakadályozta a Mn(II) oxidációját, az LDH képződés így sem lett kedvezőbb. Ez arra utal, hogy a hőmérséklet emelkedés egyéb módokon is gátolhatja a Mn(II) integrációját a rétegszerkezetbe. Ennek egyik lehetséges magyarázata a különböző összetételű Mn(II)-klorid komplexek képződése a hőmérséklet függvényében [141]. Míg szobahőmérsékleten a Mn(II)-ion a domináns forma, amely könnyebben beépül az LDH szerkezetébe, addig magasabb hőmérsékleten egyre nagyobb arányban jelennek meg MnCl^+ és MnCl_2^0 komplexek. Ezek értelemszerűen nagyobb méretük miatt nehezebben juthattak be az oktaédes lyukakba.

Az 1:1 és 2:1 kiindulású Mn:Al molarányú minták kisebb krisztallit méretet mutattak (10 és 12 nm), míg a 4:1 arány esetében jelentős növekedés (15 nm), a 8:1 aránynál pedig a legnagyobb érték (16 nm) volt megfigyelhető. Ezeknél az arányoknál a reflexiók élesebbek és intenzívebbek, ami fejlettebb réteges szerkezetet jelez. A 16:1 arányú minta esetében a csökkenő intenzitás és kiszélesedő reflexiók megint csak a krisztallit méret csökkenésére (7 nm) és az LDH szerkezet részleges rendezetlenségére utalnak (26. ábrán, második diffraktogram).

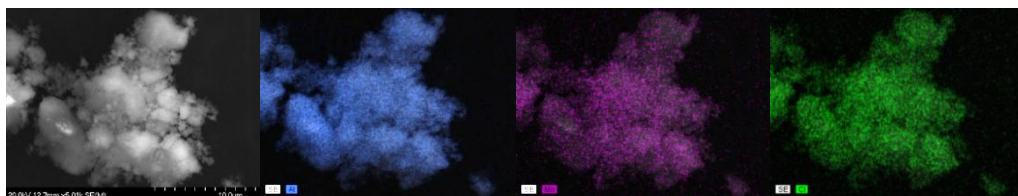


26. ábra A Mn(II)-klorid oldat beépülési kísérletekből különböző hőmérsékleten és különböző kezdeti Mn:Al molarányokkal előállított szilárd anyagok diffraktogramjai [142].

Bár a fázistiszta termék előállítása nem valósult meg kizárólag a Mn(II)-ionok impregnálásával, a kísérletek egyértelműen igazolták, hogy még a viszonylag nagy ionrádiusszal rendelkező Mn(II)-kation is képes beépülni az oktaéderes üregekbe.

5.2.1.1. Morfológia és elemösszetétel

A legjobban kristályosodott szilárd anyagok röntgendiffrakciós vizsgálata során a NiAl₄-Cl-LDH és MgAl₄-Cl-LDH fázisok reflexiói voltak segítségünkre [31, 36]. Az első reflexiók helyzetéből meghatározott rétegtávolság (0,76 nm) arra utal, hogy a rétegek között túlnyomórészt kloridionok találhatók. A SEM-EDX és ICP analízisek további közvetett bizonyítékot szolgáltatottak az oktaédros rétegek közötti térrel rendelkező LDH fázis kialakulására. Az elemképek felvétele során az Al, Mn és Cl atomok homogén eloszlását figyeltük meg, szegregációt nem detektáltunk (27. ábra). Az ICP-MS mérések igazolták a Fe hiányát, amely az acél őrlőtégely kopásából származhatna az Al(OH)₃ előőrlés során, továbbá kimutatták, hogy a szilárd mintákban a Mn:Al:Cl mólárány jellemzően 1:10:2 körüli értéket mutatott.



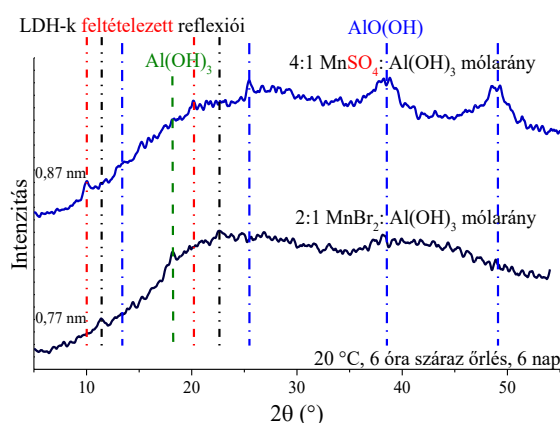
27. ábra SEM-kép és EDX elemképek a MnAl₄-LDH szintézis kísérletéről (8:1 Mn:Al kezdeti mólárány, 6 óra száraz őrlés, 6 nap keverés, 20 °C) [142].

5.2.1.2. Szintézis különböző Mn(II)-sókkal

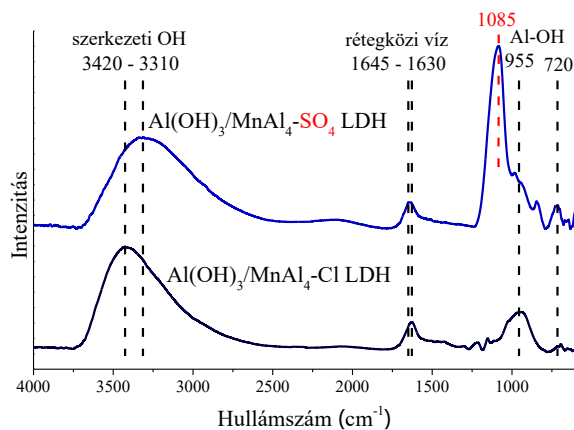
A röntgendiffrakciós mérések eredményei azt mutatták, hogy a MnBr₂ és MnSO₄ kiindulási vegyületekkel végzett LDH szintézis során az első reflexiók eltérő 2 θ pozíciókban jelentek meg, ami a rétegek közötti ionok méretének különbségéből adódó szerkezeti módosulásokat tükröztek. Az első reflexiók alacsonyabb 2 θ értékek felé tolódtak el, ami 0,77 nm és 0,87 nm közötti rétegtávolságot eredményezett (28. ábra). A diffraktogramokból megállapítható volt, hogy az LDH szerkezet kialakulása megtörtént, bár ez esetben sem fázistiszta formában, valamint a rétegtávolság változás szintén közvetetten alátámasztotta a sikeres LDH képződést.

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok eredményei megerősítik az LDH szerkezet kialakulását, valamint a rétegek közötti anionok jelenlétét (29. ábra). Mindkét minta esetében megfigyelhetők a széles abszorpciós sávok 3420–3310 cm⁻¹ tartományban, amelyek az LDH szerkezetben található hidroxilcsoportok és a rétegek közötti vízmolekulák hidrogénkötéseivel hozhatók összefüggésbe. A rétegek közötti víz deformációs rezgéseivel

kapcsolódó sávok szintén jelen vannak $1645\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ között. A két minta közötti lényeges különbség a rétegek közötti anionokhoz köthető jellegzetes sávokban figyelhető meg. A $\text{MnAl}_4\text{-SO}_4\text{-LDH}$ spektrumában 1085 cm^{-1} -nél erős abszorpciós sáv jelenik meg, amely a szulfátionok aszimmetrikus nyújtási rezgéseirez rendelhető, ez egyértelműen igazolja a SO_4^{2-} -anionok beépülését a rétegek közötti térbe [25]. Ezzel szemben a $\text{MnAl}_4\text{-Cl-LDH}$ spektrumában ilyen sáv nem figyelhető meg, ami a kloridionok IR-inaktív tulajdonságaival magyarázható. Az Al–OH rezgéseirez tartozó sávok mindkét spektrumban kimutathatók 955 és 720 cm^{-1} -nél.



28. ábra Őrölt Al(OH)_3 MnBr_2 és MnSO_4 oldatokkal való impregnálásával előállított minták diffraktogramjai [142].

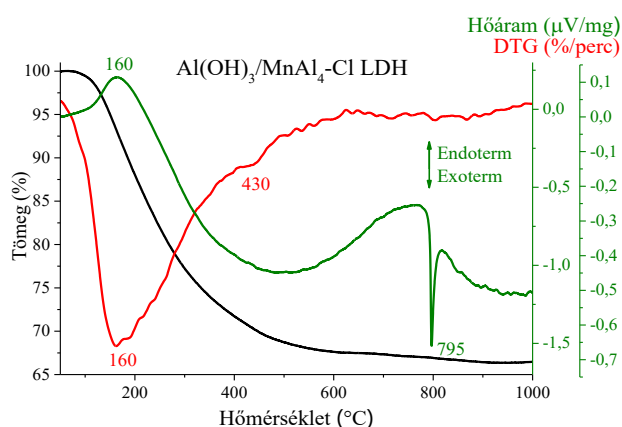


29. ábra MnCl_2 és MnSO_4 oldatok őrölt Al(OH)_3 -dal való impregnálásával előállított minták infravörös színeképei [142].

5.2.1.3. Termikus vizsgálatok

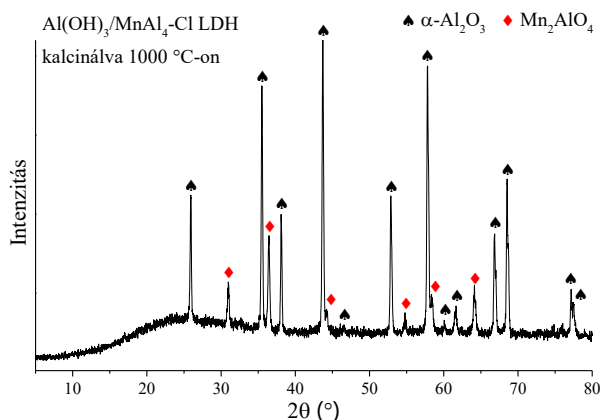
A nem fázistiszta $\text{MnAl}_4\text{-Cl-LDH}$ termogravimetriás, derivált termogravimetriás és hőáram görbéinek összehasonlító vizsgálata alapján több, egymástól elkülöníthető hőbomlási lépés figyelhető meg (30. ábra). Az alacsony hőmérsékletű tartományban ($50\text{--}200\text{ °C}$) elsősorban a fizikai úton megkötött víz, valamint a rétegek közötti víz távozása zajlik. Ezzel párhuzamosan a hőáram görbe enyhe endoterm csúcsot mutat, mivel a víz elpárolgása hőfelvételt igényelt. A közepes hőmérsékletű tartományban

(200–400 °C) a szerkezeti dehidroxiláció és az interlamelláris anionok egy részének felszabadulása válik meghatározóvá. A magasabb hőmérsékletű tartományban (400 °C felett) az LDH szerkezet teljes bomlása figyelhető meg, és különböző oxid-, illetve spinellszerű fázisok (pl. Mn-Al-O) képződése indul el. A TG-görbe ebben a szakaszban is mutat tömegvesztést, amely a kloridionok és egyéb maradék komponensek eltávozásával hozható összefüggésbe. A hőáram görbén egyértelműen kirajzolódott egy erőteljesebb exoterm csúcs (795 °C), amely a kialakuló spinell és ahhoz hasonló fázisok kristályosodásának hőfelszabadulását tükrözi.



30. ábra A nem fázistiszta MnAl₄-Cl-LDH termogravimetriás, derivált termogravimetriás és hőáram görbéi [142].

A fent leírtakat megerősítette a TG mérések után maradt minta XRD elemzése (31. ábra). Az 1000 °C-on kalcinált, nem fázistiszta MnAl₄-Cl-LDH röntgendiffrakciós görbéje azt mutatta, hogy a kiindulási LDH szerkezet teljesen elbomlott, és helyette jól kristályosodott oxidfázisok jelentek meg. A diffraktogramon látható fő reflexiók két markáns fázishoz köthetők: egyrészt az α -Al₂O₃ (ICDD #01-071-1123), másrészt a Mn₂AlO₄-spinell (ICDD #01-084-9313) kristályokhoz [143].



31. ábra Az 1000 °C-on kalcinált, nem fázistiszta MnAl₄-Cl-LDH diffraktogramja [142].

5.2.1.4. Elő- és utókezelés hatása a gibbsit-alapú LDH-k esetén

Kiemelendő a gibbsit mechanikai előkezelésének jelentősége, amely alapvető szerepet játszik az LDH szerkezetű anyagok szintézisében és a fémionok sikeres beépítésében. Ha a korábbi kutatási eredményeket tekintjük, Williams és munkatársai vizsgálatuk során különböző M(II/III)-típusú fémionok (pl. Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) beépítését tanulmányozták nedves őrlési technika alkalmazásával, amelyhez hengersizék malmot használtak [144]. Eredményeik szerint nem mutatkozott LDH képződés, amikor a gibbsit szerkezetébe Mn(II)-ionok beépítését próbálták megvalósítani. Ez arra utal, hogy a mechanikai előkezelési lépés intenzitása és jellege kritikus tényező az $\text{Al}(\text{OH})_3$ -alapú LDH rendszerek sikeres előállításában. Eredményeink megerősítik, hogy a mechanikai előkezelés paramétereinek pontos optimalizálása - például az őrlés intenzitása, időtartama és az alkalmazott berendezés típusa - kulcsfontosságú az LDH szerkezetek sikeres kialakításában. Alex és munkatársai munkája szintén alátámasztja ezen megállapításokat. Ők a gibbsit nagyenergiájú golyós őrlésének hatását vizsgálták, és arra a következtetésre jutottak, hogy az intenzív őrlési folyamat jelentősen növeli a fajlagos felületet, ami elősegíti a reakciófelület megnövekedését, továbbá fokozza a pórusok méretét és számát, ezzel javítva az anyag diffúziós tulajdonságait. Megállapították azt is, hogy az intenzív őrlés növeli a kristályhibák koncentrációját, amelyek katalizátorként szolgálhatnak az ionok beépülési folyamatában, továbbá összességében javítja a szilárd és folyékony fázisok közötti anyagátadás hatékonyságát, így elősegítheti a mi esetünkben az LDH szerkezet kialakulását [145]. Az átalakítatlan gibbsit részecskék oktaéderes üregeinek célzott feltöltése (és így a fázistiszta LDH képzés) érdekében az $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{MnAl}_4\text{-Cl-LDH}$ mintákat utókezelésnek vetettük alá. Ehhez különböző fémionokat (Li^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} és Zn^{2+}) tartalmazó vizes oldatokat használtunk. A fémionok impregnálása sikeresnek bizonyult, mivel a fémionok hatékonyan beépültek az LDH szerkezetbe minden esetben. Ugyanakkor megfigyeltük, hogy a Mn(II)-ionokat az idegen kationok részben vagy teljesen kiszorították. Ez azt jelenti, hogy ez az utókezelési módszer nem alkalmas fázistiszta Mn-tartalmú réteges hármass hidroxidok előállítására, mivel a mangán-ionok instabillnak bizonyultak az impregnálási folyamat során. Így a Mn-tartalmú LDH-k szintéziséhez olyan módszert kell alkalmazni, amely lehetővé teszi a fémek együttes beépítését a szerkezetbe. Ez a megfigyelés arra is rávilágít, hogy a gibbsit-alapú LDH-ák a hagyományos LDH-któl eltérően nem csak anion, hanem bizonyos mértékű kationcsere kapacitással is rendelkeznek.

5.2.2. Katalizátor prekursorok összehasonlítása

5.2.2.1. CoAl-alapú LDH rendszerek szintézise

A vizsgálataink alapján a Mn(II)-ionok tartós beépítése a gibbsit-alapú LDH szerkezetbe kizárólag a megfelelő fémionok együttes beépítésével volt megvalósítható. A Co(II)- és Mn(II)-ionokat, a gibbsit mechanikai előkezelését követően, egyidejűleg oldottuk fel és adtuk vizes oldatban a rendszerbe, miközben a Co:Al moláris arányt állandó, 2:1 értéken tartottuk. Hasonló módon állítottuk elő a nikkel-, réz- és cinktartalmú LTH-kat is, a fémionok kezdeti moláris arányának változtatásával. A tapasztalatok szerint ez a módszer lehetőséget biztosított különböző kétértékű fémionok hatékony beépítésére a rétegek közé, és alkalmasnak bizonyult Al-gazdag LTH-k előállítására.

A Mn beépítésével, valamint több átmenetifémet tartalmazó Al(OH)₃-alapú LTH-k szintézise során szerzett tapasztalataink alapján lehetőség nyílt a rendszerek katalitikus potenciáljának vizsgálatára is. A további kutatásokhoz CoAl-alapú rendszereket választottunk, melyeket hidrogénezési tesztek során alkalmaztunk katalizátor prekursorként. Mivel a hidrogénezési reakciókhoz olyan aktív fázis volt szükséges, amely képes a H₂ disszociációjára, az LDH/LTH-k redukciója elengedhetetlen lépés volt az elemi fémeket tartalmazó katalizátorok előállításához. Ez lehetőséget teremtett arra is, hogy összehasonlítsuk a hagyományos összetételű és az Al-gazdag CoAl-minták katalitikus teljesítményeit, részletesen vizsgálva azok eltérő szerkezeti sajátosságait.

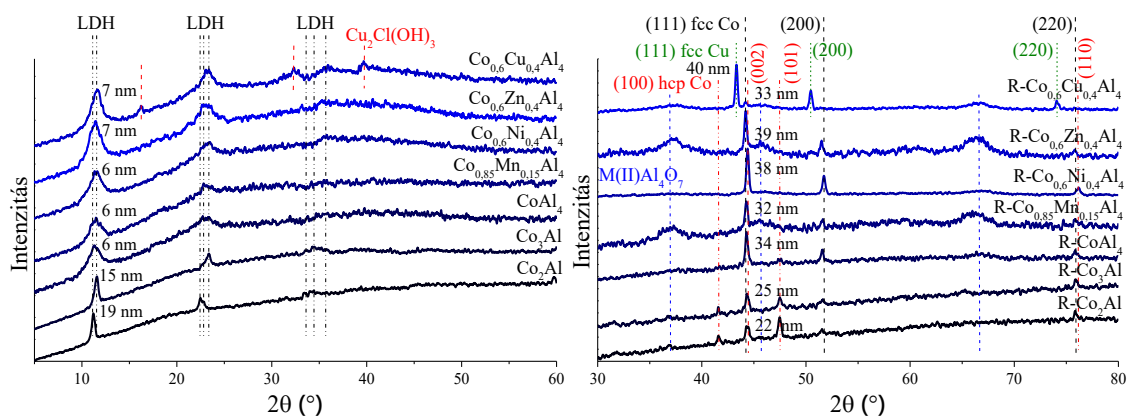
A hagyományos Co₃Al- és Co₂Al-LDH-k reflexióinak azonosítása a karbonát- (ICDD #01-076-3252) és szulfát- (ICDD #01-091-0540) rétegek közötti anionokat tartalmazó CoAl-LDH ICDD fájlok alapján történt. Az egyfémű alumíniumban gazdag CoAl₄-LDH-k és a kétfémű Co_xM_{1-x}Al₄-LTH-k reflexióinak hozzárendelése a NiAl₄- és MgAl₄-LDH-k XRD diffraktogramjai alapján történt. A kapott görbék gyakorlatilag azonosak voltak a hagyományos LDH mintákéval, amely a szerkezetek hasonlóságát jelzi (32. ábra, bal oldali diffraktogram). Ugyanakkor megfigyelhető volt, hogy a hagyományos LDH-k átlagos krisztalit mérete lényegesen nagyobb volt, amit egyértelműen a szintézisek eltérő jellege okozott.

Az előállítás során szennyeződésekkel összefüggő reflexiókat nem észleltünk, ami a termékek magas tisztaságára utal. Kivételt képezett azonban a legmagasabb réztartalmú minta, ahol Cu₂Cl(OH)₃ részecskéket azonosítottunk az ICDD #01-086-1391 referencia alapján. Ez kizárólag abban az esetben fordult elő, amikor a legnagyobb réz mennyiség (1,5:1 Co:Cu mólárány) beépítését kíséreltük meg.

$$\text{Li}^+ \gg \text{Ni}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$$

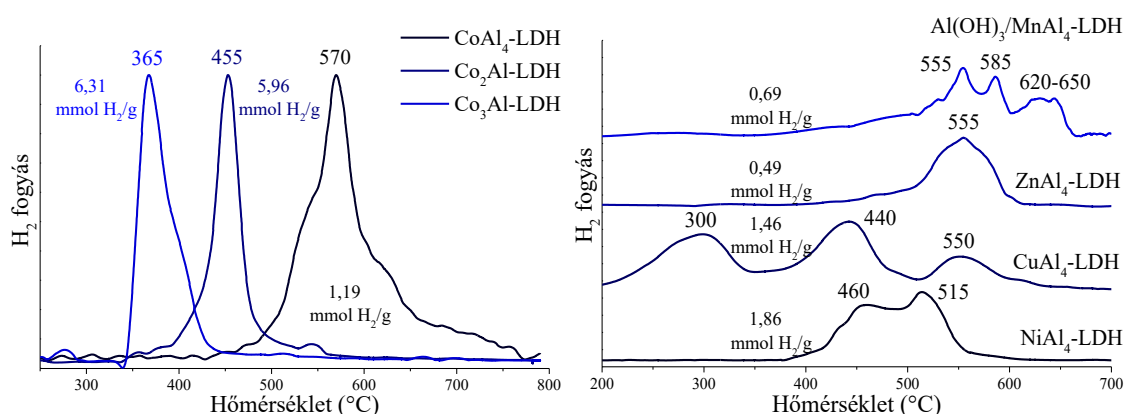
Az LDH/LTH-k redukciójának termékei jelentősen eltértek egymástól (32. ábra, jobb oldali diffraktogram). A R-Co₃Al és R-Co₂Al mintákban a reflexiók a különböző kristályszerkezetű Co(0) részecskék párhuzamos képződésére utaltak. A hexagonális rácsú (hcp, piros színnel jelölve, ICDD #01-089-4308) és a lapcentrált köbös rácsú (fcc, fekete színnel jelölve, ICDD #01-089-4307) Co fázisok egyaránt jelen voltak. Az alumíniumban gazdag LTH-k részben amorf AlO_x-á, CuAlO₂-vé (ICDD #01-075-1792), sztöchiometrikus spinell fázisokká - mint például M(II)Al₂O₄ (MnAl₂O₄, ICDD #01-084-9313; CoAl₂O₄, ICDD #01-075-6033; NiAl₂O₄, ICDD #01-087-9915; ZnAl₂O₄, ICDD #01-082-1036) - vagy kevésbé ismert szubsztöchiometrikus spinell típusú fázisokká (M(II)Al₄O₇) is átalakulhattak [146]. A keletkező fcc Co-részecskék kristálmérete hasonlóan 34-38 nm között alakult.

A rezet tartalmazó mintákban a Co részecskék mellett lapcentrált szerkezetű (fcc) Cu (ICDD #01-089-2838) szintén képződött. Ezzel szemben a nikkel, mangán és cink beépülése esetén nem jelentkeztek új, fémrészecskékre jellemző reflexiók, viszont a Mn és Zn esetében jelentősebb intenzitású spinell reflexiók figyelhetők meg. A hasonló XRD diffraktogramok arra utalnak, hogy az intermetallikus vegyületek kialakulása részben vagy egészben a különböző fémek Co részecskébe történő oldódásával mehetett végbe.



56

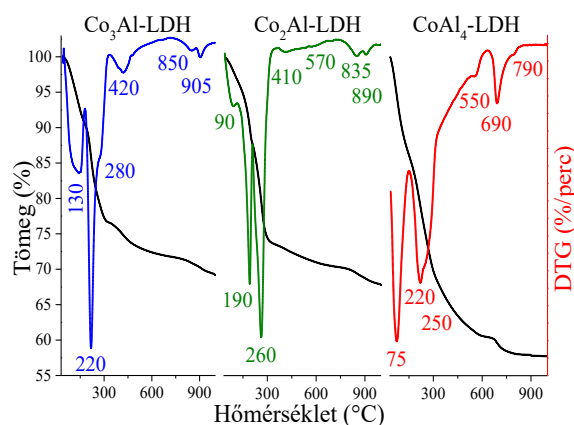
A $\text{Co}_x\text{Al}_y\text{-LDH}$ -k redukálhatósága nagymértékben függött az összetételüktől; az Al mennyiségének növekedésével a maximális H_2 felvételek csúcsai fokozatosan eltolódtak 365 °C-ról 570 °C-ra a normalizált görbéken (33. ábra). Ez egyértelműen jelezte, hogy az Al-oxid/hidroxid mátrix gátolhatja a Co(II) ionok redukcióját, feltehetően elsősorban kinetikai okokból. Így a $\text{CoAl}_4\text{-LDH}$ Co(II) -tartalmának csak mintegy 60%-a volt redukálható 800 °C alatt, szemben a Co_3Al - és Co_2Al -LDH-k 85 és 95%-ával. Hasonló tendenciát figyeltünk meg a többi Al-ban gazdag LDH esetében is; a CuAl_4 - és NiAl_4 -LDH-k M(II) -redukálhatósága 65 és 90% körül volt, az $\text{Al(OH)}_3/\text{MnAl}_4\text{-LDH}$ rendszer esetében 80%, a $\text{ZnAl}_4\text{-LDH}$ esetében pedig csak 20%. A legtöbb mintánál a redukációs lépések átfedtek egymást, de a $\text{CuAl}_4\text{-LDH}$ esetében különálló folyamatokat rögzítettünk. Hasonló megfigyeléseket tettek Batista és munkatársai Cu/zeolit rendszerek esetében, ahol a Cu(II) -ionok 200 és 300 °C között Cu(I) -ionokká redukálódtak, majd a Cu(I) -ionok 400 és 600 °C körül tovább alakultak Cu(0) -vá [147]. Az XRD és TPR eredmények azt bizonyították, hogy valamennyi LDH esetében egy 1 órás redukációs lépés 650 °C-on elegendő volt a legtöbb átmenetifém elemi formájának előállításához.



33. ábra Co_xAl_y - és $\text{MAl}_4\text{-LDH}$ -k H_2 -TPR görbái [142].

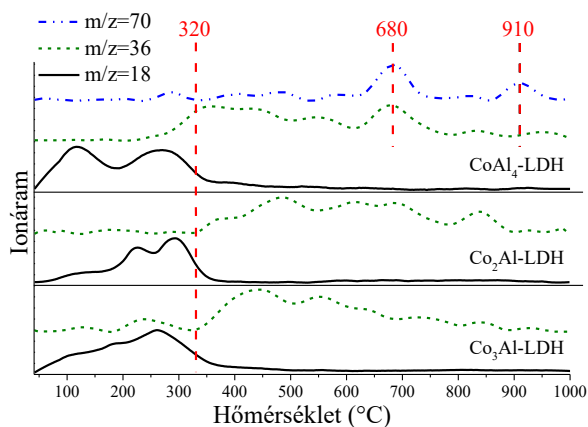
5.2.2.3. Termikus analízis

Az LDH-k termogravimetriás görbái viszonylag hasonló termikus viselkedést tanúsítottak. Ezúttal is elsőként a fizikailag adszorbeált és a rétegek közötti víz párolgott el, majd kb. 400 °C-ig a szerkezeti hidroxilcsoportok távozása következett be. A teljes tömegváltozás nagy százaléka eddig a pontig történt, de a $\text{CoAl}_4\text{-LDH}$ esetében 700 °C körül egy további intenzív tömegvesztést figyeltünk meg (34. ábra).



34. ábra A Co_3Al -, Co_2Al - és CoAl_4 -LDH-k termogravimetriás görbéi [142].

A tömegspektroszkópiai elemzés azt mutatta, hogy a víz kilépésével ($m/z = 18$) párhuzamosan általában $36\ m/z$ értékű gázmolekulák távozása is megfigyelhető volt $320\ ^\circ\text{C}$ -tól (35. ábra). Az ICP, SEM-EDX elemzés és az irodalmi adatok alapján ez a tömegváltozás valószínűleg a klorid rétegekőzi anionok HCl formájában történő távozásával függ össze, amit az is alátámaszt, hogy csak a CoAl_4 -LDH esetében lehetett Cl_2 ($70\ m/z$) távozást regisztrálni 680 és $910\ ^\circ\text{C}$ körül [148]. Ezek a mérések arra világítottak rá, hogy az Al-ban gazdag LDH/LTH-kból $650\ ^\circ\text{C}$ -os redukcióval előállított szilárd anyagok esetében lényegesen magasabb Cl tartalom volt várható.

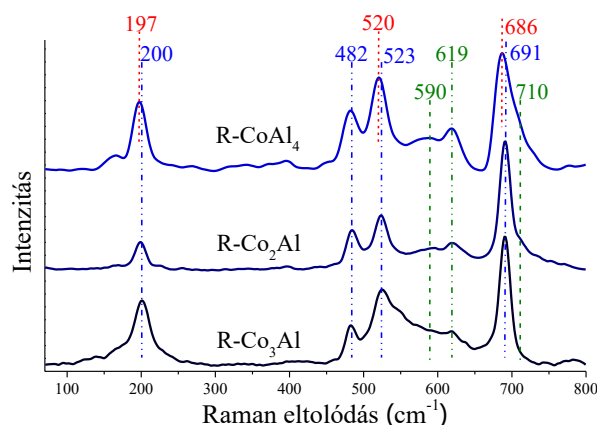


35. ábra A Co_3Al -, Co_2Al - és CoAl_4 -LDH-k termogravimetriás elemzése során észlelt tömegspektroszkópiai jelek [142].

5.2.2.4. Spektroszkópiai vizsgálatok

Végül, de nem utolsó sorban a Raman spektroszkópiai mérések eredményei egyértelműen megerősítették a CoAl_2O_4 spinell fázis kialakulását a redukált mintákban, amit a $200, 482, 523$ és $691\ \text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő intenzív csúcsok jeleztek (36. ábra) [149]. A CoAl_2O_4 egy úgynevezett „normál” spinell, amelyben a Co(II) -ionok többnyire tetraéderes, míg az Al(III) -ionok oktaéderes pozícióban helyezkednek el. A mérések azt is mutatták, hogy a növekvő Al tartalom fokozatosan növeli az Al–O rezgésekhez köthető, $590, 619$ és $715\ \text{cm}^{-1}$ körüli csúcsok intenzitását, ami egyértelműen jelzi a

rendszerben jelenlévő alumínium-oxid vagy nagyobb Al-részarányú spinell fázisok erősödő szerepét [150]. A $R\text{-CoAl}_4$ mintában a F_{2g} (197 és 520 cm^{-1}) és az A_{1g} (686 cm^{-1}) rezgések enyhe eltolódása arra enged következtetni, hogy a Co(II) -ionok belső rezgése torzul, és így valamilyen szubsztöchiometrikus CoAl_4O_7 spinell típusú fázis is kialakulhat [151]. A XRD mérésekkel összhangban tehát kijelenthető, hogy a redukációs folyamat során a mintákban az elemi fémek megjelenése mellett döntően spinell szerkezetű vegyületek és alumínium-oxid fázisok is létrejöttek, melyek feltehetően az elemi fém részecskék hordozójaként is szolgálhattak.

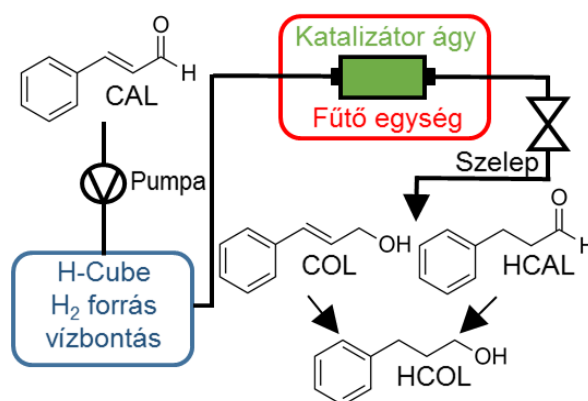


36. ábra Hagyományos és Al-ban gazdag redukált LDH-k Raman spektrumai [142].

5.2.3. Fahéjaldehid redukció áramlásos körülmények között

A fahéjaldehid (CAL) katalitikus hidrogénezése viszonylag jól kutatott, mert a molekula két funkcionális csoportot is tartalmaz ($\text{C}=\text{C}$ és $\text{C}=\text{O}$), a hidrogénezés során a katalizátor szelektivitása határozza meg, hogy melyik kötés redukálódik előnyösen. Így lehetőség nyílik arra, hogy célzottan olyan termékeket állítsunk elő, mint a fahéjalkohol (COL, amely ízesítő anyagként is használatos) vagy a 3-fenilpropanal (HCAL, amely gyógyszerészeti hatóanyagok előállításához használt intermediér). Továbbá ez a reakció kiváló modellnek számít a heterogén katalízis mechanizmusának tanulmányozásához. Az adszorpció, átmeneti állapotok és a katalizátor felületén zajló reakciólépések vizsgálata révén mélyebb megértést nyerhetünk a katalitikus aktivitás és szelektivitás összefüggéseiről. Az így kapott vegyületek jelentősek a finomkémia, az élelmiszer-, kozmetikai- és gyógyszeripar számára, hiszen a termékek speciális aromás és funkcionális tulajdonságokkal bírnak. Összességében a fahéjaldehid katalitikus hidrogénezése nemcsak egy érdekes, alapvető kutatási feladat a katalízis változatos mechanizmusainak megértésében, hanem ipari szempontból is értékes, mivel lehetőséget nyújt a kívánt szelektivitású és hatékonyságú reakciók kidolgozására.

A CAL áramlásos körülmények között végzett redukciója során az $^1\text{H-NMR}$ és a GC-MS elemzés minden esetben három fő termék képződését igazolta, ezek a 3-fenilpropanal, a fahéjalkohol és a 3-fenilpropanol (HCOL) volt (37. ábra). Első lépésben a $\text{CoAl}_4\text{-LDH}$ redukált formáját használtuk kiindulási katalizátorként, és több, az áramlási reakciókat meghatározó paramétert szisztematikusan változtattunk, hogy feltérképezzük azok reakcióra gyakorolt hatásukat.



37. ábra A folyamatos áramlású rendszer elrendezésének sematikus ábrázolása [142].

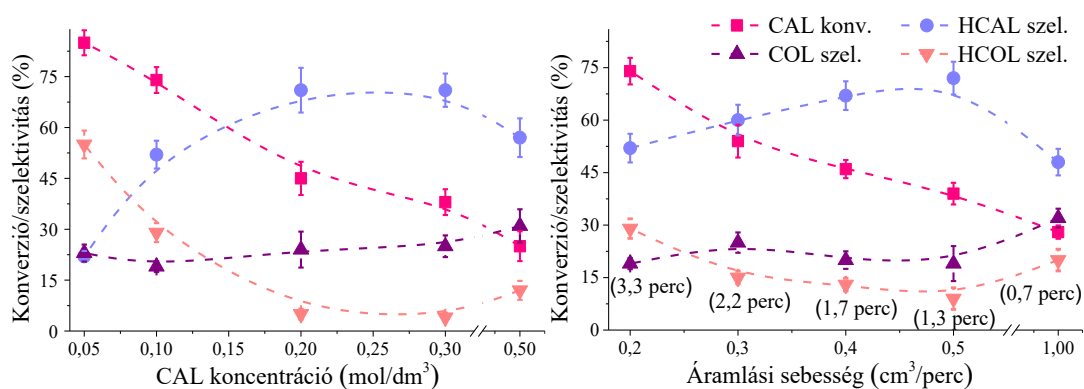
5.2.3.1. CAL koncentráció és áramlási sebesség hatása

A kiindulási CAL-koncentráció növelésével a konverzió fokozatosan csökkent: $0,05 \text{ mol/dm}^3$ -nél $\sim 83\%$ -os értékről indult, majd $0,20 \text{ mol/dm}^3$ -nél $\sim 45\%$ -ra, végül $0,50 \text{ mol/dm}^3$ -nél $\sim 23\%$ -ra esett vissza (38. ábra, bal oldali grafikon). Ez a csökkenés valószínűleg a katalizátor aktív helyeinek telítődésére és a reaktáns túltelítettségéből eredő kinetikai vagy tömegátadási korlátokra utalt. A HCAL szelektivitása $0,15\text{-}0,30 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációtartományban érte el a maximumát ($\sim 67,5\%$), magasabb koncentrációnál viszont mérséklődött. A HCOL szelektivitása ezzel ellentétes trendet mutatott: alacsony koncentrációnál $\sim 53\%$ és $\sim 30\%$ körüli értéket adott, majd magasabb koncentráció esetén fokozatosan $\sim 10\%$ -ra csökkent. A COL szelektivitása viszonylag stabil maradt, jellemzően $15\text{-}30\%$ közötti értékekkel. Az adatok alapján a $\text{C}=\text{C}$ kötés szelektív hidrogénezése közepes koncentráció mellett volt domináns, míg a teljes hidrogénezés (HCOL) inkább alacsonyabb koncentráció mellett érvényesült.

Az áramlási sebesség növelése szintén konverziócsökkenést eredményezett: $0,2 \text{ cm}^3/\text{perc}$ mellett $\sim 75\%$ -ot mértünk, míg $1,0 \text{ cm}^3/\text{perc}$ -nél ez $\sim 30\%$ körülire esett vissza (38. ábra, jobb oldali grafikon). A HCAL szelektivitása közepes sebességnél ($0,5 \text{ cm}^3/\text{perc}$) mutatott maximumot ($\sim 68\%$), míg alacsonyabb és magasabb sebességnél mérséklődött. A COL aránya szintén ebben a köztes tartományban ($\sim 0,25\text{-}0,35 \text{ cm}^3/\text{perc}$) emelkedett ki, elérve a $\sim 25\%$ -ot, míg a HCOL szelektivitása kis áramlási sebességnél

(~30%) volt a legmagasabb, majd nagyobb sebességnél csökkenő tendenciát mutatott. Az eredmények arra utaltak, hogy a szelektív és teljes hidrogénezési utak eltérő tartózkodási időt igényeltek, és a reakció kimenetelt a kontaktidőn túl a hidrogénellátottság, a tömegátadás és a párhuzamos reakciólépések versengése együttesen befolyásolta.

A lehetséges magyarázatok közé tartozik, hogy alacsony áramlási sebességnél ugyan hosszabb a kontaktidő, de korlátozott lehet a hidrogén beoldódása és a reakció közben a katalizátor felületén fogyhat a hatékonyan rendelkezésre álló hidrogén, ami megakadályozza a folyamat teljes lefutását. Magasabb áramlási sebesség esetén ugyan rövidebb a kontaktidő, viszont jobb lehet a hidrogén-ellátottság és intenzívebb a keveredés, ami elősegítheti a párhuzamos és egymást követő hidrogénezési lépések hatékonyabb végbemenetelét. A kinetikai és tömegátadási folyamatok versengése, illetve a C=C és -CHO csoportok eltérő reakciósebessége is szerepet játszik abban, hogy melyik termékképződési útvonal válik dominánssá.



38. ábra A működési paraméterek hatása a CAL redukciójára R-CoAl₄ katalizátorra: CAL kiindulási reagens kezdeti koncentrációja (reakciókörülmények: 150 °C, 0,2 cm³/perc, 50 bar H₂, 0,2 g katalizátor) és az áramlási sebesség - tartózkodási idő (reakciókörülmények: 150 °C, 0,1 mol/dm³ CAL, 50 bar H₂, 0,2 g katalizátor) [142].

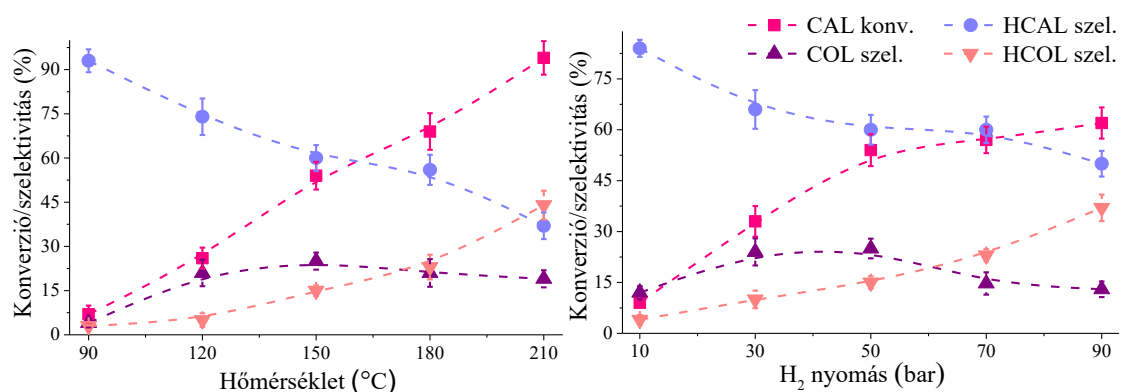
5.2.3.2. Hőmérséklet és H₂ nyomás hatása

A hőmérséklet emelésével a CAL konverziója folyamatosan nőtt: 90 °C-on ~7,5% volt, míg 210 °C-on elérte a ~95%-ot (39. ábra, bal grafikon). A főtermék kezdetben a HCAL volt, amelynek szelektivitása 90–150 °C között ~60–90% között alakult, azonban magasabb hőmérsékleten csökkent (~35%). Ezzel párhuzamosan a HCOL aránya fokozatosan emelkedett (~5% → ~45%), míg a COL aránya 150 °C-ig mérsékelten nőtt (~5% → ~23%), majd enyhén visszaesett. A hőmérséklet tehát nemcsak a konverziót fokozta, hanem elősegítette a további hidrogénezési lépéseket is, eltolva a termékeloszlást a részlegesen telített (HCAL) termék felől a teljesen redukált HCOL irányába.

A hidrogénnyomás növelése szintén konverziónövekedést eredményezett: 10 bar mellett ~10%, míg 90 bar esetén ~65% volt a mért érték (39. ábra, jobb grafikon). Hasonló

jelenséget figyeltek meg Niesz és munkatársai is Pt/SBA-15 katalizátor alkalmazásával 30–90 bar tartományban [95]. A HCOL minden vizsgált nyomáson a domináns termék maradt, szelektivitása 10 bar mellett volt a legnagyobb (~82%), míg közepes tartományban ~60-70% volt, majd 90 bar-nál ~53%-ra csökkent. A HCOL aránya ezzel ellentétes trendet mutatott: 10 bar mellett még csak ~10% volt, de magasabb nyomáson ~40%-ra nőtt. A COL szelektivitása végig alacsony (~10-23%) maradt, és nem mutatott jelentős nyomásfüggést. A hidrogénnyomás emelése tehát nemcsak a konverziót, hanem a további hidrogénezési lépések előrehaladását is segítette, különösen a HCOL → HCOL irányú átalakulást, hasonlóan, mint a reakció hőmérséklet növelés esetén láttuk.

A megfigyelések alapján a fahéjaldehid hidrogénezése jellemzően a C=C kötést érintette elsőként (HCAL képződött), míg a C=O csoport redukciója (COL) kisebb mértékben játszódott le, és az így keletkező fahéjalkohol könnyen továbbhidrogéneződött HCOL-lá CoAl₄-LDH katalizátor prekursor alkalmazásával. A vizsgált körülmények a telítetlen kötés hidrogénezését preferálták, így a termékeloszlásban a HCAL és HCOL dominált, míg a COL szelektivitása korlátozott maradt. Gyakorlati szempontból ez arra utalt, hogy ha a fahéjalkohol a kívánt céltermék, akkor célszerű lenne a katalizátor vagy a reakcióparaméterek módosítása annak érdekében, hogy a karbonilcsoport szelektív redukciója érvényesüljön a kettős kötés hidrogénezésével szemben.

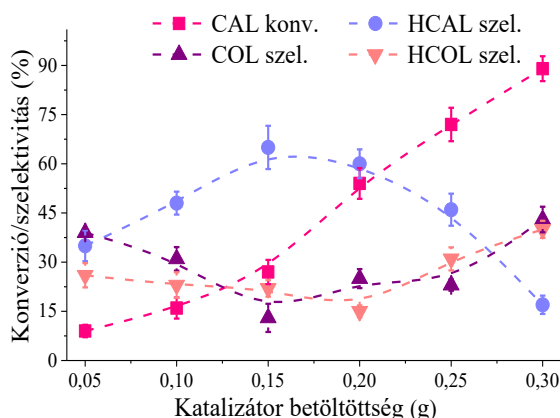


39. ábra A működési paraméterek hatása a CAL redukciójára R-CoAl₄ katalizátorral: hőmérséklet (reakciókörülmények: 0,3 cm³/perc, 0,1 mol/dm³ CAL, 50 bar H₂, 0,2 g katalizátor) és H₂ nyomás (reakciókörülmények: 0,3 cm³/perc, 0,1 mol/dm³ CAL, 150 °C, 0,2 g katalizátor) [142].

5.2.3.3. Katalizátor betöltöttség hatása

A katalizátor betöltött tömegének növelésével a CAL konverziója jelentősen emelkedett: 0,05 g mellett ~7,5%-ot tett ki, míg 0,30 g esetén közel 90%-ot ért el (40. ábra). A HCAL szelektivitása közepes betöltésnél (~0,15-0,20 g) érte el a maximumát (~60%), majd 0,30 g katalizátormennyiségnél ~15%-ra esett vissza. A COL szelektivitása 0,05–0,15 g tartományban csökkent (~20% → ~12%), ezt követően viszont ismét

emelkedett, elérve ~20%-os értéket a legnagyobb betöltésnél. A HCOL szelektivitása a 0,05–0,20 g tartományban viszonylag állandó (~20-25%) maradt, majd 0,20 g felett jelentősen emelkedett, és 0,30 g katalizátormennyiség mellett elérte a ~40%-os maximumot. A megfigyelések alapján a COL és HCOL viselkedése részben párhuzamosan változott, míg a HCAL szelektivitása ezzel ellentétes trendet mutatott. Hasonló összefüggésről számolt be Durndell és munkatársai is, akik Pt/SiO₂ katalizátoron, megfelelő tartózkodási idő mellett 60% feletti COL szelektivitást értek el áramlásos reaktorrendszerben [96]. A jelen kísérlet során a HCAL és HCOL szelektivitása közötti korreláció arra utalt, hogy a HCOL főként a HCAL intermediérből képződött, nem pedig a COL útvonalon keresztül. A katalizátor mennyiségének növelésével valószínűleg fokozódott a hidrogén rendelkezésre állása és az aktív helyek lefedettsége, ami elősegítette a HCAL továbbhidrogénezését. Ez alátámasztotta azt a feltételezést, hogy az erősen adszorbeált aldehid csoportok tartós rögzülése - különösen a Lewis-savas Al(III) helyek közelében - elősegíthette a teljes hidrogénezési útvonalat, míg a C=O kötés szelektív redukciója kisebb jelentőséget kapott.



40. ábra A működési paraméterek hatása a CAL redukcióra R-CoAl₄ katalizátorral: a katalizátor mennyisége (reakciókörülmények: 0,3 cm³/perc, 0,1 mol/dm³ CAL, 150 °C, 50 bar H₂) [142].

A katalizátor CAL átalakítást és a termékképződés sebességét is összehasonlítottuk 50 és 70% közeli konverziós értékek esetén (melléklet: 1. táblázat). Mivel a CAL molekulák és részben redukált vegyületeik a fémrészecskék felületén, de főként a vegyes fémoxidokon is bekövetkező adszorpciója miatt nagyon nehéz meghatározni az aktív helyek pontos számát, így az összehasonlításhoz a teljes katalizátorfelületet használtuk. Míg a CAL átalakulási és HCAL képződési aktivitás a két konverziós pont körül hasonló volt egymáshoz képest, addig a COL és HCOL képződésben jelentős változás volt tapasztalható. Alacsonyabb konverzióknál a COL képződése volt előnyösebb, de magasabb értékeknél a katalizátor aktívabbá vált a HCOL

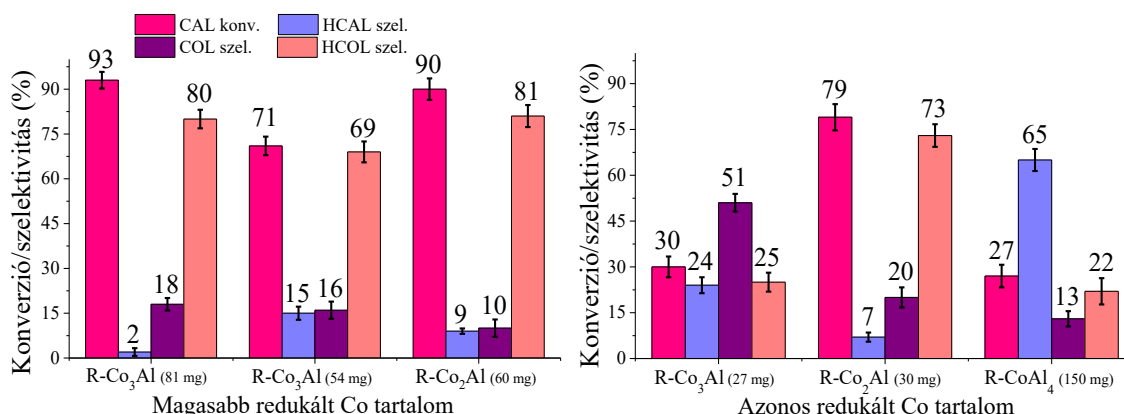
szintézisében, és ez a változás nagyobb mértékben a HCAL képződés rovására ment. A reakció paraméterek hatását tekintve megállapítható, hogy a várakozásoknak megfelelően a hőmérséklet növelése nagymértékben növelte a CAL átalakítást és a termékek képződési sebességet, de hasonló növekedést tapasztaltunk a CAL koncentráció és az áramlási sebesség csökkentése esetén is. Ez utóbbiak közül mindkettőre valószínűleg hatással van a rendelkezésre álló katalitikusan aktív helyek korlátozott száma.

A különböző áramlási sebességek esetén számított aktivitási értékek további összehasonlításával egyértelműen látható, hogy a katalizátor CAL konverziós potenciálja folyamatosan nőtt az áramlási sebességgel (melléklet: 2. táblázat). Ez azt jelzi, hogy a folyamat valószínűleg diffúziókontrollált, ami az áramlási rendszer több sajátosságának (korlátozott oldott anyag- és gáztranszport a részecskék között, érzékenység a folyadékok inhomogén eloszlására, áramlási csatorna kialakulása) tudható be. Ezt erősíti meg a konverziós értékek reakcióhőmérséklettől való lineáris függését mutató eredmények, hasonló függést mutattak ki Zhang, Cova és munkatársai is Pd és Ru tartalmú katalizátorokat használva folyamatos áramlású CAL redukcióra [98, 99]. Érdekes módon a HCAL képződés 0,2 és 0,5 cm³/perc áramlási sebesség között fokozatosan növekedett, míg a többi termék esetében stagnálás volt megfigyelhető. Az áramlási sebesség 0,5 cm³/percről 1 cm³/percre történő változtatása azonban a COL és HCOL képződési sebességének többszörösét eredményezte (míg a HCAL értéke csak kismértékben csökkent), ami arra utalhat, hogy viszonylag nagy áramlási sebességnél a katalizátor aktívabbá válhat a C=O kötés redukciója és a teljes hidrogénezés irányába.

5.2.4. Katalitikus potenciál vizsgálatok a különböző összetételű katalizátoroknál

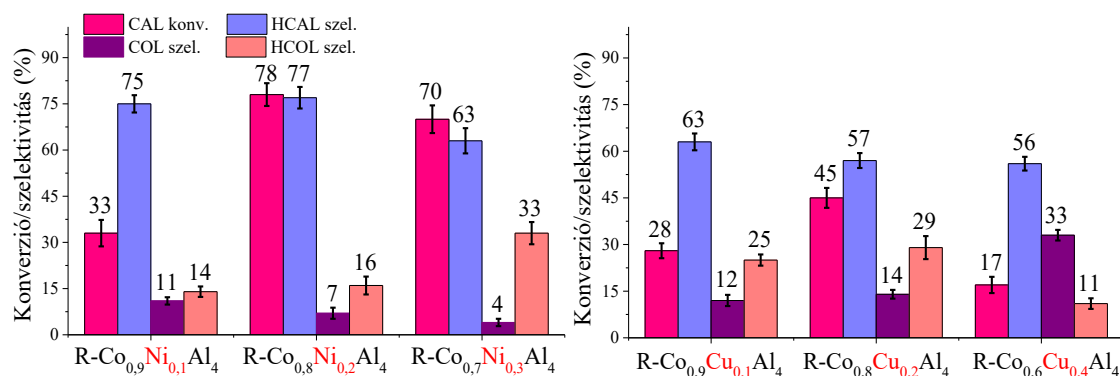
Először is az Al-ban gazdag LDH prekursor katalitikus aktivitását összehasonlítottuk a hagyományos Co-ban gazdag LDH prekursorokéval. A katalizátor betöltöttségének hatását azonos és növekvő Co tartalommal szintén vizsgáltuk (41. ábra). A Co(0) tartalom becsléséhez a H₂-TPR görbéket használtuk a 650 °C-ig elfogyasztott H₂ mennyiségének alapján. Az alkalmazott fémes Co mennyiségének jelentős növelése elősegítette a fahéjaldehid átalakulását, de a fő termék egyre inkább a HCOL lett (30 és 60 mg töltés esetén a R-Co₂Al katalizátor). Ez különösen a R-Co₃Al esetében volt nyilvánvaló, ahol a HCAL és COL termékek szelektivitása fokozatosan csökkent a katalizátor tömegének növelésével (27-ről 81 mg-ra), és így a fém Co tartalom megháromszorozásával, míg a HCOL termék szelektivitása folyamatosan nőtt, elérve a 80%-ot. Érdeemes kiemelni, hogy azonos mennyiségű redukált Co tartalom mellett (150

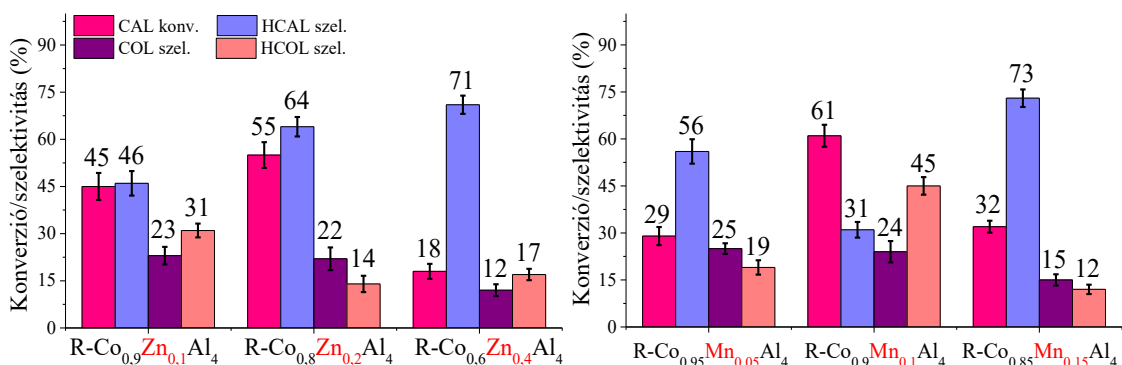
mg R-CoAl₄ és 27 mg R-Co₃Al) a katalizátorok hasonló konverziós értékeket adtak, míg a 30 mg R-Co₂Al sokkal nagyobb átalakulási potenciált mutatott a CAL-ból HCOL-lá.



41. ábra CAL redukciója folyamatos áramlású reaktorban Co-ban és Al-ban gazdag prekursorokból előállított katalizátorokon (reakciókörülmények: 150 °C, 0,3 cm³/perc áramlási sebesség, 50 bar H₂, 0,1 mol/dm³ CAL), zárójelben feltüntetett, különböző töltési mennyiségekkel rendelkező katalizátorok, amelyeket megnövelt és azonos redukált Co-tartalomra állítottunk be [142].

A következő lépésben az Al-ban gazdag minták katalitikus aktivitásának további növelését tűztük ki célul Ni, Cu, Zn és Mn fémek beépítésével. A Ni-tartalom növelése (9:1-ről 7:3 Co:Ni molarányra) nagymértékben segítette a konverziót, de a szelektivitási értékekre kevés hatással volt, a fő termék továbbra is a HCAL maradt (42. ábra, első grafikon). A Ni, Cu és Zn beépítése esetén a Co 20 mol%-os helyettesítése bizonyult a katalízis szempontjából a leghatékonyabbnak, a legmagasabb konverziós értékeket minden esetben 4:1 Co:M aránynál mértük (R-Co_{0,8}Ni_{0,2}Al₄, R-Co_{0,8}Cu_{0,2}Al₄, R-Co_{0,8}Zn_{0,2}Al₄ katalizátorok). A Mn beépítése esetén részben eltérő eredményeket kaptunk; a legnagyobb konverziónövekedést 10 mol%-os Co helyettesítés esetén (R-Co_{0,9}Mn_{0,1}Al₄) tapasztaltuk, miközben a szelektivitási értékek a COL, sőt még inkább a HCOL termékek felé tolódtak el (42. ábra, utolsó grafikon).





42. ábra CAL redukciója folyamatos áramlású reaktorban (reakciókörülmények: 150 °C, 0,3 cm³/perc áramlási sebesség, 50 bar H₂, 0,1 mol/dm³ CAL) 150 mg Al-ban gazdag katalizátor felhasználásával változó Ni, Cu, Zn és Mn mennyiség mellett [142].

A drága Pt-, Pd- vagy Ru-fémek használatával a miénkhez hasonló CAL-konverziók általában enyhébb (60–90 °C) áramlási körülmények között is elérhetők [95–99]. Azonban Al-gazdag katalizátoraink versenyre kelhetnek a nemrégiben bemutatott 3D fémnyomtatott katalitikus áramlási rendszerekkel, amelyek még Pt-t, Ni-t és Co-t is tartalmaznak hasonló reakcióhőmérsékleten és tartózkodási idő mellett [100]. A nagy átmenetifém-tartalmú hagyományos LDH prekursorok használata hasonlóan magas reakcióhőmérséklettel és gyakran jelentősen hosszabb reakcióidőkkel jár. Ezért úgy véljük, hogy az átmenetifém-szegény, Al-gazdag LDH/LTH alapú katalizátorok jövője ígéretes, köszönhetően a viszonylag egyszerű szintézisüknek, a katalitikus teljesítményük remek hangolhatóságának, valamint a kedvező környezeti és gazdasági fenntarthatósági szempontoknak.

5.3. Ca₂Cr-LDH rendszerek

5.3.1. Gyógyszermaradványok lebontása új típusú fotokatalizátorokkal

Az első publikációban a MnIn-LDH és további MnM(III)-LDH-k szintézisét és katalitikus aktivitását vizsgáltuk. Az eredmények rámutattak arra, hogy ezek az LDH-k, többek között a Mn₄Cr-LDH figyelemre méltó fotokatalitikus tulajdonságokkal bírhatnak, amelyeket érdemes tovább vizsgálni. Ez vezetett el az utolsó kísérleti munkám témájához, amely a Ca₂Cr-LDH vizsgálatát célozta. A Ca₂Cr-LDH a hidrotalcit csoporttól eltérően a hidrokalamitok csoportjába tartozik, ahol a Ca:M(III) molarány csak 2:1 lehet. A króm jelenléte különleges elektronikai és fotokatalitikus tulajdonságokat eredményezhet, azonban ezen hidrokalamitokról igen kevés irodalom volt megtalálható. A kutatás egyik fő kérdése az volt, hogy mechanikai amorfizáció után ez az LDH milyen módon regenerálható, és hogy ez milyen hatással lehet a fotokatalitikus aktivitására.

5.3.1.1. Lidokain modellvegyület

Különösen a gyógyszer- és kozmetikai ipar rohamos fejlődése következtében növekszik a szennyvízben jelen lévő bioaktív vegyületek mennyisége, mivel ezek az anyagok az emberi szervezetből történő kiválasztás, illetve az ipari és kórházi/háztartási hulladékok révén folyamatosan a környezetbe kerülnek. Az ilyen jellegű szennyező anyagok jelenléte a felszíni és felszín alatti vizekben egyre nagyobb aggodalomra ad okot, ami az Európai Unió és az UNESCO figyelmét is felkeltette, hiszen ezek a vegyületek hosszú távon veszélyeztethetik az ökoszisztémákat és az emberi egészséget [111, 113].

A lidokain (LDC), mint széles körben alkalmazott helyi érzéstelenítő, különösen releváns példája ennek a problémának. Kémiai szerkezetéből fakadóan - amely, amid típusú funkciós csoportot és aromás egységet tartalmaz - a lidokain nagy polaritású és alacsony illékonyágú vegyület, ami megakadályozza annak gyors gáztérbe jutását és segíti eloszlását a természetes vizes környezetekben. Ezek a tulajdonságok hozzájárulnak ahhoz, hogy a LDC tartósan megmaradjon a szennyvízben, így felhalmozódhat a vízi ökoszisztémákban és lehetségesen mérgező hatásokat fejthet ki. Ennek következtében számos kutatás irányul arra, hogy hatékony eltávolítási módszereket fejlesszenek ki ennek a vegyületnek a lebontására vagy átalakítására, beleértve az oxidációs, biológiai és fotokatalitikus eljárásokat is [111-113, 152, 153].

A fotokatalitikus lebontás egyik leggyakrabban alkalmazott anyaga a titán-dioxid (TiO_2), amely széles körben használt fotokatalizátor a szerves szennyezőanyagok, köztük a LDC fotomineralizációjára is [152]. A TiO_2 előnyei közé tartozik a magas kémiai stabilitás, az erős fotokatalitikus oxidáló képesség és a hosszú élettartamú elektron-lyuk párok generálása. Azonban a közelmúltban egyre nagyobb figyelem irányul a TiO_2 potenciális nanotoxicitására, amely korlátozza annak környezetbarát alkalmazását, és sürgetővé teszi a helyettesítését más, kevésbé káros katalizátorokkal [154, 155].

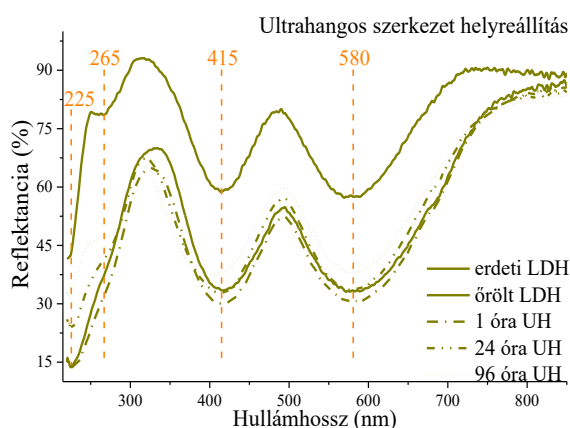
Az alternatív fotokatalizátorok fejlesztésére irányuló kutatások egyik ígéretes iránya az LDH-k alkalmazása, amelyek a fotokatalízisek szempontjából számos előnnyel rendelkeznek, például jó ioncsere-képességgel, változatos kémiai összetétellel, módosítható rétegtávolsággal és így szabályozható elektronikus szerkezettel. Az utóbbi években több tanulmány is foglalkozott az LDH-k katalitikus aktivitásának fokozásával különböző módszerekkel, például mechanokémiai kezeléssel [156, 157] és ultrahangos besugárzással [158, 159], amelyek hozzájárulhatnak az LDH-k szerkezetének/felületének módosításához és az elektronikus átmenetek optimalizálásához.

Ezen kutatási eredmények fényében az érdeklődésünk a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH-k}$ szintézisére és fotokatalitikus alkalmazásának vizsgálata felé fordult LDC lebontásában, mivel ez az LDH rendszer különleges szerkezeti és optikai tulajdonságokkal rendelkezik és tudomásunk szerint senki nem foglalkozott még ezzel a szakirodalomban. Kutatásaink során különös figyelmet fordítottunk az eredeti LDH forma és az optikai tulajdonságaiban mechano- és szonokémiaailag módosított változatok fotokatalitikus összehasonlítására.

5.3.1.2. Optikai tulajdonságok vizsgálata

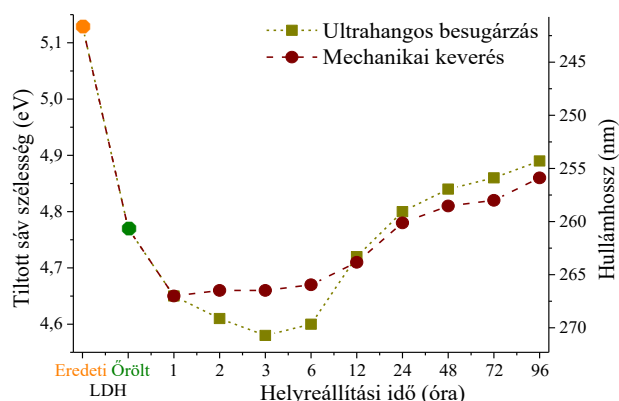
A mechanikai őrlés és az azt követő szerkezeti helyreállítás során tapasztalt morfológiai, kristályszerkezeti és hőstabilitási változások igen széleskörűek voltak, a disszertáció terjedelmi korlátai miatt azokat itt nem is kívánjuk tárgyalni, és rávilágítottak arra a fontos kérdésre is, hogy ezek a módosulások milyen hatással lehetnek az LDH rendszer optikai viselkedésére. Az őrlés okozta kristályhibák és dehidratáció, vagy a fém-oxigén kötések felbomlása a rétegekben, illetve a részecske aggregációjával járó fényelnyelési változások mind jelentősen módosíthatják az LDH-k optikai tulajdonságait.

Mivel még egészen enyhe őrlési behatás is szabad szemmel látható, jelentős változásokat eredményezett a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ fényelnyelési tulajdonságaiban, indokoltnak tűnt a kiindulási, az őrlött (mechanokémiai úton teljesen amorfizált röntgenszerkezetű) és az ultrahangos kevertetéssel szerkezetileg helyreállított minták optikai jellemzőinek vizsgálata. Az UV-látható DRS spektrumok több abszorpciós sávot is mutattak (43. ábra); az oxigén-fém töltésátmenetek körülbelül 225/265 nm-nél jelentkeztek, míg a Cr(III) ionokra jellemző d-d átmenetek 415 és 580 nm-nél voltak megfigyelhetők [146]. Az őrlés hatására a 225 és 265 nm-es sávok kissé összeolvadtak, ami a kristályszerkezet jelentős torzulásának tudható be. Emellett a mechanikai kezelések hatására a minták fényvisszaverő képessége szignifikánsan csökkent a kiindulási LDH-hoz képest, és ez az intenzívebb fényelnyelés a helyreállított minták esetén is megfigyelhető volt.



43. ábra Eredeti, őrlött (15 Hz, 60 perc) és különböző ideig, 60 °C-on, ultrahangos keveréssel helyreállított szerkezetű $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH-k}$ UV-látható diffúz reflektanciás spektrumai [160].

Feltételezve a direkt tiltott sávú szerkezetet, a teljes amorfizáció az energiasáv csökkenéséhez vezetett (5,13-ról 4,77 eV-re), amely érték tovább csökkent egy rövid idejű szerkezeti regenerációt követően (4,58 eV-ig, 44. ábra). 24 óra elteltével a tiltott sáv értéke meghaladta az őrlött minta értékét, de még 96 óra után sem érte el a kiindulási LDH-ra jellemző értéket. Figyelembe véve, hogy az anyagok fényszórási tulajdonságai nagymértékben függenek a részecskemérettől és annak eloszlásától, a DRS mérések eredményei jól párhuzamba voltak állíthatók a dinamikus fényszórás vizsgálatokkal, ahol az őrlés után, majd a szerkezetrekonstrukció kezdeti fázisában erős részecske aggregáció volt megfigyelhető (melléklet: 1. ábra).



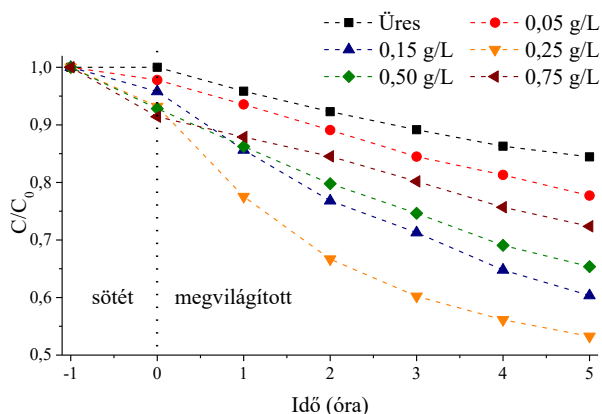
44. ábra Eredeti, őrlött és különböző ideig, 60 °C-on, ultrahangos besugárzással vagy mechanikai keveréssel helyreállított szerkezetű Ca_2Cr -LDH-k optikai tiltott sáv szélességeinek alakulása [160].

Kiemelendő, hogy napjainkban egyre több kutatás irányul az optikai tulajdonságok célzott hangolására az úgynevezett „defektes szerkezettervezés” (defect engineering) módszerével [161]. Számítások és kísérleti eredmények alapján ugyanis kimutatható, hogy kristályhibák létrehozásával és ezek koncentrációjának növelésével csökkenthető az optikai/elektronikus tiltott sáv szélessége, valamint növelhető az elektron-lyuk párok élettartama [162]. Ismert, hogy az intenzív mechanokémiai kezelés a kristályszerkezetben számos típusú diszlokációt képes létrehozni, amely jól magyarázza az őrlött LDH esetében megfigyelt jelentős tiltott sáv szélesség csökkenést. A tiltott sáv további szűkülése valószínűleg a kialakuló kristályhibákhoz köthető, amelyek az újrakristályosodás, szerkezeti helyreállítás korai fázisában keletkeztek. Azonban 12–24 óra elteltével már jól kristályosodott termékeket kaptunk, ismét 4,8 eV feletti tiltott sáv értékekkel. A mechanikai és az ultrahangos regeneráció hosszabb időtartamra vonatkozóan megfigyelt enyhe eltérései valószínűleg az ultrahangos kezelés nagyobb szerkezet helyreállító hatékonyságának tudható be, míg rövidebb kezelési idők esetén ezek inkább a kavitációs buborékok összeomlása okozta kristálykárosodás miatt lehettek.

5.3.2. A lidokain bontási körülmények optimalizálása

5.3.2.1. Katalizátor mennyiségének hatása

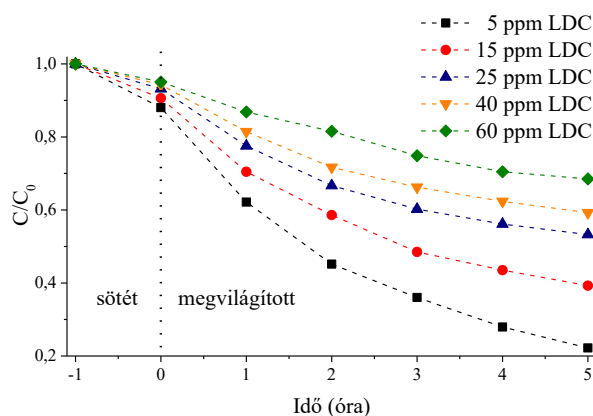
A kapott $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ katalitikus teljesítményének vizsgálatát a katalizátor mennyiség, a LDC koncentráció és a kiindulási pH hatásának tanulmányozásával kezdtük. A katalizátor nélküli mérések a gyógyszermolekulák lassú fotolízisét mutatták UV-látható besugárzás alatt (germicid lámpa), a sötét reakciók pedig az LDC növekvő adszorpcióját mutatták a katalizátorok mennyiségének növekedésével (45. ábra). Az LDH optimális mennyiségének 25 mg LDH-t találtunk 100 ml oldatban, így 5 óra besugárzás után közel 50%-os LDC eltávolítást tudtunk elérni, azonban az LDH mennyiségének további növelése csökkentette a katalízis hatékonyságát. Korábban is végeztek hasonló megfigyeléseket; Peng és munkatársai naproxén molekula fotokatalitikus bontására alkalmaztak CuZnAl-LDH -t, illetve Giahi és kollégái lidokain fotokatalitikus bontása során CuO -dal dópolt ZnO nanorészecskéket használtak [110, 153]. Feltételezhető, hogy ilyen mennyiségű katalizátor mellett a keletkező diszperziók növekvő zavarossága már döntő tényezőnek bizonyult a fény LDC oldatba történő behatolása szempontjából.



45. ábra Katalizátor mennyiségének hatása (25 ppm LDC, bázis hozzáadása nélkül) [160].

5.3.2.2. LDC koncentrációjának hatása

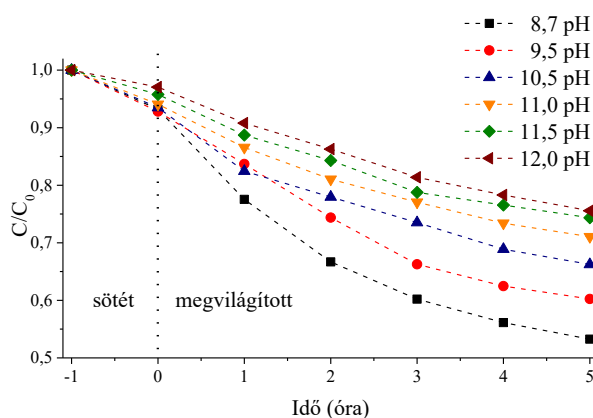
A várakozásoknak megfelelően a fotokatalízis hatékonysága fokozatosan csökkent az LDC mennyiségének növekedésével (46. ábra), mivel az LDH fix dózisa (25 mg) korlátozott mennyiségű reaktív részecskéket termelt. Alacsonyabb LDC koncentrációknál (5 ppm, 15 ppm) a lebontás gyorsabban és nagyobb mértékben ment végbe (a 25 ppm-es esethez képest). Magasabb LDC koncentrációknál (40 ppm, 60 ppm) pedig lassabban, vagyis hosszabb időre volt szükség hasonló mennyiségű lidokain lebontásához. Összességében a LDC lebontása nagymértékben változott, 60 ppm-nél a molekulák 31%-a, 5 ppm-nél pedig 78%-a volt eltávolítható, ezért a további vizsgálatokhoz optimálisnak a 25 ppm-es köztes koncentrációt választottunk.



46. ábra LDC koncentráció hatása (0,25 g/L LDH, bázis hozzáadása nélkül) [160].

5.3.2.3. Kiindulási pH hatása

A kezdeti pH hatását vizsgálva megfigyeltük, hogy a 25 ppm lidokain-hidroklorid oldat pH-ja (6,8) 8,7-re emelkedett, amikor az LDH-t (0,25 g/L) sötétben hozzáadtuk és kevertettük. Nagyobb pH-érték esetén több szabad hidroxidion (OH^-) áll rendelkezésre, ami elősegítheti a fotokatalitikus reakciókban kulcsfontosságú hidroxilgyökök ($\cdot\text{OH}$) képződését. A katalizátor felületi töltésviszonyai is kedvezőbbek lehetnek erősen lúgos közegben, ami megkönnyíti a szennyező molekulák megkötését és a fotokémiai reakciókat. Azonban, a kiindulási LDC-oldat pH-jának NaOH-val történő további növelésével a fotodegradációs teljesítmény fokozatos csökkenését tapasztaltuk. Ez a megfigyelés meglehetősen szokatlan volt a korábbi LDC bontási és LDH fotokatalitikus vizsgálatok eredményei alapján, ahol a pH bizonyos mértékű emelése általában javította a katalitikus aktivitást [84, 85, 110, 112]. Ennek megfelelően további szerkezeti vizsgálatokat végeztünk ennek megértése érdekében.

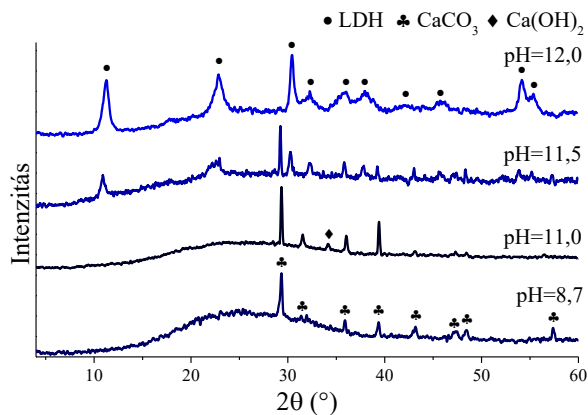


47. ábra LDC oldat pH-jának hatása (25 ppm LDC, 0,25 g/L LDH) [160].

5.3.2.4. Katalizátor stabilitása és átalakulása lúgos közegben

A kutatócsoportunk egy korábbi munkájában vizsgálták a hagyományosan és az ultrahanggal együtt szintetizált Ca_2Fe -LDH oldhatóságát semleges pH-jú oldatokban

hasonló LDH koncentrációk mellett. Bár a Fe(III) beépítése termodinamikai stabilizáló hatással volt a kalcium-hidroxid vázra, így lassította a Ca–OH egységek oldódását, az eredmények azt mutatták, hogy az LDH Ca-tartalmának kb. 80%-a nagyon gyorsan (közel fél óra alatt) átkerült az oldatba, amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -t hagyva maga után [163]. Hasonló folyamatokat feltételezve XRD vizsgálatokat végeztünk a katalízis után visszamaradt szilárd (sötét kékes) mintákon (48. ábra). A vizsgálat megerősítette a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ teljes feloldódását az LDC oldatokban, továbbá az LDH reflexiók eltűnése mellett vízmentes CaCO_3 (ICDD #01-047-1743, a levegő CO_2 -tartalmából származó) és kis mennyiségű $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ICDD #01-076-0570) képződését tapasztaltuk. Viszont nem találtunk Cr-tartalmú kristályfázisokra utaló reflexiót, ami valószínűleg az amorf Cr-hidroxidok jelenlétének köszönhető, amit a magas alapvonal emelkedése is megerősített. Bázis hozzáadásával az oldódási folyamat fokozatosan visszaszorult, és pH 12-nél már csak az LDH szerkezetének kisebb módosulása volt megfigyelhető (feltehetően delaminációs és OH^- ioncsere folyamatok miatt), és csak elhanyagolható mennyiségű CaCO_3 fázis képződése volt látható. A pH-vizsgálatok eredményei egyértelműen azt mutatták, hogy a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ fotokatalitikus LDC bontási potenciálját kétféle körülmények között külön-külön kell vizsgálni: bázis használata nélkül és erősen lúgos (pH 12) környezetben.



48. ábra Különböző pH-kon alkalmazott használt katalizátorok röntgen diffraktogramjai [160].

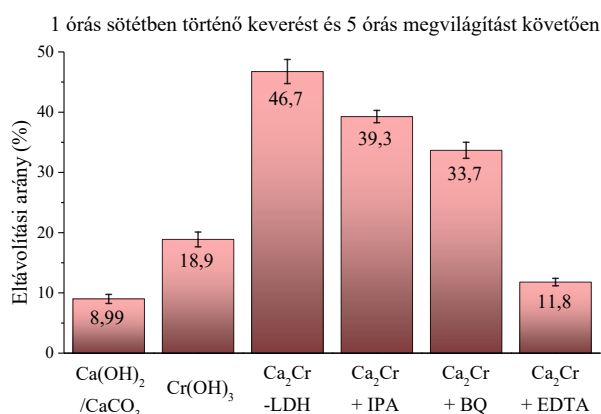
5.3.3. $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ viselkedése adalékanyag nélkül

5.3.3.1. Reakciómechanizmus vizsgálatok

Mivel a CaCO_3 és a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fázisok - amelyek a hidrokalcium részecskéik oldódásából származtak - nagy mennyiségben voltak jelen a LDC oldatokban, először ezek fotokatalitikus potenciálját vizsgáltuk. A mintákat a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ -hoz hasonlóan a megfelelő kiindulási anyagok hozzáadása nélkül, azaz CrCl_3 vagy CaCl_2 használata nélkül állítottuk elő. Ezekben a szintézisekben a röntgendiffrakciós fáziselemzés $\text{Ca}(\text{OH})_2$ képződését igazolta CaCO_3 szennyeződéssel és amorf $\text{Cr}(\text{OH})_3$ képződésével. A 6 órás

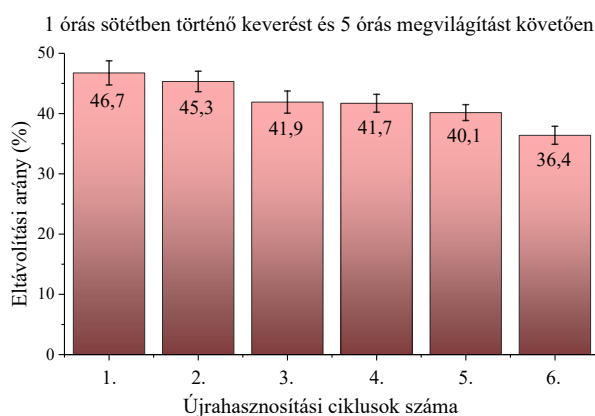
keverés után (1 óra sötétben és 5 óra megvilágítás) az LDC molekulák eltávolításának mértéke a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ használatával elhanyagolható volt (nagy részt az adszorpció miatt), de a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ esetében jól meghatározott (bár a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ használatához képest jelentősen alacsonyabb) fotokatalitikus hozzájárulás volt megfigyelhető (49. ábra). A rendelkezésre álló irodalmi megfigyelések alapján ezek arra utalnak, hogy - az LDH-ből keletkezett - $\text{Cr(III)-oxid/hidroxid}$ fázis volt a katalitikusan aktív komponens, valószínűleg a felszínen lévő, rendkívül fotoaktív $\text{Cr(VI)-részecskéknek}$ köszönhetően, amelyek akár szintén az LDH fázisból származhattak [164, 165]. A $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{LDC}$ és a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH/LDC}$ oldatok DLS elemzése szerint a katalízis után az LDH kristályok áldozati sablonként működtek a viszonylag kis $\text{CaCO}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ keverékek in situ képződéséhez. Mivel a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mérete két-háromszor nagyobbnak bizonyult, jelentősen nagyobb polidiszperzitással (2580 ± 840 nm, 0,79 PDI), mint az LDH-ből származó részecskék paraméterei (1070 ± 50 nm, 0,25 PDI). Ez magyarázhatja a külön előállított $\text{Cr}(\text{OH})_3$ és az LDH-ből származó $\text{Cr}(\text{OH})_3$ között megfigyelt fotokatalitikus teljesítménybeli különbséget.

A különböző oxidáló reagensek aktivitásának becslésére gyökfogó ágensekkel végeztünk fotokatalitikus teszteket. 0,1 mmol IPA-t, benzokinont (BQ) és EDTA-t (dinátriumsó formájában) alkalmaztunk a hidroxil ($\cdot\text{OH}$) és szuperoxid ($\cdot\text{O}_2^-$) gyökök, illetve a fotogenerált lyukak (h^+) csapdázására. A $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}_2^-$ gyökök csapdázása az LDH prekursor LDC eltávolítási hatékonyságának 16 és 28%-os csökkenését eredményezte, de a legnagyobb csökkenést (75%) az EDTA esetében tapasztaltuk (49. ábra). Hasonló (h^+) oxidációs dominanciát tapasztaltak a szakirodalomban MgCr- , [89] CuZnAl- [110], és saját kutatásunkban MnIn-LDH-k (a disszertációban, a hidrokinon bontásnál ez nem lett feljebb részletezve terjedelmi okok miatt) [114] alkalmazásával.



49. ábra Katalitikus vizsgálatok különböző gyökfogókkal ($\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ használatával) és katalizátorokkal (0,25 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ és 0,09 g/L $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 25 ppm LDC mellett, bázis hozzáadása nélkül) [160].

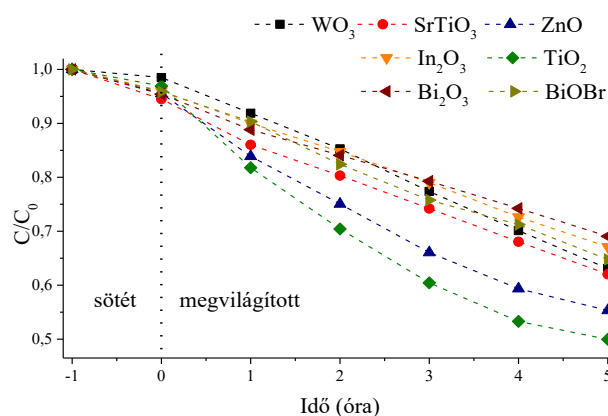
Az újrahasznosítási tesztek a fotokatalitikus LDC bontás során kisebb katalizátorromlást mutattak: az 5. újrafelhasználás után csak ~10%-os csökkenés volt tapasztalható az első használathoz képest (50. ábra). Az elemanalízisek azt is megerősítették, hogy a króm csak elhanyagolható mértékben oldódott a vizes LDC oldatokban, és koncentrációjuk minden felhasználás után az Egészségügyi Világszervezet (WHO) ivóvíz-határértékre vonatkozó ajánlása (50 ppb) alatt volt (melléklet: 3. táblázat).



50. ábra A $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ újrafelhasználhatósági vizsgálata (25 ppm LDC, bázis hozzáadása nélkül) [160].

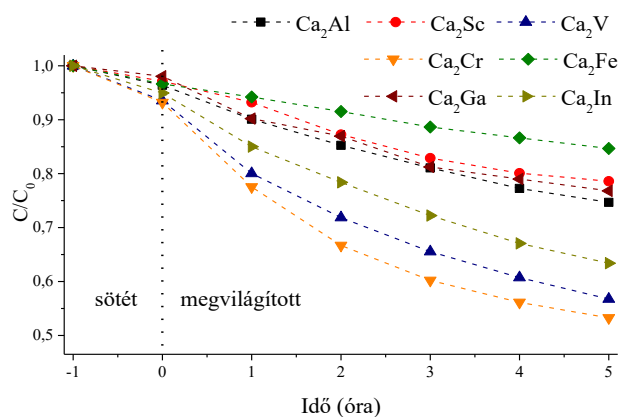
5.3.3.2. Katalizátor-összehasonlító vizsgálatok

Az LDH feloldódásával nyert $\text{Cr}(\text{OH})_3$ rendszer katalitikus potenciáljának mélyebb megismerése érdekében összehasonlító vizsgálatokat végeztünk a kereskedelmi forgalomban kapható és szintetizált fénoxidokkal, valamint nemfémes félvezető fotokatalizátorokkal (51. ábra). Annak érdekében, hogy a 0,25 g/L LDC-t és $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ -t tartalmazó oldatokban megfigyeltekhez hasonló feltételeket biztosítsuk, a felhasznált katalizátorok mennyiségét 9 mg-ra csökkentettük - ami megfelel a fotokatalitikusan aktív $\text{Cr}(\text{OH})_3$ maximális tömegének, amely a 25 mg LDH feloldása után a szilárd állapotú $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ keverékben maradhatott -, és a pH-t NaOH hozzáadásával 8,7-re emeltük. A vizsgálatok eredményei alapján a katalizátorokat teljesítményük alapján három csoportba lehetett sorolni. Az SnO_2 , g- C_3N_4 (550 °C-on 3 órán át tartó hőkezeléssel nyert [166]) és vörös foszfor (hidrotermikusan aktivált [167]) részecskék minimális fotodegradációs potenciált tanúsítottak (ezért nem kerültek feltüntetésre az ábrán), míg a WO_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , Bi_2O_3 és BiOBr (Sharma és munkatársai szerint előállított [168]) katalizátorok mérsékelt aktivitást tanúsítottak. A harmadik csoportot olyan anyagok alkották, amelyek hasonló (ZnO) vagy csak kissé magasabb (Degussa P25 TiO_2 , ~5% különbség) LDC eltávolítási potenciállal rendelkeztek a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ használatával kapott eredményekhez képest.



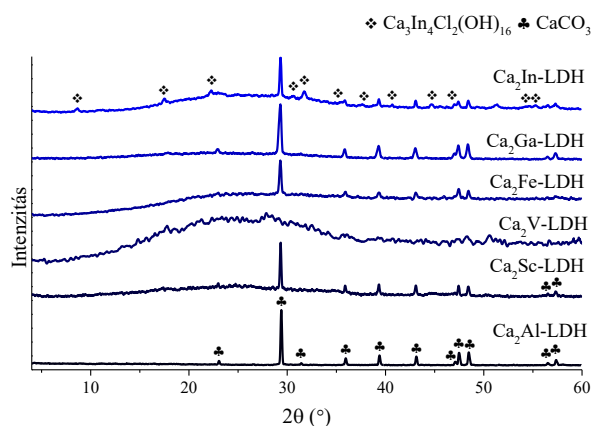
51. ábra Katalitikus összehasonlító vizsgálatok hagyományos fotokatalizátorokkal (25 ppm LDC, 8,7 pH, 0,09 g/L katalizátor) [160].

Mivel a Ca_2Cr -LDH mellett más hidrokalumitok is képesek lehetnek áldozati sablonként viselkedni a fotokatalitikusan aktív M(III) -hidroxid/oxid részecskék kialakulásában, így ezen anyagok vizsgálatát is bevontuk az összehasonlító mérésekbe (52. ábra). A Ca_2Fe -LDH kivételével minden anyag esetében fotokatalitikus hozzájárulást figyeltünk meg az LDC eltávolítási folyamathoz. A Ca_2Fe -LDH oldódása során sűrű sötétbarna diszperzió képződött, amely feltehetően nagymértékben gátolta a fény bejutását az oldatba, és így még az LDC fotolízisét is. A Ca_2Al -, Ca_2Sc - és Ca_2Ga -LDH-k esetében hasonló, de alacsony LDC bomlást tapasztaltunk, míg Ca_2In -LDH esetén a mért aktivitás közel volt a WO_3 és SrTiO_3 esetén mérthez. Végül a Ca_2V -LDH-t alkalmazva a ZnO -val azonos teljesítményt figyeltünk meg, és mindközül ez állt a legközelebb a Ca_2Cr -LDH-val kapott teljesítményhez. Ezek az eredmények rávilágítanak olyan kevésbé kutatott anyagok, mint a CaSn -[169], CaTi - [170] és CaY -LDH-k [171], valamint a különböző ritkaföldfém-tartalmú hidrokalumitok [172] fontosságára, amelyek kiváló jelöltek lehetnek a fotokatalitikusan aktív részecskék in situ szintézisére az LDH-k közvetlen oldásával. Az ilyen rendszerek alkalmazhatóságának biztonságát/potenciálját mutatja, hogy a Ca_2Cr mintákhoz hasonlóan a katalízisek során a Sc-, Fe- és In-ionok rendkívül alacsony (néhány ppb) oldódását figyeltük meg (melléklet: 3. táblázat). Az Al-, V- és Ga-ionok esetében azonban ppm-koncentrációkat mutattunk ki, ami azzal magyarázható, hogy ezen fémek tetrahydroxi-komplexei még enyhén bázikus környezetben is könnyen képződhetnek.



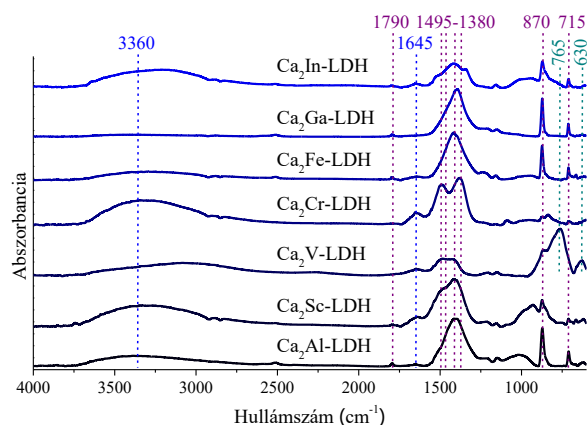
52. ábra Katalitikus összehasonlító vizsgálatok más hidrokalamitokkal (0,25 g/L LDH, bázis hozzáadása nélkül, 25 ppm LDC) [160].

A használt katalizátorok XRD diffraktogramja a fentiekben leírtakhoz hasonló LDH oldódási folyamatot jeleztek a helyben képződött kalcit részecskékhez kapcsolódó erős reflexiók kialakulásával (53. ábra). A Ca₂V-LDH esetében nem volt reflexió a visszamaradt anyagra, a magas alapvonal-emelkedés kizárólag amorf részecskék képződésére utalt, míg a Ca₂In-LDH esetében a CaCO₃ mellett Ca₃In₄Cl₂(OH)₁₆ fázis (az LDH keletkezésének mellékterméke [109], ez fázistiszta formában nem mutatott LDC bomlási potenciált) halvány jelei is megfigyelhetők voltak.



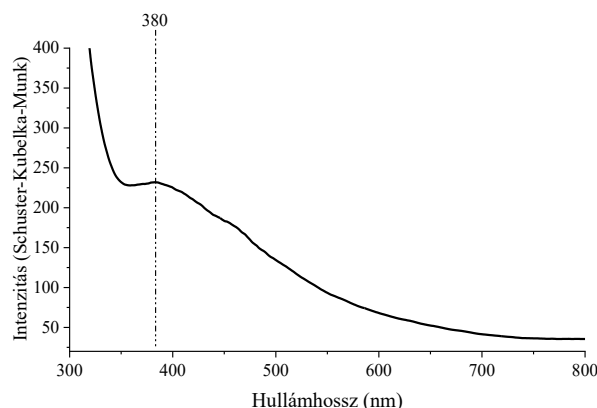
53. ábra A visszamaradt különböző hidrokalamit katalizátor prekursorok diffraktogramja a lidokain 5 órás fotokatalitikus lebontása után (25 ppm LDC, 0,25 g/L LDH) [160].

Az IR vizsgálatok megerősítették a kalcit részecskék keletkezését (54. ábra), több megfelelő rezgést rögzítve (1790, 1495-1380, 870 és 715 cm⁻¹), és kimutatták a vízmolekulák (1645 cm⁻¹) és hidroxil csoportok (~3360 cm⁻¹ maximummal) jelenlétét a szárított és használt katalizátorokban [173]. Ezek alátámasztják az M(III)-ionok amorf hidroxid formában történő kicsapódását, kivéve a Ca₂V-LDH-t, ahol a 800 cm⁻¹ alatti intenzív csúcsok megjelenése a V₂O₃, VO₂ és V₂O₅ fázisokban általánosan megfigyelhető V–O–V kötések rezgéseire utalnak [174].



54. ábra A visszamaradt különböző hidrokalamit katalizátor prekursorok infravörös spektruma a lidokain 5 órás fotokatalitikus lebontása után (25 ppm LDC, 0,25 g/L LDH) [160].

Az UV-látható DRS analízis megerősítette a V^{3+} intenzív oxidációját (55. ábra). Csak a V^{5+} -kationok abszorpciós sávját regisztráltuk 380 nm-nél, 600 nm körül nem jelent meg V^{3+} -ionokra jellemző abszorpciós sáv [175]. A V^{5+} képződése arra utal, hogy az LDH oldódása különböző, vízben jól oldódó polioxovanadát-ionok képződéséhez vezetett, ami megmagyarázza az ICP-MS-sel mért megnövekedett vanádiumszintet, amely közel állt az alumíniumra kapott értékhez (melléklet: 3. táblázat).



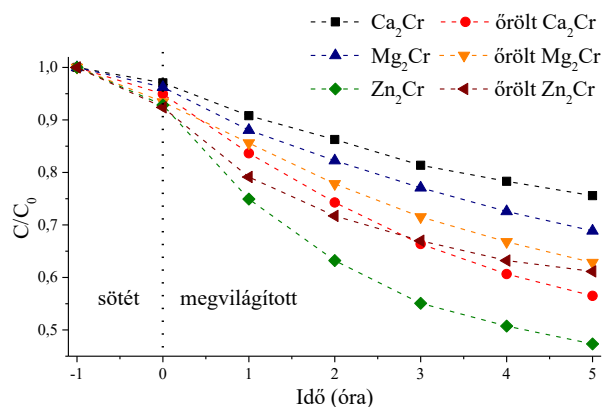
55. ábra A visszamaradt szilárd anyag UV-VIS diffúz reflexiós spektruma Ca_2V -LDH-t használva katalizátor prekursoraként a lidokain 5 órás fotokatalitikus lebontása után (25 ppm LDC, 0,25 g/L LDH) [160].

5.3.4. Ca_2Cr -LDH viselkedése magas pH-n

Annak érdekében, hogy megértsük az őrlés és a szerkezeti regenerálás lépéseinek fotokatalitikus hatásait, olyan feltételeket kellett létrehozni, amelyek mellett az LDH-k szerkezete viszonylag épen maradhat. E célból a fotomineralizáció során magas (12-es) pH-t állítottunk be, amely gátolta a Ca_2Cr -LDH oldódását (48. ábra). A Ca_2Cr -hidrokalamitokon, valamint a Mg_2Cr - és Zn_2Cr -hidrotalcitokon végzett szerkezeti módosulások vizsgálata során a kapott eredmények különböző katalitikus viselkedésbeli

változásokat mutattak az egyes LDH-k esetében. A különbségek megfejtéséhez részletesen tanulmányoztuk az optikai, felületi és szerkezeti tulajdonságait az LDH-knak.

Bár az eredeti Ca_2Cr -LDH-k csak enyhe LDC bomlást mutattak magas pH-án, aktivitásuk őrlés alkalmazásával közel kétszeresére növelhető volt (56. ábra). A fotokatalitikus hozzájárulás pontosabb értelmezéséhez figyelembe kell venni a használt lámpa emissziós spektrumát is (25. ábra). Őrlés nélkül az LDH optikai tiltott sáv szélessége túl magas volt, így a lámpa által kibocsátott UV tartományba eső fotonok jelentős része (főként 256 nm körül) nem tudott elnyelődni. A mechanokémiai kezelés azonban csökkentette a szükséges fotonenergia értékét a lámpa fő UV sugárzási tartománya alá (56. ábra), így a fotonok elnyelése lényegesen hatékonyabban mehetett végbe, ami megmagyarázta a javuló fotodegradációt.



56. ábra LDC fotokatalitikus bontása különböző Cr-tartalmú LDH-k alkalmazásával (0,25 g/L LDH, pH 12, 25 ppm LDC) és az őrlés (15 Hz, 60 perc) hatása [160].

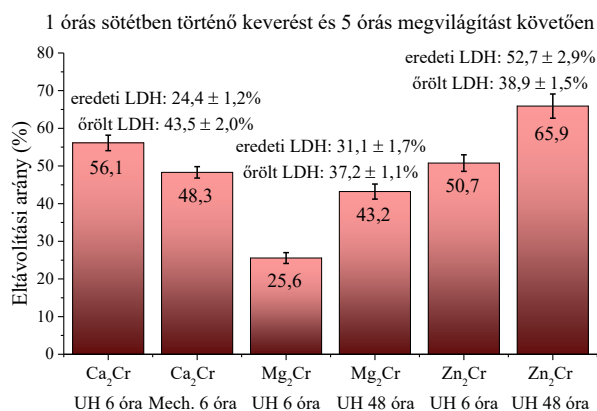
Érdekes módon a Mg_2Cr - és Zn_2Cr -LDH-k esetében az őrlés enyhe növekedést okozott a tiltott sáv szélességekben (3. táblázat), azonban a kibocsátott UV fény energiája elegendően magas volt ahhoz, hogy lefedje mind az eredeti, mind az őrlött katalizátorok sávshélességét. Így a mechanikai kezelések által kiváltott szerkezeti, felületi és texturális változások nagyobb hatást gyakorolhattak az LDC lebontásának hatékonyságára.

3. táblázat Az eredeti és az őrlött Ca_2Cr -, Mg_2Cr -, Zn_2Cr -LDH-k tiltott sáv értékei [160].

LDH	Eredeti Ca_2Cr	Őrlött Ca_2Cr	Eredeti Mg_2Cr	Őrlött Mg_2Cr	Eredeti Zn_2Cr	Őrlött Zn_2Cr
Tiltott sáv szélesség (eV)	5,13	4,77	4,16	4,32	3,97	4,09

A mechanokémiai kezelések változatos hatását jelezve, a Zn_2Cr -LDH esetében jelentős fotokatalitikus aktivitáscsökkenést figyeltünk meg őrlés után, de ez látszólag nem volt hozható egyértelmű összefüggésbe az optikai tulajdonságok változásaival. Az őrlés eredményeként a tiltott sáv szélesség csak kismértékben változott (3. táblázat).

A helyreállított minták katalitikus aktivitás szempontjából túl tudták szárnyalni az eredeti és az őrlött LDH-kat (57. ábra). Ehhez a Ca_2Cr -LDH esetében enyhe kezelésre volt szükség, míg a Mg_2Cr - és Zn_2Cr -hidrotalcitok esetében csak hosszú regenerálás után lehetett aktívabb katalizátorokat előállítani. A regenerációs lépések képesek visszaállítani a kiindulási felületi tulajdonságokat, sőt teljes helyreállítás esetén ezek még javulhatnak is. Ezáltal a regeneráció aktuális állapota (mint a szerkezeti, optikai és felületi tulajdonságok kombinációja) kulcsfontosságú tényező lehet az elérhető katalitikus aktivitások meghatározásában, ami megmagyarázza, miért mutatott a 6 órás ultrahangos (UH) kezeléssel helyreállított Ca_2Cr -LDH nagyobb aktivitást, mint a mechanikus keveréssel regenerált. Ezt jól alátámasztja az is, hogy míg a rövid regenerálási idővel (1–3 óra) rendelkező Ca_2Cr -katalizátorok kb. 40%-os hatékonysággal bontották le az LDC-t (hasonlóan az őrlött anyagokhoz), addig a hosszabb kezelések (48–96 óra) ~20%-os értéket adtak, ami közel áll az eredeti LDH-hoz. Hasonló körülmények között végzett összehasonlító katalitikus tesztek (25 ppm LDC, pH 12, 0,25 g/L szilárd anyag) azt mutatták, hogy a 48 órás UH besugárzással regenerált Zn_2Cr -LDH LDC eltávolítási mértéke megegyezett a ZnO (68%) és TiO_2 (66%) aktivitásával. A 6 órás mechanikus regenerációval kezelt Ca_2Cr -LDH teljesítménye hasonló volt a SrTiO_3 (47%) és WO_3 (49%) értékeihez, de ezeket túl is szárnyalhatta, ha ultrahanggal regeneráltunk (57. ábra).



57. ábra LDC fotokatalitikus bontása különböző Cr-tartalmú LDH-k alkalmazásával (0,25 g/L LDH, pH 12, 25 ppm LDC): a szerkezetrekonstrukció hatása ultrahangos besugárzással vagy mechanikai keveréssel, különböző időtartamok mellett, 60 °C-on [160].

Az eredmények jobb értelmezése érdekében fontos kiemelni, hogy az őrlés és az ultrahangos kezelés során kialakult katalitikusan aktív kristályhibák egy része bizonyosan jelen maradt a visszanyert mintákban. Végül azt is láthattuk, hogy a rövid regenerációs kezelések tovább csökkentették a Ca_2Cr -LDH-k tiltott sáv szélességét, de ez a Mg_2Cr és Zn_2Cr mintáknál nem volt megfigyelhető, mivel azok felületi és texturális tulajdonságaiban bekövetkezett változások is igen összetettek voltak (a Ca_2Cr - és Mg_2Cr -

LDH-k esetében fajlagos felület csökkenés, a Zn_2Cr -LDH esetében pedig növekedés volt megfigyelhető az őrlés hatására).

Különös figyelmet fordítva arra, hogy elkerüljük az LDH-k oldódását, delaminációját vagy akár szerkezeti károsodását az alkalmazások során, egyértelműen kijelenthető, hogy a mechanokémiai kezelés és az azt követő mechanikus vagy ultrahangos regenerációs lépések kedvezően hathatnak az LDH-k fotokatalitikus aktivitására. Ugyanakkor, ahogy a kutatás is bebizonyította, ezeknek a kezeléseknak kombinált hatásai vannak, és teljes megértésükhöz, valamint hasznosításukhoz még hosszú út áll előttünk. Például kulcsfontosságú lenne a jövőben az őrölt és visszanyert szilárd anyagok teljesítményének összehasonlítása más kereskedelmi katalizátorokkal, valamint újrahasznosíthatóságuk (a mechanikai és szonokémiai hatások tartóssága) vizsgálata olyan közegben, ahol a szerkezeti regeneráció nem történhet meg párhuzamosan a fotokatalízissel.

6. Összefoglalás

A doktori disszertációmban részletesen bemutattam, hogy a szakirodalomban elsőként építettünk be In(III) ionokat a Mn(II)-hidroxid réteges szerkezetébe, ezáltal sikeresen állítottunk elő MnIn-LDH-t a hagyományos LDH-k előállítására általánosan alkalmazott együttes lecsapás technikával. A szintézis optimalizálása során meghatároztuk azokat a reakciókörülményeket - így a redukív (hidrogén) atmoszférát, az 50 °C-os reakcióhőmérsékletet, a 4 napos szintézisidőt és a 2 mol/dm³ lúgkoncentrációt -, amelyek biztosították a gyakorlati szempontból fázistiszta termékek előállítását. Levegő vagy N₂ atmoszférában is megindult az LDH képződés, ugyanakkor a Mn₃O₄ melléktermék jelenléte elkerülhetetlenné vált, ami a Mn(II) oxidációval volt összefüggésbe hozható. A beépített In(III) mennyisége kritikus tényezőnek bizonyult: kis mennyiségű In(OH)₃ kiválás volt megfigyelhető alacsonyabb arányoknál (pl. Mn(II):In(III) = 4:2), míg 8:2 arány felett a Mn(OH)₂ oxidációja már dominánssá vált.

A MnIn-LDH rendszerek részletes jellemzése (XRD, FT-IR, SEM-EDX, UV-látható DRS, TG) során megállapítottuk, hogy a Mn:In molarány nemcsak a kristályosságot és a termikus stabilitást befolyásolta, hanem az optikai tulajdonságokat is. A tiltott sáv szélessége a Mn:In arány növekedésével csökkent, ami magyarázatot adott a megfigyelt fotokatalitikus aktivitás növekedésére UV-látható fénysugárzás mellett. A hidrokinon oxidációjában minden MnIn-LDH aktív heterogén katalizátorként viselkedett. A konverzió mértéke erős korrelációt mutatott a Mn(II)-tartalommal és a katalizátor bázikus karakterével, amely különösen fontos a deprotonálási lépésben.

A különböző Mn(II)-alapú LDH rendszerek összehasonlítása (MnM(III)-LDH, M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga) azt mutatta, hogy a katalitikus és fotokatalitikus teljesítmény nagymértékben függ a beépített háromértékű fémionok természetétől. A Mn₄Cr-, Mn₄Fe- és Mn₄Sc-LDH rendszerek magasabb konverziót és aktivitást mutattak, míg a Mn₄Al-, Mn₄Ga- és Mn₄In-LDH-k elsősorban jobb benzokinon szelektivitásukkal és hozamukkal tűntek ki. A különböző katalizátorok teljesítményét az LDH rácsba beépített fémek redox-aktivitása, valamint az anyagok bázikus és vízmegkötő tulajdonságai határozták meg. A reakció mechanizmusa során kimutathatóak voltak gyűrűnyitó átalakulások, valamint mineralizációs termékek, mint például az etándiol.

A referencia fotokatalizátorok, a ZnO és a TiO₂ (Degussa P25) nem mutattak érdemi aktivitást az alkalmazott aprotikus, vízmentes reakcióközegben. Ezzel szemben az LDH rendszerek belső víztartalma, rétegeközi hidroxilcsoportjai és felületi bázicitása

kulcsszerepet játszottak az oxidációs folyamatokban, ami a környezetbarát víztisztítás szempontjából kiemelt jelentőségű. Különösen fontos eredmény, hogy míg a Mn_4Cr -LDH rendszer magas aktivitást mutatott, annak helyettesítése Mn_4In -LDH-val hasonló fotokatalitikus hatékonyság mellett jelentősen javíthatja a katalizátor biokompatibilitását és környezeti biztonságát.

A MnIn -LDH szintézisének és tulajdonságainak részletes feltárása, valamint a MnM(III) -LDH rendszerek összehasonlító elemzése új tudományos alapokat nyújt az LDH-k fotokatalitikus alkalmazásainak fejlesztéséhez. A vizsgálatok hozzájárultak egy olyan, fotokatalitikusan aktív LDH család azonosításához, amely potenciálisan hasznosítható lehet konkrét vízkezelési eljárások kifejlesztésében.

A disszertáció második fejezete során olyan új, alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxid rendszerek előállítását tűztük ki célul, amelyek különböző átmenetifém ionokat tartalmaztak, és vizsgálatuk kiterjedt azok szerkezeti jellemzésére, redukciós viselkedésére, valamint katalitikus aktivitásuk értékelésére is. A kutatás egyik kiemelkedő eredménye volt, hogy elsőként sikerült elérnünk a Mn(II) -ionok beépülését a gibbsit alapú Al -gazdag LDH rendszerbe. A fázistiszta MnAl_4 -LDH előállítása ugyan nem valósult meg, de a mechanikai előkezelésnek köszönhetően olyan szintézisfeltételeket alakítottunk ki, amelyek mellett a mangánionok beépülése egyértelműen kimutatható volt. A szintézisparaméterek közül a $\text{Mn}:\text{Al}$ arány, a reakcióhőmérséklet és az alkalmazott Mn(II) -só típusa volt a legjelentősebb hatással a kialakuló krisztallit méretekre és a szerkezet rendezettségére.

A Mn(II) -tartalmú rendszerek oxidációs stabilitása továbbra is korlátozó tényező maradt, különösen magasabb hőmérsékleten, azonban a H_2 atmoszférában végzett szintézisek sem eredményeztek kedvezőbb szerkezetkialakulást, amely alapján feltételezhető, hogy a magas hőmérséklet önmagában is gátolta a Mn -ionok beépülését, például a komplexképződés révén. Az előkezelési eljárások, elsősorban a nagyenergiájú őrlés alkalmazása, jelentős mértékben hozzájárult az LDH-szerkezet kialakulásához, és megerősítette azt a szakirodalmi megállapítást, miszerint az Al(OH)_3 -alapú rendszerek előkészítésénél a mechanikai aktiválás kritikus szerepet játszik.

A CoAl_4 -LDH rendszerek utókezelésével végzett kationcsere kísérletek során igazoltuk, hogy a Mn(II) -tartalmú LDH-k előállítása kizárólag a fémek együttes beépítésével volt megvalósítható. Kimutattuk, hogy a gibbsit-alapú LDH-k nemcsak anion-, hanem bizonyos mértékű kationcserére is képesek, amely tulajdonságuk különbözik a hagyományos LDH rendszerektől. Az együttes beépítéssel előállított

$\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_4$ -LTH rendszerek ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) lehetőséget adtak arra is, hogy kísérletileg meghatározzuk a különböző fémionok beépülési sorrendjét. A kapott eredmények alapján a következő szelektivitási sorrendet állapítottuk meg: $\text{Li}^+ \gg \text{Ni}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$, amelyben a mangán beépülése mintegy tizennégyszer bizonyult kevésbé kedvezőnek, mint a kobalt beépülése.

Az előállított LDH és LTH minták szerkezetét, hőstabilitását és redukciós viselkedését több módszerrel vizsgáltuk. A H_2 -TPR mérések alapján kimutattuk, hogy az Al-tartalom növekedésével a redukciós csúcsok magasabb hőmérsékletre tolódtak, és a Co(II) teljes redukálhatósága jelentősen csökkent. Ezzel párhuzamosan a különböző M(II) -ionokat tartalmazó LTH-k eltérő mértékben alakultak át spinell és oxid fázisokká. Az XRD és Raman vizsgálatok alapján a redukált minták többsége döntően spinell szerkezetű vegyületeket, részben elemi fémfázisokat és amorf oxidokat tartalmazott.

A katalitikus vizsgálatok során először a CoAl_4 -LDH redukált formájának aktivitását mértük fel fahéjaldehid folyadékfázisú hidrogénezése során áramlásos rendszerben. A katalizátor működését számos reakcióparaméter függvényében elemeztük, és megállapítottuk, hogy a konverzió, valamint a termékszelektivitás (HCAL, COL, HCOL) jelentős mértékben függött a hőmérséklettől, hidrogénnyomástól, áramlási sebességtől, valamint a katalizátor mennyiségétől. A redukált CoAl_4 -LDH katalizátor használata a HCAL képződésének kedvezett, míg a Co-ban gazdag rendszerek ($\text{R-Co}_2\text{Al}$, $\text{R-Co}_3\text{Al}$) a teljes hidrogénezés irányába tolódtak el, így a fő termék a HCOL lett.

A $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_4$ -LTH rendszerek katalitikus tesztelése során bebizonyosodott, hogy a Ni, Cu és Zn beépítése általában fokozta a konverziót, miközben a termékeloszlást kevésbé módosította. A Mn-tartalmú katalizátor azonban nemcsak az aktivitást növelte, hanem a szelektivitás eltolódását is eredményezte a COL és HCOL irányába. A vizsgált rendszerek teljesítménye versenyképesnek bizonyult több nemesfém-alapú katalizátorhoz képest is, különösen figyelembe véve az Al-gazdag LDH-ák egyszerűbb előállíthatóságát, alacsonyabb nyersanyagköltségét és kedvezőbb környezeti lábnyomát.

Végül doktori munkám során egy eddig kevésbé vizsgált hidrokalumit-típusú vegyület, a Ca_2Cr -LDH szerkezeti, optikai és fotokatalitikus tulajdonságait tártuk fel részletesen, különös tekintettel a mechanikai és szonokémiai kezelések hatásaira, valamint a lidokain (LDC) lebontásában betöltött szerepére. A vizsgálat célja nemcsak egy új fotokatalitikus rendszer bemutatása volt, hanem annak feltárása is, hogy az LDH-rendszerek fizikai-kémiai jellemzői miként módosulhatnak intenzív külső hatások - például mechanikai őrléssel előidézett teljes amorfizáció és az azt követő, ultrahangos

besugárzással végzett szerkezetregeneráció - során, és ezek a változások hogyan befolyásolják a környezeti szempontból releváns szennyezők eltávolítási hatékonyságát. Kimutattuk, hogy az amorfizáció során a tiltott sáv szélesség jelentősen csökkent (5,13 eV-ról 4,77 eV-ra), majd rövid regenerációs idő után tovább szűkült (4,58 eV-ig), ami jól korrelált a kristályhibák kialakulásával és a fotokatalitikus aktivitás növekedésével.

A lidokain bontási körülményeinek optimalizálása egyértelműen rámutatott arra, hogy a pH alapvető szerepet játszik a katalitikus mechanizmusban. Enyhén lúgos közegben a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ teljes mértékben feloldódott, és „áldozati sablonként” szolgált a katalitikusan aktív, amorf $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fázis in situ képződéséhez. Ez a fázis robusztusnak és jól újrahasznosíthatónak bizonyult: öt egymást követő bontási ciklus után is csupán körülbelül 10%-os aktivitáscsökkenést mutatott, miközben a króm oldódása minden esetben a WHO ivóvízre vonatkozó határértékei alatt maradt. Mindez a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ rendszert potenciálisan hosszú élettartamú és környezetbarát fotokatalizátorrá teszi. Összehasonlító vizsgálatokban a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ több, gyakran alkalmazott félvezetőnél (pl. WO_3 , BiOBr , SrTiO_3 , ZnO) is kedvezőbb fotokatalitikus teljesítményt mutatott. Ezt a mechanizmust kiterjesztettük más $\text{Ca}_2\text{M-LDH}$ rendszerekre ($\text{M(III)} = \text{Al, Sc, V, Fe, Ga, In}$), és igazoltuk, hogy az aktivitás nagymértékben függ a kiindulási LDH szerkezetétől és az M(III) -ion oldhatóságától. Ezekben a rendszerekben az LDH a fotokatalitikusan aktív komponensek prekursoraként funkcionált.

Magas pH-n (12) a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ szerkezete stabil maradt, ami lehetővé tette az őrlés és a regeneráció hatásainak közvetlen vizsgálatát a fotokatalitikus teljesítmény szempontjából. E körülmények között az őrlés kétszeresére növelte a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ aktivitását, míg $\text{Mg}_2\text{Cr-LDH}$ esetében csak mérsékelt növekedést, $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$ -nál pedig teljesítménycsökkenést tapasztaltunk. Az őrölt szerkezet helyreállítása során az ultrahangos kezelés hatékonyabbnak bizonyult a mechanikai keverésnél, továbbá minden esetben nagyobb aktivitást mértünk az ultrahanggal regenerált minták esetében, mint az eredeti vagy az őrölt állapotú anyagoknál. Bizonyos feltételek mellett az ultrahanggal regenerált LDH-k teljesítménye meghaladta a referencia félvezetőkét (ZnO , TiO_2 , WO_3).

Eredményeink összességében igazolták, hogy a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ szerkezete és optikai tulajdonságai célzottan módosíthatók mechanokémiai és szonokémiai kezelésekkel, és ezek a változások a fotokatalitikus aktivitásban is jelentős javulást eredményezhetnek. Az LDH oldódásra épülő „áldozati sablon” mechanizmus új lehetőséget kínál a hidrokálimut alapú katalizátorok fejlesztésében, míg a magas pH-n megőrzött szerkezet vizsgálata hozzájárul a defektméternökség és a szerkezet-optikai tulajdonságok közötti összefüggések

mélyebb megértéséhez. A mechanokémiai és szonokémiai módszerek kombinált alkalmazása megbízható stratégia lehet olyan stabil és újrahasznosítható fotokatalizátorok létrehozására, amelyek hatékonyan alkalmazhatók perzisztens szerves szennyezők, különösen gyógyszermaradványok eltávolítására, ezáltal hozzájárulva a fenntartható víztisztítási technológiák fejlesztéséhez.

A doktori disszertációban bemutatott kutatási munka számos új tudományos eredményt hozott a réteges kettős és hármas hidroxidok szintézisében, szerkezetmódosításában és alkalmazásaikban, különös figyelmet fordítva azok katalitikus és fotokatalitikus tulajdonságainak javítására különböző ipari és környezetvédelmi alkalmazásokban.

7. Summary

In this doctoral dissertation, I present a comprehensive investigation demonstrating that, for the first time in the literature, In(III) ions were successfully incorporated into the layered structure of Mn(II) hydroxide, enabling the synthesis of MnIn-LDH via the conventional co-precipitation method widely employed for LDH preparation. Optimization of the synthesis parameters identified the specific reaction conditions - namely, a reductive (hydrogen) atmosphere, a reaction temperature of 50 °C, a synthesis duration of four days, and an alkali concentration of 2 mol/dm³ - that ensured the production of the practical phase-pure materials. Although LDH formation also occurred in air or N₂ atmospheres, the unavoidable presence of the Mn₃O₄ by-product, attributed to Mn(II) oxidation, was observed under these conditions. The In(III) loading proved to be a critical factor: at lower ratios (e.g., Mn(II):In(III) = 4:2), minor precipitation of In(OH)₃ was detected, whereas above an 8:2 ratio, the oxidation of Mn(OH)₂ became the dominant process.

Detailed characterization of the MnIn-LDH systems (XRD, FT-IR, SEM-EDX, UV-Vis DRS, TG) revealed that the Mn:In molar ratio affected not only crystallinity and thermal stability but also optical properties. Increasing the Mn:In ratio resulted in a reduced band gap, correlating with enhanced photocatalytic activity under UV-Vis irradiation. In hydroquinone oxidation, all MnIn-LDHs acted as active heterogeneous catalysts. The degree of conversion strongly correlated with the Mn(II) content and the basicity of catalyst, the latter being particularly important during the deprotonation step.

A comparative study of various Mn(II)-based LDH systems (MnM(III)-LDH, M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga) demonstrated that catalytic and photocatalytic performance strongly depends on the nature of the incorporated trivalent metal ions. The Mn₄Cr-, Mn₄Fe-, and Mn₄Sc-LDHs exhibited higher conversion rates and activity, whereas the Mn₄Al-, Mn₄Ga-, and Mn₄In-LDHs stood out primarily for their superior benzoquinone selectivity and yield. Catalytic performance of these materials was governed by the redox activity of the trivalent cations incorporated into the LDH lattice, as well as by the basic and water-retention characteristics of the solid. Reaction mechanism was found to involve ring-opening transformations and mineralization products such as ethylene glycol.

Reference photocatalysts ZnO and TiO₂ (Degussa P25) exhibited negligible activity under the applied aprotic, anhydrous conditions. In contrast, the intrinsic water content, interlayer hydroxyl groups, and surface basicity of the LDH systems played

crucial roles in the oxidation processes, making them highly relevant for environmentally friendly water purification. Importantly, while $\text{Mn}_4\text{Cr-LDH}$ demonstrated high activity, its substitution with $\text{Mn}_4\text{In-LDH}$ maintained comparable photocatalytic efficiency while potentially enhancing biocompatibility and environmental safety.

The in-depth study of MnIn-LDH synthesis and properties, combined with the comparative analysis of MnM(III)-LDH systems, provides a solid scientific basis for advancing the photocatalytic applications of LDHs. This work has identified a family of photocatalytically active LDHs with potential applicability in water treatment processes.

In the second chapter, the research focused on developing new aluminum-rich layered double and triple hydroxide systems containing various transition-metal ions, with investigations encompassing structural characterization, reduction behavior, and catalytic performance evaluation. A key achievement was the firstly reported successful incorporation of Mn(II) ions into a gibbsite-based, Al-rich LDH system. Although phase-pure $\text{MnAl}_4\text{-LDH}$ could not be obtained, mechanical pretreatment enabled the development of synthesis conditions under which Mn incorporation was clearly detectable. The Mn:Al ratio, reaction temperature, and type of Mn(II) salt were found to significantly influence crystallite size and structural order.

Oxidative stability remained a limiting factor for Mn(II) -containing systems, especially at elevated temperatures. Notably, synthesis under a H_2 atmosphere did not improve structural formation, suggesting that high temperature alone hindered Mn incorporation, likely due to complex formation. Pretreatment, particularly high-energy milling, significantly enhanced LDH phase formation, corroborating literature reports that mechanical activation is critical for preparing Al(OH)_3 -based systems.

Cation-exchange experiments with $\text{CoAl}_4\text{-LDH}$ demonstrated that the Mn-containing LTHs could only be synthesized through co-incorporation. Here was concluded that gibbsite-based LDHs are capable of limited cation exchange in addition to anion exchange, distinguishing them from conventional LDH systems. The co-incorporated $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_4\text{-LTH}$ systems ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Cu, Zn}$) enabled experimental determination of metal incorporation preferences, establishing the following order: $\text{Li}^+ \gg \text{Ni}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$, with Mn incorporation being approximately fourteen times less favorable than that of Co.

The structure, thermal stability, and reduction behavior of the prepared LDH and LTH samples were studied by multiple techniques. $\text{H}_2\text{-TPR}$ analysis revealed that increasing Al content shifted reduction peaks to higher temperatures and significantly

reduced the total reducibility of Co(II). Simultaneously, LTHs containing different M(II) ions transformed to varying extents into spinel and oxide phases. XRD and Raman spectroscopy indicated that most reduced samples predominantly contained spinel-type compounds, along with elemental metal phases and amorphous oxides.

Catalytic evaluation of the reduced CoAl₄-LDH in continuous-flow, liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde showed that both conversion and product selectivity (HCAL, COL, HCOL) were strongly influenced by temperature, H₂ pressure, catalyst loading, flow rate. R-CoAl₄ catalyst favored HCAL formation, whereas Co-rich catalysts (R-Co₂Al, R-Co₃Al) promoted full hydrogenation, yielding HCOL as main product.

Testing of Co_xM_{1-x}Al₄-LTH catalysts demonstrated that Ni, Cu, and Zn incorporation generally increased conversion with minimal impact on product distribution. In contrast, Mn incorporation increased both activity and selectivity toward COL and HCOL. The tested systems performed competitively with noble-metal-based catalysts, offering advantages in terms of simpler synthesis, lower raw material cost, and a smaller environmental footprint.

The final section of the dissertation focused on the structural, optical, and photocatalytic properties of the previously little-studied hydrocalumite-type compound Ca₂Cr-LDH, with particular emphasis on the effects of mechanical and sonochemical treatments, and its role in lidocaine (LDC) degradation. The aim was not only to introduce a novel photocatalytic system but also to investigate how LDH physico-chemical properties are altered by intense external forces - such as complete amorphization via mechanical grinding, followed by structural regeneration through ultrasonic irradiation - and how these changes affect pollutant removal efficiency. Amorphization reduced the band gap significantly (from 5.13 eV to 4.77 eV), with further narrowing to 4.58 eV after short regeneration, correlating with defect formation and enhanced catalytic activity.

Optimization of lidocaine degradation conditions showed that pH plays a pivotal role in the catalytic mechanism. In slightly alkaline medium, Ca₂Cr-LDH fully dissolved, acting as a “sacrificial template” for in situ formation of catalytically active, amorphous Cr(OH)₃. This phase was robust and reusable, exhibiting only ~10% activity loss after five consecutive cycles, while Cr leaching remained below WHO drinking water limits. These properties make Ca₂Cr-LDH a potentially long-lived, environmentally friendly photocatalyst. Comparative studies showed that Cr(OH)₃ outperformed several common semiconductors (e.g., WO₃, BiOBr, SrTiO₃, ZnO). The mechanism was extended to Ca₂M-LDH systems (M(III) = Al, Sc, V, Fe, Ga, In), revealing that activity depends

strongly on the initial LDH structure and the solubility of the M(III) ion. In these systems, the LDH served as a precursor to the active photocatalytic component.

At high pH (12), the structure of $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ remained intact, allowing direct evaluation of grinding and regeneration effects on photocatalytic performance. Under these conditions, grinding doubled the activity of $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$, whereas $\text{Mg}_2\text{Cr-LDH}$ showed only moderate improvement and $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$ displayed decreased performance. Ultrasonic regeneration was more effective than mechanical, consistently producing higher activity than the original or ground solids. Under certain conditions, ultrasonically regenerated LDHs outperformed reference semiconductors (ZnO , TiO_2 , WO_3).

Collectively, these findings confirm that the structure and optical properties of $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ can be purposefully tailored via mechano- and sonochemical treatments, resulting in substantial improvements in photocatalytic performance. The LDH dissolution-driven “sacrificial template” pathway offers a promising approach for designing hydrocalumite-based catalysts, while the stability observed at high pH contributes to a deeper understanding of the interplay between defect engineering and structure-optical property relationships. The combined mechanochemical-sonochemical strategy represents a viable route to developing stable, reusable photocatalysts for the removal of persistent organic contaminants, particularly pharmaceutical residues, thereby supporting the advancement of sustainable water purification technologies.

The research presented in this dissertation has yielded multiple novel scientific contributions to the synthesis, structural modification, and application of layered double and triple hydroxides, with special emphasis on improving their catalytic and photocatalytic properties for industrial and environmental applications.

8. Irodalomjegyzék

- [1] S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clay Clay Miner* **43** (1995) 255–256.
- [2] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg Chem* **29** (1990) 5201–5207.
- [3] C.B. Amphlett, L.A. McDonald, M.J. Redman, *J Inorg Nucl Chem* **6** (1958) 220–235.
- [4] R.M. Barrer, UK London: Academic Press (1978).
- [5] G. Ferraris, S. Merlino, *Clay Miner* **40** (2005) 582–583.
- [6] D.G. Evans, X. Duan, *Chem Commun* **5** (2006) 485–496.
- [7] T. Kameda, N. Uchiyama, T. Yoshioka, *Chemosphere* **82** (2011) 587–591.
- [8] S.P. Newman, W. Jones, *New J Chem* **2** (1998) 105–115.
- [9] S.J. Mills, A.G. Christy, J.-M.R. Génin, T. Kameda, F. Colombo, *Mineral Mag* **76** (2012) 128–1336.
- [10] F. Zigan, R. Rothbauer, *New J Mineral* (1967) 137–143.
- [11] S.V. Krivovichev, V.N. Yakovenchuk, E.S. Zhitova, A.A. Zolotarev, Y.A. Pakhomovsky, G. Yu. Ivanyuk, *Mineral Mag* **74** (2010) 833–840.
- [12] J. Rius, R. Allmann, *Z Kristallogr Cryst Mater* **168** (1984) 133–144.
- [13] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého, *Dev Clay Sci* **1** (2006) 1021–1095.
- [14] S. Miyata, *Clay Clay Miner* **31** (1983) 305–311.
- [15] C.E. Tilley, *Mineral Mag* **23** (1934) 607–615.
- [16] E. Passaglia, M. Sacerdoti, *Neues Jahrb Mineral Monatsh* (1988) 454–461.
- [17] D.G. Kinniburgh, M.L. Jackson, J.K. Syers, *Soil Sci Soc Am Proc* **39** (1975) 464–470.
- [18] H.D. Megaw, *Z Kristallogr Cryst Mater* **87** (1934) 185–204.
- [19] J.D. Bernal, H.D. Megaw, *Proc R Soc Lond Ser A* **151** (1935) 384–420.
- [20] V. Montoro, *Ricerche Scientifiche-Progressi Tecnici* **13** (1942) 565–571.
- [21] J.M. Tait, A. Violante, P. Violante, *Clay Miner* **18** (1983) 95–99.
- [22] A.V. Besserguenev, A.M. Fogg, R.J. Francis, S.J. Price, D. O'Hare, V.P. Isupov, B.P. Tolochko, *Chem Mater* **9** (1997) 241–247.
- [23] S. Britto, P.V. Kamath, *Inorg Chem* **49** (2010) 11370–11377.
- [24] A.M. Fogg, A.J. Freij, G.M. Parkinson, *Chem. Mater.* **14** (2002) 232–234.
- [25] A.M. Fogg, G.R. Williams, R. Chester, D. O'Hare, *J Mater Chem* **14** (2004) 2369–2371.
- [26] A.M. Fogg, D. O'Hare, *Chem Mater* **11** (1999) 1771–1775.
- [27] S. Britto, P.V. Kamath, *Inorg Chem* **48** (2009) 11646–11654.
- [28] M. Ogawa, Y. Sugiyama, *J Ceram Soc Jpn* **117** (2009) 179–184.
- [29] H.C. Greenwell, W. Jones, S.L. Rugen-Hankey, P.J. Holliman, R.L. Thompson, *Green Chem* **12** (2010) 688–695.

- [30] G.R. Williams, G. Dunbar, A.J. Beer, A.M. Fogg, D. O'Hare, *J Mater Chem* **16** (2006) 1222–1230.
- [31] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu, *J Hazard Mater* **185** (2011) 1435–1439.
- [32] R.T. Graham, J.Z. Hu, X. Zhang, M. Dembowski, N.R. Jaegers, C. Wan, M. Bowden, A.S. Lipton, R.A. Felmy, S.B. Clark, K.M. Rosso, I.C. Pearce, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 12385–12394.
- [33] M. Szabados, A.A. Ádám, Zs. Kása, K. Baán, R. Mucsi, A. Sápi, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, *Materials* **14** (2021) 4880.
- [34] D.W. Smith, *J Chem Educ* **54** (1977) 540–542.
- [35] S.F. Lincoln, *Helv Chim Acta* **88** (2005) 523–545.
- [36] M. Szabados, T. Szabados, R. Mucsi, A. Sápi, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Pálinkó, P. Sipos, *Mater Res Bull* **157** (2023) 112010.
- [37] W. Ostwald, *Math-Phys Classe* **42** (1890) 189–191.
- [38] J. Andersen, J. Mack, *Green Chem* **20** (2018) 1435–1443.
- [39] D. Tan, T. Frišćić, *Eur J Org Chem* **2018** (2018) 18–33.
- [40] I. Tole, K. Habermehl-Cwirzen, M. Rajczakowska, A. Cwirzen, *Materials* **11** (2018) 1860.
- [41] P.Y. Butyagin, *Russ Chem Rev* **40** (1971) 901–915.
- [42] S.N. Kane, A. Mishra, A.K. Dutta, *J Phys Conf Ser* **790** (2017) 012004.
- [43] A.Z. Juhász, L. Opoczky, *Építő anyag (J Silicate Based Compos Mater)* **55** (2003) 86–90.
- [44] J. Qu, Q. Zhang, X. Li, X. He, S. Song, *Appl Clay Sci* **119** (2016) 185–192.
- [45] J. Qu, L. Sha, C. Wu, Q. Zhang, *Nanomaterials* **9** (2019) 80.
- [46] O.B. Belskaya, V.A. Likholobov, *Kinet Catal* **63** (2022) 615–641.
- [47] J. Bonifacio-Martinez, J. Serrano-Gomez, M.D. Lopez-Reyes, F. Granados-Correa, *Clay Miner* **44** (2009) 311–317.
- [48] Y. Wang, S. Luo, Z. Wang, Y. Fu, *Appl Clay Sci* **80–81** (2013) 334–339.
- [49] C. Pagano, F. Marmottini, M. Nocchetti, D. Ramella, L. Perioli, *Appl Clay Sci* **151** (2018) 124–133.
- [50] T. Hongo, Y. Inoue, A. Yamazaki, *Clay Sci* **14** (2010) 187–190.
- [51] J.E. Olszówka, R. Karcz, A. Michalik-Zym, B.D. Napruszewska, E. Bielańska, J. Kryściak-Czerwenka, R.P. Socha, M. Nattich-Rak, M. Krzan, A. Klimek, K. Bahranowski, E. M. Serwicka, *Catal Today* **1** (2019) 147–153.
- [52] M. Szabados, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, I. Pálinkó, *J Solid State Chem* **272** (2019) 227–233.
- [53] Q. Zhang, J. Kano, F. Saito, *Handbook of Powder Technology* **12** (2007) 509–528.
- [54] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, D.C. Waddell, *Chem Soc Rev* **41** (2012) 413–447.

- [55] P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Germany Berlin: Springer (2008) 177–256.
- [56] K. Tkáčová, V.V. Boldyrev, N. Lyakhov, *Proc Indian Natl Sci* (1989) 778–789.
- [57] C.F. Burmeister, A. Kwade, *Chem Soc Rev* **42** (2013) 7660–7667.
- [58] H. Ashrafizadeh, M. Ashrafizaadeh, *Adv Powder Technol* **23** (2012) 708–716.
- [59] M. Wahl, U. Bröckel, L. Brendel, H.J. Feise, B. Weigl, M. Röck, J. Schwedes, *Powder Technol* **188** (2008) 147–152.
- [60] H. Takahashi, *Bull Chem Soc Jpn* **32** (1959) 381–387.
- [61] V.V. Boldyrev, *Russ Chem Rev* **75** (2006) 177–189.
- [62] X. Zhang, F. Qi, S. Li, S. Wei, J. Zhou, *Appl Surf Sci* **259** (2012) 245–251.
- [63] X. Zhang, S. Li, *Appl Surf Sci* **274** (2013) 158–163.
- [64] L.N. Stepanova, O.B. Belskaya, A.V. Vasilevich, N.N. Leont’eva, O.N. Baklanova, V.A. Likholobov, *Kinet Catal* **59** (2018) 521–531.
- [65] O. Rahmanian, M.H. Maleki, M. Dinari, *J Phys Chem Solids* **184** (2017) 408–415.
- [66] N.D. Jensen, M. Bjerring, U.G. Nielsen, *Solid State Nucl Magn Reson* **78** (2016) 9–15.
- [67] J. Tongamp, N. Sasaki, H. Takahashi, H. Ohtsuka, *Appl Clay Sci* **125** (2016) 10–18.
- [68] L.N. Stepanova, O.B. Belskaya, M.O. Kazakov, V.A. Likholobov, *Kinet Catal* **54** (2013) 505–510.
- [69] J.R. Rees, C.S. Burden, A.M. Fogg, *J Solid State Chem* **224** (2015) 36–39.
- [70] V.P. Isupov, *J Struct Chem* **40** (1999) 672–685.
- [71] S.M. Paramzin, Yu.D. Pankratlev, V.M. Turkov, *Kinet Catal* **29** (1988) 47–50.
- [72] J.J. Berzelius, *Jahresbericht* **15** (1836) 237–243.
- [73] W. Ostwald, *Z Elektrochem* **7** (1901) 995–1003.
- [74] H.S. Taylor, *Proc R Soc London A* **108** (1925) 105–111.
- [75] V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, *Rend* **28** (2017) 125–142.
- [76] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, A.K. Geim, *Proc Natl Acad Sci USA* **102** (2005) 10451–10453.
- [77] M. Oelgemöller, *Chem Rev* **116** (2016) 9664–9682.
- [78] X Chen, J. Zhao, G. Li, D. Zhang, H. Li, *Energy Mater* **2** (2022) 200001.
- [79] F. Mohamadpour, A. Mohammad-Amani, *RSC Adv* **14** (2024) 20609–20645.
- [80] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications* (2014) Wiley-VCH, Weinheim.
- [81] R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim Biophys Acta* **811** (1985) 265–322.
- [82] Y. Zhao, S. Zhang, B. Li, H. Yan, S. He, L. Tian, W. Shi, J. Ma, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem Eur J* **17** (2011) 13175–13181.
- [83] L. Mohapatra, K.M. Parida, *Sep and Purif Technol* **91** (2012) 73–80.

- [84] S. Pausová, J. Krysa, J. Jirkovsk, C. Forano, G. Mailhot, V. Prevot, *Appl Catal B* **170**–171 (2015) 25–33.
- [85] Z. Timár, G. Varga, Sz. Muráth, Z. Kónya, Á. Kukovecz, V. Havasi, A. Oszkó, I. Pálinkó, P. Sipos, *Catal Today* **284** (2017) 195–201.
- [86] N. Baliarsingh, K.M. Parida, G.C. Pradhan, *Ind Eng Chem Res* **53** (2014) 3834–3841.
- [87] A.R. Sotiles, L.V. Barbosa, Y.P. Vedovato, F. Wypych, E.H. de Faria, *Catal Today* **423** (2023) 114287.
- [88] S.S. Rad, A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, T.S. Rad, M. Zarei, Y. Orooji, E. Gengec, M. Koby, *Ultrason Sonochem* **98** (2023) 106485.
- [89] A.A. Oladipo, *J Colloid Interface Sci* **591** (2021) 193–202.
- [90] A. Jiménez, R. Trujillano, V. Rives, M.A. Vicente, *Catal Today* **423** (2023) 114008.
- [91] A.J. Sedriks, *Int Met Rev* **27** (1982) 321–353.
- [92] A. Wang, R.D. Sisson, Proceedings from the 28th Heat Treating Society Conference (2015) 350–357.
- [93] T. Yu, J. Jiao, P. Song, W. Nie, C. Yi, Q. Zhang, P. Li, *ChemSusChem* **13** (2020) 2876–2893.
- [94] S.B. Ötvös, F. Fülöp, *Catal Sci Technol* **5** (2015) 4926–4941.
- [95] K. Niesz, I. Hornyak, B. Borcsek, F. Darvas, *Microfluid Nanofluid* **5** (2008) 411–416.
- [96] L.J. Durndell, K. Wilson, A.F. Lee, *Adv. Mater.* **5** (2015) 80022–80026.
- [97] Y. Bai, N. Cherkasov, S. Husband, D. Walker, R.I. Walton, E. Rebrov, *Catalysts* **8** (2018) 58.
- [98] Q. Zhang, Y. Ma, J. Ma, C. Meng, S. Luo, Y. Liu, *Appl Nano Mater* **6** (2023) 8868–8879.
- [99] C.M. Cova, A. Zuliani, M.J. Munoz-Batista, R. Luque, *Green Chem* **21** (2019) 4712–4722.
- [100] A. Avril, C.H. Hornung, A. Urban, D. Fraser, M. Horne, J.P. Veder, J. Tsanaktsidis, T. Rodopoulos, C. Henry, D.R. Gunasegaram, *React Chem Eng* **2** (2017) 180–188.
- [101] P. Mente, V. Mashindi, A. Magubane, T.N. Phaahlamohlaka, P.M. Gangatharan, R.P. Forbes, N.J. Coville, *Can J Chem* **100** (2022) 114–122.
- [102] A. Dubey, S. Kannan, S. Velu, K. Suzuki, *Appl Catal A* **238** (2003) 319–326.
- [103] C. Li, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Catal Today* **247** (2014) 163–169.
- [104] S.B. Ötvös, Á. Georgiádes, M. Ádok-Sipiczki, R. Mészáros, I. Pálinkó, P. Sipos, F. Fülöp, *Appl Catal A* **501** (2015) 63–73.
- [105] S.B. Ötvös, Á. Georgiádes, R. Mészáros, K. Kis, I. Pálinkó, F. Fülöp, *J Catal* **348** (2017) 90–99.
- [106] E. Kowalewski, M. Krawczyk, G. Słowik, J. Kocik, I.S. Pieta, O. Chernyayeva, A. Śrębowata, *Appl Catal A* **618** (2021) 118134.

- [107] M.G. Alvarez, M. Pliskova, A.M. Segarra, F. Medina, F. Figueras, *Appl Catal B* **113–114** (2012) 212–220.
- [108] A.M.R. Galletti, *Catal Today* **423** (2023) 114288.
- [109] M. Szabados, A.A. Ádám, P. Traj, Sz. Muráth, K. Baán, P. Béteky, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, I. Pálinkó, *J Catal* **391** (2020) 282–297.
- [110] B. Peng, L. Wu, Q. Li, Q. Wang, K. Lia, Z. Zhou, *CrystEngComm* **24** (2022) 5080–5089.
- [111] V. Rogé, C. Guignard, G. Lamblin, F. Laporte, I. Fechete, F. Garin, A. Dinia, D. Lenoble, *Catal Today* **306** (2018) 215–222.
- [112] A. Fakhri, S. Behrouz, *Sol Energy* **112** (2015) 163–168.
- [113] L. Tao, H. Zhang, G. Li, C. Liao, G. Jiang, *Sci Total Environ* **824** (2022) 153845.
- [114] V. Szabó, R. Mészáros, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Pálinkó, P. Sipos, M. Szabados, *J Mol Struct* **1261** (2022) 132966.
- [115] S. Aisawa, H. Hirahara, H. Uchiyama, S. Takahashi, E. Narita, *J Solid State Chem* **167** (2002) 152–159.
- [116] Z.P. Xu, L. Li, C.-Y. Cheng, R. Ding, C. Zhou, *Appl Clay Sci* **74** (2013) 102–108.
- [117] E. Peltier, R. Allada, A. Navrotsky, D.L. Sparks, *Clay Clay Miner* **54** (2006) 153–164.
- [118] F. Malherbe, C. Forano, J.P. Besse, *J Mater Sci* **18** (1999) 1217–1219.
- [119] I. Rousselot, C.T. Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.P. Besse, *J Solid State Chem* **167** (2002) 137–144.
- [120] G.D. Evans, R.C.T. Slade, *Struct Bond* **119** (2006) 1–87.
- [121] L.X. Yang, Y. Liang, H. Chen, Y.F. Meng, W. Jiang, *Mater Res Bull* **44** (2009) 1753–1759.
- [122] J. Yang, H. Cheng, W.N. Martens, R.L. Frost, *Appl Spectrosc* **65** (2011) 113–118.
- [123] T. Sato, *J Therm Anal Calorim* **82** (2005) 775–782.
- [124] X. Wang, Y.C. Xie, *Catal Lett* **72** (2001) 51–57.
- [125] J.A. Botas, J. Marugán, R. Molina, C. Herradón, *Int J Hydrogen Energy* **37** (2012) 18661–18671.
- [126] U. Halenius, *GFF* **106** (1984) 51–57.
- [127] F. Bosi, U. Halenius, G.B. Andreozzi, H. Skogby, S. Lucchesi, *Am Mineral* **92** (2007) 27–33.
- [128] M.A. Noginov, G.B. Loutts, *J Opt Soc Am B* **16** (1999) 3–11.
- [129] T. Takahashi, S. Adachi, *J Electrochem Soc* **155** (2008) 183–188.
- [130] O. Fónagy, E. Szabó-Bárdos, O. Horváth, *J Photochem Photobiol A* **407** (2021) 113057.
- [131] É. Józsa, V. Kiss, K. Ősz, *J Photochem Photobiol A* **360** (2018) 166–173.
- [132] X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem Sci* **7** (2016) 5371–5383.

- [133] S.W.C. Chien, H.L. Chen, M.C. Wang, K. Sessaiah, *Chemosphere* **74** (2009) 1125–1133.
- [134] X. Yuan, A.N. Pham, C.J. Miller, T.D. Waite, *Environ Sci Technol* **47** (2013) 8355–8364.
- [135] A. Sobczynski, L. Duczmal, A. Dobosz, *Monatsh Chem* **130** (1999) 377–384.
- [136] H.-I. Joschek, S.I. Miller, *J Am Chem Soc* **88** (1966) 3273–3281.
- [137] K. Tanabe, C. Ishiya, I. Matsuzaki, I. Ichikawa, H. Hattori, *Bull Chem Soc Jpn* **45** (1972) 47–51.
- [138] C. Yang, L. Liao, G. Lv, L. Wu, L. Mei, Z. Li, *J Colloid Interface Sci* **479** (2016) 115–120.
- [139] G. Morales-Mendoza, F. Tzompantzi, C. García-Mendoza, R. López, V. De la Luz, S.-W. Lee, T.-H. Kim, L.M. Torres-Martínez, R. Gómez, *Appl Clay Sci* **118** (2015) 38–47.
- [140] A.B.A. Andersen, C. Henriksen, Q. Wang, D.B. Ravnsbaek, L.P. Hansen, U.G. Nielsen, *Inorg Chem* **60** (2021) 16700–16712.
- [141] C.H. Gammons, T.M. Seward, *Geochim Cosmochim Acta* **60** (1996) 4295–4311.
- [142] R. Mészáros, V. Szabó, B. Kutus, K. Baán, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, M. Szabados, *Appl Catal A Gen* **679** (2024) 119738.
- [143] E.H.L.J. Dekker, G.D. Rieck, *Z Anorg Allg Chem* **415** (1975) 69–80.
- [144] G.R. Williams, S.J. Moorhous, T.J. Prior, A.M. Frogg, N.H. Rees, D. O'Hare, *Dalton Trans* **40** (2011) 6012–6022.
- [145] T.C. Alex, R. Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, *Powder Technol* **264** (2014) 105–113.
- [146] S. Naz, S.K. Durrani, M. Mehmood, M. Nadeem, *J Saudi Chem Soc* **20** (2016) 585–593.
- [147] E.A. Urquieta-González, L. Martins, R.P.S. Penguin, M.S. Batista, *Mat Res* **5** (2002) 321–327.
- [148] G. Zelenková, V. Slovák, *J Therm Anal Calorim* **147** (2022) 15059–15068.
- [149] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin, *J Catal* **204** (2001) 98–109.
- [150] C.M. Álvarez-Docio, J.J. Reinoso, A. Del Campo, J.F. Fernández, *J Alloys Compd* **779** (2019) 244–254.
- [151] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici, *J Raman Spectrosc* **46** (2015) 1255–1264.
- [152] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumara, *J Environ Chem Eng* **6** (2018) 3556–3564.
- [153] M. Giahi, N. Badalpoor, S. Habibi, H. Taghavi, *Bull Korean Chem Soc* **34** (2013) 2176–2182.
- [154] E. Baranowska-Wójcik, D. Sz wajgier, P. Oleszczuk, A. Winiarska-Mieczan, *Biol Trace Elem Res* **193** (2020) 118–129.
- [155] C. Li, M. Tang, *J Appl Toxicol* **44** (2024) 152–164.

- [156] Z. Li, M. Chen, Q. Zhang, J. Qu, Z. Ai, Y. Li, *Appl Clay Sci* **144** (2017) 115–120.
- [157] Z. Li, Q. Zhang, X. Liu, L. Wu, H. Hu, Y. Zhao, *J Mater Sci* **53** (2018) 12795–12806.
- [158] H. Daneshvar, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Amani-Ghadim, M.H. Rasoulifard, *Ultrason Sonochem* **58** (2019) 104632.
- [159] T.S. Rad, E.S. Yazici, A. Khataee, E. Gengec, M. Kobya, *Ultrason Sonochem* **95** (2023) 106358.
- [160] V. Szabó, R. Mészáros, B. Kutus, G.F. Samu, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, M. Szabados, *Appl Clay Sci* **265** (2025) 107684.
- [161] A.A. Khan, M. Tahir, N. Khan, *J Energy Chem* **84** (2023) 242–276.
- [162] J. Guo, H. Shen, G. Wu, J. Li, M. Mu, W. Fan, X. Yin, *Catal Lett* **153** (2023) 933–944.
- [163] M. Szabados, A.A. Ádám, Z. Kónya, Á. Kukovecz, S. Carlson, P. Sipos, I. Pálinkó, *Ultrason Sonochem* **55** (2019) 165–173.
- [164] L. Mohapatra, K. Parida, *J Mater Chem A* **4** (2016) 10744–10766.
- [165] E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, *Catal Today* **410** (2023) 323–331.
- [166] P. Praus, L. Svoboda, M. Ritz, I. Troppová, M. Sihor, K. Koci, *Mater Chem Phys* **193** (2017) 438–446.
- [167] T.K. Athira, M. Roshith, R. Kadrekar, A. Arya, M.S. Kumar, G. Anantharaj, L. Gurrala, V. Saranyan, S. Babu T.G., V.R.K. Darbha, *Mater Res Express* **7** (2020) 104002.
- [168] N. Sharma, Zs. Pap, S. Garg, K. Hernádi, *Appl Surf Sci* **495** (2019) 143536.
- [169] Z. Ferencz, M. Szabados, M. Ádok-Sipiczki, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Mater Sci* **49** (2014) 8479–8486.
- [170] J. Qu, L. Sha, Z. Xu, Z. He, M. Wu, C. Wu, Q. Zhang, *Appl Clay Sci* **173** (2019) 29–34.
- [171] Md.H. Zahir, K. Irshad, M.M. Rahman, M.N. Shaikh, M.M. Rahman, *Omega* **6** (2021) 22909–22921.
- [172] S. Seliverstov, S.N. Golovin, O.E. Lebedeva, *Front Chem Eng* **4** (2022) 867615.
- [173] G-B. Cai, S.-F. Chen, L. Liu, J. Jiang, H.-B. Yao, A.-W. Xu, S.-H. Yu, *CrystEngComm* **12** (2010) 234–241.
- [174] I.L. Botto, M.B. Vassallo, E.J. Baran, G. Minelli, *Mater Chem Phys* **50** (1997) 267–270.
- [175] C.N. Heon, K. Soon-kwan, K. Hansung, *J Electrochem Soc* **160** (2013) 973–979.

Melléklet

1. táblázat A R-CoAl₄ katalizátor aktivitási paraméterei az alkalmazott áramlási körülmények között [142].

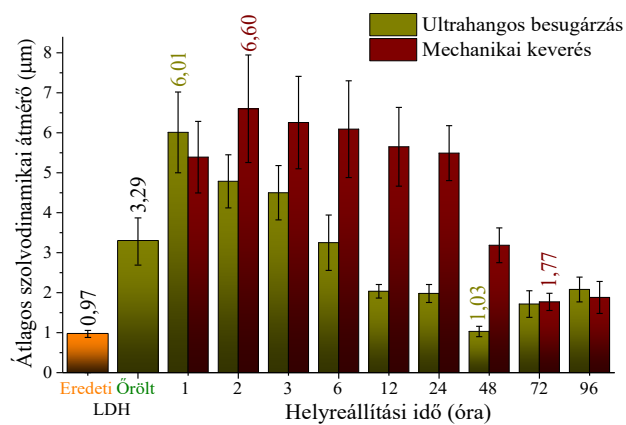
Működési paraméterek	Konverzió (%)	CAL fogyási sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)	HCAL keletkezési sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)	COL keletkezési sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)	HCOL keletkezési sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)
CAL koncentráció	45	0,789	0,561	0,189	0,039
Áramlási sebesség	46	0,807	0,541	0,161	0,105
Hőmérséklet H ₂ nyomás Katalizátor betöltöttség	54	0,711	0,426	0,178	0,107
CAL koncentráció Áramlási sebesség	74	0,649	0,337	0,123	0,188
Hőmérséklet	69	0,908	0,508	0,191	0,209
H ₂ nyomás	62	0,816	0,408	0,106	0,302
Katalizátor betöltöttség	72	0,653	0,300	0,150	0,202

2. táblázat A R-CoAl₄ katalizátor aktivitási paraméterei különböző áramlási sebességek mellett [142].

Áramlási sebesség (cm ³ /perc)	Konverzió (%)	CAL fogyási sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)	HCAL képződési sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)	COL képződési sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)	HCOL képződési sebesség (μmol/m ² _{kat} perc)
1	28	1,228	0,589	0,393	0,246
0,5	39	0,855	0,616	0,163	0,077
0,4	46	0,807	0,541	0,161	0,105
0,3	54	0,711	0,426	0,178	0,107
0,2	74	0,649	0,337	0,123	0,188

3. táblázat ICP elemanalízis a különböző hidrokalumitokról, amelyek áldozati sablonként viselkedtek LDC fotomineralizációban (0,25 g/L LDH, bázis hozzáadása nélkül, 25 ppm LDC) [160].

LDH	Ca ₂ Cr	Ca ₂ Cr	Ca ₂ Cr	Ca ₂ Cr	Ca ₂ Cr	Ca ₂ Cr
Használat	1.	2.	3.	4.	5.	6.
c _{M(III)} (ppm)	0,043	0,029	0,015	0,009	0,007	0,009
LDH	Ca ₂ Al	Ca ₂ Sc	Ca ₂ V	Ca ₂ Fe	Ca ₂ Ga	Ca ₂ In
Használat	1.	1.	1.	1.	1.	1.
c _{M(III)} (ppm)	21	0,019	22	0,005	35	0,001



1. ábra A kiindulási, az örölt (15 Hz, 60 perc) és a regenerált $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ -k részecskeméret-eloszlása, ultrahangos besugárzás vagy mechanikai keverés alkalmazásával, különböző időintervallumokban, 60 °C-on [160].

Közlemények listája

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10068946

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

[1] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, István Pálírkó, Pál Sipos, Márton Szabados: *Preparation and characterization of MnIn-layered double hydroxides (LDHs), extension of the synthesis to fabricate MnM(III)-LDHs (M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga), and the comparison of their photocatalytic and catalytic activities in the oxidation of hydroquinone*

JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE 1261 (2022) 132966.

Impakt faktor: 3,8 (Q2)

Független hivatkozások: 7

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132966>

[2] Rebeka Mészáros, **Vivien Szabó**, Bence Kutus, Kornélia Baán, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Márton Szabados: *Continuous-flow hydrogenation of cinnamaldehyde over catalysts derived from modified CoAl₄ layered double hydroxides incorporating Mn, Ni, Cu and Zn ions*

APPLIED CATALYSIS A-GENERAL 679 (2024) 119738.

Impakt faktor: 4,8 (Q2)

Független hivatkozások: 1

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119738>

[3] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Bence Kutus, Gergely Ferenc Samu, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Márton Szabados: *Sonochemically improved regeneration of mechanically amorphized Ca₂Cr-layered double hydroxides - synthesis, characterization and photocatalytic lidocaine decomposition*

APPLIED CLAY SCIENCE 265 (2025) 107684.

Impakt faktor (2024): 5,8 (Q1)

Független hivatkozások: 0

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107684>

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferencia és egyéb kiadványban megjelent teljes közlemény

[1] **Vivien Szabó**, Márton Szabados, Pál Sipos: *Synthesis of In(III) containing Mn(II)-based layered double hydroxides with NO₃⁻, Cl⁻ and SO₄²⁻ interlayer anions and a comparative study for their catalytic decomposition of hydroquinone*, Recent Progress in

Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Pozsony, Szlovákia (2022)
63-72., ISBN 978-80-8208-081-3

Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemény

[1] Attila Kunfi, **Vivien Szabó**, Dr. Ágnes Mastalir, Dr. Imre Bucsí, Dr. Miklós Mohai, Dr. Péter Németh, Dr. Imre Bertóti, Dr. Gábor London: *Palladium on Polydopamine: Its True Potential in Catalytic Transfer Hydrogenations and Heck Coupling Reactions* CHEMCATCHEM 9 (2017) 3236-3244.

Impakt faktor: 4,674 (Q1)

Független hivatkozások: 22

<https://doi.org/10.1002/cctc.201700609>

Közlemények folyóiratban, összesen: 4

az értekezéshez kapcsolódóan: 3

Halmazott impakt faktor, összesen: 19,074

az értekezéshez kapcsolódóan: 14,4

Független hivatkozások, összesen: 30

az értekezéshez kapcsolódóan: 8

Köszönetnyilvánítás

Disszertációm a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karának Kémiai Intézetében készítettem. Ezúton szeretném kifejezni őszinte hálámat az intézet vezetőjének, Dr. Kukovecz Ákos egyetemi tanárnak, valamint a Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék vezetőjének, Dr. Enyedy Éva egyetemi tanárnak a biztosított kutatási és szakmai háttérért.

Külön köszönettel tartozom témavezetőimnek, néhai Dr. Pálinkó István egyetemi tanárnak és Dr. Sipos Pál egyetemi tanárnak, akik az Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport (MASOST) vezetőiként meghatározó szerepet játszottak szakmai fejlődésemben, és nélkülözhetetlen támogatást nyújtottak a kutatásom során.

Hálás vagyok Dr. Szabados Márton tudományos munkatársnak és Dr. Szabados-Mészáros Rebeka Ildikó egyetemi adjunktusnak a kísérleti munkában nyújtott segítségükért, a dolgozat megírásában adott szakmai támogatásukért, valamint igaz barátságukért, amit a doktori éveim alatt szerzett egyik legértékesebb dolognak tartok.

Köszönet illeti a Kémiai Intézet minden tagját, akik bármilyen formában hozzájárultak a sikeres kísérleti munkámhoz, illetve a fokozatszerzéshez szükséges publikációk elkészítéséhez. Kiemelten szeretném megköszönni a MASOST minden jelenlegi és korábbi tagjának a több éven át tartó közös munkát, együttműködést és a támogató közösséget.

Végül, de nem utolsósorban, szeretném kifejezni legmélyebb hálámat a barátaimnak és a családomnak a szeretetükért, türelmükért és kitartó támogatásukért, amely nélkül ez a dolgozat nem születhetett volna meg.