

**RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK  
ELŐÁLLÍTÁSA, MÓDOSÍTÁSA ÉS  
DELAMINÁCIÓJA SZERVES MOLEKULÁK  
JELENLÉTÉBEN**



**PhD értekezés**

**Muráth Szabolcs**

**TÉMAVEZETŐK: Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár  
Dr. Sipos Pál, egyetemi tanár**

Kémia Doktori Iskola

Szerves Kémiai Tanszék

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

**Szeged**

**2018**

## A disszertációban használt rövidítések és összetett, interkalált szerves anyagok szerkezeti képletének jegyzéke

LDH: réteges kettős hidroxid

(P)XRD: porröntgen diffraktometria

(FT-)IR: Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

SEM: pásztázó elektronmikroszkópia

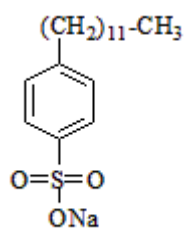
EDS, EDX: energiadiszperzív röntgenanalízis

DLS: dinamikus fényszórásmérés

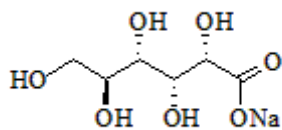
UV: ultraibolya fény

DBS: *p*-dodecilbenzol-szulfonát

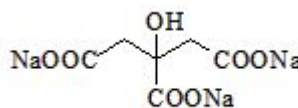
NAD: nikotinamid-adenin-dinukleotid



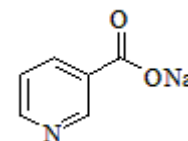
NaDBS



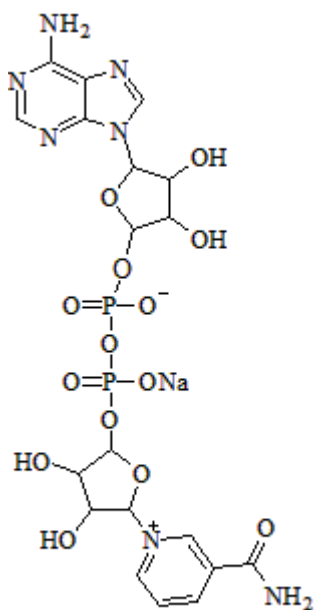
nátrium-D-glükonát



nátrium-citrát



nátrium-nikotinát



NaNAD

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>6</b>
2.1. Szerkezeti sajátosságok.....	7
2.2 Szintézismódszerek réteges kettős hidroxidok előállítására .....	9
2.2.1 Együttes lecsapás .....	9
2.2.2 Karbamidhidrolízis .....	10
2.2.3 Hidrotermális szintézis .....	10
2.2.4 Szol-gél módszer .....	11
2.2.5 Mechanokémia.....	11
2.2.6 Mikrohullámú besugárzás.....	11
2.2.7 Egyéb technikák.....	12
2.3 A szintézismódszer hatása a morfológiára .....	13
2.4 Interkaláció réteges kettős hidroxidokba.....	15
2.4.1 Beépíthető részecskék.....	15
2.4.2 Interkalációs módszerek .....	16
2.5 Réteges kettős hidroxidok delaminációja.....	17
2.6 Réteges kettős hidroxidok felhasználási lehetőségei.....	19
2.6.1 Katalízis .....	19
2.6.2 Víz- és levegőkezelés .....	20
2.6.3 Energiatermelés- és tárolás .....	22
2.6.4 Műanyagadalékok.....	24
2.6.5 Gyógyászat .....	24
2.6.6 Szenzorika és emitterek .....	25
<b>3. Célkitűzés .....</b>	<b>27</b>
<b>4. Kísérleti munka .....</b>	<b>28</b>
4.1 Nátrium-hidroxid-oldat készítése .....	29
4.2 A réteges kettős hidroxidok előállítása.....	29
4.2.1 Szintézis együttes lecsapással.....	29

4.2.2 Szintézis szol-gél módszerrel .....	30
4.3 A DBS-ion beépítése direkt anioncserével Mg <sub>2</sub> Al-LDH-ba .....	30
4.4 A réteges kettős hidroxidok delaminálása .....	30
4.5 Delaminált réteges kettős hidroxidok visszarendezése .....	31
4.6 Nikotináció és NAD-koenzim interkalálása Ca <sub>2</sub> Al-LDH-ba .....	31
4.7 A felhasznált műszeres technikák .....	32
4.7.1 Porröntgen diffraktometria .....	32
4.7.2 Infravörös spektroszkópia .....	32
4.7.3 Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenanalízis .....	32
4.7.4 Dinamikus fényszórásmérés .....	32
4.7.5 UV-látható spektrofotometria .....	33
4.7.6 Számítógépes molekulamodellzés .....	33
<b>5. Eredmények bemutatása és értékelése .....</b>	<b>34</b>
5.1 Az alap Mg <sub>2</sub> Al-, Ca <sub>2</sub> Al- és Ca <sub>2</sub> Ga-LDH előállítás együttes lecsapással .....	34
5.2 Mg <sub>2</sub> Al-, Ca <sub>2</sub> Al- és Ca <sub>2</sub> Ga-LDH előállítás együttes lecsapással, alkohol jelenlétében .....	35
5.3 Réteges kettős hidroxidok előállítás szol-gél eljárással .....	46
5.4 A DBS-ion interkalálása Mg <sub>2</sub> Al-LDH-ba .....	52
5.5 Réteges kettős hidroxidok delaminációja .....	58
5.5.1 Ca <sub>2</sub> Al-LDH delaminációja savamidokban .....	58
5.5.2 Ca <sub>2</sub> Al-LDH delaminációja alkoholokban .....	61
5.5.3 Mg <sub>2</sub> Al-LDH delaminációja savamidokban .....	63
5.5.4 Mg <sub>2</sub> Al-LDH delaminációja alkoholokban .....	66
5.5.5 Mg <sub>2</sub> Al(DBS)-LDH delaminációja savamidokban .....	68
5.5.6 Mg <sub>2</sub> Al(DBS)-LDH delaminációja alkoholokban .....	71
5.5.7 A körülmények és a tenzid hatása a réteges kettős hidroxidok delaminálhatósága .....	73
5.6 Delaminált Mg <sub>2</sub> Al-LDH-k újrarétegzése .....	74
5.7 A Ca <sub>2</sub> Al(NAD)-LDH előállítás és felhasználása katalizátorként .....	81

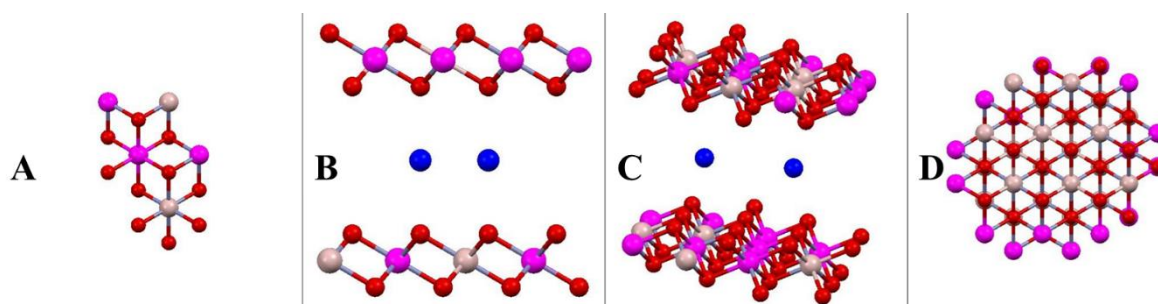
<b>6. Összefoglalás .....</b>	<b>88</b>
<b>7. Hivatkozásjegyzék.....</b>	<b>94</b>
<b>8. Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>102</b>

## 1. Bevezetés

A szerves hordozó anyagok és nanorészecskék az utóbbi évtizedekben kutatások fókuszában állnak az aktuális ipari, környezetvédelmi, egészségügyi és energiagazdálkodási kihívások megoldásának érdekében. Jól funkcionálizálhatók, ezért fizikai és kémiai tulajdonságok széles spektrumát fedik le: előállíthatók hidrofil vagy épp hidrofób, oxidatív vagy akár redukív sajátságú anyagok, és változatos reakciók katalizátorai is lehetnek. A réteges szerkezetű anyagok előnye az, hogy könnyen módosíthatók. Közülük is a réteges kettős hidroxidok a szerves réteges anyagok egyetlen olyan csoportja, melyek pozitív töltésű rétegeket tartalmaznak. Az ioncsere-pozícióban található negatív töltések a rétegektől szeparáltan helyezkednek el és egyszerűen cserélhetők. Több irodalom is foglalkozik a felület növelésével akár a rétegek oldószeres szétválasztásával (delaminációjával), vagy éppen különböző morfológiájú kristályok előállításával. Jelen munkában réteges kettős hidroxidok delaminációs sajátságait mutatjuk be savamidokban és alkoholokban. Beszámolunk továbbá arról, hogy milyen hatással vannak a kapott szerkezetek morfológiájára a szintézisnél alkalmazott reakciókörülmények. Végezetül, a nagyméretű nikotinamid-adenin-dinukleotid koenzim anionjának hordozóba építése után a módosított kettős hidroxid katalitikus aktivitását derítettük fel egy egyszerű szerves redoxireakcióban.

## 2. Irodalmi áttekintés

A réteges kettős hidroxidok (LDH-k) ioncserélő sajátosságú szervetlen anyagok, melyeket néha anionos agyagásványoknak is neveznek. Ellentétben a klasszikus agyagásványokkal, az ioncsere-pozícióban anionok találhatóak, rétegeik pedig pozitív töltésűek. A legelső felfedezett LDH a hidrotalcit volt [1]. Az ásványt egy norvégiai azbesztlelőhelyen azonosították 1842-ben ismeretlen gyöngyházfényű szál- és lemezes morfológiájú anyagként. Az összetételére tett 1915-ös javaslatot [2] végül 1920-ban elfogadták:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \times 4 H_2O$  [3]. Mivel azóta is a hidrotalcit maradt a csoport általános képviselője, az összes LDH-t szokás hidrotalcitszerű anyagnak (HTlc) nevezni. Szerkezetük levezethető a  $Mg(OH)_2$ -éből, azaz a brucitéből, amely réteges szerkezetű, ám a rétegek nem hordoznak töltést, és bennük oktaédesen koordinált  $Mg^{2+}$ -ionok találhatóak. A  $OH^-$ -ionok minden O-atomja tetraédes környezetben van, három  $Mg^{2+}$ -ion és egy H-atom közelében. Ha a  $Mg^{2+}$ -ionok egy részét háromszorosan pozitív töltésű, a hidrotalcit esetében  $Al^{3+}$ -ionokra cseréljük, a szerkezet nem sérül, azonban minden egyes izomorf szubsztitúcióval egy plusz töltést adunk a rétegnek, amelyet a rétegek közötti térben található, úgynevezett interkalált anionok semlegesítenek. A teljes háromdimenziós szerkezet a lamellák és a rétegek közötti terek periodikus ismétlődésével épül ki (1. ábra). Egy tetszőleges, kétszeresen- és háromszorosan pozitív fémionokat ( $M^{2+}$  ill.  $M^{3+}$ ) tartalmazó LDH általános összegképlete a következőképpen írható fel, figyelembe véve, hogy az interkalált anionok ( $A^{n-}$ ) hidratáltak:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \times m H_2O]$ ,  $0 < x < 1$ .



1. ábra Egy trigonális kristályrendszerű LDH (A) rétegének szerkezeti alapmotívuma, (B) és (C) két rétegének oldalnézeti képe, (D) szerkezetének felülnézeti képe az interkalált anionok nélkül. Az átláthatóság kedvéért a H-atomokat és rétegek közötti vízmolekulákat nem ábrázoltuk. (●: O, ●:  $M^{2+}$ , ●:  $M^{3+}$ , ●:  $A^{n-}$ )

Korábban úgy gondolták, hogy az LDH-szerkezet létrejöttének kritériumai vannak [4], amelyek a következők:

(a) a fémionarány  $2 < M^{2+}:M^{3+} < 4$  közé kell, hogy essék; több háromszorosan pozitív ion jelenléte a  $M(III)-O-M(III)$  kötések miatt elektrosztatikusan destabilizálja az LDH-t,

(b) ha a  $\text{Cu}^{2+}$ -ion az egyedüli  $\text{M}^{2+}$ -ion, akkor a Jahn-Teller hatás miatt nem jöhet létre stabilis szerkezet,

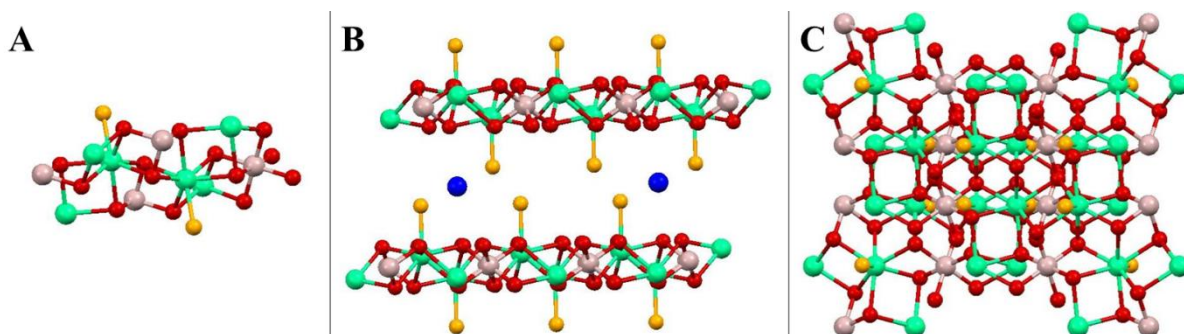
(c) az egyetlen olyan fémion, amely a megszokottól eltérő töltéssel rendelkezik, csak a  $\text{Li}^+$ -ion lehet.

A felsorolt kritériumok cáfolatát a **2.1. fejezetben** ismertetjük.

Az LDH-k nem nagy számban, de megtalálhatók a természetben, ám szintetikus úton nagyobb mennyiségben és tisztaságban kaphatjuk meg őket. Ásványi formáik zömében a következő fémionokat tartalmazzák:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  [5].

## 2.1 Szerkezeti sajátosságok

Az LDH-kban a fémionok körüli geometria nem szabályos, hanem a rétegződés irányában lapított. A torzulás annál jelentősebb, minél nagyobb a rácshelyen ülő fémion. Körülöttük a hatos koordinációs szám jellemző, azonban a  $\text{Ca}^{2+}$ -ion elegendően nagy sugárral rendelkezik ahhoz, hogy egy rétegeközi vízmolekula egy újabb koordinációs helyet foglaljon el (2. ábra). Ugyan ismerünk a  $\text{Ca}^{2+}$ -nál nagyobb átmérőjű fémionokat tartalmazó LDH-kat, de a jellemző felépítés ott változatlan.



2. ábra Egy monoklin kristályrendszerű  $\text{CaM}^{\text{III}}$ -LDH (A) rétegének szerkezeti alapmotívuma, (B) két rétegének oldalnézeti képe, (C) szerkezetének felülnézeti képe az interkalált anionok nélkül. Az átláthatóság kedvéért a H-atomokat és rétegeközi vízmolekulákat nem ábrázoltuk. (●: O, ●:  $\text{Ca}^{2+}$ , ●:  $\text{M}^{3+}$ , ●:  $\text{A}^n$ , ●: a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok hetedik koordinációs helyét betöltő rétegeközi  $\text{H}_2\text{O}$  O-atomja)

A réteg és a rétegeközi tér között az elektrosztatikus kölcsönhatás mellett hidrogénkötés is fellép. A háromértékű fémionokhoz koordinálódó hidroxidionok különösen erős kötések alakítanak ki az interkalált anionokkal és az azokat körülvevő vízmolekulákkal is. Az egyes lapok egymásra rétegződésének változtatásával különböző politípusokba sorolható szerkezetű LDH-k jönnek létre. Ha két szomszédos rétegben a  $\text{OH}^-$ -ionok pontosan egymással szemben állnak, akkor a rétegek közötti elrendeződés trigonális prizmás, míg egyéb esetben oktaéderez. A periodikusan ismétlődő rétegek számának függvényében megkülönböztetünk két-, három- illetve hatrétegű politípusokat is. A létező három kétrétegű politípus mind hexagonális



szerkezetű. A  $2H_1$  típusban a rétegek közötti szimmetria mindig trigonális, a  $2H_2$  politípusban mindig hexagonális, a  $2H_3$  esetében vegyes. A 2-es számjegy a kétrétegű politípust jelenti; H avagy R betűvel jelöljük azt, hogy hexagonális vagy romboéderecs a kristályszimmetria; az alsó indexben levő szám pedig az adott politípus önkényes sorszámozása. A háromrétegű politípusok közül kettő romboéderecs LDH-t ( $3R$ ) eredményez, a maradék hét pedig hexagonális ( $3H$ ). A sokszámú hatrétegű politípus kisebb része  $6R$ -LDH, a többsége viszont  $6H$  szerkezetű. Egy LDH porröntgen diffraktogramján három nagy intenzitású ( $00l$ ) reflexió található 10, 20 és 30  $2\theta$  értéknél. Ezekből a minta rétegtávolsága ( $d_0$ ) közvetlenül számítható, míg a  $c$  cellaparaméter  $nd_0$ , ahol  $n$ -a politípus rétegszáma. A legkisebb szögénél detektálható reflexió Miller-indexe ( $00n$ ) lesz [4].

Különböző hidrotalcitok szilárdfázisú  $^1H$  NMR,  $^1H$   $^{27}Al$  NMR csatolás és  $^{25}Mg$  NMR vizsgálata után kiderült, hogy minél közelebb esik 2:1-hez a Mg:Al arány, annál homogénebb az  $Al^{3+}$ -centrumok eloszlása a rétegekben [6]. Ennél az összetételnél csupán 1-2% eltérést mutattak ki az elméleti adatokhoz képest: az O-atomok 97%-a  $Mg_2Al(OH)$ , 3%-a pedig  $Mg_3(OH)$  egységekben található.

Sokfajta összetételű LDH állítható elő különböző fémtartalmú prekursorok felhasználásával. Ennek köszönhetően a  $M(II)M(III)$ -típusú LDH-kon kívül előállítottak Li-ot, többfajta négyértékű fémiont, sőt, +5 és +6 oxidációs számú fémet tartalmazó anyagokat és terner, kvaterner, stb. réteges hidroxidokat is.

Kristályvizes LiOH és  $Al(OH)_3$  szobahőmérsékletű összedörzsölésével 1992-ben sikerült előállítani a  $LiAl_2(OH)_7 \times 2 H_2O$  összegképletű vegyületet, melyről kiderült, hogy a hidrotalcitra jellemző pozitív töltésű rétegei között  $OH^-$ -ionok helyezkednek el [7]. A szükséges víztartalmat vízgőzzel telített  $N_2$ -atmoszférával biztosították, száraz gázok alkalmazásával nem sikerült LDH-t előállítani.

A hagyományosnak gondolt összetételt megfogalmazó kritériumot nehezebb volt megdönteni magasabb oxidációs állapotú fémvegyületek LDH-vá alakításával. Az 1990-es évek végén két ázsiai kutatócsoport számolt be négyértékű fémionokat tartalmazó terner LDH előállításáról, melyek Mg és Al mellett Zr-ot vagy Sn-t tartalmaztak [8, 9]. Röntgendiffraktometriás mérések látszólag alátámasztották a szintézisek sikerességét, azonban 2003-ban egy francia csoport röntgensugár-abszorpciós analízis után megállapította, hogy a mintában szegregált fém-oxid részecskék vannak jelen [10]. A hozzáadott Zr és Sn mennyisége túl kevés volt ahhoz, hogy a vegyületek reflexiói láthatóak legyenek, vagy amorf fázist alkottak az LDH mellett. Egy évvel később a kisebb méretű Ti(IV) beépítésével próbálkoztak CoAl-LDH-ba, azonban ugyanúgy be nem épült fém(IV)-dioxid ( $TiO_2$ )

keletkezését tapasztalták [11]. Végül egy Co(II)Sn(IV)–LDH előállításával sikerült egy 3:1 arányú LDH-t előállítani [12]. Mindkét fém megtartotta oxidációs állapotát, és diffrakciós vizsgálatok is alátámasztották az anyag keletkezését. Ugyanígy lehetett bizonyítani egy Mo(VI)-ot tartalmazó LDH képződését [13].

Több fémet tartalmazó LDH-k esetén helyettesíthető másik fémionnal a kétértékű- és a háromértékű fémionok egy része is, így állíthatók elő pl. MgNiAl–, MgZnAl–, MgFeAl–, CdAlFe– vagy NiCuMgAl–LDH-k [14-16]. A fémionok lehetnek ugyanannak az elemnek különböző mértékben oxidált változatai, amelyre a legközönségesebb példa a természetben is előforduló zöldrözsda, a Fe(II)Fe(III)–LDH [17]. A termék jó tisztasággal állítható elő, de bomlékony: levegőn gyorsan oxidálódik a Fe(II)-tartalma, vizes közegben állva pedig FeOOH és az oldott ionoktól függően Fe(OH)<sub>2</sub> és FeCO<sub>3</sub> keletkezését észlelték.

Jó példa a Jahn-Teller torzulás ellenére képződő LDH-nak a Cu(II)Cr(III)–LDH. Megállapították, hogy CuO-ból és CrCl<sub>3</sub>-ből kiindulva a képződési mechanizmus során először a CuO hidratálódik réteges Cu(OH)<sub>2</sub>-dá, amibe a Cr<sup>3+</sup>-ionok beleépülnek. Először egy hidratáltabb fázis keletkezik, amely vízvesztéssel alakul át a végtermékké [18].

Léteznek háromszorosan pozitív fémionban szegény, illetve gazdag LDH-k is. 2011-ben olyan MgAl–LDH-t szintetizáltak, amiben az Al<sup>3+</sup>-ionok mennyisége négyszer annyi, mint a Mg<sup>2+</sup>-ionoké [19]. Az anyag előállítását magas hőmérsékletű hidrotermális kezeléssel valósították meg  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> és MgCl<sub>2</sub> reakciójában. A különleges fémionarány ioncsere után is megmaradt, és az LDH morfológiája és diffraktogramja sem különbözik a megszokottól. Vizsgáltak olyan mintákat is, ahol öt és tíz között változtatták a Mg:Al arányt [20]. Mg<sub>5</sub>Al–LDH összetételnél még tiszta LDH képződését tapasztalták, azonban ez érték fölött már Mg(OH)<sub>2</sub> szennyeződés is megjelent.

## 2.2 Szintézismódszerek réteges kettős hidroxidok előállítására

Az LDH-k előállítására kidolgozott számos módszernek köszönhetően széles skálán változtatható összetételű és tulajdonságú termékek állíthatók elő akár kilogrammos nagyságrendben.

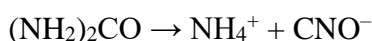
### 2.2.1 Együttes lecsapás

Az együttes lecsapásos eljárás a legegyszerűbb és legelterjedtebb módszer LDH szintézisére, melynek során a fémsókat tartalmazó oldatot elegyítjük egy másik, bázikus kémhatású oldattal (általában NaOH-dal vagy Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-tal). A leválasztás történhet alacsony és magas túltelítettség mellett. Alacsony túltelítettség alkalmazása esetén alacsony

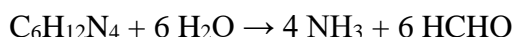
sebességgel elegyítjük a két oldatot, így minimális a gócképződés sebessége; általában nagyobb szemcsés terméket kapunk. Az optimális körülmények eléréséhez általában pH-mérővel felszerelt automata titrátort használnak. Magas túltelítettség a reagensoldatok gyors összeöntésével érhető el. A gócképződés gyors, tehát az LDH kristálymérete általában kisebb, mint az alacsony túltelítettség mellett előállított LDH-ké. A kristályosság javítása érdekében a reakció után magasabb hőmérsékletű öregítést alkalmazhatunk. Amennyiben a feloldott fém sók olyan aniont tartalmaznak, amely kis affinitással épül be az LDH-ba (pl.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), és a lúgos oldat tartalmazza az interkalálni kívánt anionokat, akkor a szintézis végén egy kitámasztott szerkezet nyerhető. Előállítottak így már kisebb, szerves anionokat (pl.  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), de több szénatomos szerves ionokat (pl. szalicilát, aszpartát) tartalmazó LDH-kat [21].

### 2.2.2 Karbamid hidrolízis

A karbamid egy vízben nagyon jól oldódó szerves anyag, de nagyon gyenge Brønsted-bázis, amely vizes közegben kétlépéses reakcióban már 60 °C-on hidrolizál.



A sebességmeghatározó lépés az első reakció, a  $\text{CNO}^-$ -ionok bomlása pillanatszerű. A bomlás végén kapott oldat  $\text{pH} \approx 9$  kémhatású, ami több fém-hidroxid leválasztásához elegendő. A reakció sebessége a hőmérséklettel szabályozható, ráadásul már az előállítás elejétől magas hőmérsékleten öregedik a minta, ezért a kapott LDH általában jó kristályossági fokú, monodiszperz méreteloszlású és szabályos morfológiájú [22-24]. Karbamid helyett használható urotropin is, ami egy lépésben  $\text{NH}_3$ -vá alakítható [25].



### 2.2.3 Hidrotermális szintézis

A hidrotermális szintézis, amely során magas hőmérsékleten, víz jelenlétében kezeljük a kiindulási anyagokat, egy eszközigenyes, emiatt ritkán használt módszer, de alkalmas LDH egykristályok előállítására is. Ezüstkapszulába forrasztott  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  és a megfelelő kalciumsó keverékéből egy, illetve két hónapos, 120 °C-os kezelés végén sikerült 0,1 mm átmérőjű,  $\text{CO}_3^{2-}$ -ionokkal és  $\text{NO}_3^-$ -ionokkal interkalált CaAl-LDH-t előállítani és röntgenkristallográfiával meghatározni a pontos rácsszerkezetet [26, 27].

#### 2.2.4 Szol-gél módszer

A hagyományos szol-gél eljárás során a szerves fémszármazékokat először oldószerben, legtöbbször metanolban vagy etanolban feloldjuk, majd hidrolízissel egy gélszerű rendszert kapunk, amit a kívánt módon feldolgozunk. A módszert leggyakrabban titanátok, cirkonátok, szerves oligomerekkel módosított polisziloxánok,  $\text{TiO}_2$  és  $\text{SiO}_2$  előállítására használják [28, 29]. A reakcióban a hidrolizált prekursorok savkatalizált polikondenzációjával alakul ki a polimerszerű szerkezet, melyből szükség esetén hőbontással kapható a végtermék.

Szol-gél szintézissel nyert LDH-t először 1996-ban írtak le [30]. Ez az anyag a  $\text{MgAl-LDH}$  volt, amit azóta is több ízben készítettek el hasonló technikával: a fémek acetilacetonátjait vagy alkoholátjait alkoholban oldották, majd vizes kezeléssel alakították őket hidroxidokká, de  $\text{MgGa-}$ ,  $\text{MgIn-}$ ,  $\text{NiAl-}$  és  $\text{ZnAl-LDH}$  is előállítható így [31-33]. A reakció úgy is végbemegy, ha a kétértékű fém (Mg, Co, Ni) nitrátsóját használták [34, 35].

#### 2.2.5 Mechanokémiai módszerek

A mechanokémiai szintézismódszer során a keverékkel őrlés vagy dörzsölés segítségével közlünk energiát, ami lehetővé teszi a szilárfázisú reakció lejátszódását. Esetenként a szükséges víz mennyiségét folyadék hozzáadásával biztosítják, ekkor már inkább nedves őrlésről beszélünk. A mechanokémiai szintézisek gazdasági és környezetvédelmi szempontból is kecsegtetőek, mivel a reaktánsok és a termékek is végig szilárfázisban vannak, ezért az oldószer feldolgozása és ártalmatlanítása nem jelent megoldandó feladatot. Már a  $\text{LiAl-LDH}$  első szintézise is tulajdonképpen mechanokémiai eljárás volt [4], ám a módszer csupán mostanában terjedt el, mint LDH-k előállítására alkalmas módszer. A termék anyagi minőségét elsősorban az őrlési idő és a golyó:minta tömegarány határozza meg és optimált körülmények mellett többfajta LDH állítható elő [36-38].

#### 2.2.6 Mikrohullámú besugárzás

A mikrohullámok hatására a folyadékban keletkező apró kavitációs buborékok lokális extrém magas hőmérséklet- és nyomásemelkedést okoznak, ami által a rendszer energiát nyer és keveredik is a minta. Emiatt egyrészt önmagában is használják LDH előállítására; így szintetizáltak egy lépésben tenzidionokkal módosított  $\text{ZnAl-LDH-t}$  [39]. Az általános együttes lecsapásos módszerrel 3 napig tartó folyamat már néhány óra alatt végbement. Másrésztől egyéb technikával kiegészítve is alkalmas a konvencionális pár napos szintézisek

4-5 órás alternatívájaként, például karbamid hidrolízissel együtt alkalmazva NiAl-LDH, vagy hidrotermális technikával kombinálva MgAl-LDH előállítására [40, 41].

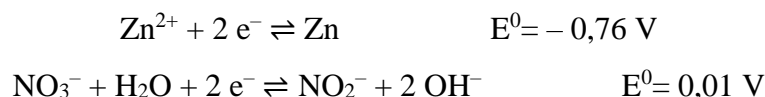
### 2.2.7 Egyéb technikák

Habár az LDH-k előállítására széles körben a 2.2.1-2.2.6 fejezetben bemutatott módszereket alkalmazzák, néhány további érdekes szintézisutat is kidolgoztak, melyekben általában a lúgos közeg megteremtése tér el a megszokottól. A szintézis megvalósítható beállított pH nélkül is, ha Zn-et vagy Mg-ot mint céltárgyat desztillált vízben nagy intenzitású infravörös lézerrel ablálnak [42]. Az első lépésben fehér színű kolloid képződését tapasztalták, melyben  $M(OH)_2$  volt azonosítható. Az így kapott folyadékba Al-lemezt merítve, egy újabb roncsolási szakasz végén kapták az adott LDH-t.

A megfelelő közeg megteremtethető oxidációs és redukciós lépéssel is. Oxidálószerként  $H_2O_2$ -ot használva  $Zn(CH_3COO)_2$  és  $Mn(CH_3COO)_2$  kiindulási vegyületekből előállítható ZnMn-LDH, amelyben a Mn egy része három-, egy része pedig négyértékű [43]. Már a reakcióban termelődő  $OH^-$ -ionok elégségesek az LDH-fázis kialakulásához, de hozzáadott NaOH-dal jobb minőségű terméket kaptak. Egyfémű, csak Co-ot tartalmazó LDH állítható elő, ha a vizes közegből leválasztott hexagonális  $Co(OH)_2$ -t szerves segédoldószer jelenlétében  $Br_2$ -mal kezelik. A végtermék egy  $Br^-$ -ionokkal interkalált LDH, és hasonló technikával CoFe-LDH is kapható [44].

Több,  $NaBH_4$ -del könnyen redukálható fémű tartalmazó MAI-LDH-t is sikerült előállítani (M= Mn, Cu, Ni, Fe, Co) [45]. Ha a kiindulási közös fémsó-törzsoldatot kolloidmalomban egyesítik a redukálószerrel, akkor fémrészecskéket tartalmazó szol keletkezik, amiből levegő atmoszférában, 100 °C feletti hőmérsékleten képződik  $Al(OH)_3$  és az adott  $M(OH)_2$ , így az LDH képződésének nincs további akadálya.

További lehetséges módszer a lúgos közeg előteremtésére az elektrokémiai redukció [46]. Megfelelő feszültség alkalmazásával  $Zn(NO_3)_2$  vizes oldatából csupán az anionok szenvednek változást:



Ilyen közegben már leválasztható a ZnAl-LDH. Minél negatívabb potenciált állítottak be az elektrokémiai depozícióhoz, annál kevesebb ZnO melléktermék keletkezett, azonban – 1,6 V alatt már elemi Zn is megjelent a szilárdfázisban, amit annak szürke színe is jelzett.

### 2.3 A szintézismódszer hatása a morfológiára

Korábban említettük, hogy szabályos, hatszögletes alakú LDH kristályok kialakulásának a magas hőmérsékletű reakció vagy utókezelés kedvez. Emiatt tradicionálisan a hidrotermális eljárás, a karbamid hidrolízises lecsapás és a magas hőmérsékletű öregítés alkalmazható ilyen célokra. Utóbbinak köszönhetően mechanokémiai úton kapott LDH-ból is előállíthatók monodiszperz méreteloszlású és kivételesen szabályos morfológiájú termékek, miközben a mechanokémiai módszer erre önmagában nem alkalmas a magas mechanikai és sűrűlási erők miatt [36, 47].

Vizsgálták a szintézis utáni hidrotermális öregítés hatását együttes lecsapással és karbamidos hidrolízissel készített MgAl–LDH-k kristálytani sajátosságaira gyakorolt hatását is [48]. Az együttes lecsapást követő 100 °C-os öregítés időtartama számottevően nem befolyásolta a kristályok méretét: 12 óra elteltével  $85 \pm 14$  nm-es, míg 72 óra után  $120 \pm 23$  nm-es átmérőt mértek. Ezzel ellentétben, állandó, 48 órás öregítés mellett 100 °C hőmérsékleten  $115 \pm 13$  nm átmérőjű, 180 °C-on pedig  $340 \pm 29$  nm átmérőjű volt egy átlagos kristallit. A karbamidhidrolízises módszerrel nagyobb méretű és diszperzitású LDH volt a termék. A 90 °C-on végrehajtott reakció terméke 6 óra elteltével  $860 \pm 490$  nm átmérővel rendelkezett, míg 69 óra után  $2200 \pm 300$  nm-esre nőttek a kristályok. Megmutatták azt is, hogy a kiindulási fémion-koncentráció csökkentése is kedvező hatással van az LDH részecskék méretére: 1 hónapos, 65 °C-on végbement reakció után 0,87 M kiindulási törzsoldatból  $1170 \pm 220$  nm-es, míg 0,065 M koncentráció esetén  $4470 \pm 420$  nm-es átmérővel rendelkezett a termék. Az öregítés, illetve a reakció ideje minden esetben nagyobb szimmetriájú részecskék képződésének kedvezett.

A morfológia befolyásolásának legegyszerűbb módja a templáton végrehajtott szintézis. Üreges gömbhéj alakú MgAl–LDH-t polisztirol gömbökre leválasztott termékből lehet nyerni, ha a polimert 480 °C-on eloxidálták a kéreg alól [49]. 90% tömegvesztésűt követő hidratálás után olyan üreges LDH-gömböt kaptak, aminek 91,5 térfogat%-a az üreg és kb. 20 réteg alkotja a szilárdfázist. Piramisszerű halmokba rendezett polisztirol gyöngyökre az alábbi LDH-kat csapták ki: MgAl–LDH, NiAl–LDH, ZnCr–LDH, CoAl–LDH, MgCoAl–LDH, MgFeAl–LDH és MgNiAl–LDH [50]. Az így nyert kompozitból kiegészítve a templátot egy többrétegű, méhkaptárak lépére emlékeztető alakú szerkezetet kaptak. Így állították elő a MgAl–LDH  $W_{10}O_{32}^{4-}$ -ionokkal módosított változatát, ami a makropórusos rendszernek köszönhetően kitűnő fotokatalizátornak bizonyult szerves festékmolekulák lebontásában. Találunk példát természetes eredetű templátra előállított LDH-ra is [51]. A lilaakác (*Wisteria*

*sinensis*) friss termésének felületén apró, 0,5–1 mm mérettartományba eső növényi szőrszálak találhatóak, amikre 80 °C-on  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$  prekursorból  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vékonyréteget választottak le. Végül, az így kapott szerkezetet  $\text{NH}_3$ -t tartalmazó  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -oldatba helyezték és rövid hidrotermális kezelés után megkapták a termés felületén kialakított, hajszálra emlékeztető LDH-t. Hőkezeléssel egy, morfológiájában nagyon hasonló, pórusos vegyes oxid szerkezetet állítottak elő, ami festékanyagok lebontásának fotokatalizátoraként is funkcionál.

Az érdekes morfológiájú LDH-k szintézisének másik módja a víz az olajban típusú inverz emulziókban megvalósított együttes lecsapás. Ezeket a körülményeket leggyakrabban felületaktív anyag hozzáadásával teremtik meg. 2005-ben víz, izooktán, *n*-butanol és Na-dodecilszulfát emulzióban készítettek MgAl–LDH-t három módszerrel, nitrátsókból kiindulva [52]. Amennyiben a terméket polimer hozzáadása nélkül állították elő, hagyományos, hatszöges morfológiájú LDH keletkezett. Ellenben, ha a nukleációs szakaszban, közvetlenül a NaOH adagolása után nemionos poliétert adtak a rendszerhez, akkor hosszú, szalagra emlékeztető morfológiájú kristályokat nyertek, míg a kristályosodási szakaszban hozzáadott polimer esetén ennél rövidebb, egyenes pálcikákat szűrték ki. A szokatlan formájú LDH megjelenését az LDH–polimerlánc kölcsönhatásával magyarázták. Víz, *n*-hexán, *n*-hexanol és cetil-trimetilammónium-bromid elegyítésével készített inverz emulzióból karbamidos hidrolízis segítségével szubmikrométeres ZnCoFe–LDH drótokat állítottak elő [53].

Izopropil-alkoholt, *n*-hexánt és vizet tartalmazó, tenzid nélküli emulzióból ammóniás együttes lecsapással olyan MgAl–LDH-t sikerült előállítani, ami a hidrofil cseppeken belül növekedett is kristályok agglomerációja volt és hierarchiája hortenziavirágra emlékeztetett [54]. Nem elegendő oldószerkeverékből is állítottak elő érdekes morfológiájú LDH-t [55]. Ha a MgAl–LDH karbamid hidrolízisével történő előállítása során dodecil-merkaptánt vagy *n*-hexanolt adnak a vizes oldathoz, a kiindulási anyag függvényében kétfajta alakzat nyerhető:  $\text{MgCl}_2$ -ot és  $\text{AlCl}_3$ -ot használva lapok rózsavirág formájú halmaza keletkezik, míg drót alakú  $\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Cl}_2$  és  $\text{AlCl}_3$  hidrolízisével toroid motívumú a termék. Utóbbi alakzat képződése háromfázisú, amit a reakció többszöri befagyasztásával bizonyítottak: először az  $\text{AlCl}_3$  oldásával létrejövő savas közeg megbontja a szabályos drót alakzatot, de a szál nem esik szét; a második szakaszban a karbamid bomlásának köszönhetően elkezd kiválni az LDH a visszamaradó Mg-prekursor külsejére; végül az összes Mg-vegyület átalakul LDH-vá, azonban diffúziós okok miatt egy üreges részecske keletkezik.

## 2.4 Interkaláció réteges kettős hidroxidokba

### 2.4.1 Beépíthető részecskék

Szerkezetük miatt az LDH-k rétegek közötti tere mindig tartalmaz anionokat, tehát a legegyszerűbb képviselőik is interkalált anyagoknak tekinthetők. Az egyszerűen negatív töltésű anionok kötődési erőssége függhet az LDH minőségétől, de a MgAl-LDH-ra megállapított, úgynevezett liotróp sor elég általánosan alkalmazható [56]:



Ezek közül kiemelendő a  $\text{CO}_3^{2-}$ -ion, mivel bázikus közegben a levegő  $\text{CO}_2$ -tartalma beoldódik és a rétegek közé kötődve meggátolja a további ioncserét. Bár híg sósavas kezeléssel elhanyagolható veszteség mellett ilyen mintákból is kiűzhető a kötött  $\text{CO}_2$  [57, 58], az ioncsere-folyamatokhoz előállított LDH-kat általában inert atmoszféra alatt állítják elő nitrát-, klorid- vagy perklorátsókból.

Rétegtávolság növekedését okozó ionok (pl. karboxilátok, foszfonátok) beépítése során *in situ* röntgendiffraktometriás mérések segítségével megállapítható, hogy az ioncsere nem egy lépéses, hanem először egy olyan intermedier képződik, melyben minden  $n$ -edik rétegek közötti térben cserélve vannak az anionok, így egy olyan inhomogén rendszer jön létre, majd alakul tovább, amelyben kétfajta rétegtávolság mérhető [59, 60]. Egy LDH rétegtávolsága széles, kb. 0,7–5 nm skálán változtatható egyszerű anionok beépítésével kezdve (pl.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  [61, 62]), a közepes méretű anionokon át (pl.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , tereftalát, aminosavak anionos formái,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  [62, 63]), olyan óriásmolekulák anionos formáig, mint a porfirinek, proteinek és polimerek [64–68]. LDH-ba ágyazott polimerek nemcsak úgy hozhatók létre, hogy a negatívan töltött makromolekulát (pl. poliszulfonátok, karboxilezett poliglükolok) cserélünk ki a rétegek közötti ionnal, hanem úgy is, hogy a megfelelő interkalált monomert polimerizáljuk a rétegek között. Ilyen módon NiAl-LDH rétegei között metanilácionokkal (*meta*-aminobenzolszulfonácionokkal) hajtottak végre polikondenzációs reakciót [69] és poliaddíciót *para*-vinilbenzolszulfonácionokkal [70].

Annak ellenére, hogy a rétegek által hordozott pozitív töltés mindig kompenzálva van, töltéssel nem rendelkező polimerek és nanorészecskék is rögzíthetők a rétegek közötti térben. Ioncserével állítottak elő poli(vinil-alkohol)-lal, valamint polianilinnel módosított LDH-kat [67]. Mivel az ilyen polimerek monomerjei is elektromosan semlegesek, kizárólag úgy építhetők be a hordozóba, ha valahogy a polimerláncot juttatjuk be az elkészített LDH-ba.

Fémvegyületek részecskéinek rögzítésére ennél több lehetőség nyílik. 2003-ban egy háromlépéses reakciósorozat végén kaptak MgAl-LDH-ba ágyazott vegyes Mn-oxid



részecskéket [71]. Ehhez először együttes lecsapással készítették el a  $\text{NO}_3^-$ -ionokat tartalmazó LDH-t, amiből  $\text{KMnO}_4$ -tal nyerték az ioncserélt terméket. Az utolsó műveletben gyenge szerves redukálószerrel (etanol, aszkorbinsav, szőlőcukor) reagáltatták a beágyazott  $\text{MnO}_4^-$ -ionokat, vizes közegben. A termékben a Mn átlagos oxidációs száma +2 és +3 közé esett, míg a szilárd anyag fajlagos felülete a redukció után 3–5-szöröse a kiindulási anyagénak és a rétegtávolság is nőtt kb. 0,2 nm-rel. 2004-ben semleges Mo-tartalmú molekulákat építettek be ZnAl-LDH-ba [72]. Ehhez először piridinalapú komplexképzőt kötöttek meg az LDH rétegei között, aminek köszönhetően a rétegtávolság kétszeresére, közel 2 nm-esre nőtt. Az így létrehozott kitámasztott szerkezetbe rögzítettek  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  molekulákat. További vizsgálatok során kiderült, hogy a Mo-komplex helyett valószínűleg O-hidakkal összekötött, a rétegekhez kovalensen kötött Mo-tartalmú oligomerek keletkeztek, amik ciklooktén heterogén epoxidációjában voltak hatásosak.

#### 2.4.2 Interkalációs módszerek

Egy anion LDH-ba építésére az alábbi módszerek alkalmazhatók: együttes lecsapás, dehidratációt követő rehidratáció, direkt anioncsere, delaminációs visszaépítés. Sok olyan anion van, ami többféle technikával is interkalálható, azonban az nem jósolható meg, hogy melyik eljárás lesz sikeres. A leggyakrabban beépített anionok a következők:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . A biológiailag aktív molekulák és ionok beépíthetősége miatt egyre nagyobb érdeklődéssel fordulnak az interkalációs módszerek felé, például azért, mert az LDH-k mint hordozók képesek lehetnek anionos komponenseik célzott és kontrollált leadására [73].

A legkézenfekvőbb módszer az együttes lecsapással végrehajtott interkaláció. Ahogy a 2.2.2 fejezetben említettük, hogyha a fémsók anionja mellett egy erősen kötődő anion is jelen van, akkor az beépülhet a termékbe.

Csakúgy, mint minden hidroxid, az LDH-k is vízvesztéssel oxiddá alakulnak hőkezelés hatására. Az adszorbeált víz, majd a rétegek közötti víz elvesztése után 400–500 °C körül a kémiaiilag kötött víz távozik. Először egy amorf keverénoxid keletkezik, majd magasabb hőmérsékleten, jellemzően 600–800 °C hőmérséklettartományban spinelfázis megjelenése mutatható ki, amelynek általános összetétel  $\text{M(II)M(III)}_2\text{O}_4$  és szerkezetük jellemzője, hogy egy köbös rácsban tetraédes és oktaédes környezetű fémionok találhatóak meg. A cellát nyolc tetraédes és négy oktaédes „üreg” építi fel, a kétszeresen pozitív ionok a tetraédes helyek nyolcadát, míg a nagyobb oxidációs számú fémionok az oktaédes helyek felét foglalják el. Az amorf vegyes oxid vízfelvétellel még visszaalakítható LDH-vá. Ezt a

jelenséget memóriaeffektusnak szokás nevezni [74]. Ha a rehidratációhoz használt vizes oldat oldott sót tartalmaz, akkor annak anionja bejuttatható a visszaépülő LDH-ba.

A direkt anioncsere során a szilárd LDH-t, mint ioncserére alkalmas anyagot adjuk hozzá a bejuttatni kívánt anionokat tartalmazó oldathoz.

A delaminációs eljárás során először a réteges szerkezetet megbontjuk, ami által jobban hozzáférhetővé válnak az ioncsere centrumok. A megbontott szerkezetű LDH a vizes oldathoz adva visszaalakítható, és vele egy időben az interkalált ionok is kicserélődhetnek. Az LDH-k delaminációs sajátosságait és a folyamat hasznosíthatóságát a **2.5 fejezetben** részletezzük.

## 2.5 Réteges kettős hidroxidok delaminációja

Az LDH-k réteges szerkezete szerves oldószerben eloszlatva megbontható, ekkor egyedülálló rétegeket vagy néhány lamellából álló szabálytalan alegységeket tartalmazó kolloid szuszpenzió jön létre. Ezt a folyamatot nevezik delaminációnak. A folyamat még napjainkban sincs teljesen feltérképezve, azonban a főbb mozzanatait CoAl-LDH formamidban végrehajtott delaminációjával sikerült feltárni [75]. Röntgenkrisztallográfia segítségével megmutatták, hogyha a delaminációhoz szükséges mennyiségű formamidnak egy kis hányadát ( $0,25 \text{ cm}^3$  folyadék,  $0,1 \text{ g}$  LDH) adják az LDH-hoz, akkor pillanatszerűen létrejön egy duzzadt fázis, amit a röntgendiffraktogramon megjelenő reflexiók megjelenése jelez és  $6-8 \text{ nm}$  rétegtávolsággal párosul, ugyanakkor azonban változatlan rétegtávolságú anyag is jelen van. A jelenség hasonló az agyagásványok vagy réteges titanátok vizes közegű duzzadásához. További  $0,25 \text{ cm}^3$  formamid hozzáadása a szilárd anyag teljes duzzadásával jár, de  $0,75 \text{ cm}^3$  formamid hozzáadása után sem szűnik meg az LDH szerkezete, hanem egy több tíz nm rétegtávolságú kitámasztott LDH keletkezése feltételezhető. Formamid további adagolásával és külső erők (pl. keverés, ultrahangos kezelés) hatására már megtörténik az LDH delaminációja. Atomerő mikroszkóppal megvizsgálva a delaminált lapokat azt észlelték, hogy szabálytalan alakúak, szemben a kiindulási, szabályos morfológiájú CoAl-LDH-val. Víz hatására a különálló lapok aggregálódnak és az LDH visszanyerhető. A formamid tehát erősebb hidrogénkötést alakít ki a pozitív töltésű rétegekkel, mint azok egymással, azonban gyengébbet, mint a víz. A formamid delamináló képessége az LDH-k széles körében kitűnő, ezért ez a leggyakrabban ilyen célra alkalmazott ágens [76-82].

Az egyes LDH-k jelentősen eltérő viselkedését MgAl-, MgNiAl- és NiAl-LDH-k segítségével mutatták be [76]. A delamináció sikerességét a formamidos kezelés után kapott centrifugálható maradék és formamidban maradó LDH tömegarányából számolták. Míg a MgAl-LDH 95%-ban delaminálódott, addig egymáshoz képest 12:1 anyagmennyiség-

arányban Mg-ot és Ni-t is tartalmazó terner LDH közel 80%-a maradt a kolloid szuszpenzióban. A NiAl-LDH esetén mérték a legnagyobb aggregációt, a mintának csupán 10% alatti tömegrészét sikerült rétegeire bontani.

A nagy stabilitást mutató LDH-kolloidok előállításának kezdeti szakaszában azt feltételezték, hogy ahhoz egy interkalált szerves anion (pl. glicinát) jelenléte szükséges, mivel azok erős kölcsönhatásba lépnek a poláros oldószer molekuláival, így azokat nagy mennyiségben képesek a rétegek közé vonzani [77]. Később azonban sikerült ultrahangos kezelés segítségével  $\text{NO}_3^-$ -ionokat tartalmazó LDH-ból is stabilis szuszpenziót készíteni; az irodalomban először figyeltek meg gélképződést anioncserélőt tartalmazó közegben [78].

Szerves ionokkal interkalált LDH-kat vizes közegben is sikerült delaminálni [83]. Az LDH-ba rögzített glicinát segítette a formamidos közegű delaminációt [77], azonban vizes közegben a laktationokkal módosított változatot könnyebb volt delaminálni. Ha a glicinát és a laktát egyszerre volt beépítve az LDH-ba, akkor csak hónapok múlva sikerült rétegeire bontott LDH-t tartalmazó kolloidot létrehozni.

Az utóbbi időben két új módszert dolgoztak ki MgAl-LDH delaminációjára. Ha az együttes lecsapásnál  $\text{NH}_3$ -val csapták le a terméket, akkor centrifugálás után egy napokig stabilis szuszpenziót kaptak [84]. Egy másik kísérletet kövek természetes eróziójához vezető körülmények inspirálták [85]. Ekkor a vízben eloszlatott MgAl-LDH-t folyékony  $\text{N}_2$ -ben lefagyasztották, majd meleg vízfürdőn kiengedték. Többszöri ciklus után már nagyfokú delaminációt értek el a hagyományos formamidos módszernél sokkal rövidebb idő alatt.

A delaminált LDH-k hasznos építőblokként alkalmazhatók kompozitok előállítására. MgGa-, MgAl- és CoAl-LDH-k delaminálása után vizes- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -os visszaépítéssel sikerült vegyes LDH-kat létrehozni [79]. Az így finomhangolt anyagok különlegessége, hogy nem egy rétegen belül tartalmazzák a három-, avagy négyfajta kationt, hanem minden réteg periodikusan ismétlődik. Ez volt az első ismert példa, amelyben vegyes összetételű brucitszerű rétegeket halmoztak egymásra. Ez a technika alkalmas réteges oxidokkal [80], cellulózzal [81], polimerrel [82] vagy fotoaktív katalizátorokkal [83] alkotott szendvicsszerkezetek és vékonyrétegek létrehozására. Egy BiOCl-TiO<sub>2</sub> keverék ZnCr-LDH lapokra rögzítésével olyan látható hullámhossztartományban is aktív katalizátort kaptak, ami rodamin B festékanyag roncsolására alkalmasnak bizonyult. A komponenseinél aktívabb kompozit működését azzal magyarázták, hogy az átmenetifémet tartalmazó LDH látható fénnel gerjeszhető, és az elektron-lyuk párok élettartama megnövekedik, valamint az LDH segíti a festék adszorpcióját is.

## 2.6 Réteges kettős hidroxidok felhasználási lehetőségei

Rétegeik változtatható összetételének, könnyen cserélhető interkalált ionjainak és a belőlük kialakítható kompozitok sokszínűségének köszönhetően az LDH-k napjainkban is sok alkalmazási lehetőséggel bírnak [86].

### 2.6.1 Katalízis

Szintézisük egyszerűsége miatt az LDH-k olcsó, sokszor újrahasználható és változatos heterogén katalizátorok, katalizátorhordozók és prekursorok lehetnek. A kezeletlen LDH-k fajlagos felülete nem túl nagy, azonban a belőlük hőkezeléssel nyert oxidé igen, és mindkét anyag tartalmaz bázikus centrumokat. Ennek köszönhetően több báziskatalizált szerves kémiai átalakításhoz használtak LDH-kat és a belőlük származtatott oxidokat, ilyenek voltak pl. a benzaldehid és a ciklohexanon Meerwein-Ponndorf-Verley redukciója [87], az acetone aldol dimerizációja [88], az 1,2,4-triklórbenzol hidrodeklórozása [89], aza-Michael-addíciós reakciók [90], a glicerin átészterestése [91], stb. Érdemes megemlíteni olyan folyamatokat is, melyekben savas és bázikus centrumoknak egyaránt szerepük van. Metallátokkal ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) interkalált CuCr-LDH-ban találunk az LDH-nak köszönhetően bázikus és az interkalált anion miatt savas centrumokat is [92]. Utóbbiak egyfelől Lewis-savként viselkednek, másrésztől mivel d-mező elemeit tartalmazó LDH-t savas pH-tartományban is le lehet választani, az interkalált anionok nem teljesen deprotonáltak. Azt találták, hogy a *n*-butanol és oxirán között lejátszódó alkoxilezési folyamatban ezek az LDH-k aktív és szelektív katalizátorok. A Brønsted-bázis  $\text{OH}^-$ -ionok az alkohol aktiválásában vesznek részt, míg a savas centrumok a gyűrűs éterében. A savas centrumok részvételét az mutatja, hogy melléktermékként 1,4-dioxán keletkezik, ami csak protonkatalizált reakcióúton keletkezhet két oxiránmolekula összekapcsolódásával. Ciklohexanon Bayer-Villiger-oxidációját MgAl- és MgAlSn-LDH jelenlétében is vizsgálták [93]. Az Sn-tartalmú változat jobb katalitikus aktivitást mutat, ami a reakció mechanizmusának ismeretében jól magyarázható. Először a  $\text{H}_2\text{O}_2$  koordinálódik a bázikus  $\text{OH}^-$ -ionokhoz, majd az oldószer és reakciópartner szerepét betöltő benzonitril oxidálódik. Ezután a Lewis-sav karakterű fémionokhoz a keton koordinálódik, majd megtörténik az oxidációs lépés. Mivel az Sn(IV)-ion erősebb Lewis-sav az  $\text{Al}^{3+}$ -ionnál, ezért az Sn-nal dópolt LDH aktívabb.

Egyre gyakrabban alkalmaznak katalizátorként LDH-kat a bennük található fémionok katalitikus hatása miatt. Szén nanocsövek szintéziséhez használt klasszikus fémes katalizátorok kiváltására olyan CoFeAl-oxidot használtak, melynek Co-tartalmával a keletkező csövek átmérője, valamint a képződő amorf szén mennyisége csökkent [94]. Elemi

fém keletkezését redukzív közeg alkalmazása mellett sem detektálták. CoAl-LDH hevítésével olyan pórusos vegyes oxidot állítottak elő, amit nitrogénnel dópolt szén nanocsöveket előállításához használtak [95]. Az oxidkatalizátorok előnye, hogy híg savval kioldhatók a termék mellől. Enyhe körülmények alkalmazása mellett oldották meg fenol oxidációját (30 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidálószer, CuNiAl-LDH-katalizátor) oxálsavvá, hangyasavvá és CO<sub>2</sub>-dá [96], festékanyagok és 4-klór-2-nitrofenol roncsolását (napfény, ZnCr-LDH-katalizátor) [97] és benzol, valamint fenol teljes oxidációját (levegő atmoszféra, Co(II)Co(III)-oxid-katalizátor) [98]. Közöséges CuI-katalizátor helyett CuAl-LDH és CoAl-LDH felhasználásával mikrohullámú besugárzás mellett 30 perces reakcióban kitűnő hozammal Ullmann-kapcsolással bifenilt állítottak elő [99].

Figyelemreméltó eredményeket sikerült elérni olyan heterogén katalitikus reakciókban, amelyeket általában homogén rendszerekben valósítanak meg. Így, többek között tercier aminok *N*-oxidokká alakítását elsőként valósították meg vizes közegben interkalált WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ion katalizátorral [100], anionos Rh-komplex beépítésével alkének hidroformilezését hajtották végre [101], cukortípusú komponenseket állítottak elő rögzített fruktóz-6-foszfátáz katalizátorral [102] és ftalocianin-Fe(III) származékkal ioncserélt LDH-val metilénkéket roncsoltak Fenton-típusú reakcióban [103]. A hordozó minden esetben MgAl-LDH volt. Továbbá, több reakcióban is aktív és gazdaságosabb alternatívának bizonyultak a tradicionálisan használt katalizátoroknál, például: Mn(II)-szalén-típusú komplexszel interkalált ZnAl-LDH-val limonén és  $\alpha$ -pinén sztereoszelektív epoxidációját valósították meg levegő oxigénje segítségével [104], MgAl-LDH-ba ágyazott Co-szubsztituált heteropolimetalláttal levegő atmoszférán oxidáltak ciklohexanolt ciklohexanonná [105], illetve enyhe körülmények alkalmazásával H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal oxidáltak folyékony alkánokat alkoholokká Cu<sup>2+</sup>-ion hidrazonkomplexével interkalált ZnAl-LDH katalizátort használva [106].

Az LDH-k használhatók aprószemes katalizátorok hordozójaként is. Sztírol epoxidációját és CO szelektív oxidációját is sikerült MgAl-LDH-ra adszorbeált Au-katalizátorral megvalósítani kiváló konverzióval [107, 108], valamint ugyanerre a hordozóra diszpergált Co-tal glicerint oxidáltak dikarbonsavakká [109].

### 2.6.2 Víz- és levegőkezelés

Kedvező ioncsere-sajátságai miatt az LDH-k, származékaik és kompozitjaik hatékony szorbensek vizekben oldott káros komponensek eltávolításában. Módosíthatatlan formában anion megkötésére használhatók (például F<sup>-</sup> [110], PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [111], SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [112], HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [113],

borátok [114]). Rétegek közötti térbe rögzített komplexáló ágenseket tartalmazó LDH-kkal elérhető az is, hogy szennyező kationokat (többnyire nehézfémeket) kössünk meg. Ilyen típusú LDH-kat sikeresen használtak  $\text{Cd}^{2+}$ - és  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok [115] és  $\text{Nd}^{3+}$ - és  $\text{Sr}^{2+}$ -ionok [116] eltávolítására.

Részleges vagy teljes hőkezeléssel, nagy térkitöltésű interkalátummal avagy különleges morfológiával nagyobb elérhető felületet kapunk, ami alkalmas töltés nélküli vagy nagy térkitöltésű szennyezők megkötésére. A 250 °C-on kezelt, valamint üreges szálak formájában előállított NiAl-LDH-t használtak azofestékek megkötésére [117, 118]. A megkötés kedvezőbb alacsonyabb pH-n, ahol a festék  $\text{OH}^-$ -ionokkal való versengése elhanyagolható. Dodecilszulfát-ionokkal és tetradekanoát-ionokkal kitámasztott MgAl-LDH-val egy vízben oldott nemionos peszticid, a metolachlor megkötődését biztosították [119]. A kitámasztó ionoknak köszönhetően a rétegtávolság több, mint 1 nm-rel nőtt, ami elegendő tér egy közepes méretű molekula megkötéséhez. Az adszorpciót követően a karboxilátionok orientációja megváltozik, ugyanis megnő a rétegtávolság: a kezdetben döntött állású ionok a megkötődés után valószínűleg a rétegekre merőleges pozíciót vesznek fel. Az egyszerre kitámasztott és különleges morfológiájú, dodecilszulfát-ionokat tartalmazó, kúp formájú kristályokból álló CaAl-LDH vízben úszó olajfolt megkötésére használható [120]. A por előnye, hogy a szennyezett folyadékra öntve a felszínen úszik, majd a hidrofób szennyezés felszívása után könnyen kiemelhető a mintatartályból. Apró szivacsdarabokat is sikerült bevonni az ioncserélt LDH-val, ami a szennyezés még könnyebb eltávolítását teszi lehetővé úgy, hogy a szivacs saját tömegénél tízszer több olajat képes magába zárni. Ezen felül, az LDH-k alkalmasak elektrodepozícióval redukált fémek reverzibilis megkötésére is, adszorbensként használva azokat a katód felületén [121].

Az LDH-k a belőlük képződő oxidok bázikus karaktere miatt alkalmasak gáz halmazállapotú savanhidridek gázáramból való megkötésére. Hidrotalcit típusú LDH-kból előállított vegyes oxidok COS-abszorpciójakor azt tapasztalták, hogy a fémek minősége nem befolyásolja a szorbens kapacitását és a megkötődés inkább tulajdonítható a kétszeresen pozitív fémionoknak, mint az  $\text{Al}^{3+}$ -ionoknak [122]. A 450 °C-on regenerálható abszorbenst sikerrel használták metántiol eltávolítására is. Hasonló keverénoxidok a  $\text{SO}_2$  és a  $\text{CO}_2$  megkötésében is hatékonyak [123, 124].

Szennyezett vizekben előforduló szennyező anyagok katalitikus eltávolíthatóságáról a 2.6.1 fejezetben már írtunk [96-98, 103].

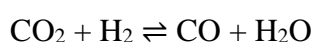
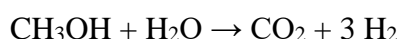
### 2.6.3 Energiatermelés és -tárolás

Napjaink három legfontosabb energiaügyi kihívása a fosszilis tüzelőanyagokról való áttérés fenntartható energiaforrásokra, a CO<sub>2</sub> átalakítása hasznos termékekké, valamint az elektromos energia minél hatékonyabb tárolása. Az LDH-kat emiatt elterjedten vizsgálják vízbontáshoz és üzemanyagok előállításához potenciálisan alkalmazható katalizátorokként, valamint kondenzátorok, akkumulátorok építőanyagaként is.

A közelmúltban egyik intenzíven kutatott területe a fotokémiai vízbontás, mivel a víz a H<sub>2</sub> és O<sub>2</sub> termelésének egy kifogyhatatlan forrása. Ígéretes eredményeket sikerült felmutatni nemesfém-bázisú katalizátorok alkalmazásával [125], azonban egyre több olcsóbb alternatívát fejlesztettek ki, úgymint: érzékenyített TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> és kompozitjai, Si/MoS<sub>2</sub> kompozit, Cu<sub>2</sub>O alapú kompozitok, BiVO<sub>4</sub> és kompozitjai [126]. Legnagyobb számban változatos Co-alapú vegyületeket vizsgálnak a víz bontására, ezek között találunk kobaltitokat, kalkogenideket, foszfidokat, LDH-kat, stb. [127]. Más fémeket tartalmazó LDH-k és származékaik is alkalmasak a víz bontására, azonban általában csak az egyik félcellareakciót katalizálják. Víz redukálása LDH használatával nagyobb kihívás, mint a vízoxidáció, és Ti(IV)-tartalmú LDH-kat alkalmaztak erre a célra [128]. Kimutatták, hogy a jobb kristályosságú, azaz a [TiO<sub>6</sub>]-egységeket egyenletesebb eloszlásban tartalmazó termék (a NiTi-LDH) mutatta a legnagyobb aktivitást. A H<sub>2</sub> keletkezését tejsav, mint áldozati reagens mellett hajtották végre. Vízoxidációra a Co-tartalmú változatokon kívül Ni(II)Fe(III)Mn(IV)- [129], NiV-LDH-t [130], valamint NiFe-LDH kompozitjait [131, 132] alkalmazták. Kiemelendő, hogy csupán a NiFeMn-LDH volt alkalmazható fotokémiai vízbontásra, a többi három anyagot elektródként használták kis leválási túlfeszültségüknek köszönhetően. A Mn(IV)- és a V-tartalmú LDH-k esetén a rácsba épített magasabb oxidációs számú fémionoknak és a vékony LDH-filmeknek volt kitüntetett szerepe. Az aggregált változataik aktív centrumai a vízmolekulák előtt rejtve maradtak, így sokkal kisebb volumenű O<sub>2</sub> fejlesztését eredményezték, de a vékonyrétegek a reakció során nem változtak. Érdekességképp megemlíthető, hogy a NiV-LDH amellett, hogy a víz oxidációjához alkalmazható, egy egzotikus összetételű anyag, mivel a V +3, +4 és +5 oxidációs állapotban is előfordul a rétegekben. A kis mennyiségben Fe<sup>3+</sup>-ionokat tartalmazó NiFe-LDH aggregációját szén nanocsővel és FeOOH-dal alkotott kompozit előállításával sikerült meggátolni. A víz teljes elektrokémiai hasítására egy olyan Ni<sub>3</sub>FeN vegyületet használtak, amit NiFe-LDH magas hőmérsékletű ammonolízisével kaptak [133].

A tüzelőanyagok előállítására három fő mód ismert LDH-k és vegyes oxidok felhasználásával: CO<sub>2</sub> fotoredukciója, metanol, illetve metán reformálása. A redukálószer

H<sub>2</sub>O és H<sub>2</sub> is lehet. Reakciópartnerként vizet használva CO és O<sub>2</sub> elegyét kapjuk MgIn–LDH katalízise mellett [134], H<sub>2</sub>-nel redukálva CdAl–LDH jelenlétében pedig CO, CH<sub>4</sub> és H<sub>2</sub>O a főtermék [135]. Maga a CO természetesen nem használható üzemanyagként, azonban H<sub>2</sub>-nel reagáltatva kis szénatomszámú szerves vegyületekké alakítható. Fotokatalitikus reakcióban CO<sub>2</sub> alakítható H<sub>2</sub> segítségével metanol és CO keverékévé CuZnGa–LDH-val, 88 anyagmennyiség% alkoholszelektivitást elérve [136]. Metanol LDH-kon végrehajtott alacsony hőmérsékletű gőzreformálása során a reakcióút függ az alkalmazott katalizátortól [137]. CoAl– és CuAl–LDH-n hasonló konverzióval megy végbe a reakció 230°C-on. Kismértékben a CO<sub>2</sub> redukciója is lejátszódik:



Katalizátor nélkül 400 °C alatt nem észlelhető átalakulás. NiAl–LDH mellett metanolból CO és H<sub>2</sub> keletkezik, míg a MgAl–LDH nem mutat katalitikus aktivitást. Amennyiben a katalizátorok 400 °C-on hőkezelés után H<sub>2</sub>-es redukcióval előkezelték, alacsonyabb hőmérsékleten beindult a reakció, de rosszabb konverzióval. Metán CO<sub>2</sub>-os száraz reformálására pedig NiMgAl–LDH-ból készült, Ce-mal dópolt vegyes oxidot használtak szintézisgáz előállítására [138].

Az elektrokémiai kondenzátorok előnye, hogy nagy töltéssűrűségűek és hosszú élettartamúak. Közülük az LDH-k további kedvező sajátsága, hogy környezetbarátak, költséghatékonyak és jó fajlagos kapacitásúak. Gyenge vezetőképességük rendszerint elfedi fegyverzetként való alkalmazhatóságukat, ezért általában vezető anyagokkal javítják őket. Így a CoAl–LDH 192 Fg<sup>-1</sup> fajlagos kapacitása grafén-oxiddal alkotott kompozitjában 772 Fg<sup>-1</sup>-ra növekszik [139], és ez 10000 ciklus után sem csökken számottevően. Nemrégiben egy aszimmetrikus kondenzátor összeállításáról számoltak be, melyben a katód szénszönyegre leválasztott CoAl–LDH, az anód pedig redukált grafén-oxid volt [140]. A 617 Fg<sup>-1</sup> fajlagos kapacitás 90%-a 8000 kisütés után is rendelkezésre állt. A CoAl–LDH kapacitásának növelésére alkalmas a morfológia változtatása is, mivel a gömbbé összeállt kristályok háromszor jobbák a lapokból álló változatnál [141]. Kiemelkedően jó teljesítményű a MnCo–LDH@Ni(OH)<sub>2</sub> mag-héj szerkezet, melynek fajlagos kapacitása az életciklusa elején 2320 Fg<sup>-1</sup>, ami csupán 10%-kal csökken 5000 ciklus után [142]. Egy Co(OH)<sub>2</sub>@NiCo–LDH mag-héj kompozitot Li-S akkumulátor katódjaként használták fel [143]. Az üres térrész miatt egyrészt magas kén-tároló kapacitású anyagot kaptak, melynek külső felülete jól adszorbeálja a működés során keletkező poliszulfidokat.



#### 2.6.4 Műanyagadalékok

Egy LDH polimermátrixba ágyazása jelentősen javítja annak tűzálló sajátságait, mivel a hidroxid bomlása egyfelől endoterm, másrészt a víz elengedése csökkenti a tűz intenzitását [144], de kimutatták azt is, hogy a polimerben diszpergált vékony lapok csökkentik a szilárd anyag gázáteresztő-készségét is [82]. Az így előállított műanyagok hevítve kevesebb füstöt bocsátanak ki, bomlásuk magasabb hőmérsékleten indul be és lassabban szenesednek. Az LDH minősége jelentéktelen hatást gyakorol a hőállóságra, leggyakrabban MgAl-, CaAl- és ZnAl-LDH-t használnak és sokfajta polimer adalékolható, például: poliamid [145], poli(vinilklorid) [146], poli(metil-metakrilát) [147], polisztirol [148, 149], poli(vinil-alkohol) [150]. Ha az LDH-ba interkalált anion intenzív színű festék, úgy a hőtűrés javítása mellett polimerszínező szerepét is betöltheti az LDH [149]. Kis mennyiségű LDH beépítése jelentősen javítja a polimer szakítószilárdságát és nyúlási tulajdonságait [150], főként, ha többfalú szén nanocsövet is adunk a keverékhez. Ekkor a szakítószilárdság akár kétszeresére növelhető [151].

#### 2.6.5 Gyógyászat

Az LDH-k szerkezeti motívuma és biokompatibilitása lehetővé teszi, hogy anionos gyógyszermolekulák hordozójaként viselkedjenek. A szervezetbe juttatás után a hatóanyag leadása függ a közegtől. Por formában gyomorba juttatva a kieresztés gyors folyamat, mivel az LDH a savas oldatban feloldódik. Gyors biológiai felezési idejű és vízben gyengén oldódó komponensek esetén, mint a gyulladásgátló ibuprofén, előnytelen, mivel a gyógyszer gyorsan kiürül a szervezetből miután körülé a MgAl-LDH elreagál [152]. Az ilyen hatóanyagok lassú kioldódását elősegíti a formulázás megváltoztatása: gél mátrixba keverve egy olyan, membránokon is átdiffundáló kenőcsöt állítottak elő, ami vér és sejtnedv közegében is kb. 3 óra alatt ereszti el a kötött ibuprofént. A mindössze 90 perces biológiai felezési idejű, véralvadásgátlóként működő heparin MgAl-LDH-ba interkalálva a vérben már lassú kinetikával oldódik ki, 120 óra elteltével is csupán 40%-a kerül bele a véráramba [153].

Az orvostudomány egyik nagy kihívása a különféle ráktípusok gyógyszeres kezelése. Az anionos formába alakítható 5-fluoruracil egy egyszerű molekula, amelyet többek között bőrrák, gyomorrák, méhnyakrák és emlőrák kezelésére használnak. Ezt a hatóanyagot más inhibitorral együtt is el lehet juttatni a daganatos elváltozáshoz MgAl-LDH segítségével, hogy ott együttesen fejtsék ki jótékony hatásukat. Rákos sejtek növekedését gátló RNS-szálakkal együtt leadva csont, mell és végbél daganatos sejtejénél mutatott citotoxikus

aktivitást [154], míg a kinolin alapvázú kináz inhibitor BEZ-235 molekulával együtt elváltozott végbélsejtek növekedését állították meg [155].

Találunk példát olyan biológiai alkalmazási lehetőségekre is, amikor az LDH szerves komponenseinek van szerepe a működésben. Hidrotermális körülmények között sikerrel módosítottak MgAl-LDH-t radioaktív  $^{57}\text{Co}^{2+}$ -ionokkal [156]. Kimutatták azt is, hogy az izotóposan jelzett LDH egerek daganatos végbélsejtjeiben jó szelektivitással feldúsul, mialatt a környező belső szervek (vese, tüdő, máj) kevés sugárzó anyagot akkumulálnak, tehát alkalmazhatók célzott dózisleadásra. Anionos karboránszármazékkal módosított MgAl-LDH tumorsejtekben történő feldúsításával egy olyan magas  $^{10}\text{B}$ -koncentrációjú közeget teremtettek, ami bóralapú neutronbefogásos kemoterápiában hatásos [157]. Ennek a nem invazív eljárásnak a lényege az, hogy a célzott területen  $^{10}\text{B}$ -izotópokat dúsítunk fel, amik a környező természetes atomoknál jobb hatáskeresztmetszettel nyelik el a neutronokat. Második lépésben a bóratomok nagyenergiájú töltött részecskéket bocsátanak ki, amik a kóros sejteket (is) roncsolják.

#### 2.6.6 Szenzorika és emitterek

Az LDH-kba a fémionok nagy része beépíthető, akár anionos komplexként interkalálva vagy rácshelyként a brucitszerű rétegekben. Nem kivétel ez alól az f-mező két erősen lumineszkáló fémionja, az  $\text{Eu}^{3+}$ -ion és a  $\text{Tb}^{3+}$ -ion sem. Az  $\text{Eu}^{3+}$ -ion legerősebb emissziós vonalai 570 és 700 nm között helyezkednek el, a  $\text{Tb}^{3+}$ -ioné pedig 490 és 625 nm között, így előbbi esetén narancs vagy piros, utóbbinál zöld színű foszforeszcencia észlelhető. MgAlEu-LDH 395 nm hullámhosszúságú fényvel besugározva gerjeszthető, a domináns emisszió pedig 615 nm-en mérhető [158]. Hasonlóképpen megtartja lumineszkáló tulajdonságát a  $\text{Tb}^{3+}$ -ion is, mivel a MgAlTb-LDH emissziója 490 és 544 nm-nél éri el a maximumot [159], csakúgy, mint a magas hőmérsékleten hőkezelt CaAlTb-LDH is [160]. Érdekesség, hogy önmagában a MgAl-LDH alkalmas a luminol oxidációját követő kemilumineszcencia intenzitásának erősítésére [161]. A jelenséget  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidálószer jelenlétében lúgos közegben vizsgálták, és azzal magyarázták, hogy a bázis jelenlétében képződő szerves dianion és a  $\text{HO}_2^-$ -anion megkötődik az LDH-n, ahol az interkalált  $\text{CO}_3^{2-}$ -ionokból keletkező rövid élettartamú, peroxidkötést tartalmazó  $\text{HCO}_4^-$ -ionok oxidálják a luminolt.

Elektrokémiai és spektrometriás elven működő szenzorok is készíthetők LDH-kból. Karbamid [162] és metil-paration rovarölőszer [163] elektrokémiai meghatározására ureázzal ioncserélt ZnAl-LDH-t, illetve acetilkolin-észterázzal módosított MgAl-LDH-t alkalmaztak. Egy  $\text{Be}^{2+}$ -ionokra specifikus komplexképzővel interkalált MgAl-LDH nagy érzékenységű és

jó szelektívitású fluoreszcenciás szenzorként használható a fémion valódi vizekben történő kimutatására [164].

### 3. Célkitűzés

Amellett, hogy a réteges kettős hidroxidok összetétele hatással van katalitikus és optikai tulajdonságaira, valamint reaktivására, szerves anyag jelenlétében is eltérően viselkednek. A minták ilyen közegben való vizsgálatával a következőkre kerestük a választ:

- $\text{Ca}_2\text{Al}$ - és  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH, továbbá az utóbbi DBS-anionnal módosított változatának delaminálhatósága kismolekulás savamidokban és 5–8 szénatomszámú normál alkoholokban és a létrejövő kolloid kvantitatív jellemzése
- a kolloidok visszarendezése nátriumsók vizes oldatával
- vízzel korlátozottan elegyedő alkoholok hatása együttes lecsapással szintetizált  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -,  $\text{Mg}_2\text{Al}$ - és  $\text{Ca}_2\text{Ga}$ -LDH-k sajátságaira
- $\text{Ca}_2\text{Al}$ - és  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH előállítása szerves oldószer nélküli szol-gél típusú reakcióval
- a szol-gél módszerrel nyert szilárd fázis azonosítása és jellemzése
- NAD koenzimmel módosított  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH előállítása és alkalmazhatósága redoxireakció katalizátoraként

## 4. Kísérleti munka

A minták készítéséhez az alábbi vegyszereket használtuk, a NaOH kivételével mindig további tisztítás nélkül:

- nátrium-hidroxid, NaOH, 99%, VWR
- kristályvizes kalcium-nitrát,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , 99,5%, VWR
- kristályvizes magnézium-nitrát,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , VWR
- kristályvizes alumínium-nitrát,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , Fluka
- kristályvizes gallium-nitrát,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Fluka
- kalcium-klorid,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\geq 97\%$ , VWR
- kristályvizes alumínium-klorid,  $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich
- kalcium-metoxid,  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ , 97%, Sigma-Aldrich
- magnézium-etoxid,  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 98%, Sigma-Aldrich
- alumínium-etoxid,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 97%, Sigma-Aldrich
- NaDBS,  $p\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich
- nátrium-nikotinát,  $m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{COONa})$ , 98%, Sigma-Aldrich
- $\text{NaNAD}^+$ ,  $(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{OH})_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{Na})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{OH})_2(m\text{-NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)$
- hidrokinon,  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich
- $p$ -benzokinon,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich
- hidrogén-peroxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 tömeg%-os vizes oldat, VWR
- aceton,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , 99,9%, VWR
- etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99%, VWR
- propán-1-ol,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 99,5%, VWR
- bután-1-ol,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , 99,9%, Honeywell
- pentán-1-ol,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich
- hexán-1-ol,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , 98%, Sigma-Aldrich
- heptán-1-ol,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ , 98%, Merck
- oktán-1-ol,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , 99%, Sigma-Aldrich
- 2-etilhexán-1-ol,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\geq 99,6\%$ , Sigma-Aldrich
- oktán-2-ol,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich
- oktán-3-ol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 99%, Sigma-Aldrich
- oktán-4-ol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{CH}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich
- formamid,  $\text{HCONH}_2$ , 99,7%, VWR
- $N$ -metil-formamid,  $\text{HCONH}(\text{CH}_3)$ , 99%, Sigma-Aldrich

- *N,N*-dimetil-formamid,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , 99,9%, VWR
- *N*-metil-acetamid,  $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_3)$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich
- *N,N*-dimetil-acetamid,  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , 99%, Sigma-Aldrich
- nátrium-nitrát,  $\text{NaNO}_3$ , 99,7%, VWR
- nátrium-klorid,  $\text{NaCl}$ ,  $\sim 100\%$ , VWR
- kristályvizes nátrium-acetát,  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Reanal
- nátrium-D-glükonát,  $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{COONa}$ ,  $\geq 99\%$ , Fluka
- nátrium-karbonát,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 99,9%, VWR
- kristályvizes nátrium-dikromát,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Merck
- kristályvizes nátrium-szulfát,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ , 99,8%, VWR
- kristályvizes trinátrium-citrát,  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3\text{Na}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\sim 100\%$ , VWR
- nátrium-hexanitrokobaltát(III),  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\geq 99,9\%$ , Alfa Aesar
- kristályvizes trinátrium-foszfát,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , VWR
- nitrogén,  $\text{N}_2$ , 99,995%, Messer

#### 4.1 A nátrium-hidroxid-oldat készítése

A kutatócsoportban széleskörűen használják a NaOH-ot, ezért abból beméréssel készítettünk egy kb. 20 M koncentrációjú közös törzsoldatot, melyből a szilárd vegyszer állása során keletkező  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kiülepszik és szűréssel eltávolítható. A pontos összetétel a sűrűség ismeretében kiszámolható [165]. Ezután a megfelelő mértékű hígítással elkészíthető a szükséges töménységű NaOH-oldat. Munkánk minden szakaszában fordított ozmózissal ionmentesített vízzel dolgoztunk.

#### 4.2 A réteges kettős hidroxidok előállítása

##### 4.2.1 Szintézis együttes lecsapással

Munkánk során a következő anyagokat állítottuk elő együttes lecsapással:  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -,  $\text{Ca}_2\text{Al}$ - és  $\text{Ca}_2\text{Ga}$ -LDH. A receptek egymástól csupán a felhasznált fémsókban különböznek, és az általános készítmód a következőkben olvasható. Egy, a  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ -ra nézve  $c = 0,30$  M, míg a  $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ -ra nézve  $c = 0,15$  M törzsoldatot készítettünk közvetlen beméréssel, amit rögtön egy gázzal átöblíthető, lügálló edénybe töltöttünk. Mágneses kevertetés közben néhány percig  $\text{N}_2$ -gázzal öblítettük a gázteret a  $\text{CO}_2$  beoldódásának elkerülése érdekében. A kívánt  $\text{pH} = 13$  értéket 3 M NaOH-oldat adagolásával érték el. Néhány napos kevertetés, majd  $\text{CO}_2$ -cspada használatával végrehajtott szűrés után kaptuk meg a szilárd termékeket.

Kíváncsiak voltunk a szintézis elején jelenlévő vízzel korlátozottan elegyedő alkoholok hatására is. Ezekben a kísérletekben a fém sók közös oldatához telítési koncentrációban adtunk közepes szénatomszámú normál alkoholokat hexán-1-oltól oktán-1-olig, illetve oktanolizomereket (oktán-2-olt, oktán-3-olt, oktán-4-olt és 2-etilhexán-1-olt). Összehasonlítóképpen az alkoholok hatását úgy is megvizsgáltuk, hogy a szerves anyagot nélkülöző módszerrel kapott LDH-kat szárítás után  $1 \text{ g/dm}^3$  koncentrációban kevertettük hét napon keresztül tiszta bután-1-olban. A nagyobb szénatomszámú alkoholok delamináló hatása miatt a velük elvégzett kísérletek sikertelenek voltak.

#### 4.2.2 Szintézis szol-gél módszerrel

Az Al-tartalmú LDH-kat szol-gél technikával is előállítottunk. Ehhez a dörzsöléssel összekevert alkoxid-prekursorokat állandó kevertetés mellett adtuk az  $50 \text{ cm}^3$  térfogatú vizes közeghez. A teljes fémion-anyagmennyiség  $0,01 \text{ mol}$  volt  $2:1 \text{ M}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}}$  arányban. A folyadék összetételének és az öregítési szakasznak is megfigyeltük a termékre gyakorolt hatását. Ennek érdekében némely minta esetében  $\text{NaNO}_3$ -ot,  $\text{NaOH}$ -ot, avagy mindkettőt feloldottunk vízben. A  $\text{NO}_3^-$ -ionok mennyisége ekvimoláris volt a bevitt fémionokéval, míg a  $\text{NaOH}$ -dal előre beállított  $\text{pH} = 13$  értéket biztosítottunk. Néhány napos kevertetés után a mintákat  $25$ ,  $60$  és  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ -on öregítettük, majd a 4.2.1 fejezetben leírtak szerint dolgoztuk fel azokat.

#### 4.3 A DBS-ion beépítése direkt anioncserével $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -ba

A felületaktív anion bevitelét a  $\text{NaDBS}$  tömény oldatából készített  $50 \text{ cm}^3$  térfogatú híg oldattal értük el, amelyhez  $500 \text{ mg}$  LDH-t adtunk. A szerves ion anyagmennyisége fele volt az LDH-énak. A gázteret az ioncsere előtt  $\text{N}_2$ -nel öblítettük ki, hozzáadtuk az LDH-t, majd a kevertetés előtt  $15$  percig ultrahangos kádban rázattuk a keveréket az interkaláció segítésére. A terméket a 4.2.1 fejezetben leírt módon nyertük ki.

#### 4.4 A réteges kettős hidroxidok delaminálása

A delamináció vizsgálatához az LDH-kból ( $\text{Ca}_2\text{Al}$ -,  $\text{Mg}_2\text{Al}$ - és  $\text{DBS-Ca}_2\text{Al-LDH}$ )  $1 \text{ g/dm}^3$  koncentrációjú szuszpenziót készítettünk a következő szerves folyadékokban: bután-1-ol, pentán-1-ol, hexán-1-ol, heptán-1-ol, oktán-1-ol, formamid, *N*-metil-formamid, *N*-metil-acetamid, *N,N*-dimetil-formamid, *N,N*-dimetil-acetamid. A vegyületcsaládok kiválasztását irodalmi előzményekre (bután-1-ol és formamid) alapoztuk, azonban fel akartuk deríteni azt is, hogy milyen szerepet játszik a delaminációban az alkohol szénláncának hosszúsága és az amidok polaritása. Néhány nap inert atmoszféra alatti kevertetés után a szuszpendált

részecskéket DLS módszerrel jellemeztük. Megvizsgáltuk azt is, hogy egy rövid, ötperces, ultrahangos fürdőben megvalósított rázatás milyen hatással van a kolloidra. A kolloidstabilitás leírására időfüggő méréseket terveztünk, melyekben a mérendő kolloidot tíz percig hagytuk a készülékben, és percenként detektáltuk az átlagos szolvatált részecskeméretet.

#### 4.5 Delaminált réteges kettős hidroxidok visszarendezése

A jó delaminációs sajátságokkal rendelkező folyadékokból megpróbáltuk visszaépíteni a  $Mg_2Al$ -LDH-t nátriumsók vizes oldatának hozzáadásával. Ahhoz, hogy megtudjuk, vajon az anion beépül-e a termékbe, az alábbi sókat oldottuk vízben 0,5 M koncentrációban: NaCl,  $CH_3COONa \times 3H_2O$ , Na-glükonát,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2Cr_2O_7 \times 2H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \times 10H_2O$ , Na-citrát dihidrát),  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ,  $Na_3PO_4 \times 12H_2O$ . Az LDH-t a **4.4 fejezetben** bemutatott módon delamináltuk, majd hozzáadtuk a sók vizes oldatát és néhány napig kevertettük a vizes-szerves keveréket. A terméket a *4.2.1 fejezetben* leírtak szerint szeparáltuk.

#### 4.6 Nikotínation és NAD-koenzim interkalálása $Ca_2Al$ -LDH-ba

A nagy térkitöltésű NAD-dal végzett kísérletek előtt megvizsgáltuk, hogy a kisebb építőegységét, a nikotínationt milyen technikával tudjuk rögzíteni az LDH-ban. Az interkalációhoz a hordozót a *4.2.1 fejezetben* leírt módon készítettük, azonban nitrátsók helyett  $CaCl_2$ -ot és  $AlCl_3 \times 6 H_2O$ -ot használtunk. A szerves anionok beépítése nátriumsójuk felhasználásával történt meg, anion:LDH anyagmennyiség-arányként 3:1 értéket választva. Direkt anioncsere során 1:5:1 térfogatarányú víz-etanol-3 M NaOH-oldat elegyben oldottam a szerves nátriumsót, majd beadagoltam a  $Ca_2Al$ -LDH-t, miután néhány percig inert  $N_2$ -gázzal öblítettük ki a folyadék feletti légteret. 1 hetes kevertetés végeztével a *4.2.1 fejezetben* megismert módon preparáltuk a terméket. A dehidratációs-rehidratációs módszer ettől annyiban különbözött, hogy nem az LDH-t, hanem a belőle 500 °C-on készített oxidot használtuk fel.

A NAD-koenzimmel ioncserélt LDH-t egy redoxi-tesztreakcióban is kipróbáltuk mint katalizátor. A katalizátor 1 mg tömegű részletét 50 cm<sup>3</sup> hidrokinon-oldathoz adtuk hozzá ( $c = 0,0276 \text{ g/dm}^3$ ), majd 16,7 µL 30 tömeg%-os  $H_2O_2$ -dal elegyítve 1 órán át játszottuk le a reakciót katalizátor nélkül, a NaNAD vizes oldatának hozzáadásával, illetve a módosítatlan LDH és a NAD-dal interkalált LDH jelenlétében is. A reakcióidő lejártával az átalakult anyag mennyiségét UV-látható elnyelés alapján határoztuk meg.



## 4.7 A felhasznált műszeres technikák

### 4.7.1 Porróntgen diffraktometria

A szilárd minták analízisét porróntgen diffraktometriával (PXR) hajtottuk végre. A méréseket egy Rigaku Miniflex II készüléken végeztük 0,15148 nm hullámhosszúságú  $\text{CuK}\alpha$  sugárzás alkalmazásával a  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$  tartományban. A diffraktogramok értékeléséhez az EXPO2014 programcsomagot használtuk [166].

### 4.7.2 Infravörös spektroszkópia

A minták Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiás (FT-IR) spektrumait egy folyékony  $\text{N}_2$ -nel hűtött MCT detektorral ellátott BIORAD FTS-65A/896 készülékkel rögzítettük  $4\text{ cm}^{-1}$  felbontás mellett, mintánként 256 spektrum akkumulációja után. A spektrumokat KBr-dal hígítva vettük fel diffúz reflektancia üzemmódban. A spektrumok alapvonal-korrektúrához a berendezéshez mellékelt Win-IR szoftvert használtuk.

### 4.7.3 Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadisperzív röntgenanalízis

Morfológiai információk gyűjtéséhez egy Hitachi S-4700 típusú pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) használtunk 10 kV gyorsító feszültség mellett. A porokat szénalapú ragasztón vittük fel a mintatartó korongra és a jobb kontraszt elérése érdekében fémréteggel vontuk be egy Quorum Technologies SC7620 fizikai gőzleválasztás elvén filmbevonóval. A mikroszkóphoz csatolt energiadisperzív röntgen röntgenanalizátorral (EDX) a minta elemösszetétele határozható meg. Ekkor a katódra 20 kV feszültséget kapcsolunk és a fémdepozíciót is elhagytuk a mintaelőkészítés során.

### 4.7.4 Dinamikus fényszórásmérés

A delamináció ellenőrzésére és a kolloidstabilitás meghatározására dinamikus fényszórásmérést (DLS) használtunk. A részecskeméret jellemzésére az úgynevezett Z-átlag ( $Z_a$ ) mennyiséget alkalmaztuk, ami a részecskeméret intenzitással súlyozott harmonikus közepe és a szolvatált részecskékről ad információt. Mivel az LDH lapok és kristályok nem gömbszerűek, ezért pontos értéket nem kapunk a DLS-mérések alapján, de az adatok egymással összehasonlíthatók. A mérésekhez Malvern NanoZS berendezést használtunk He-Ne lézer fényforrással ( $P = 4\text{ mW}$ ,  $\lambda = 633\text{ nm}$ ) és  $173^\circ$  detektálási szögben,  $25^\circ\text{C}$ -on. A magasabb hőmérséklet ( $35^\circ\text{C}$ ) használatára csupán az *N*-metil-acetamid használatakor volt szükség, aminek az olvadáspontja  $27\text{--}28^\circ\text{C}$ . Az  $1\text{ g/dm}^3$  bemérési koncentrációjú mintákat az adott szerves folyadékkal tízszeresére hígítottam a mérési körülmények optimalása érdekében.

#### 4.7.5 UV-látható spektrofotometria

A NAD-anion katalitikus aktivitásának megállapításához fotometriás méréseket végeztünk, mivel a hidrokinon és a *p*-benzokinon is fényelnyelő sajátságú az UV-látható hullámhossztartományban. A mérésekhez a 200–400 nm intervallumot választottuk egy Shimadzu UV-1650PC berendezésen, 1 nm-es felbontóképességgel. A számításokhoz a hidrokinon 289 nm-nél, illetve a *p*-benzokinon 246 nm-nél található abszorpciós csúcsát választottuk. A szabad NAD 258 nm hullámhossznál felfedezhető elnyelése csupán a NaNAD oldatával elvégzett reakcióban zavarta a kiértékelést.

#### 4.7.6 Számítógépes molekulamodellezés

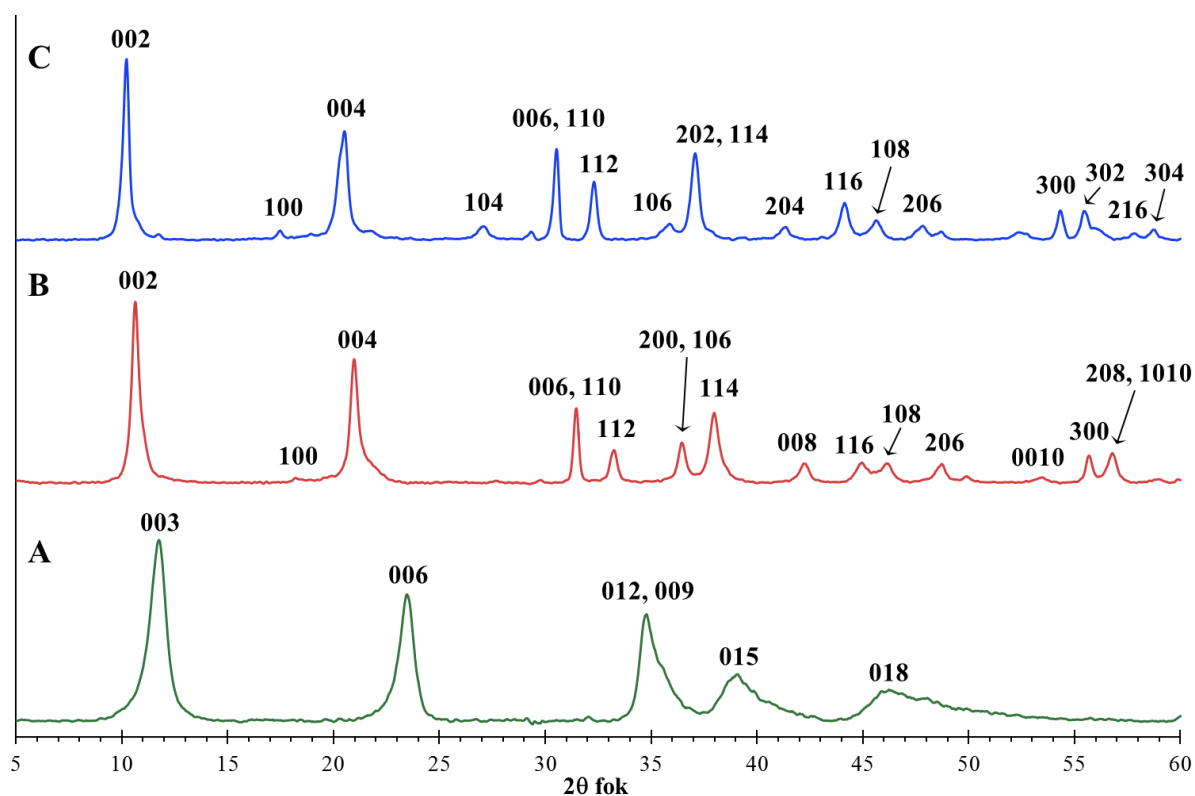
Az interkalált szerves anionok geometriai paramétereit teljes geometriai optimalizálással határoztuk meg, amelyet a Hyperchem 8.0 programcsomagban megtalálható 6-31 G\*\* *ab initio* módszerrel végeztünk el. Az optimalizálást akkor tekintettük befejezettnek, amikor a gradiens norma 0,01 alá csökkent.

## 5. Eredmények bemutatása és értékelése

### 5.1 Az alap Mg<sub>2</sub>Al-, Ca<sub>2</sub>Al- és Ca<sub>2</sub>Ga-LDH-k előállítása együttes lecsapással

Mivel munkánk alapját ez a három LDH képezte, ezért ezeket különféle technikákkal állítottuk elő, elsőként a legelterjedtebb szintézismódszerrel, az együttes lecsapással. A két Al-tartalmú LDH közismert az irodalomban, és csoportunk is kiterjedten tanulmányozta ezeket, így elegendő tapasztalatunk volt ahhoz, hogy az előállítás körülményeit úgy válasszuk meg, hogy azok mindhárom anyag szintézisére alkalmasak legyenek.

A két Ca-tartalmú LDH szerkezete eltér a Mg<sub>2</sub>Al-LDH-étől, így a diffraktogramok jellegzetességei eltérőek (3. ábra). A minták indexelését mi végeztük el az Expo2014 programcsomaggal. Az eredmények egybevágnak a Mg<sub>2</sub>Al-LDH (JCPDS #35-0964) és a Ca<sub>2</sub>Al-LDH (JCPDS #89-6723) az irodalomban és a jelzett adatbázisban megtalálható adataival.



3. ábra Az együttes lecsapással előállított (A) Mg<sub>2</sub>Al-, (B) Ca<sub>2</sub>Al- és (C) Ca<sub>2</sub>Ga-LDH minták röntgen-diffraktogramjai.

A romboéderez osztályozású LDH-k, mint amilyen a Mg<sub>2</sub>Al-LDH is, diffraktogramjairól jellemzően hiányoznak azok a reflexiók, melyek (*hkl*) Miller-indexére nem teljesül az alábbi feltétel:  $-h + k + l = 3 \cdot m$ , ahol *m* egész szám [4]. Megjegyzendő, hogy az általunk készített anyag rétegtávolsága jelentősen, 0,12 nm-rel eltér az irodalomban közölt

Mg<sub>2</sub>Al–NO<sub>3</sub>-LDH-étől [167], illetve a társított JCPDS-kártya is a Mg<sub>2</sub>Al–OH-LDH-ról készült. Valószínűsíthető, hogyha a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ion be is épül a szerkezetbe, az csupán kis mennyiségben történik. Ezzel szemben, a Ca<sub>2</sub>Al–NO<sub>3</sub>- és a Ca<sub>2</sub>Ga–NO<sub>3</sub>-LDH hexagonális, döntően olyan reflexiók fedezhetők fel a 3. ábrán is, melyek indexelésére a következő feltétel valósul meg:  $-h + k + l \neq 3m$ , ahol m egész szám, emiatt több reflexió köszön vissza a Ca-ot tartalmazó LDH-k diffraktogramjáról.

A PXRD mérések által kapott eredményekből kiszámítható az LDH rétegtávolsága ( $c_0$ , a Bragg-egyenletből) és a krisztallitok átlagos vastagsága ( $d$ , a Scherrer-egyenletből). Emellett, az LDH politípusa megadja, hogy hányszor ismétlődik egy réteg az elemi cellán belül ( $k$ ), így az elemi cella két paramétere is számítható. Az ( $110$ ) reflexió helyéből az „a” paraméter ( $a = 2d_{110}$ ), a  $kc_0$  szorzatból a „c” paraméter számítható. A hexagonális szerkezet miatt az elemi cellában  $a = b$ . Az átlagos kristályon belül elemi cellák száma ( $P_0$ ) „d” és „c” hányadosa, míg  $kP_0$  megadja ugyanezen kristályt felépítő rétegek számát ( $P_1$ ). Ezeket a mennyiségeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

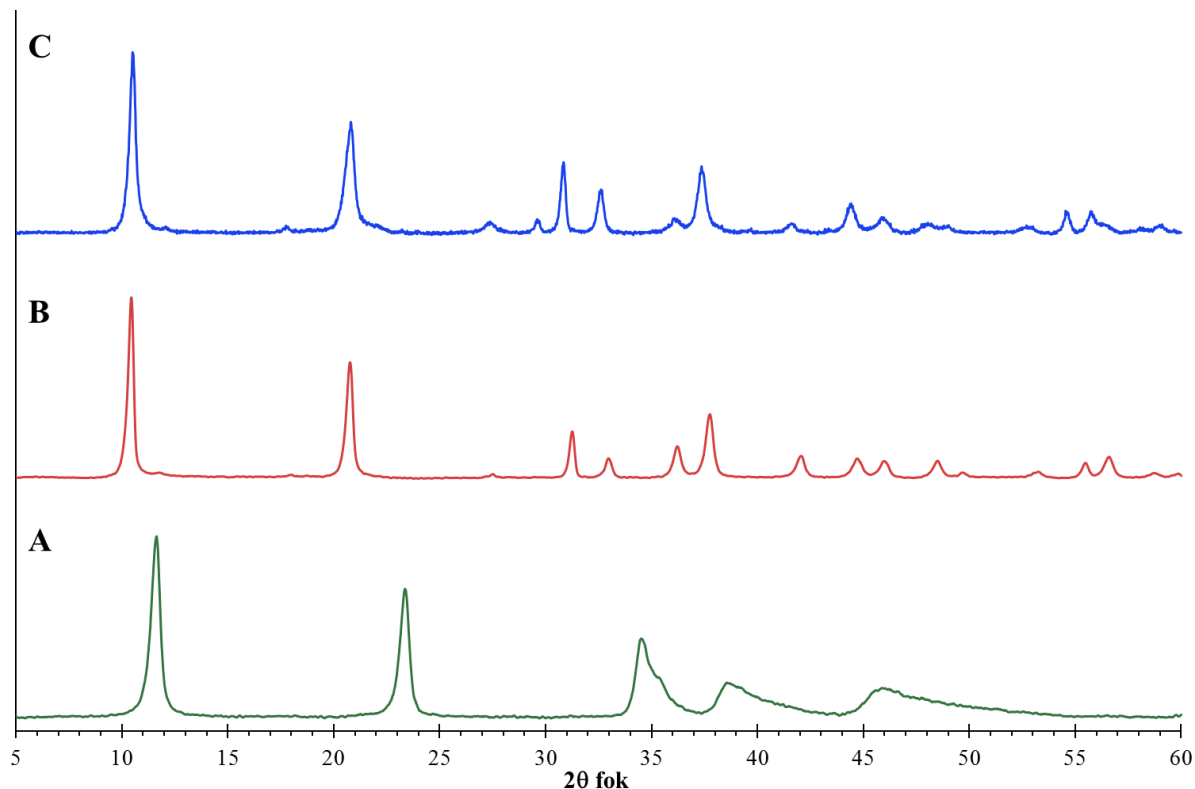
**1. táblázat Az együttes lecsapással előállított Mg<sub>2</sub>Al-, Ca<sub>2</sub>Al- és Ca<sub>2</sub>Ga-LDH minták kristálytani adatai.**

Minta	$c_0$ (nm)	$d$ (nm)	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$P_0$	$P_1$
Mg <sub>2</sub> Al-LDH	0,770	9	0,304	2,31	3,9	11,7
Ca <sub>2</sub> Al-LDH	0,865	27	0,575	1,73	15,6	31,2
Ca <sub>2</sub> Ga-LDH	0,865	27	0,584	1,73	15,6	31,2

Ahogy az ábrázolt értékek is mutatják, a Mg<sub>2</sub>Al-LDH 3R, míg a Ca<sub>2</sub>M<sup>III</sup>-LDH-k 2H politípusúak. Mivel utóbbiak rétegtávolsága és átlagos vastagsága is megegyezik, ezért szerkezetük hasonló. Elmondható továbbá, hogy a Mg<sub>2</sub>Al-LDH sokkal vékonyabb részecskékből áll, azonban, mint azt az **5.2 fejezetben** megmutatjuk, sokkal kisebb átmérőjűek is, így alakjuk tömörsibb, mint a Ca-tartalmú LDH-ké.

## **5.2 Mg<sub>2</sub>Al-, Ca<sub>2</sub>Al- és Ca<sub>2</sub>Ga-LDH előállítása együttes lecsapással, alkohol jelenlétében**

Alkoholok hozzáadásával is előállítható volt mindhárom LDH és az így, hexán-1-ollal elkészített minták röntgendiffraktogramját mutatjuk be a 4. ábrán. A többi alkohol jelenlétében előállított LDH diffraktogramja hasonló volt.



4. ábra Az együttes lecsapással, hexán-1-ol jelenlétében előállított (A) Mg<sub>2</sub>Al-, (B) Ca<sub>2</sub>Al- és (C) Ca<sub>2</sub>Ga-LDH minták röntgendiffraktogramjai.

Látható, hogy a reflexiók pozíciói és intenzitásaik arányai jó egyezést mutatnak az alkohol nélkül előállított LDH-kével, amelyeket a 3. ábrán mutattunk be. Az alkoholt tartalmazó oldatból lecsapott minták kristálytani sajátosságait a 2. táblázatban foglaltuk össze.

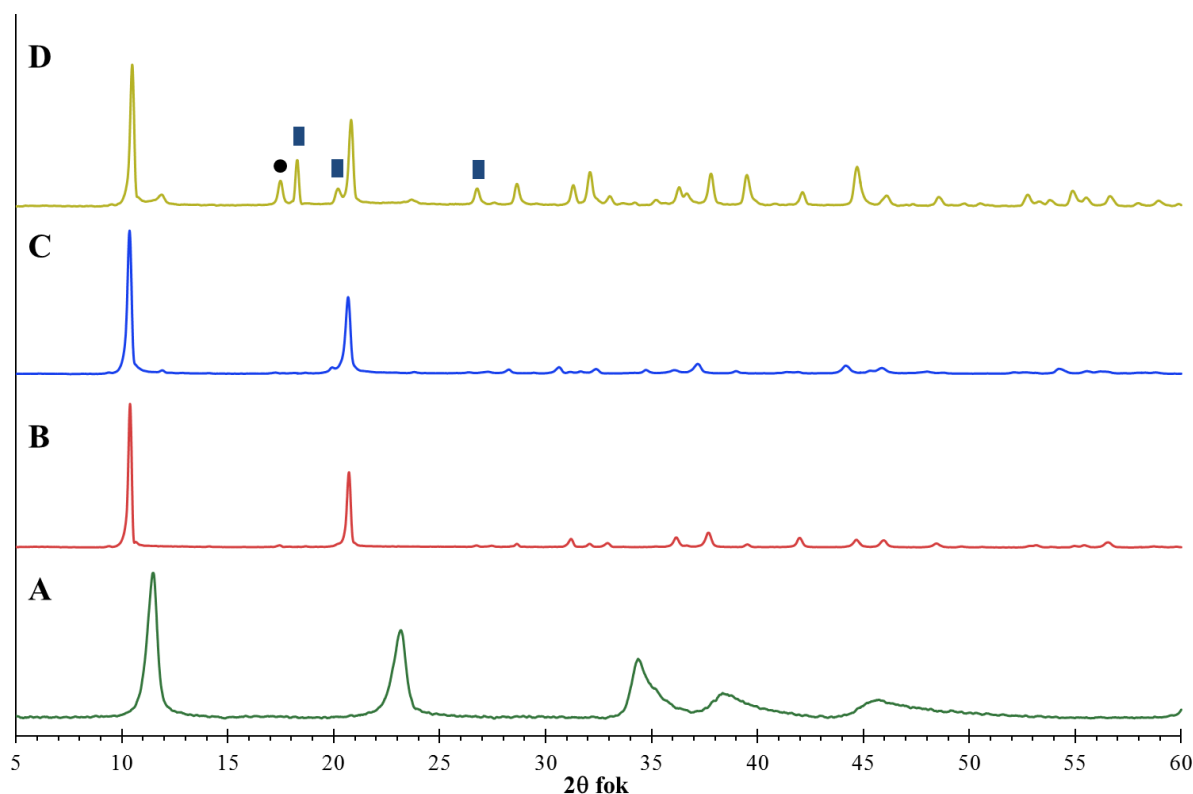
2. táblázat Az együttes lecsapással, alkoholos közegből előállított Mg<sub>2</sub>Al-, Ca<sub>2</sub>Al- és Ca<sub>2</sub>Ga-LDH minták kristálytani adatainak **minimális**, átlagos és **maximális** értékei

Minta	c <sub>0</sub> (nm)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>
Mg <sub>2</sub> Al-LDH	0,761	9	0,302	2,28	3,9	11,7
	0,767	15	0,303	2,30	6,5	19,5
	0,770	18	0,304	2,31	7,9	23,7
Ca <sub>2</sub> Al-LDH	0,832	23	0,567	1,66	13,5	27
	0,844	28	0,570	1,69	16,6	31,2
	0,856	32	0,572	1,71	18,9	37,8
Ca <sub>2</sub> Ga-LDH	0,846	21	0,577	1,69	12,4	24,8
	0,854	24	0,580	1,71	14	28
	0,862	27	0,581	1,72	16	32

Míg nagyobb mennyiségű alkohol rétegeközi térbe épülése a rétegeközi tér méretét megnöveli (mivel molekulái a vízénél nagyobbak), addig a vízzel telítési koncentrációban

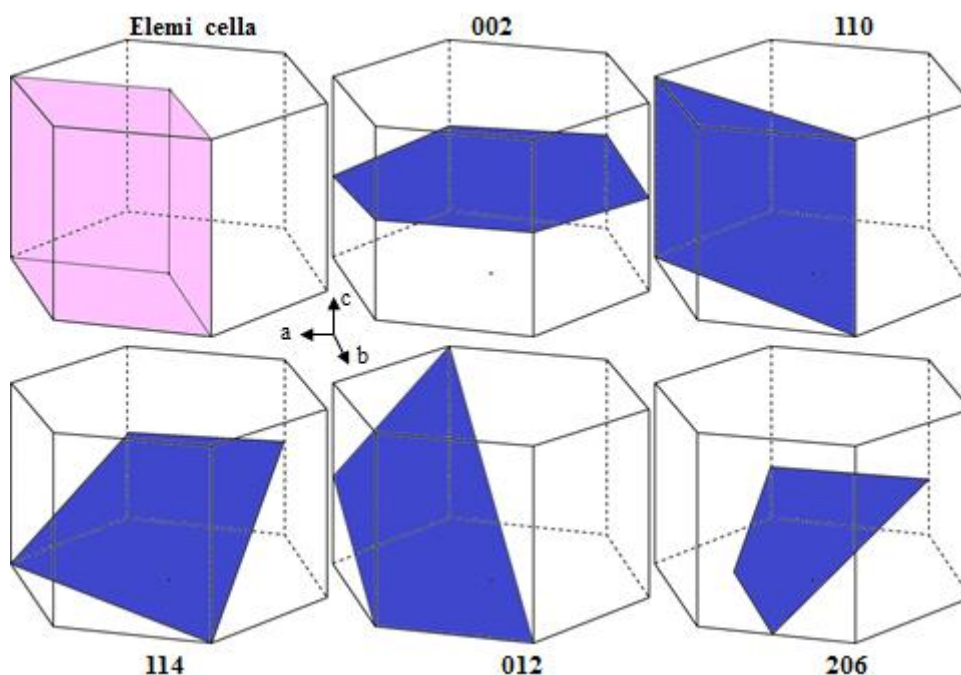
elegyített alkoholok kis mértékben csökkentik a rétegtávolságot. Ennek oka valószínűleg az, hogy néhány alkoholmolekula szolvatálja a rétegek közötti teret úgy, hogy egymástól elegendően nagy távolságra találhatók ahhoz, hogy az LDH rétegre ne merőlegesen, hanem inkább párhuzamosan helyezkedjenek el. Ráadásul, mivel a hosszú szénláncuk hidrofób tulajdonságú, csökkentik a rétegek közötti tér hidratáltságát, így egy kompaktabb szerkezet alakul ki, mivel az LDH hidratáltsága befolyásolja a rétegtávolságot [168]. Az effektus, ami a  $Mg_2Al$ -LDH esetén gyakorlatilag elhanyagolható, véletlenszerű, nem állítható fel korreláció az alkohol és az egyes rétegtávolság értékek között. A kristályok vastagságára az alkohol nincs hatással.

A kísérleteket megismételtük úgy, hogy NaOH hozzáadása, valamint kevertetés után a csapadékos mintát szárítószekrénybe helyeztük. Az így, 60, illetve 90 °C-os utókezelésnek kitett termékek röntgendiffraktogramjait az 5. ábrán mutatjuk be. 60 °C-on történő öregítés után a minták kémiai összetétele számottevően nem változik; nem jelenik meg új fázis a termékben, viszont 90 °C-on történő melegítés alatt a Ca-tartalmú LDH-k bomlanak  $Ca(OH)_2$  (JCPDS #84-1275) és  $Al(OH)_3$  (bayerit, JCPDS #83-2256) keletkezése mellett. Ezek megfigyelhetők az 5.D ábrán, de a Ga-tartalmú minták esetén is ugyanilyen változás utal a különálló hidroxidok keletkezésére.



5. ábra Az együttes lecsapással, hexán-1-ol jelenlétében előállított és 60 °C hőmérsékleten öregített (A)  $Mg_2Al$ -, (B)  $Ca_2Al$ - (C)  $Ca_2Ga$ -LDH minták, illetve a 90 °C-on öregített (D)  $Ca_2Al$ -LDH minta röntgendiffraktogramjai. [fekete kör:  $Ca(OH)_2$ , kék téglalap:  $Al(OH)_3$ ]

A reflexiók karakterisztikus eltéréseket mutatnak a 3. ábrán látottakhoz képest. Az alacsonyabb szögeknél megtalálható  $(00l)$  reflexiók relatív intenzitása megnő azokéhoz képest, melyekre  $h, k \neq 0$ . Az ilyen jelenségek magyarázhatók a minta morfológiájának megváltozásával, mivel a reflexiók intenzitása növekszik a röntgenfotonokat szóró kristálysíkok felületének gyarapodásával. Néhány, általunk szintetizált LDH esetén észlelhető sík, valamint az önkényes elemi cella (romboéder) sematikus orientációját a 6. ábrán mutatjuk be.



6. ábra A réteges kettős hidroxidokra jellemző kristálysíkok elhelyezkedése a kristályon belül.

Mindezekből az következik, hogyha a  $(002)$ , illetve a  $Mg_2Al$ -LDH esetén a  $(003)$  lapok felületének növekménye számottevően nagyobb, mint a  $30^\circ$  feletti síkoké (amennyiben azok mérete változik), akkor a diffraktogramon elnyomják a velük nem párhuzamos síkok reflexióit.

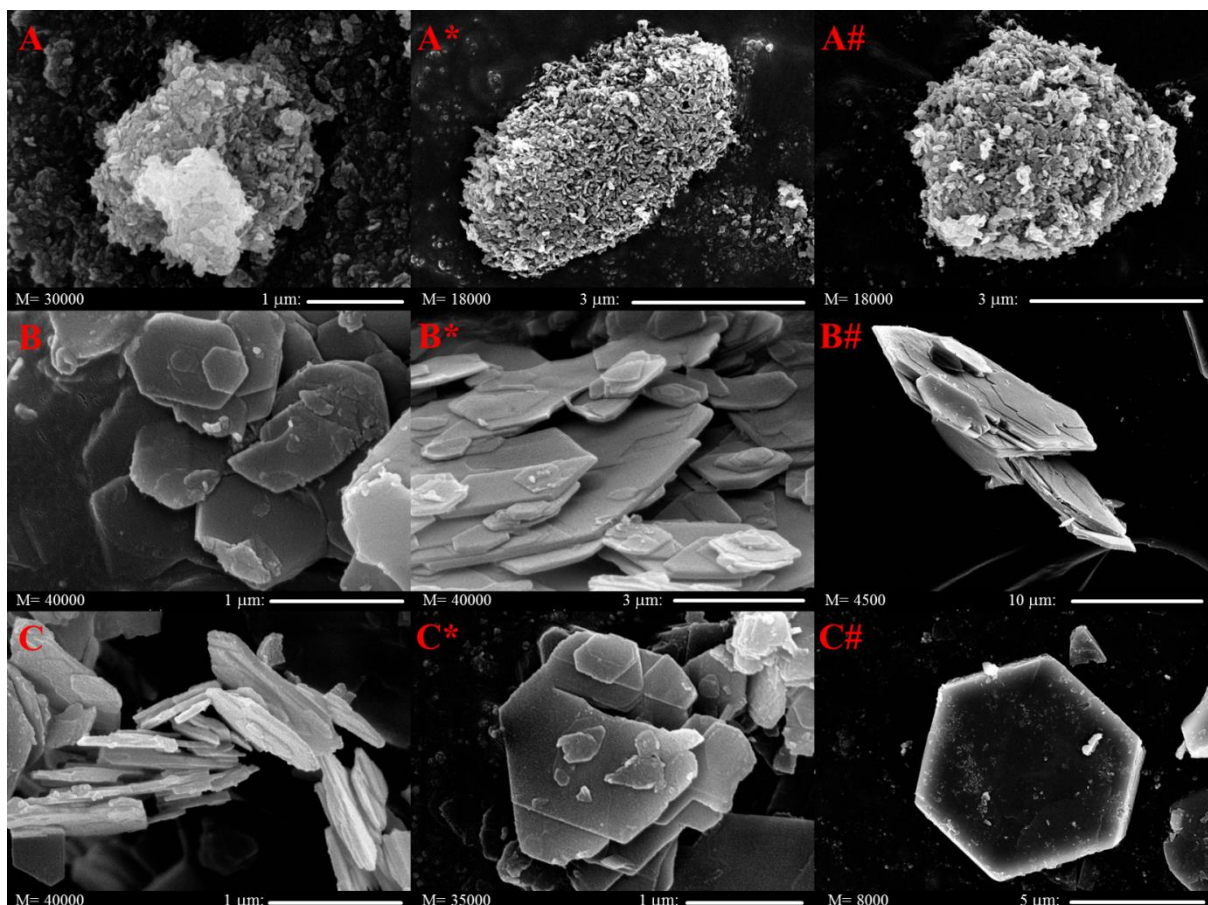
Alkoholt tartalmazó közegből leválasztott, majd magasabb hőmérsékleten kezelt LDH-k kristályparamétereit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat Az együttes lecsapással, alkoholos közegből előállított és 60 °C-on öregített Mg<sub>2</sub>Al-, Ca<sub>2</sub>Al- és Ca<sub>2</sub>Ga-LDH minták kristálytani adatainak **minimális**, átlagos és **maximális** értékei.

Minta	c <sub>0</sub> (nm)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>
Mg <sub>2</sub> Al-LDH	0,769	14	0,303	2,31	6,0	18,1
	0,770	15	0,303	2,31	6,1	19,5
	0,773	16	0,305	2,32	6,9	208
Ca <sub>2</sub> Al-LDH	0,827	37	0,565	1,65	22,4	44,8
	0,840	48	0,568	1,68	28,5	57
	0,860	58	0,571	1,72	34,1	68,2
Ca <sub>2</sub> Ga-LDH	0,848	36	0,576	1,70	20,9	41,9
	0,853	41	0,578	1,71	24	48
	0,860	46	0,581	1,72	27	54

A 3. táblázat adatai alapján elmondható, hogy a hőkezelés nincs hatással a Mg<sub>2</sub>Al-LDH tulajdonságaira, mivel mind a rétegtávolság, mind az átlagos részecskevastagság változatlan. Ezzel párhuzamban, a végig szobahőmérsékleten tartott minta diffraktogramja hőkezelés hatására sem változik. A Ca<sub>2</sub>Al- és Ca<sub>2</sub>Ga-LDH-t megvizsgálva arra a megállapításra jutottunk, hogy míg a cellaparaméterek szélesebb skálán változnak, mint hőkezelés nélkül, ugyanúgy kisebb rétegtávolságú LDH keletkezik, ám a kristályok vastagsága megnő. Ez a megállapítás azonban nem magyarázza meg a diffraktogramjaikon végbemenő változást, mivel több elemi cella egymásra halmozása nem jár együtt a (00l) lapok fajlagos területnövekedésével, ehhez a kristály méretarányát kell megnövelni. Így, előre jósolhatóan, az eredetihez képest kissé megvastagodott részecskék átmérője úgy változik, hogy a (00l) bázislapok által okozott intenzitásváltozás legyen meghatározó. Hasonló jelenséget kimutattak már CaSO<sub>4</sub> esetében is [169], illetve néhány szerves oldószer (pl. glicerin, etanol) kristályosodást segítő hatását is megfigyelték, de csupán kisebb szénatomszám esetén [170]. A változás igazolására a mintákról SEM felvételeket készítettünk, amelyek közül a hexán-1-olt tartalmazó közegből leválasztott LDH-kat mutatjuk be, de kell megjegyezzük, hogy minden alkohol esetén ugyanaz volt a tapasztalat (7. ábra).

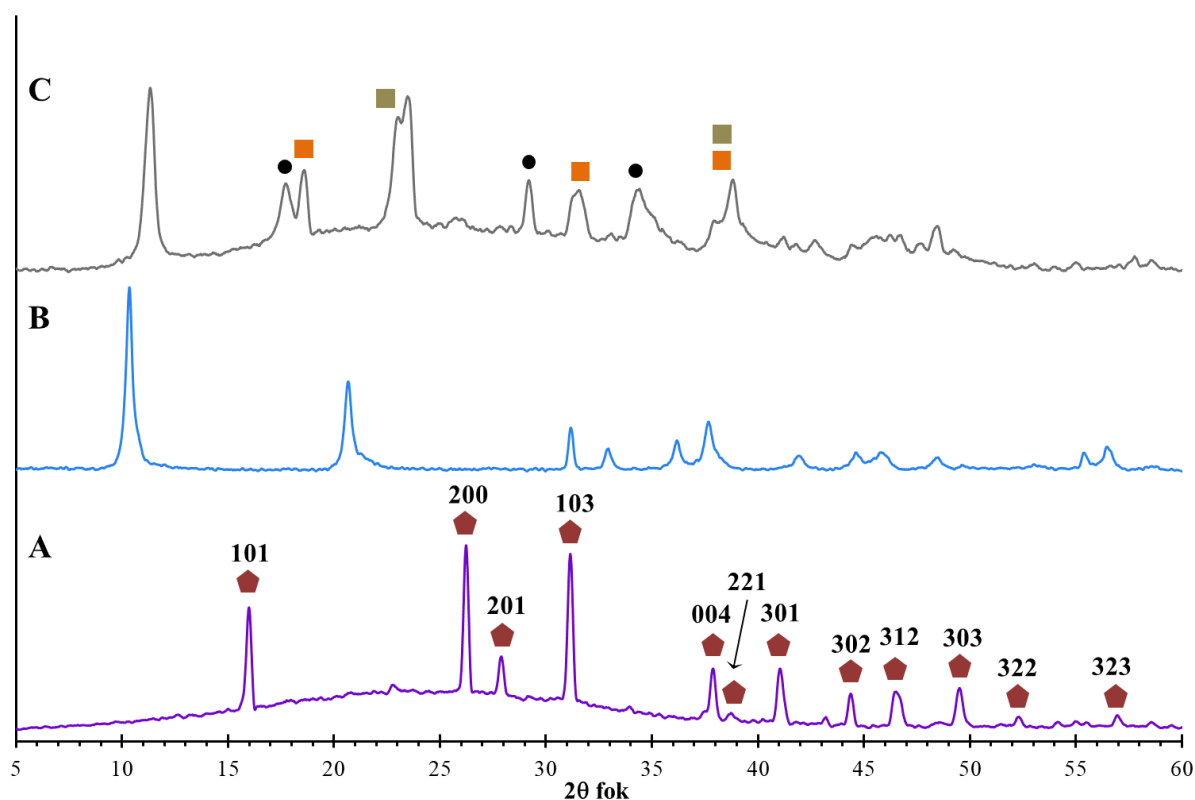




7. ábra Az együttes lecsapással szintetizált (A) Mg<sub>2</sub>Al-, (B) Ca<sub>2</sub>Al- és (C) Ca<sub>2</sub>Ga-LDH minták SEM felvételei (\*: hexán-1-ol jelenlétében, #: hexán-1-ol jelenlétében és 60 °C-on öregítve).

A felvételek egyrészt jellemzőek a vizsgált LDH-kra, másrészt a PXRD adatokat kiegészítik. Megfigyelhető, hogy a Mg<sub>2</sub>Al-LDH parányi kristallitok összetapadásával képződő agglomerátumokból áll, és az egyes részecskék mérete, illetve méretaránya nem változik a közeg változtatása ellenére, a részecskék morfológiája (ami jobban kivehető az A\* és A# képeken) tömött, zabszemre emlékeztető. A Ca<sub>2</sub>Al-LDH és a Ca<sub>2</sub>Ga-LDH morfológiája már szerves anyag hozzáadása nélkül is hatszöges alapú, mint ahogy ez a tapasztalat sok más LDH esetén is. A részecskék mérete 1 μm átmérő környékén mozog, és bár az alkoholok hozzáadása a méretskálán változást nem okoz, jobban fejlett és határozott szögletes formák fedezhetők fel a kristályokon. Hőkezelés hatására a hasáb alakú kristályok hatszögeinek átmérője átlagosan fél-egy nagyságrenddel nő meg, egyes minták esetén a 20 μm átmérőjű kristályok sem voltak ritkák. Az ebbe a mérettartományba eső LDH-k különösen ritkák az irodalomban és bonyolultabb kísérleti technikával (magas hőmérsékletű hidrotermális szintézissel vagy karbamidos hidrolízisen keresztül) állíthatók elő [23, 26, 27]. A részecskék alakjának változásával a (002) sík reflexióinak intenzitásnövekedése is megmagyarázható.

Egy összehasonlító kísérletsorozatban az együttes lecsapással előállított LDH-kat alkoholokban kevertettük. Ahogy azt a 8. ábrán látható diffraktogramok bemutatják, a különböző összetételű LDH-k viselkedése nagymértékben különbözik (8. ábra). A  $Mg_2Al$ -LDH szerkezete drasztikus változáson esik át, egy új kristályos vegyület keletkezik, melynek szerkezetéről elmondható, hogy vagy tetragonális vagy monoklin: reflexiói illeszthetőek voltak az Expo2014 programmal és gyakorlatilag tökéletesen egyezik egy másik tetragonális szerkezetű anyag, a  $(HCOO)_2Ca$  (JCPDS #26-0937) diffraktogramjával, de hasonlít a  $(Cu,Fe)(Re,Mo)S_8$  összetételű monoklin ásvány (JCPDS #80-2304) diffraktogramjára is, ám morfológiai sajátosságai a tetragonális termék képződésére utalnak (9. ábra). A képződő vegyület valószínűsített cellaparaméterei:  $a = b = 0,6773$  nm;  $c = 0,9487$  nm. A minta feltehetőleg tartalmaz amorf anyagot is, amire a 10–40  $2\theta$  fok régióban elnyúló széles reflexió utal. A  $Ca_2Al$ -LDH szerkezete változást nem szenved, míg a  $Ca_2Ga$ -LDH bomlik, a  $Ca(OH)_2$  és a  $GaO(OH)$  két módosulata (JCPDS #73-1028 és JCPDS #26-0674, mindkettő ortorombos) keletkezik. A diffraktogram alapján valószínű, hogy hidroxidok nem csupán kristályos, de amorf formában is előfordulnak.



8. ábra Bután-1-olban kevertetett (A)  $Mg_2Al$ -LDH-ből keletkező anyag, (B)  $Ca_2Al$ - és (C)  $Ca_2Ga$ -LDH röntgendiffraktogramjai. [fekete kör:  $Ca(OH)_2$ , naranccsárga és olajzöld négyzet:  $GaO(OH)$  módosulatok, bordó ötszög: ismeretlen vegyület]

Az át nem alakult LDH-kat megvizsgálva további információkhoz juthatunk a PXRD adatok alapján. Ezeket a 4. táblázatban összegeztük.

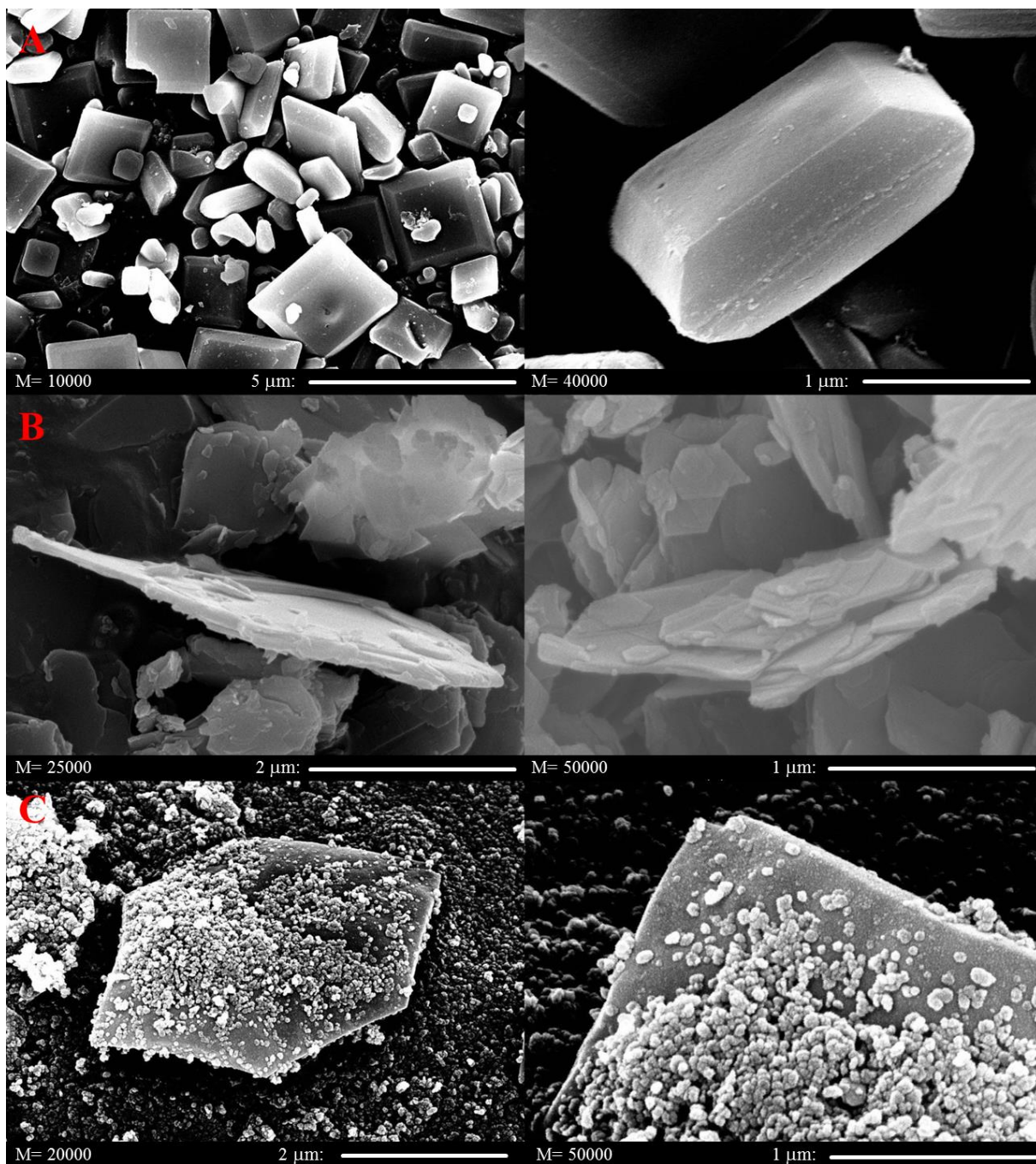
**4. táblázat Bután-1-olban kevertetett LDH minták kristálytani paramétereit.**

Minta	$c_0$ (nm)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	$P_0$	$P_1$
Ca <sub>2</sub> Al-LDH	0,855	26	0,575	1,71	15,2	30,4
Ca <sub>2</sub> Ga-LDH	0,780	14	0,583	1,56	9	18

A nyers LDH-k 1. táblázatban bemutatott értékeivel összehasonlítva arra jutunk, hogy mindkét anyag rétegtávolsága csökkent, a Ga-tartalmúé számottevően. Ahogy azt már a 2. táblázat értékelése közben is említettük, ennek oka a hidratáltság mértéke. Ettől eltekintve az Al-tartalmú LDH egyéb paramétereit változatlanok, azonban a Ca<sub>2</sub>Ga-LDH, valószínűleg a bomlás miatti aprózódásnak köszönhetően veszít a részecskevastagságából, és közel fele olyan keskeny kristályok maradnak vissza a melléktermékek mellett.

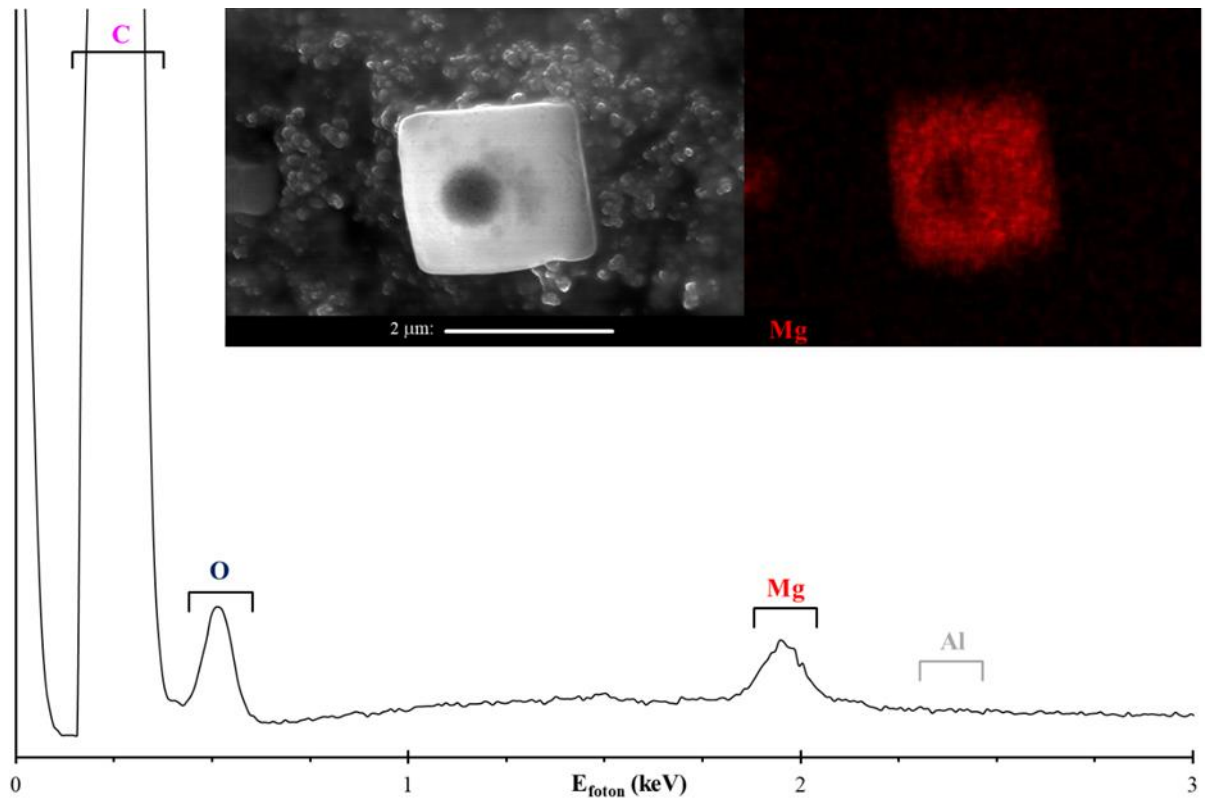
Kíváncsiak voltunk a Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ből keletkező anyag, valamint a visszanyert LDH-k morfológiájára is, ezért a mintákról SEM felvételeket készítettünk (9. ábra).

Megfigyelhető (9.A ábra) a tetragonális, egyelőre ismeretlen vegyület kristályaira jellemző csonkolt, négyszög alapú bipiramisos morfológia, és a felvételek is egységes anyag jelenlétére utalnak. A Ca<sub>2</sub>M<sup>III</sup>-LDH minták (9.B és 9.C ábra) esetén megfigyelhető a szokásos hexagonális morfológia, azonban a Ca<sub>2</sub>Ga-LDH nagyobb kristályain és környékén észrevehető kisméretű granuláris részecskék, melyek valószínűleg a melléktermék hidroxidokhoz rendelhetők. A kristályok méretében lényegi különbséget nem vehetünk észre (sőt a Ca<sub>2</sub>Al-LDH méreteloszlása meglehetősen polidiszperz) az alkoholmentes közegből előállított LDH-kkal összehasonlítva (7. ábra), ám morfológiájukra a jobban elkülöníthető élek jellemzőek.



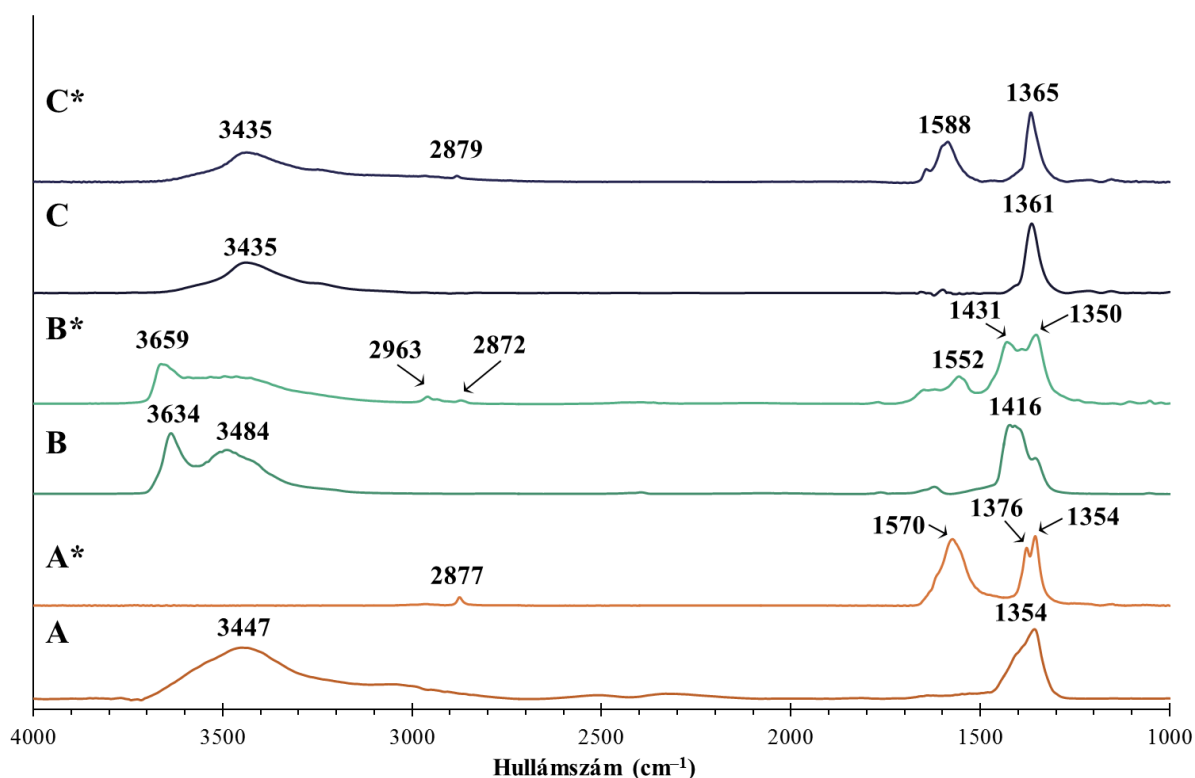
9. ábra Bután-1-olban kevertetett (A) Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ből keletkező anyag, (B) Ca<sub>2</sub>Al-LDH és (C) Ca<sub>2</sub>Ga-LDH és melléktermékeinek SEM felvétele.

A Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ből keletkezett anyag elemvizsgálásával megtudtuk, hogy a szabályos alakú kristályok Al-ot nem, de Mg-ot tartalmaznak (10. ábra). A spektrumon az átláthatóság kedvéért a mintatartóból eredő, szénhez tartozó csúcsot nem teljesen ábrázoltam.



**10. ábra** Bután-1-olban kevertetett Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ből keletkezett anyag EDS spektruma és egy kristályban a magnézium eloszlása.

Ugyan a minták rétegtávolsága csökkent, nem zárható ki az alkoholemolekulák bekerülése a rétegek közé. Ennek ellenőrzésére IR méréseket végeztünk és a kapott spektrumokat a 11. ábrán mutatjuk be. Az LDH-k spektrumán a 3700–3200 cm<sup>-1</sup> régióban észlelhető széles sáv a OH<sup>-</sup>-ionok és vízmolekulák H–O vegyértékrezgésének tartományába esik; a Ca<sub>2</sub>Al-LDH spektrumain ezen belül megfigyelhetünk 3600 cm<sup>-1</sup> felett egy elkülönülő csúcsot, ami a hidrogénkötéses rendszerben részt nem vevő OH-csoportokhoz asszignálható, ellentétben a kisebb hullámszámmal jelentkező sávval: ez a jel hidrogénkötésekben résztvevő csoportokból érkezik. Egy-egy kis intenzitású csúcsot fedezhetünk fel 3000–2850 cm<sup>-1</sup> tartományban azokban a mintákban, amelyeket szerves közegben kevertettünk. Mivel a mintákat 60 °C-on szárítottuk, elmondhatjuk, hogy ezek a csúcsok a szerkezetbe beépülő, és nem a felületen megtapadó bután-1-ol molekulák jelenlétére utalnak, mivel ebben a régióban a C–H kötések nyújtórezgései detektálhatók.



11. ábra (A) Mg<sub>2</sub>Al-, (B) Ca<sub>2</sub>Al- és (C) Ca<sub>2</sub>Ga-LDH minták FT-IR spektrumai (\*: bután-1-olban kevertetés után).

Ugyanakkor különös, hogy a Mg<sub>2</sub>Al-LDH-ből keletkező anyag teljesen vízmentes – a víz jelenlétére utaló régióban egyetlen csúcsot sem találhatunk. Ez, egyúttal az alkohol molekulájának beépülését is kérdésessé teszi, mivel a szerves anyagok H–O rezgési sávjai is intenzívek. A 2877 cm<sup>-1</sup>-nél látható csúcs viszont valamilyen szerves anyag beépülésének a jele. Az alkoholban kezelt minták esetén láthatunk sávokat 1590 és 1550 cm<sup>-1</sup> hullámszám körül, ami több butilcsoportot tartalmazó vegyület (pl. butanol izomerjei, butil-halogenidek) ujjlenyomat tartománya. Szerves anyag jelenlétét jelzik a C–H hajlító rezgések sávjai is, melyek jellemzően az 1450–1350 cm<sup>-1</sup> régióban helyezkednek el és az A\*, B\* és C\* spektrumon is felfedezhetők a 11. ábrán. Az összes minta spektrumán látható sáv 1360 cm<sup>-1</sup> közelében a rétegeközi NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ion, vagy a levegőből megtapadó CO<sub>2</sub>-ból képződő (nagy IR-aktivitású) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ionok jelenlétére utalnak. Megfigyelhető, hogy a Ca<sub>2</sub>Al-LDH-n megkötött CO<sub>2</sub> valamivel nagyobb hullámszámnál, jellemzően 1420 cm<sup>-1</sup> közelében ad jelet, mivel gyakran monodentát módon koordinálódik az LDH-hoz. Az egyszerűbb átláthatóság érdekében a spektrumokon azonosított sávokat az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat Bután-1-olban kevertetett minták karakterisztikus FT-IR átmenetei.

Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	Asszignáció	Minta <sup>+</sup>
3660–3630	$\nu(\text{H-O}), \text{}^{\text{X}}\text{H}$	B, B*
3600–3200	$\nu(\text{H-O}), \text{}^{\text{O}}\text{H}$	A, B, B*, C, C*
3000–2850	$\nu(\text{sp}^3 \text{C-H})$	A*, B*, C*
1620–1600	$\delta(\text{H}_2\text{O H-O})$	B, B*, C*
1590–1550	butanol, ujjlenyomat régió	A*, B*, C*
1450–1350	$\delta(\text{sp}^3 \text{C-H})$ és $\rho(\text{sp}^3 \text{C-H})$	A*, B*, C*
1370–1350	$\nu(\text{C-O})$ és $\nu(\text{N-O})$ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -ion és NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -ion	mindegyik

Jelmagyarázat: <sup>+</sup>: a 11. ábra jelölése alapján;  $\nu$ : vegyértékrezgés;  $\delta$ : ollózó rezgés;  $\rho$ : kaszáló rezgés; <sup>X</sup>H: hidrogénkötés nélkül; <sup>O</sup>H: hidrogénkötéses rendszerben

Fontos megjegyezni, hogy az alkohol jelenlétében, együttes lecsapással előállított LDH-k IR analízise során arra a következtetésre jutottunk, hogy szerves molekulák kimutatható mennyiségben nem kerültek a rétegek közi térbe.

### 5.3 Réteges kettős hidroxidok előállítása szol-gél eljárással

Munkánk egy másik fázisában egy újszerű szol-gél módszer fejlesztésén dolgoztunk Mg<sub>2</sub>Al-LDH és Ca<sub>2</sub>Al-LDH előállítására. A megszokott irodalmi példákban a kiindulási M(OR')<sub>2</sub> és M(OR'')<sub>3</sub> vagy M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> prekursorokat, ahol R' és R'' alkilcsoport, alkoholban oldják, kis mennyiségű savval segítik az alkoxid(ok) disszociációját, majd víz hozzáadásával képzik a hidroxidokat [30-35]. Csupán két olyan közlemény ismert, amelyben szerves oldószer nélküli reakciót hajtottak végre, azonban ekkor Ca(OH)<sub>2</sub>, illetve katoit [egy szilikátmentes gránát, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>] melléktermék keletkezését tapasztalták [87, 171]. Ezekben, ahogy a szintézis optimalizálása alatt mi is, az alkoxidokat vízhez adták azért, hogy a hidrolízis után megkapják az LDH-t. Célul tűztünk ki egy ilyen, szerves közeget nem használó, környezetbarát szintézismódszer kifejlesztését nagytisztaságú, kristályos termék előállítására. Ehhez a reagáló vizes oldat pH-jának, NaNO<sub>3</sub>-tartalmának és szintézis utáni öregítés hőmérsékletének hatását vizsgáltuk. A közeg hatását a szilárd termék összetételére a 6. táblázatban foglaltuk össze.

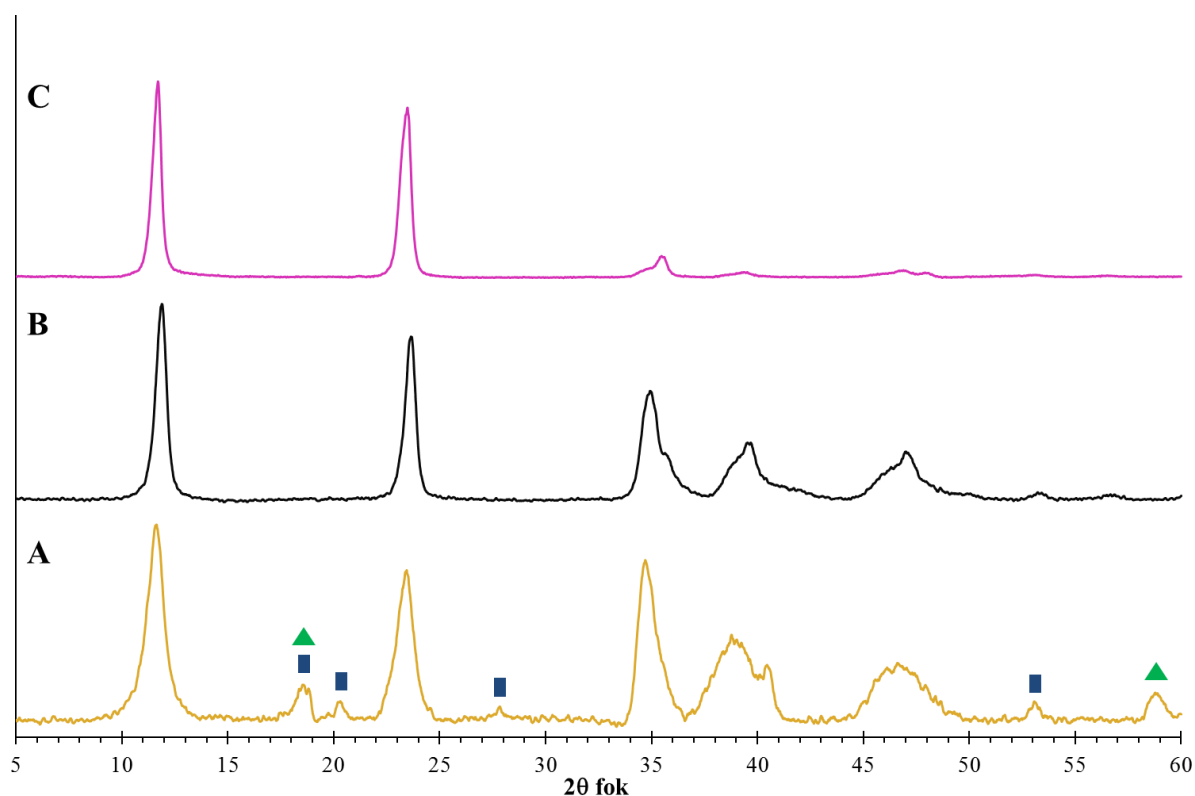
6. táblázat Szol-gél módszerrel előállított minták cél- és mellékterméke a hidrolizáló oldat összetételének és az öregítés hőmérsékletének függvényében.

Oldott anyag	Mg <sub>2</sub> Al-LDH			Ca <sub>2</sub> Al-LDH		
	25 °C	60 °C	90 °C	25 °C	60 °C	90 °C
–	Mg <sub>2</sub> Al-OH-LDH			Ca <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub> -LDH Katoit		
NaNO <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al-OH-LDH Al(OH) <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>			Ca <sub>2</sub> Al-NO <sub>3</sub> -LDH Katoit		
NaOH	Mg <sub>2</sub> Al-OH-LDH			Ca <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub> -LDH Katoit		
NaOH és NaNO <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al-OH-LDH			Ca <sub>2</sub> Al-NO <sub>3</sub> -LDH Katoit		

Összességében kijelenthető, hogy a Mg<sub>2</sub>Al-LDH képződése sokkal kevésbé érzékeny a kiindulási vizes oldat összetételére. Minden körülmény alkalmas volt előállítására, csupán NaNO<sub>3</sub> jelenlétében keletkeztek az egyes hidroxidok kis mennyiségben. Amennyiben a reagens tiszta víz volt, a Ca<sub>2</sub>Al-LDH esetében az 5.B ábrán látható érdekes röntgendiffraktogramja volt az LDH-nak, ahol az első két nagy intenzitással megjelenő reflexió azonosítható.

Az LDH termék azonosításához ugyanúgy a rétegtávolságát vettem alapul, mint az **5.1 fejezetben**, amellett, hogy oldott só nélkül más interkalált anion beépülése ki is zárható. A Mg(OH)<sub>2</sub> és Al(OH)<sub>3</sub> (bayerit forma) fázis azonosítása a JCPDS #84-2164 és JCPDS #83-2256 kártyák alapján történt (12. ábra).





12. ábra Szol-gél módszerrel, (A)  $\text{NaNO}_3$ -oldattal, (B)  $\text{NaOH}$ -oldattal és (C) tiszta vízzel előállított  $\text{Mg}_2\text{Al-OH-LDH}$ -k röntgendiffraktogramja. [zöld háromszög:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , kék téglalap:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]

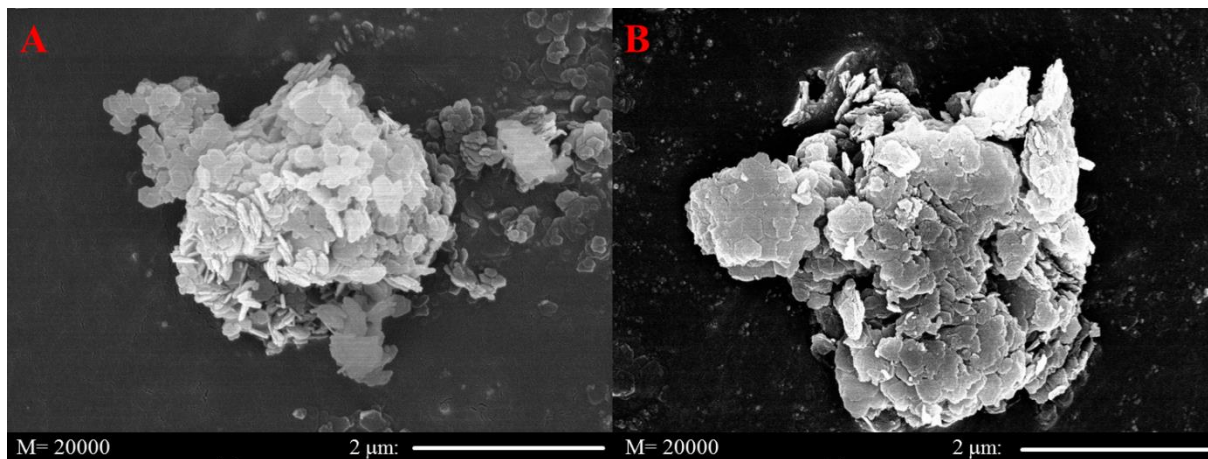
A diffraktogramok elemzéséből kiderül, hogy az előállított  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -k rétegtávolsága a kísérleti hibahatáron belül állandó, illetve az is, hogy az egyes módszereken belül a hőkezelés nincs hatással az LDH kristályok átlagos vastagságára, azok értéke jellemző az összes mintára, kivéve azokat, melyek tiszta víz és alkoxidok reagáltatásával készültek. A kiszámolt paramétereket a 7. táblázatban foglaltuk össze. Az interkalált ion minőségének ( $\text{OH}^-$ -ion) eldöntéséhez a JCPDS #35-0964 kártyát hívtuk segítségül.

7. táblázat Szol-gél módszerrel előállított  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  minták kristálytani paramétereit.

Oldott anyag	$c_0$ (nm)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	$P_0$	$P_1$
–		18			7,8	23,4
$\text{NaNO}_3$	0,767	11	0,304	2,30	4,8	14,4
$\text{NaOH}$		14			6	18
$\text{NaNO}_3$ és $\text{NaOH}$		14			6	18

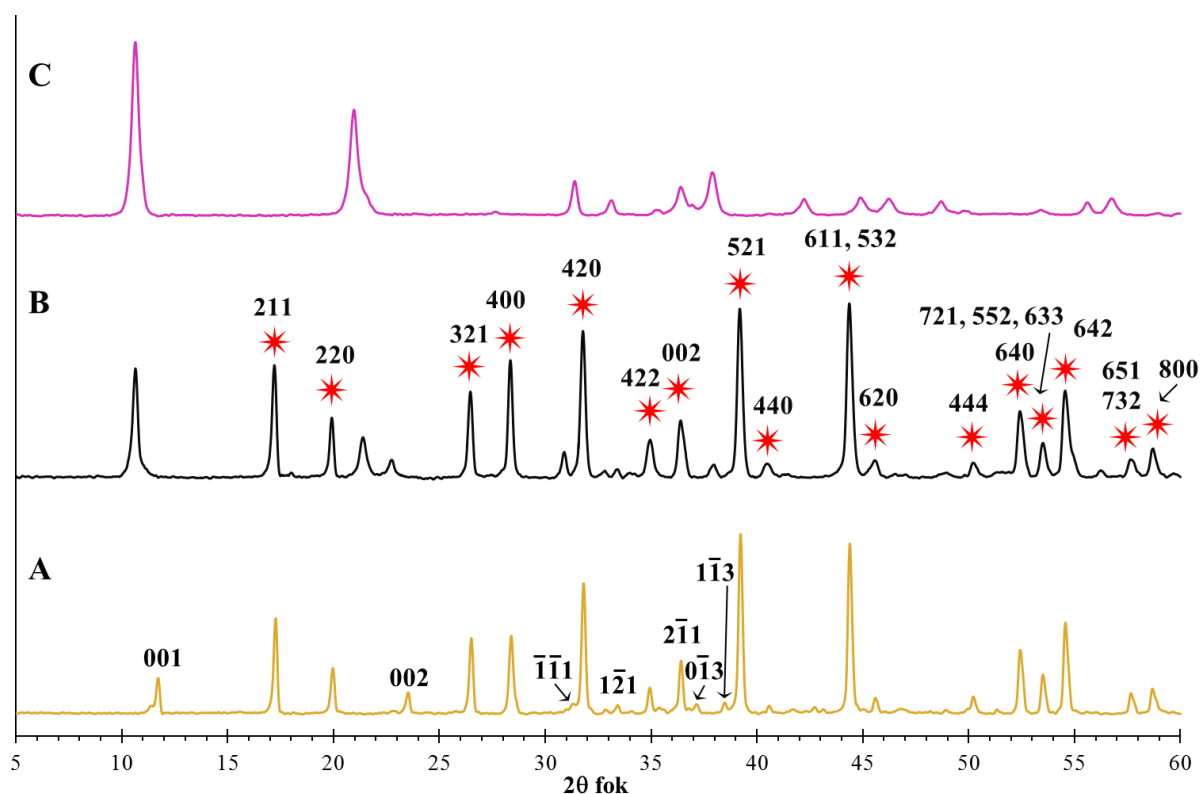
A „d” paramétertől eltekintve a  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  minden egyéb tulajdonsága megegyezik akár együttes lecsapással, akár szol-gél technikával készültek. A már említett, tiszta vízzel készített minta diffraktogramjára tekintve viszont ismét felvethető az a hipotézis, hogy az átmérőjéhez képest keskeny kristályokat sikerült előállítani (5.2 fejezet), még ha az átlagos

vastagság a duplájára is nőtt a 2. táblázatban bemutatott értékhez képest. A mintákról SEM felvételeket készítettünk, melyeken kivehetők a jól fejlett, hexagonális morfológiájú kristályok és nagyobb méretű, vízből nyert részecskék is (13. ábra). A morfológia mindegyik vizsgált LDH-ra jellemző, példaképp egyet mutatok be.



13. ábra SEM felvétel szol-gél módszerrel kapott  $Mg_2Al$ -LDH kristályokról (A) NaOH-oldatból és (B) vízből.

A 6. táblázatban bemutattuk, hogy a termék  $Ca_2Al$ -LDH esetenként  $NO_3^-$ -ionnal, máskor viszont,  $NaNO_3$  távollétében  $CO_3^{2-}$ -ionnal interkalált, illetve gyakran keletkezett katoit melléktermék, melyet a JCPDS #24-0217 kártya alapján azonosítottunk, de az Expo2014 programcsomaggal is illesztettük a reflexióit. Ugyanilyen módon mutattuk ki a  $Ca_2Al$ - $CO_3$ -LDH képződését (JCPDS #41-0219), melynek érdekessége, hogy triklin szerkezetű. Az előforduló három termékvariációt (csak  $Ca_2Al$ - $NO_3$ -LDH,  $Ca_2Al$ - $NO_3$ -LDH katoittal és  $Ca_2Al$ - $CO_3$ -LDH katoittal) a 14. ábrán mutatjuk be röntgendiffraktogramok segítségével. A 14.A diffraktogramon a  $Ca_2Al$ - $CO_3$ -LDH, míg a 14.B diffraktogramon a katoit Miller-indexeit tüntettem fel.



14. ábra (A) NaOH-oldattal, (B) NaOH–NaNO<sub>3</sub>-oldattal és (C) NaNO<sub>3</sub>-oldattal, öregítés nélkül, szol-gél módszerrel előállított Ca<sub>2</sub>Al–LDH minták és melléktermékeik röntgendiffraktogramjai (piros csillag: katoit).

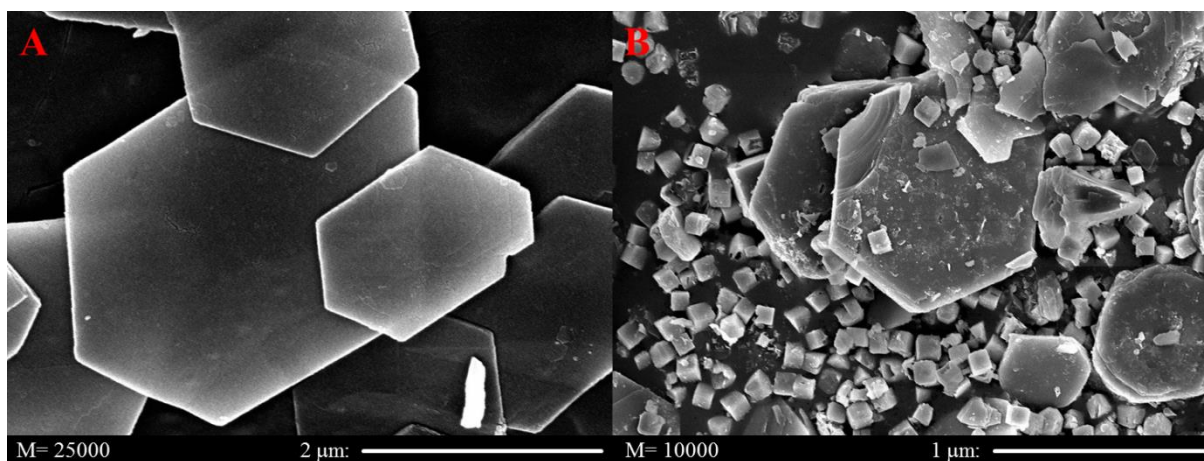
A tiszta, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-tartalmú LDH előállításakor újfent érvényesült a szerves közeg (a hidrolízis során képződő alkohol) kristályosodást segítő hatása. Ugyanúgy intenzív (002) és (004) reflexiókat detektáltunk, ahogy a szol-gél módszerrel előállított Mg<sub>2</sub>Al–LDH esetében jelentkezett a (003) és (006) reflexió (12. ábra). Ezen felül, mivel az alkoholátok szerkezete izomorf az LDH-ével, hidrolízisük egyszerű szubsztitúcióként is felfogható, mely során a karakterisztikus szerkezet könnyebben előállítható, mint a vízben disszociáló sókból. Elvégeztük a diffraktogramok teljes kiértékelését, az ebből kapott eredményeket összegeztük a 8. táblázatban, kiemelve azokat a mintákat, ahol melléktermék nem, vagy alig keletkezett.

A Mg<sub>2</sub>Al–LDH-val ellentétben, itt megfigyelhető a hőmérséklet hatása a részecskék átlagos vastagságára: minél magasabb hőmérsékleten öregítjük a mintát, annál nagyobb a „d” paraméter. Észrevehető, hogy az azonos minőségű LDH-k rétegtávolsága kis mértékben eltér (0,774 és 0,756 nm interkalált CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ion, valamint 0,847 és 0,857 nm interkalált NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ion esetében), aminek oka valószínűleg az, hogy a különböző közeg módosult beépülési orientációt von maga után, de NaNO<sub>3</sub>–NaOH-oldat használatakor a két anion közötti versengés is közrejátszhat. Ezen kívül látható, hogy a Ca<sub>2</sub>Al(CO<sub>3</sub>)–LDH részecskéit több elemi cella építi fel, mint a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-iont tartalmazó variánst, mivel jelentősebb kisebb a rétegtávolsága, ám a kristallit vastagsága alig különbözik.

8. táblázat Szol-gél módszerrel előállított Ca<sub>2</sub>Al-LDH-k kristálytani paramétereit emelt hőmérsékletű **öregítés nélkül**, 60 °C-on **öregítve** és **90 °C-on öregítve**.

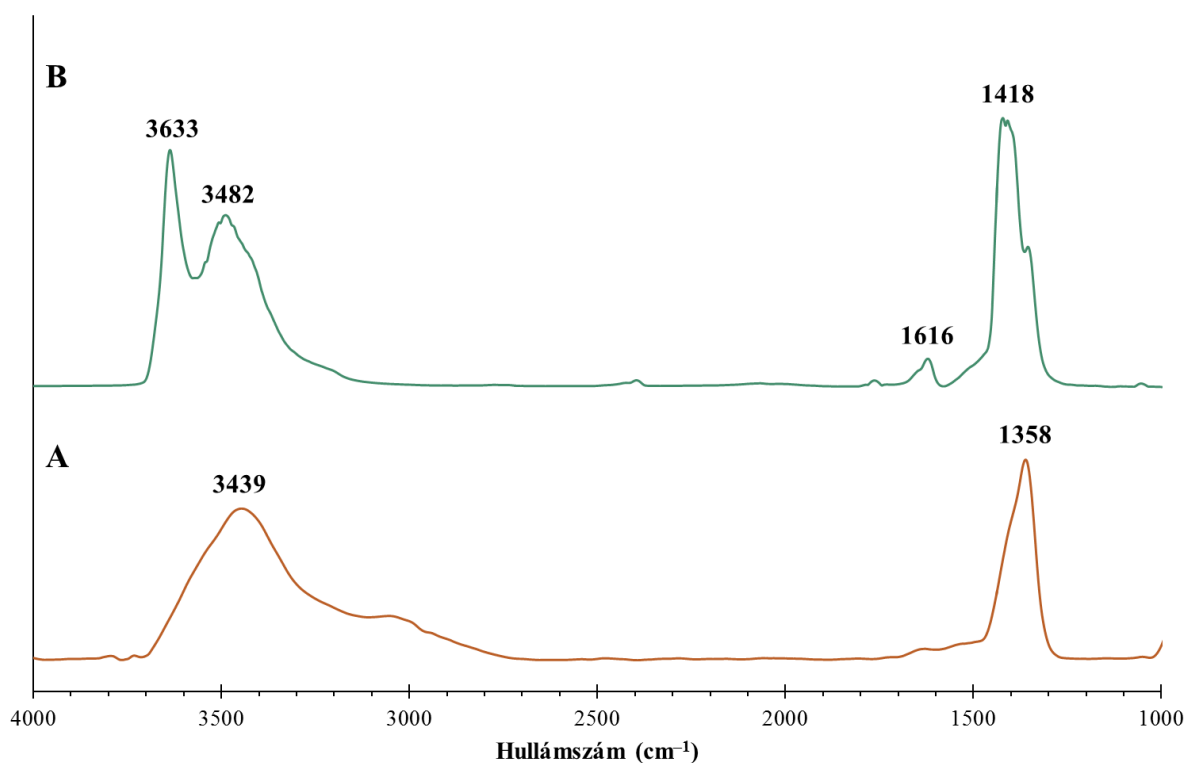
Oldott anyag	c <sub>0</sub> (nm)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>
		33			42,6	42,6
–	0,774	33	0,579	0,774	42,6	42,6
		38			49,1	49,1
		22			13	26
NaNO <sub>3</sub>	0,847	30	0,576	1,69	17,8	35,6
		44			26	52
		26			34,4	34,4
NaOH	0,756	50	0,580	0,756	66,1	66,1
		74			97,9	97,9
		23			13,6	27,2
NaNO <sub>3</sub> és NaOH	0,857	34	0,576	1,69	20,1	40,2
		41			24,3	48,6

A morfológiai változást ezúttal is SEM felvételekkel bizonyítottuk (15. ábra). A NaNO<sub>3</sub> jelenlétében előállított LDH esetén megfigyelhető a vékony, de nagy átmérőjű kristályok képződése, míg a Ca<sub>2</sub>Al–CO<sub>3</sub>-LDH mellett láthatók a köbös szerkezetű gránát melléktermék kocka alakú részecskéi is.



15. ábra SEM felvétel szol-gél módszerrel kapott Ca<sub>2</sub>Al-LDH kristályokról (A) NaNO<sub>3</sub>-oldatból és (B) vízből előállítva.

A szerves prekursorok használata és a belőlük keletkező alkoholok jelenléte miatt elképzelhető azok beépülése a termék LDH-ba, ezért a fázistiszta termékeket IR módszerrel vizsgáltuk. A két spektrum a 16. ábrán látható.

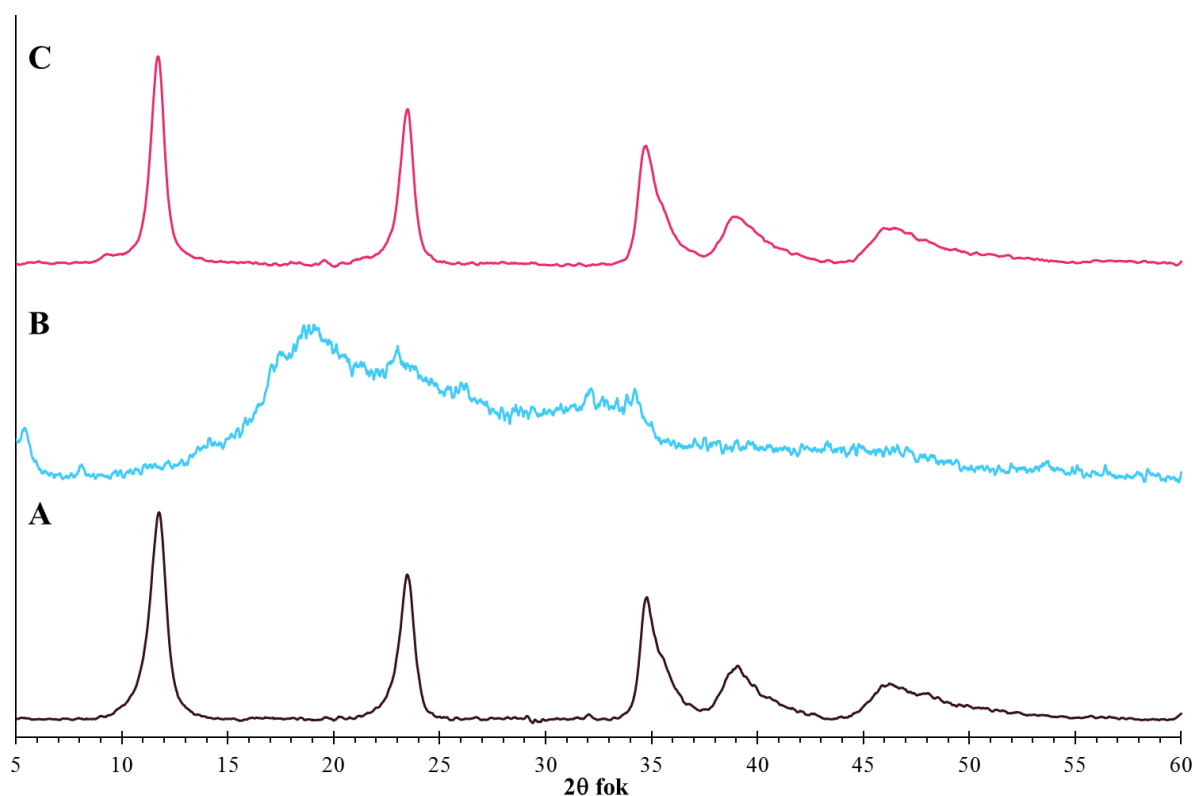


**16. ábra Szol-gél technikával (A) vízből előállított  $Mg_2Al(OH)$ -LDH, valamint (B)  $NaNO_3$ -oldatból előállított  $Ca_2Al(NO_3)$ -LDH FT-IR spektruma.**

Mivel a spektrumokon nem találunk olyan jeleket, amik szerves molekulák jelenlétére utalnának, kijelenthető, hogy nem épült be alkohol a rétegek közé. Az azonosított sávok a következők: 3650-től 3400  $cm^{-1}$  hullámszámig a H–O kötések vegyértékrezgése, 1616  $cm^{-1}$ -nél a víz ollózó rezgése, illetve a legkisebb hullámszámnál található sáv, ami a megkötött  $CO_2$ -hoz rendelhető.

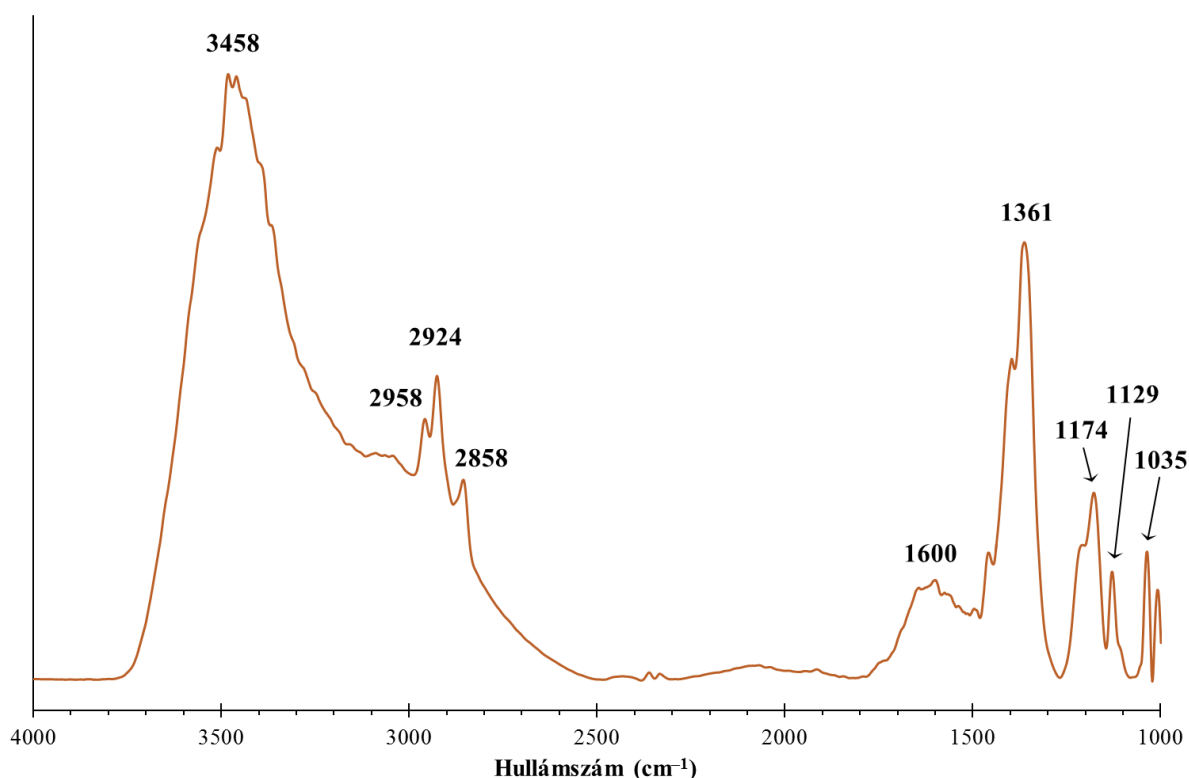
#### **5.4 A DBS-ion interkalálása $Mg_2Al$ -LDH-ba**

A felületaktív ion beépítésére a direkt anioncserén kívül kipróbáltuk az együttes lecsapás és a dehidratációt követő rehidratáció módszerét is, azonban vagy a NaDBS só mosással eltávolíthatatlan megtapadását vagy a szerkezet tökéletlen visszaépülését tapasztaltuk. A pH állítása nélkül ( $pH \approx 7$ , mivel a HDBS erős sav) sikerült előállítani egy egységes, kristályos terméket az ioncsere végén, amit a következőkben  $Mg_2Al$ -DBS-LDH-nak nevezünk. A röntgendiffraktogramját, összehasonlítva a kiindulási LDH-éval és a NaDBS-éval, a 17. ábrán mutatjuk be.



17. ábra (A) A  $Mg_2Al$ -LDH, (B) a NaDBS és (C) a  $Mg_2Al$ -DBS-LDH röntgendiffraktogramjai.

A folyamat végén kapott LDH diffraktogramja gyakorlatilag megegyezik a módosítatlan  $Mg_2Al$ -LDH-ével, mindkét anyag rétegtávolsága 0,770 nm. Ennek fényében meg kell állapítsuk, hogy a becserélés sikertelen is lehet. Az anyag viszont biztosan nem a NaDBS és a tiszta LDH keveréke, mivel a só reflexiói nem láthatók a 17.C diffraktogramon. A szerves anion kimutatása érdekében felvettük a minta IR spektrumát is (18. ábra).



**18. ábra** A Mg<sub>2</sub>Al-DBS-LDH FT-IR spektruma

A spektrum sávjai közül néhányat az **5.2 fejezetben** is felfedezhettünk az alkoholban kevertetett LDH-k IR spektrumain (11. ábra). Ezek voltak a H–O kötés vegyértékrezgéséhez (az LDH szerkezete miatt, 3458 cm<sup>-1</sup>) a C–H kötés vegyértékrezgéséhez (2960–2860 cm<sup>-1</sup>), továbbá a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>- vagy CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ionokhoz (1361 cm<sup>-1</sup>) rendelhető sávok. A CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ion jelenléte ugyanúgy a levegőből megkötött CO<sub>2</sub>-nak köszönhető, míg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ion akkor is maradhat interkalálva, ha megkötődik a DBS-anion, de nem minden cserepozíciót foglal el. A felsorolt sávokon kívül meg kell említenünk az 1600 cm<sup>-1</sup> környékén jelentkező széles sávot, ami az aromás C–C kötések nyújtórezgéseinek jellemző régiója, de a vízmolekulák ollózó rezgése is ebben a tartományban található. A DBS-ion funkciós csoportjából származó S–O vegyértékrezgések jelenlétét (1174 és 1035 cm<sup>-1</sup>) és az 1129 és 1010 cm<sup>-1</sup> közelében látható aromás C–H hajlítórezgések jeleit. Az azonosított kötések egyértelműen utalnak a minta DBS-tartalmára megnövekedett rétegtávolság nélkül. A Mg<sub>2</sub>Al-DBS-LDH jellegzetes IR rezgéseit a 9. táblázatban gyűjtöttük össze.

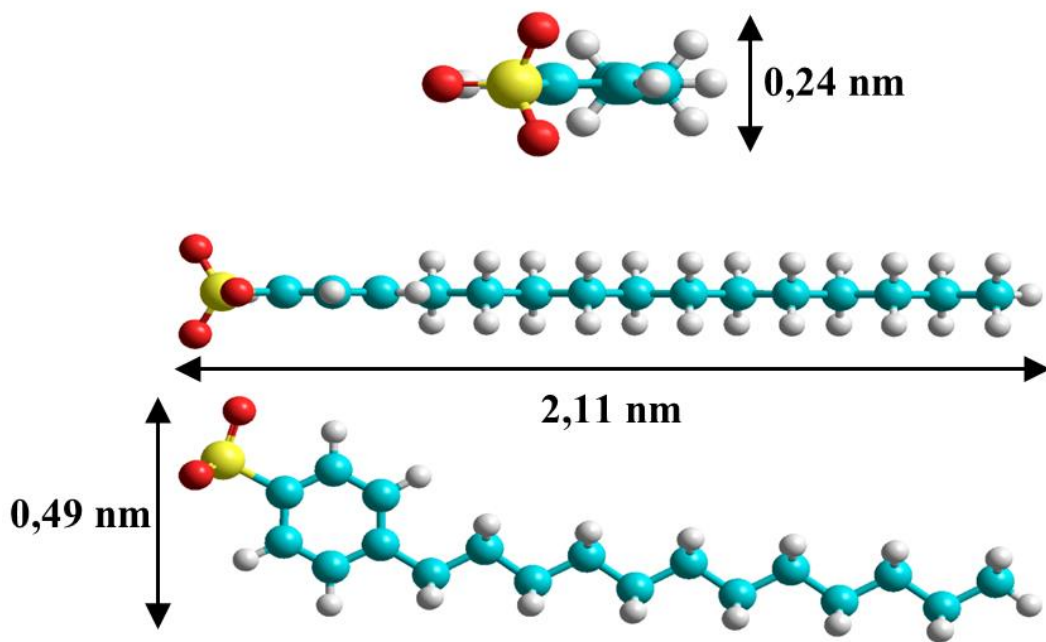
9. táblázat A Mg<sub>2</sub>Al–DBS–LDH FT-IR rezgési átmenetei.

Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	Asszignáció [172]
3458	$\nu(\text{H-O}), \text{ }^{\circ}\text{H}$
2958	CH <sub>3</sub> $\nu_{\text{a}}(\text{C-H})$
2924	CH <sub>2</sub> $\nu_{\text{a}}(\text{C-H})$
2858	CH <sub>2</sub> $\nu_{\text{sz}}(\text{C-H})$
1600–1450	aromás $\nu(\text{C-C})$ $\delta(\text{H}_2\text{O H-O})$
1361	$\nu(\text{C-O})$ és $\nu(\text{N-O})$ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -ion és NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -ion
1174	$\nu_{\text{a}}(\text{S-O})$
1129 és 1010	aromás $\delta(\text{C-H})$ és $\rho(\text{C-H})$
1035	$\nu_{\text{sz}}(\text{S-O})$

Jelmagyarázat:  $\nu$ : vegyértékrezgés;  $\delta$ : ollózó rezgés;  $\rho$ : kaszáló rezgés; a: aszimmetrikus; sz: szimmetrikus; <sup>o</sup>H: hidrogénkötéses rendszerben

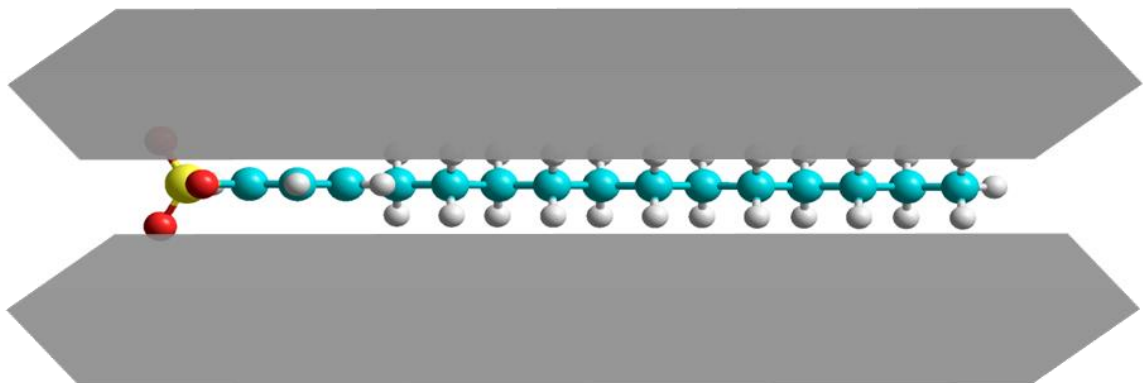
Mivel ismerjük a Mg<sub>2</sub>Al–LDH rétegeinek vastagságát [173], kiszámolható a rétegek közötti térész, ami a vendég anion befogadásának rendelkezésére áll. Mivel a rétegvastagság 0,477 nm, a rétegek közötti tér mérete 0,293 nm-nek adódik. Annak ellenőrzésére, hogy lehet-e olyan orientációs mód, amivel a nagyméretű DBS-ion elhelyezhető a rétegek között úgy, hogy azok nem távolodnak egymástól, molekulamodellezést alkalmaztunk. Ezzel megkaptuk a részecske köré írható paralelepipedon éleinek hosszúságát. Az eredményeket (a kötéstípus feltüntetése nélkül) a 19. ábrán foglaltam össze.





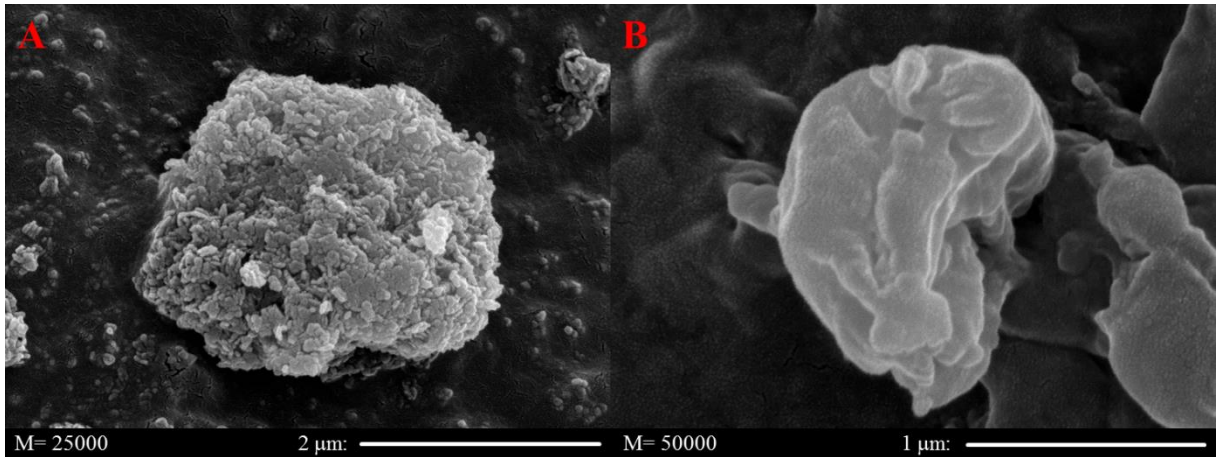
19. ábra A DBS-ion közelítő mérete és szerkezete. (égszínkék: szén, szürke: hidrogén, citromsárga: kén, piros: oxigén)

Kiderült, hogy az anion legkisebb kiterjedése 0,24 nm, ami kisebb a rétegek közötti távolságánál, tehát nincs elméleti akadálya az interkalációnak, ha a tenzidanion a rétegekkel közel párhuzamos módon helyezkedik el (20. ábra).



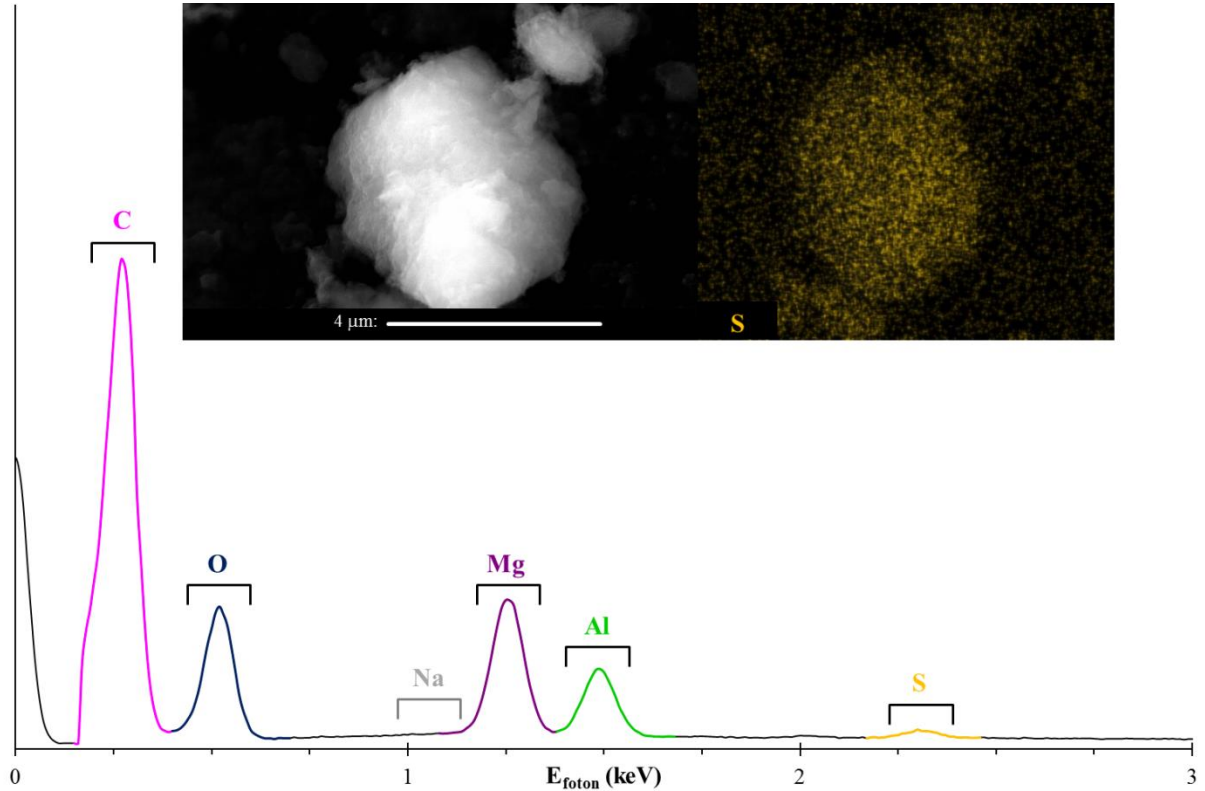
20. ábra Az interkalált DBS-ion legvalószínűbb relatív pozíciója az  $Mg_2Al$ -LDH rétegeihez képest

A szerves ion jelenléte mikroszkópos technikával is bizonyítható. Ehhez először SEM felvételeket készítettünk a  $Mg_2Al$ -DBS-LDH-ről. A 21. ábrán megfigyelhető, hogy az anyag morfológiája a  $Mg_2Al$ -LDH-éra hasonlít, míg a NaDBS-ra jellemző kicsi, szabálytalan gombócszerű alakzatra utaló nyomokat nem találtunk.



21. ábra (A)  $Mg_2Al$ -DBS-LDH-ről és (B) NaDBS-ről készített SEM felvétel

Természetesen, ez még nem bizonyíték arra, hogy kis mennyiségben ne találhatnánk nemkívánatos Na-sót a nagyobb mennyiségben előforduló LDH mellett. Ennek ellenőrzésére elkészítettük a minta EDS spektrumát és elemeloszlását is (22. ábra). Megállapítható, hogy nátrium jelenléte nem mutatható ki a mintában és a felvett elemtérkép arról tanúskodik, hogy DBS-ionból származó kén van az LDH kristályaiban. A szén jelenléte nem csak a sok szénatomot tartalmazó rétegeközi ion miatt jelentős; a mintákat szénalapú ragasztóra vittük fel, így a csúcsa minden spektrumon megtalálható.



22. ábra A  $Mg_2Al$ (DBS)-LDH EDS spektruma és egy részecskében a kén eloszlása

Együttesen ezek az eredmények azt sugallják, hogy a becserélendő DBS-ion valóban az LDH-ban található meg és nem alkot külön fázist mint Na-só.

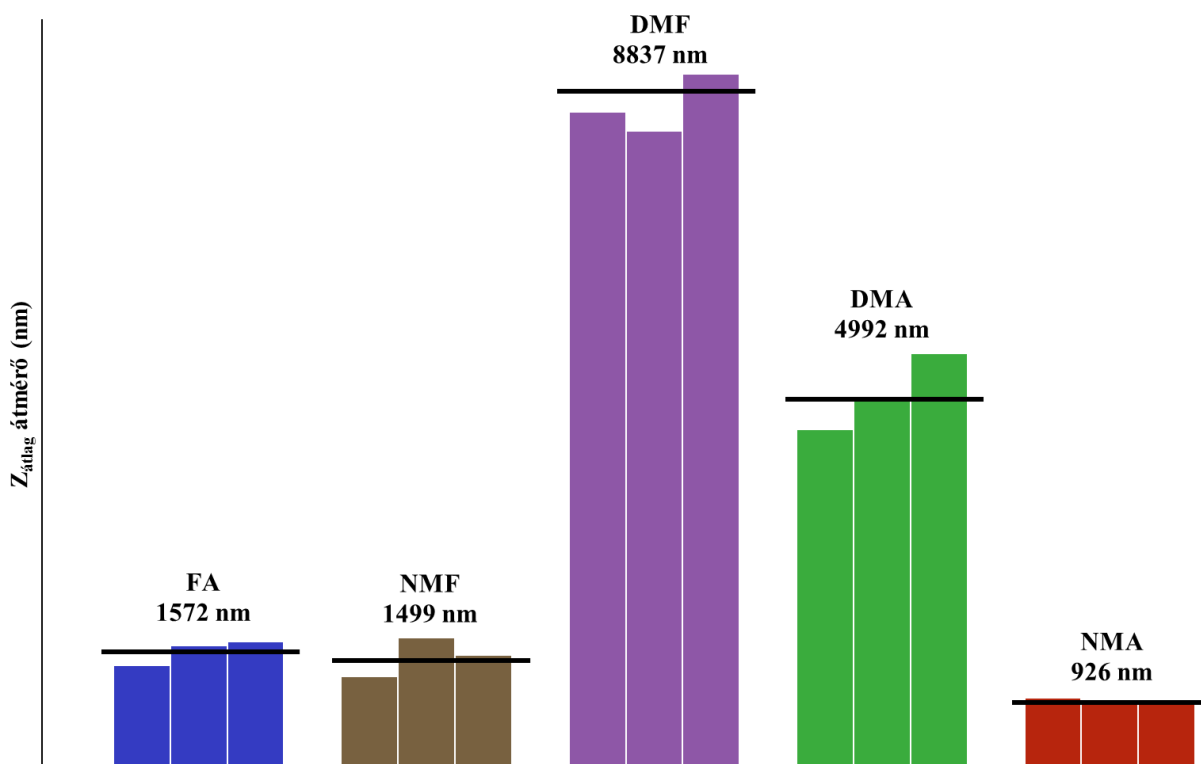
## 5.5 Réteges kettős hidroxidok delaminációja

Munkánk során az együttes lecsapással készített  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ , illetve az utóbbiból ioncserével kapott  $\text{Mg}_2\text{Al-DBS-LDH}$  delaminációját vizsgáltuk nagyobb szénatomszámú alkoholokban és kismolekulás savamidokban. A továbbiakban először bemutatjuk az egyes LDH-k delaminációs sajátosságait, majd ezek segítségével hasonlítjuk össze a kétfajta delaminálószer és az LDH-k jellemzőit. Először három mérés átlagából meghatároztuk az ultrahangos kezelés előtti átlagos részecskeméretet, majd ultrahangos besugárzás után 10 percen keresztül mértük ezeket az adatokat, az aggregáció mértékének felderítése érdekében. Az *N*-metil-acetamidban végzett méréseket az amidok homológ sorából kiugró helyen, mindig utolsóként ábrázoltam, mivel eltérő hőmérsékletet alkalmazásával végeztük el őket.

### 5.5.1 $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ delaminációja savamidokban

Az amidokban diszpergált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  minta  $Z_{\text{átlag}}$  egyedi (színes oszlopok) és átlagolt (fekete csíkok) értékeit a 23. ábrán mutatjuk be. Bár a szakirodalomban ritka a fényszórásméréssel meghatározott részecskeméret, formamidban jellemzően 60–100 nm körüli értékek találhatók [78].

A rendszereinkben mérhető részecskeméretetek ezzel szemben kiugróan nagyok, főként a kevésbé poláris dimetilszármazékokban, ahol a 4  $\mu\text{m}$  feletti értékek a SEM felvételeken (7.B ábra) megfigyelt kristályoknál is nagyobbak. Valószínűleg ultrahangos kezelés nélkül jelentős az aggregáció. (Meg kell jegyezzük azonban, hogy a szolvatált, nem gömbszerű LDH részecskék méretét nem tudjuk pontosan meghatározni.) Ezzel szemben a polárisabb, sztérikusan kevésbé gátolt savamidokban a részecskeméret 1  $\mu\text{m}$  körüli; közülük is legkisebb *N*-metil-acetamidban, tehát valószínűleg a magasabb hőmérséklet segíti a delaminációt.



23. ábra Savamidokban diszpergált Ca<sub>2</sub>Al-LDH Z<sub>átlag</sub> részecskemérete ultrahangos kezelés nélkül. (FA: formamid, NMF: *N*-metil-formamid, DMF: *N,N*-dimetil-formamid, DMA: *N,N*-dimetil-acetamid, NMA: *N*-metil-acetamid)

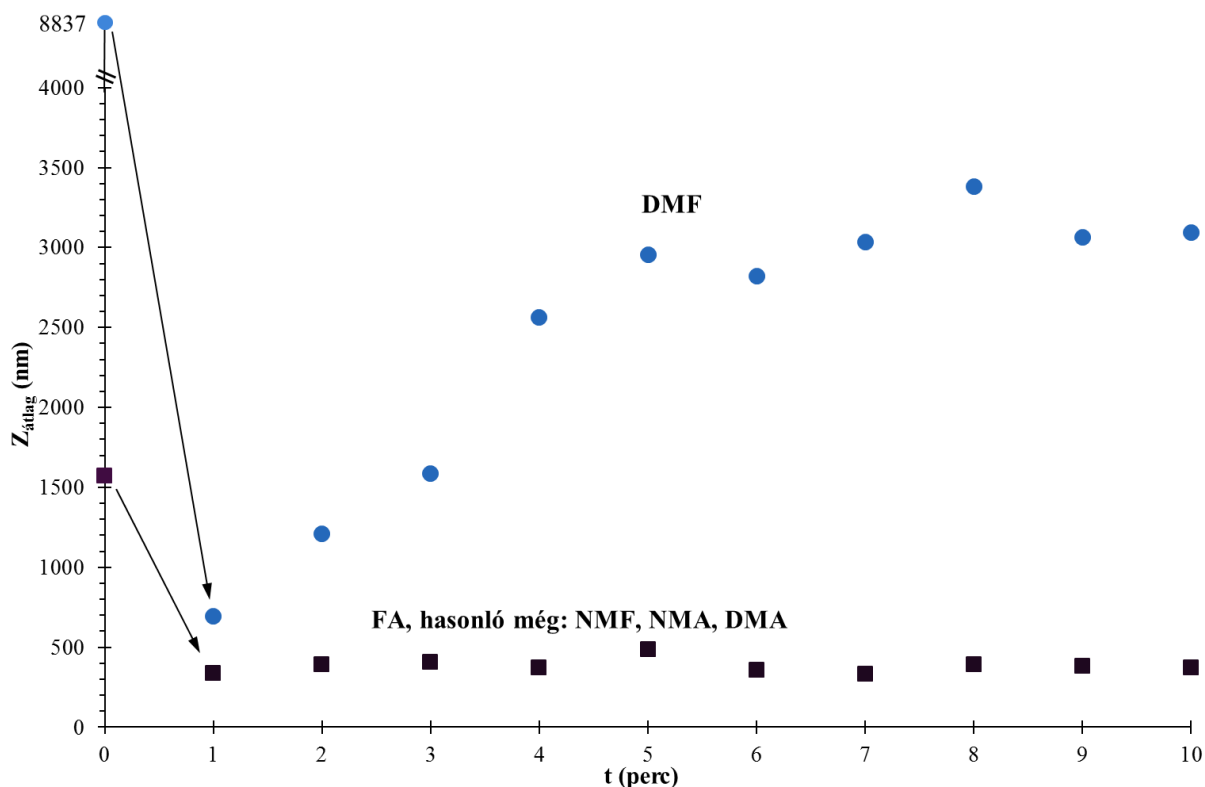
Az ultrahangos kezelés után 1 perccel mért részecskeméreteket a 10. táblázatban foglaltam össze. Ezek alapján azt láthatjuk, hogy a kezelés csökkenti az LDH Z<sub>átlag</sub> értékeit, a kivétel ismételten az *N*-metil-acetamid. Úgy tűnik, hogy a 35 °C elegendőnek bizonyul az elérhető maximális delaminációhoz. Ebben az esetben ráadásul első alkalommal nagyobb részecskeméretet tapasztaltunk a minta diszperzitása miatt.

10. táblázat Savamidokban delaminált Ca<sub>2</sub>Al-LDH Z<sub>átlag</sub> részecskeátmérője ultrahangos kezelés előtt (Z<sub>átlag,1</sub>) és utána 1 perccel (Z<sub>átlag,2</sub>).

Savamid	Z <sub>átlag,1</sub> (nm)	Z <sub>átlag,2</sub> (nm)	Változás (%)
Formamid	1572	339	-78,4
<i>N</i> -metil-formamid	1499	1006	-32,9
<i>N,N</i> -dimetil-formamid	8837	693	-92,2
<i>N</i> -metil-acetamid	926	1078	+16,4
<i>N,N</i> -dimetil-acetamid	4992	754	-84,9

Az ultrahangos kezelés tehát delaminációhoz vezet, ám egy gyors visszarendeződés, azaz instabil koloid esetén nincs lehetőségünk a szétválasztott rétegek azt az előnyt kihasználni, hogy könnyebben hozzáférhetőek az egyes lamellák ioncsere pozíciói.

A kolloidok időbeli stabilitását a 24. ábrán szemléltetjük, ahol a percenként leolvasott átmérők jellemző példáit ábráztuk. Az amidokban szuszpendált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  vagy stabil maradt és a  $Z_{\text{átlag}}$  értéke gyakorlatilag nem változott (a diszperzitás miatti kis eltérésektől eltekintve), vagy a szétválasztott részecskék újra összeálltak és a részecskeméret monoton növekedett.



24. ábra Savamidokban delaminált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  kolloidok stabilitása az ultrahangos kezelés után eltelt idő függvényében. (FA: formamid, NMF: *N*-metil-formamid, DMF: *N,N*-dimetil-formamid, DMA: *N,N*-dimetil-acetamid, NMA: *N*-metil-acetamid)

Az ultrahangos kezelés nélkül nagyon gyenge delamináló oldószerek (*N,N*-dimetil-formamid, *N,N*-dimetil-acetamid) közül az acetamidyszármazékban az LDH delaminálva is maradt, de *N,N*-dimetil-formamidban gyors aggregáció tapasztalható, még ha az eredeti részecskeméret nem is állt vissza. A maradék három amidban a részecskeméretben 10 perc után sem érzékelhető lényegi változás (11. táblázat). (Az adatpontok bizonytalansága az LDH diszperzitásának következménye.) A mért értékek 10 perc elteltével sem változtak jelentősen, bár a delamináció foka szerény, amint azt a nagy részecskeméreteket mutatják.

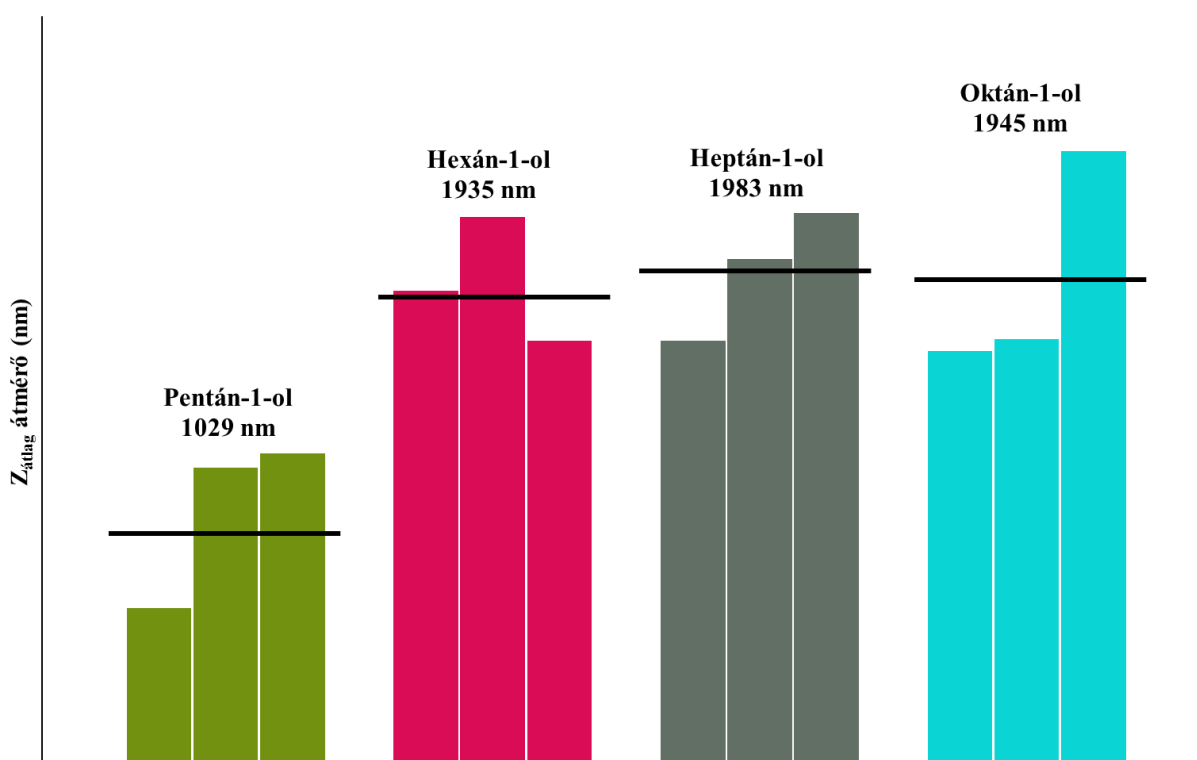
**11. táblázat Savamidokban delaminált Ca<sub>2</sub>Al–LDH Z<sub>átlag</sub> részecskeátmérője ultrahangos kezelés után 1 perccel (Z<sub>átlag</sub><sup>1</sup>) és 10 perccel (Z<sub>átlag</sub><sup>10</sup>).**

Savamid	Z <sub>átlag</sub> <sup>1</sup> (nm)	Z <sub>átlag</sub> <sup>10</sup> (nm)	Változás (%)
Formamid	339	369	+8,8
N-metil-formamid	1006	825	–18,0
N,N-dimetil-formamid	693	3096	+346,7
N-metil-acetamid	1078	859	–20,3
N,N-dimetil-acetamid	754	825	+9,4

### 5.5.2 Ca<sub>2</sub>Al–LDH delaminációja alkoholokban

Az alkoholokban diszpergált Ca<sub>2</sub>Al–LDH részecskéinek átlagos átmérője szűkebb skálán mozog, mint savamidok használatakor, de a Z<sub>átlag</sub> ugyanúgy magas, 1–2 μm közötti. Ennek oka az, hogy az alkoholok szerkezete jobban hasonlít egymáshoz, mint az 5.5.1 fejezetben ismertett savamidoké. Az alkoholokban elosztatott Ca<sub>2</sub>Al–LDH Z<sub>átlag</sub> egyedi (színes oszlopok) és átlagolt (fekete csíkok) értékeit a 25. ábrán mutatjuk be.

Itt is a legpolárisabb molekulájú szerves közeggel (pentán-1-ol) értük el a legkisebb részecskeméretet, amint az történt a formamid esetén (23. ábra), ám a 100 nm körüli tartományt ultrahang használata nélkül nem tudtuk megközelíteni. (Bután-1-olban egyik LDH mintából sem sikerült kolloidot létrehozni.)



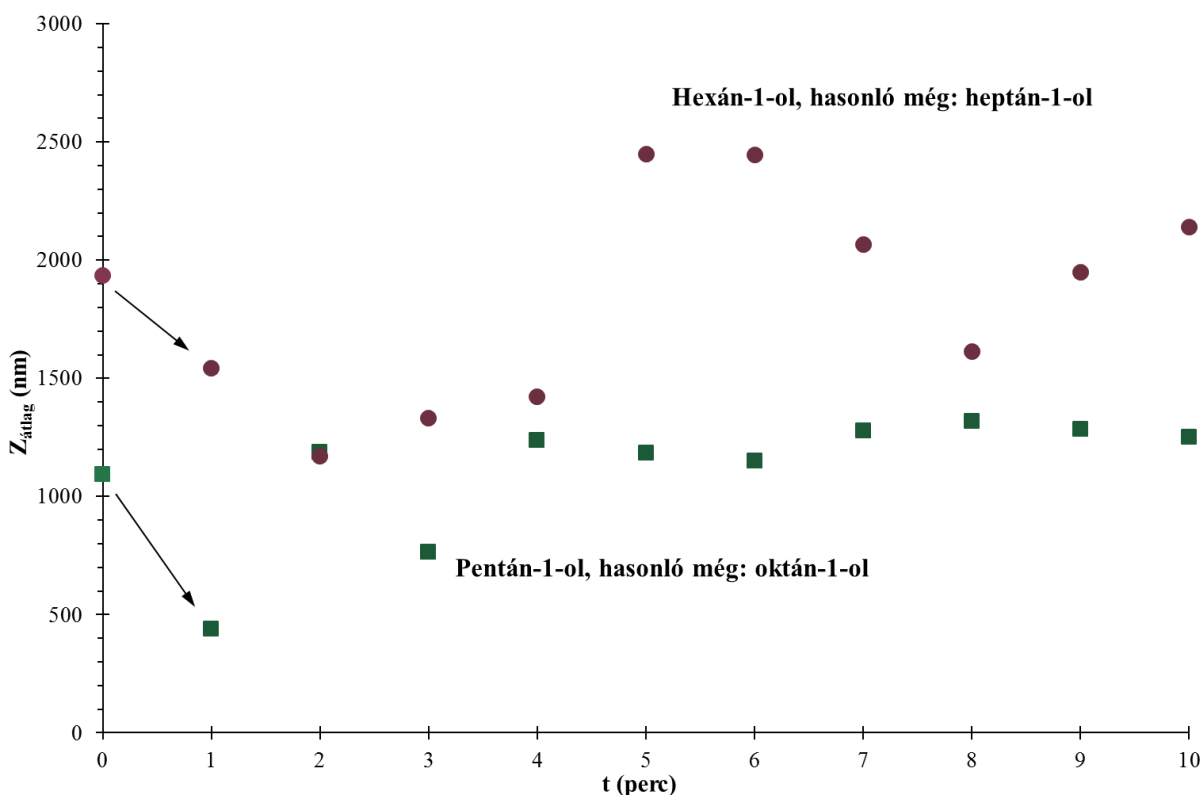
**25. ábra Alkoholokban diszpergált Ca<sub>2</sub>Al–LDH Z<sub>átlag</sub> részecskemérete ultrahangos kezelés nélkül.**

Az ultrahangos kezelés után 1 perccel mért adatokat a 12. táblázatban gyűjtöttük össze.

**12. táblázat** Alkoholokban delaminált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$   $Z_{\text{átlag}}$  részecskeátmérője ultrahangos kezelés előtt ( $Z_{\text{átlag},1}$ ) és utána 1 perccel ( $Z_{\text{átlag},2}$ ).

Alkohol	$Z_{\text{átlag},1}$ (nm)	$Z_{\text{átlag},2}$ (nm)	Változás (%)
Pentán-1-ol	1029	438	-57,4
Hexán-1-ol	1935	1542	-20,3
Heptán-1-ol	1983	2045	+3,1
Oktán-1-ol	1945	1221	-37,2

Megfigyelhető, hogy heptán-1-ol kivételével minden alkoholban kisebb-nagyobb mértékű csökkenés figyelhető meg a részecskék átmérőjében, ami az ultrahangos besugárzás delaminálást elősegítő hatását erősíti meg, ugyanúgy, ahogy azt az 5.2.1 fejezetben leírtuk. Azonban, már a 25. ábrán bemutatott diagram alapján is az látszik, hogy a minta polidiszperzitása nagyobb hatással van a fényszórásmérésre, avagy eleve nagyobb diszperzitásfokú, mint az LDH–amid kolloidok esetén. (Az adatok szórása mind a négy alkohol használata mellett szembetűnőbb, mint a 23. ábrán bemutatott, amidokkal végrehajtott mérések esetén.) Ezt a hipotézist a kolloidstabilitás vizsgálata is megerősíti (26. ábra).

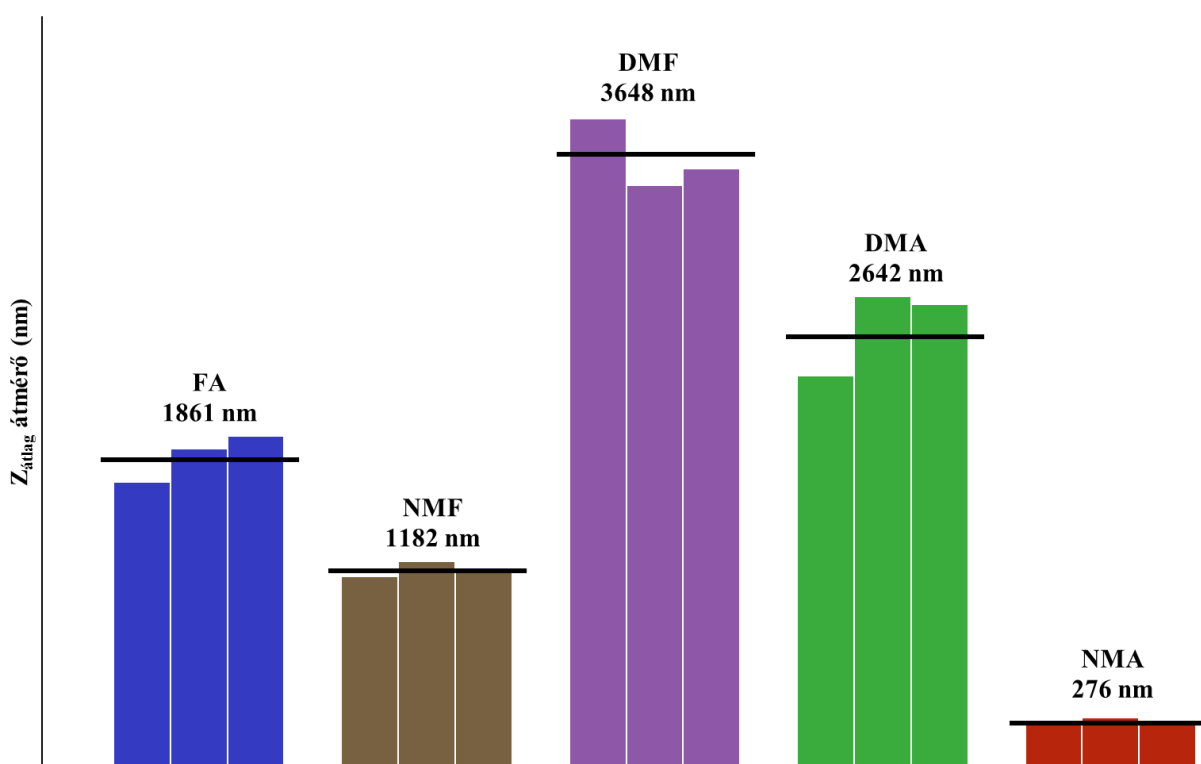


**26. ábra** Alkoholokban delaminált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  kolloidok stabilitása az ultrahangos kezelés után eltelt idő függvényében.

Az ábra ismeretében már feloldható az alkoholok vegyes hatásának ellentmondása: közülük kettő esetén (pentán-1-ol és oktán-1-ol) nagymértékben csökken a részecskeméret, azonban a következő mérési pontban már gyakorlatilag megegyezik a kiindulási (0. perc) értékkel, míg a maradék két alkoholnál kisebb változást tapasztalunk a 10 perces mérési periódus elején, és a további pontok ugyanúgy az ultrahangos kezelés előtti állapottal egyeztetethetők. Másrészt ez a viselkedés jobban párhuzamba állítható azzal, hogy a szénláncuk hossza kívül nincs lényegi eltérés az alkoholok molekulájában és valóban a diszperzitás jelentős hatása figyelhető meg az alkoholban delaminált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  esetén. Emellett, az alkoholok, pusztán a  $Z_{\text{átlag}}$ -ot megfigyelve gyengébb delaminálószerként a vizsgált savamidoknál.

### 5.5.3 $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ delaminációja savamidokban

A  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  viselkedése savamidokban ultrahangos behatás nélkül nagyon hasonló a  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -éhoz (23. ábra). Formamidban és *N*-metil-formamidban 1–2  $\mu\text{m}$  közötti  $Z_{\text{átlag}}$  mérhető, míg ez az érték a két dimetil-amidban volt maximális. *N*-metil-acetamidban ismételen meglepően alacsony volt a részecskeátmérő a többi amidvegyülethez hasonlítva. Az eredményeket a 27. ábrán foglaltuk össze.



27. ábra Savamidokban diszpergált  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$   $Z_{\text{átlag}}$  részecskemérete ultrahangos kezelés nélkül. (FA: formamid, NMF: *N*-metil-formamid, DMF: *N,N*-dimetil-formamid, DMA: *N,N*-dimetil-acetamid, NMA: *N*-metil-acetamid)



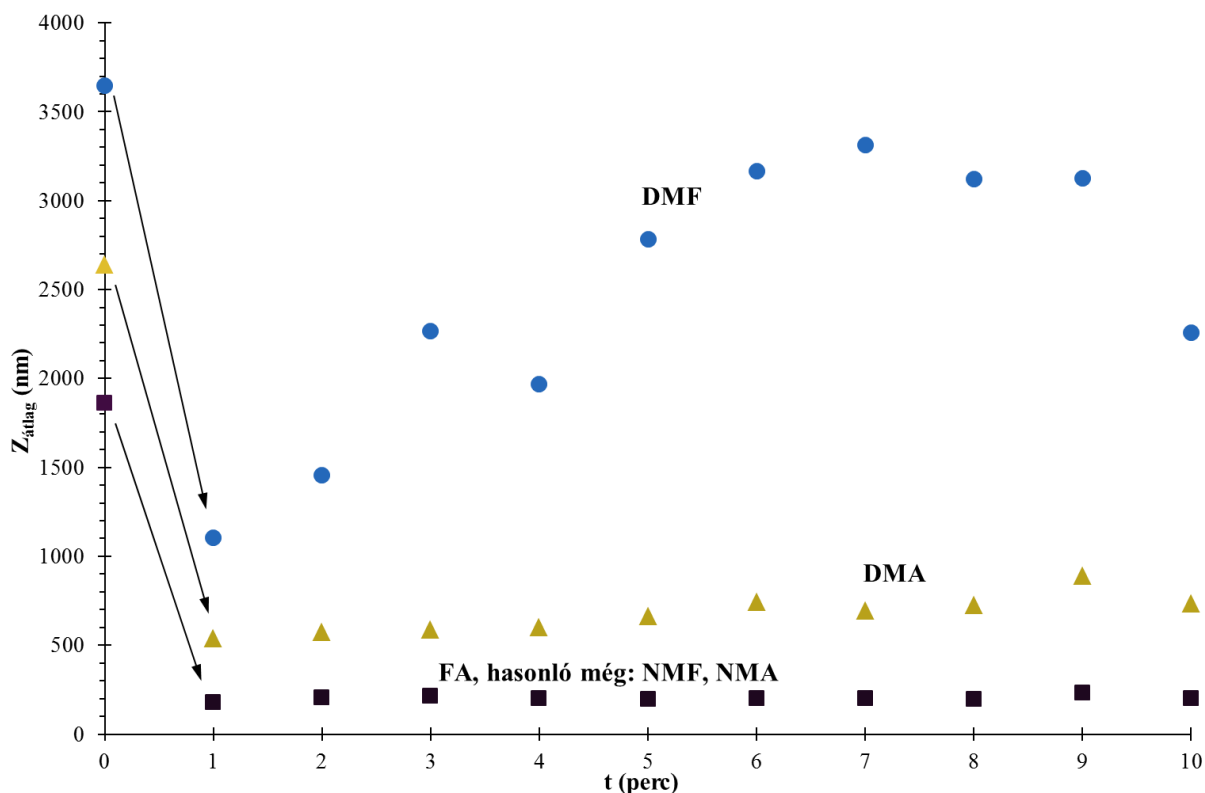
Az *N*-metil-acetamidban mért 276 nm-es részecskeméret kb. harmadakkora, mint a Ca<sub>2</sub>Al–LDH mintánál megállapított 926 nm, tehát a Mg<sub>2</sub>Al–LDH delaminációja nagyobb mértékű, az egyes oldószeréken belül mért  $Z_{\text{átlag}}$  értékek szórása kicsi. Ultrahangos rázatás után azonban kiderül, hogy mindegyik vizsgált folyadék delaminálja a benne diszpergált LDH-t: a részecskeméret nagymértékben csökken az *N*-metil-acetamidban, a külső behatás nélküli érték közelébe (27. ábra), míg abban nem darabolható tovább az LDH, sőt a diszperzitás következtében kicsit nagyobb az átlagos méret. Az ultrahangos kezelés után 1 perccel mért részecskeméretetek a 13. táblázatban találhatóak.

**13. táblázat Savamidokban delaminált Mg<sub>2</sub>Al–LDH  $Z_{\text{átlag}}$  részecskeátmérője ultrahangos kezelés előtt ( $Z_{\text{átlag},1}$ ) és utána 1 perccel ( $Z_{\text{átlag},2}$ ).**

Savamid	$Z_{\text{átlag},1}$ (nm)	$Z_{\text{átlag},2}$ (nm)	Változás (%)
Formamid	1861	177	–90,5
<i>N</i> -metil-formamid	1182	228	–80,7
<i>N,N</i> -dimetil-formamid	3648	1105	–69,7
<i>N</i> -metil-acetamid	276	310	+12,3
<i>N,N</i> -dimetil-acetamid	2642	538	–79,6

A polárisabb amidok jobb delaminálókészsége a Mg<sub>2</sub>Al–LDH-val képzett kolloidok esetén erőteljesebben jelentkezik. Bár *N,N*-dimetil-formamid és *N,N*-dimetil-acetamid használatakor is jelentős a részecskeméret-változás (kb. 70 és 80%), az abszolút értékek elmaradnak a formamidban és *N*-metil-formamidban mutatkozó 200 nm körüli  $Z_{\text{átlag}}$ -tól.

Ezzel, továbbá a Ca<sub>2</sub>Al–LDH-nál tapasztaltakkal (11. táblázat) az aggregáció mértéke is megjósolható és három közegben (formamid, *N*-metil-formamid és *N*-metil-acetamid) a részecskeméret a 10 perces mérés végéig állandó marad (stabil kolloidok keletkeztek), az *N,N*-dimetil-formamidban gyorsan növekszik (gyors aggregáció), míg az *N,N*-dimetil-acetamid-Mg<sub>2</sub>Al–LDH rendszerben nagyon lassan közelít a kiindulási értékhez (lassú aggregáció, 28. ábra).



28. ábra Savamidokban delaminált Mg<sub>2</sub>Al–LDH kolloidok stabilitása az ultrahangos kezelés után eltelt idő függvényében. (FA: formamid, NMF: *N*-metil-formamid, DMF: *N,N*-dimetil-formamid, DMA: *N,N*-dimetil-acetamid, NMA: *N*-metil-acetamid)

Kíváncsiak voltunk, hogy a legkisebb részecskeméretű LDH-t produkáló kolloid oldószere, a formamid, mennyire alkalmas hosszabb távon is stabilis szuszpenzió létrehozására, emiatt 120 mp szünet után további 10 percig folytattuk a fényszórás mérését. Az összes kolloidban 10 perc után, és a formamidban 16, valamint 22 perc után gyűjtött adatokat a 14. táblázatban gyűjtöttük össze.

14. táblázat Savamidokban delaminált Mg<sub>2</sub>Al–LDH Z<sub>átlag</sub> részecskeátmérője ultrahangos kezelés után 1 perccel (Z<sub>átlag</sub><sup>1</sup>) és 10 perccel (Z<sub>átlag</sub><sup>10</sup>).

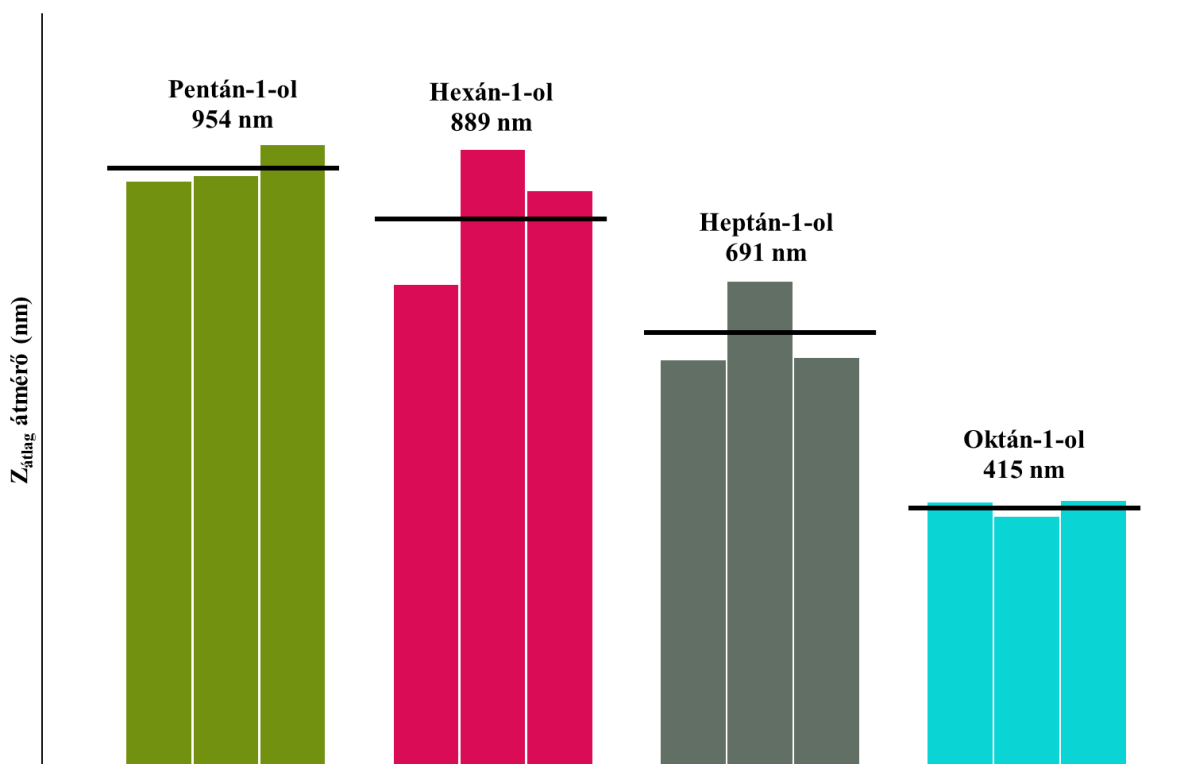
Savamid	Z <sub>átlag</sub> <sup>1</sup> (nm)	Z <sub>átlag</sub> <sup>10</sup> (nm)	Változás (%)
		200	+13,0
Formamid	177	220 <sup>16</sup>	+24,3
		223 <sup>22</sup>	+26,0
<i>N</i> -metil-formamid	228	229	+0,4
<i>N,N</i> -dimetil-formamid	1105	2259	+104,4
<i>N</i> -metil-acetamid	310	352	+13,5
<i>N,N</i> -dimetil-acetamid	538	734	+36,4

Jelmagyarázat: <sup>16</sup>: 16 pernyi mérés után; <sup>22</sup>: 22 pernyi mérés után

Látható, hogy a  $Mg_2Al-LDH$  részecskemérete három delamináló oldószerben is stabil, a mérés bizonytalanságát figyelembe véve, ráadásul formamidban további 10 + 2 perc mérés után sem nő számottevően. Így, bár a stabilitás *N*-metil-formamidban a legjobb, a formamid bizonyult a legjobb közegnek, ha a cél a  $Mg_2Al-LDH$  delaminálása.

#### 5.5.4 $Mg_2Al-LDH$ delaminációja alkoholokban

Az eddig tapasztaltakkal ellentétben az alkoholokban elkevert  $Mg_2Al-LDH$  kisebb részecskeméretű a nagyobb szénatomszámú alkoholokban (29. ábra). Már pentán-1-olban is az eddig mért legkisebb volt a részecskék mérete, amennyiben eltekintünk az *N*-metil-acetamidban létrehozott kolloidoktól. Folyamatos csökkenés mellett oktán-1-olban csupán 415 nm a  $Z_{\text{átlag}}$ . Elmondhatjuk, hogy a hosszabb szénláncú alkoholok egyre nagyobb mértékben delaminálják a  $Mg_2Al-LDH$ -t, ellentétben a  $Ca_2Al-LDH$ -val (5.5.2 fejezet).



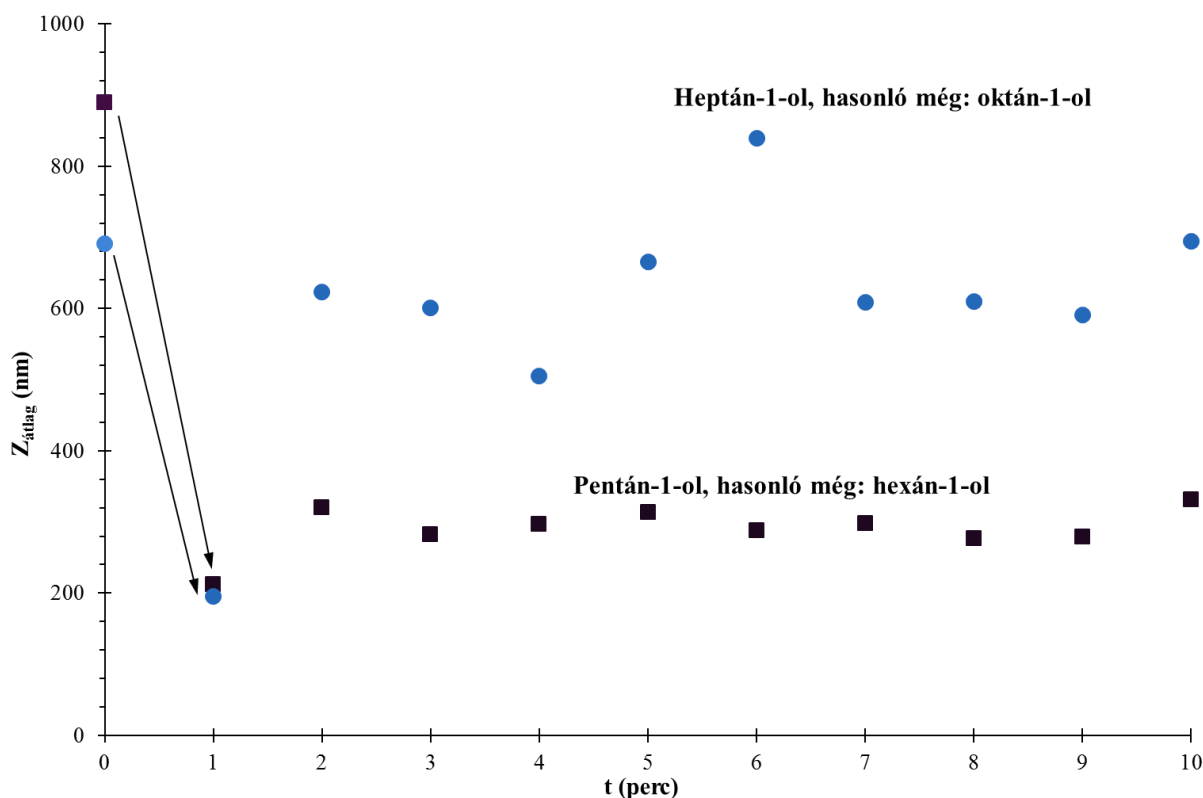
29. ábra Alkoholokban diszpergált  $Mg_2Al-LDH$   $Z_{\text{átlag}}$  részecskemérete ultrahangos kezelés nélkül.

Ultrahangos kezeléssel a delamináció ugyanúgy elősegíthető, mint az eddigi példák során, amit illusztrál a 15. táblázatban összegyűjtött részecskeméret a kezelés előtt, majd utána 1 perccel.

15. táblázat Alkoholokban delaminált Ca<sub>2</sub>Al-LDH Z<sub>átlag</sub> részecskeátmérője ultrahangos kezelés előtt (Z<sub>átlag,1</sub>) és utána 1 perccel (Z<sub>átlag,2</sub>).

Alkohol	Z <sub>átlag,1</sub> (nm)	Z <sub>átlag,2</sub> (nm)	Változás (%)
Pentán-1-ol	954	265	-72,2
Hexán-1-ol	889	212	-76,2
Heptán-1-ol	691	195	-71,8
Oktán-1-ol	415	216	-48,0

Az ultrahangos kezelést követően hexán-1-oltól kezdve, melyben átlagosan 50 nm-rel nagyobb részecskéket találunk, hasonló méretű a diszpergált Mg<sub>2</sub>Al-LDH. Az értékek megközelítik a formamidban és *N*-metil-formamidban delaminált LDH-ét, tehát alkoholok is alkalmasak a réteges szerkezet megbontására, azonban az aggregáció is jelentősebb, ha a közeg heptán-1-ol vagy oktán-1-ol. A részecskeméret változását a 30. ábrán mutatjuk be.



30. ábra Alkoholokban delaminált Mg<sub>2</sub>Al-LDH kolloidok stabilitása az ultrahangos kezelés után eltelt idő függvényében.

Ugyan pentán-1-olban és hexán-1-olban a kezdeti részecskeméret viszonylag nagy, de ultrahangos behatás után mindegyik oldószerben közel azonos lesz, és két kisebb molekulájú alkoholban 10 perc után is alig változott (és rövid időn belül stabilizálódott), míg heptán-1-olban és oktán-1-olban 2–3 percen belül összetapadnak a részecskék és egy polidiszperz

rendszer jött létre, melyben 400 és 900 nm közötti krisztallitok találhatóak. Az összehasonlíthatóság kedvéért ezeket az eredményeket a 16. táblázatban foglaltuk össze.

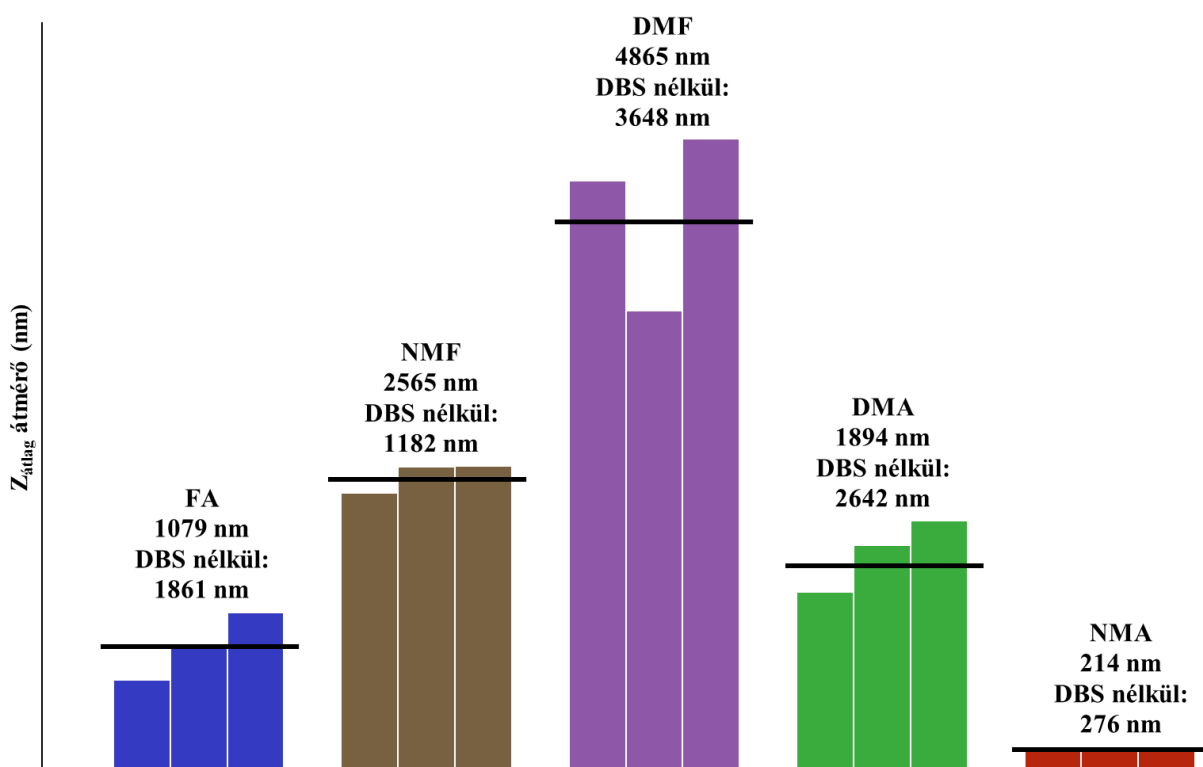
**16. táblázat** Alkoholokban delaminált Mg<sub>2</sub>Al-LDH  $Z_{\text{átlag}}$  részecskeátmérője ultrahangos kezelés után 1 perccel ( $Z_{\text{átlag}}^1$ ) és 10 perccel ( $Z_{\text{átlag}}^{10}$ ).

Alkohol	$Z_{\text{átlag}}^1$ (nm)	$Z_{\text{átlag}}^{10}$ (nm)	Változás (%)
Pentán-1-ol	265	396	+49,4
Hexán-1-ol	212	332	+56,6
Heptán-1-ol	195	695	+256,4
Oktán-1-ol	216	365	+69,0

#### 5.5.5 Mg<sub>2</sub>Al(DBS)-LDH delaminációja savamidokban

Mivel a szappanok működéséhez hasonló hatás szerves oldószerekben diszpergált LDH-kkal is elképzelhető, ezért a DBS-anionnal interkalált anyaggal is elvégeztük a kísérleteket. Ráadásul, felületaktív anyaggal interkalált LDH kitűnő delaminálhatóságáról már korábban beszámoltak [174]. Ebben a fejezetben bemutatjuk az interkalált LDH fényszórásméréssel meghatározott tulajdonságait, összehasonlítva a szerves LDH-val kapott eredményekkel.

A kevertetéssel delaminált LDH részecskemérete látványosan nem változik a Mg<sub>2</sub>Al-NO<sub>3</sub>-LDH-étől (5.5.3 fejezet). Az öt savamidból háromban kisebb a  $Z_{\text{átlag}}$  értéke, de ahogy eddig is tapasztalható volt, ultrahangos kezelés nélkül csupán *N*-metil-acetamidban jelentős a delamináció (31. ábra).



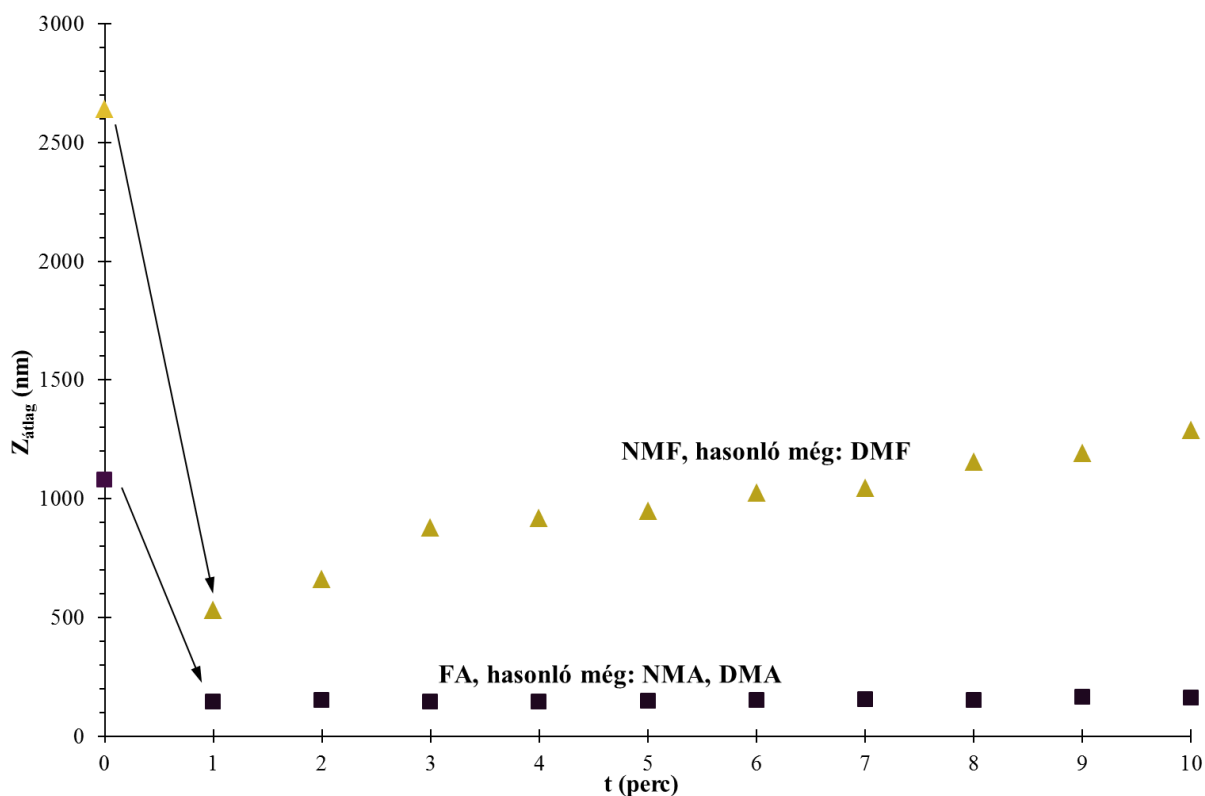
31. ábra Savamidokban diszpergált  $Mg_2Al$ -LDH  $Z_{\text{átlag}}$  részecskemérete ultrahangos kezelés nélkül. (FA: formamid, NMF: *N*-metil-formamid, DMF: *N,N*-dimetil-formamid, DMA: *N,N*-dimetil-acetamid, NMA: *N*-metil-acetamid)

Az ultrahangos kezelést követően csupán *N*-metil-formamidban volt nagyobb a kolloid részecskék mérete, mint a tenzid nélküli LDH-é, ráadásul formamidban csupán 144 nm-es, míg *N*-metil-acetamidban 208 nm-es átlagos átmérővel rendelkeztek, bár az utóbbi közegben már tulajdonképpen ultrahangos kezelés előtt is az elérhető legnagyobb delaminációt észleltük. Ebben a két amidban tehát 33, illetve 102 nm-rel kisebb részecskeméretet értünk el, mint amit a 13. táblázatban, DBS-anion nélkül bemutatunk. Érdeemes megemlíteni az *N,N*-dimetil-acetamidot is, amiben a  $Z_{\text{átlag}} = 305$  nm 56,7%-a a  $NO_3^-$ -iont tartalmazó LDH-énak.

17. táblázat Savamidokban delaminált  $Mg_2Al(DBS)$ -LDH  $Z_{\text{átlag}}$  részecskéátmérője ultrahangos kezelés előtt ( $Z_{\text{átlag},1}$ ) és utána 1 perccel ( $Z_{\text{átlag},2}$ ).

Savamid	$Z_{\text{átlag},1}$ (nm)	$Z_{\text{átlag},2}$ (nm)	Változás (%)
Formamid	1079	144	-86,7
<i>N</i> -metil-formamid	2565	532	-79,3
<i>N,N</i> -dimetil-formamid	4865	853	-82,5
<i>N</i> -metil-acetamid	214	208	-2,8
<i>N,N</i> -dimetil-acetamid	1894	305	-83,9

Ezen túl, formamidban, *N*-metil-acetamidban és *N,N*-dimetil-acetamidban is sikerült stabil kolloidot létrehozni, míg a két formamid származékban a részecskeméret lassan növekszik a kiindulási értékről. Érdekes jelenség az *N,N*-dimetil-acetamid és az *N*-metil-formamid szerepének felcserélődése (interkalált  $\text{NO}_3^-$ -ion esetén az acetamid származékban volt kevésbé stabilis az LDH, 28. ábra), továbbá *N,N*-dimetil-formamid közegben lassul az aggregáció a tenzidanion hatására (32. ábra).



**32. ábra** Savamidokban delaminált  $\text{Mg}_2\text{Al-DBS-LDH}$  kolloidok stabilitása az ultrahangos kezelés után eltelt idő függvényében. (FA: formamid, NMF: *N*-metil-formamid, DMF: *N,N*-dimetil-formamid, DMA: *N,N*-dimetil-acetamid, NMA: *N*-metil-acetamid)

Ennek alátámasztására a 18. táblázatban számszerűsítve is összegyűjtöttük a közvetlenül ultrahangos kezelést követően és 10 perc elteltével mért adatokat. Látható, hogy a stabilis rendszerekben a  $Z_{\text{átlag}}$  a már korábban megfigyelhető  $\pm 15$  nm tartományon belül ingadozik, ami a részecskék diszperzitásának következménye.

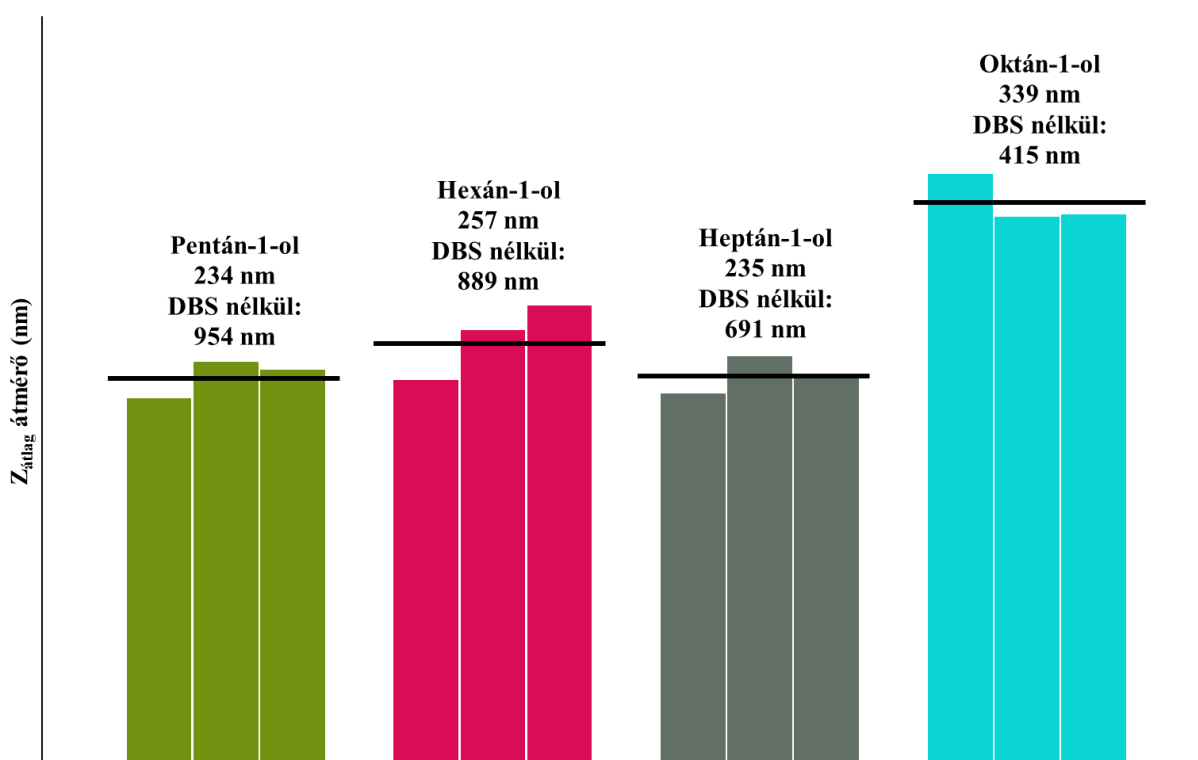
Összességében kijelenthető, hogy a DBS-ion jelenléte elősegítette a  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  delaminációját és több oldószerben is (formamid, *N*-metil-acetamid és *N,N*-dimetil-acetamid) stabilis kolloid oldatot hoztunk létre, illetve a relatív stabilitás *N,N*-dimetil-formamidban is nőtt.

18. táblázat Savamidokban delaminált Mg<sub>2</sub>Al(DBS)-LDH Z<sub>átlag</sub> részecskeátmérője ultrahangos kezelés után 1 perccel (Z<sub>átlag</sub><sup>1</sup>) és 10 perccel (Z<sub>átlag</sub><sup>10</sup>).

Savamid	Z <sub>átlag</sub> <sup>1</sup> (nm)	Z <sub>átlag</sub> <sup>10</sup> (nm)	Változás (%)
Formamid	144	159	+11,0
N-metil-formamid	532	1288	+142,1
N,N-dimetil-formamid	853	2805	+238,8
N-metil-acetamid	208	199	-4,3
N,N-dimetil-acetamid	305	295	-3,3

### 5.5.6 Mg<sub>2</sub>Al-DBS-LDH delaminációja alkoholokban

Alkoholban delaminálva a Mg<sub>2</sub>Al-DBS-LDH-t, már ultrahangos kezelés előtt is markáns hatása jelentkezik a rétegek közti szerves ionnak. A részecskeméret jelentősen csökkent: 234 és 257 nm közötti a három legkisebb alkoholban, de oktán-1-olban is mindössze 339 nm; ezek az értékek jelentősen kisebbek a Mg<sub>2</sub>Al-NO<sub>3</sub>-LDH-hoz viszonyítva (33. ábra). A két legkisebb részecskeméret közelíti a savamidokban delaminált Mg-tartalmú LDH-két (27. és 31. ábra).



33. ábra Alkoholokban diszpergált Mg<sub>2</sub>Al-DBS-LDH Z<sub>átlag</sub> részecskemérete ultrahangos kezelés nélkül.

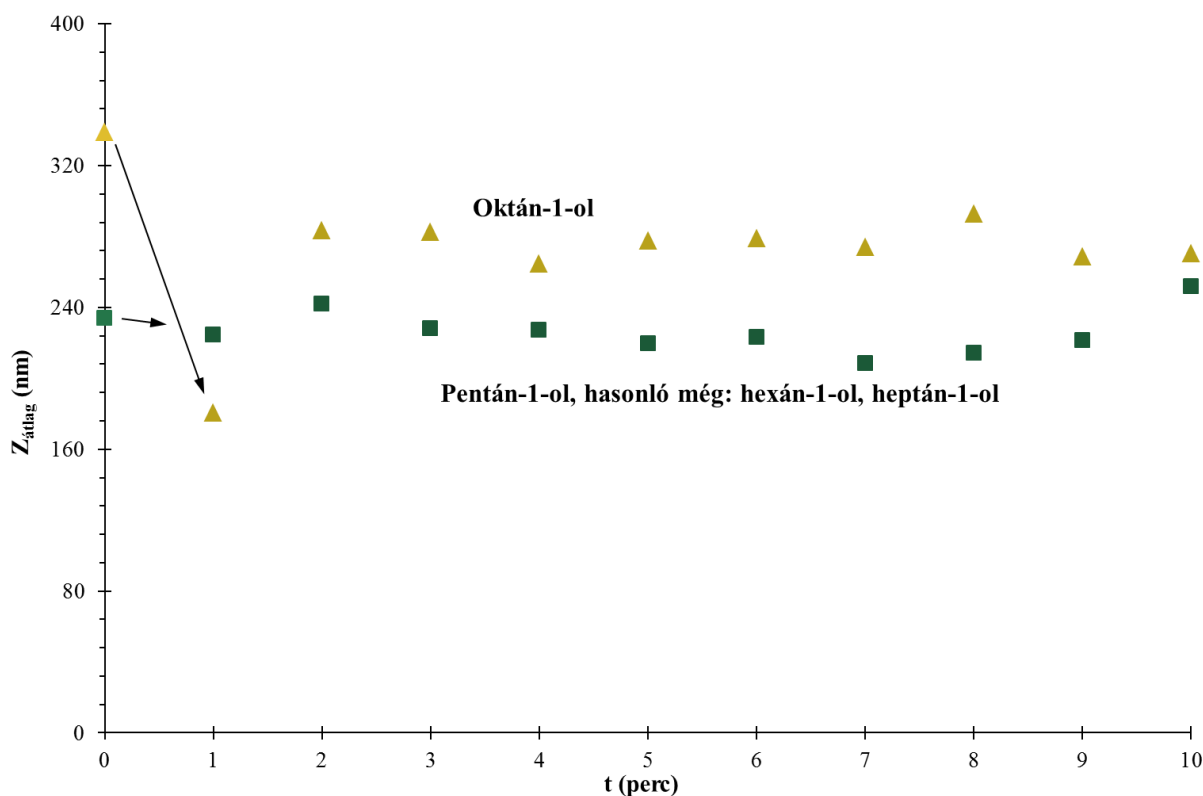
Rövid idejű ultrahangos rázatás után oktán-1-olban csökken, míg a többi alkoholban konstans marad (19. táblázat).



**19. táblázat** Alkoholokban delaminált  $Mg_2Al(DBS)$ -LDH  $Z_{\text{átlag}}$  részecskeátmérője ultrahangos kezelés előtt ( $Z_{\text{átlag},1}$ ) és utána 1 perccel ( $Z_{\text{átlag},2}$ ).

Alkohol	$Z_{\text{átlag},1}$ (nm)	$Z_{\text{átlag},2}$ (nm)	Változás (%)
Pentán-1-ol	234	224	-4,3
Hexán-1-ol	257	269	+4,7
Heptán-1-ol	235	208	-11,5
Oktán-1-ol	339	181	-46,6

A tenzidet tartalmazó LDH tehát már ultrahangos rásegítés nélkül is, még ha nem is 100%-ban, de delaminált állapotban van. Az *N*-metil-acetamidban, nem szobahőmérsékleten kevertetett mintáktól eltekintve ilyen még nem tapasztaltunk, és az irodalomban sem találunk rá példát. A részecskeméret időfüggéséből kiderül, hogy az alkoholos közegű szuszpenziók stabilak. Egy kismértékű instabilitás oktán-1-ol használatakor volt tapasztalható, ugyanis az ultrahangos kezelés hatására csökkenő részecskeméret 1 perc után már növekszik, majd állandó értéken marad, ám még ekkor sem éri el a kezdeti 339 nm-t. A többi közegben a részecskeméret gyakorlatilag végig változatlan (34. ábra).



**34. ábra** Alkoholokban delaminált  $Mg_2Al$ -DBS-LDH kolloidok stabilitása az ultrahangos kezelés után eltelt idő függvényében.

Az összes mérési pont szórása a kiindulási értéktől pentán-1-ol, hexán-1-ol és heptán-1-ol esetében legfeljebb 40 nm, míg oktán-1-olban 46 nm-rel közelíti meg a 8. percben felvett

pont az ultrahangos kezelés előtti állapotot. Az interkalált DBS-anion tehát megkönnyíti az LDH delaminációját alkoholokban, úgy is, hogy a mintát nem is kezeljük ultrahangos besugárzással.

#### 5.5.7 A körülmények és a tenzid hatása a réteges kettős hidroxidok delaminálhatóságára

A két különböző alkáliföldfémeket tartalmazó LDH savamidban delaminált kolloidjainak sajátjaiból kiderül, hogy a kevésbé poláris molekulájú folyadékokban kisebb mértékű a delamináció: ultrahangos kezelés nélkül *N,N*-dimetil-formamidban és *N,N*-dimetil-acetamidban a legnagyobb a részecskék  $Z_{\text{átlag}}$ -a. Az ultrahangos kezelés után azt tapasztaltuk, hogy  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  esetén formamidban ( $Z_{\text{átlag}} = 339$  nm), míg  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  esetén *N*-metil-formamidban is ( $Z_{\text{átlag}} = 177$  nm, illetve 228 nm) kiváló stabilitású, kis részecskeméretű rendszert hoztunk létre. *N,N*-dimetil-formamid használatakor bár csökken a részecskeméret az ultrahangos rásegítés után, de gyors aggregációval megközelítik a kiindulási állapotot. Valószínűnek tűnik, hogy az amidokban végbemenő delaminációban nagy a szerepe az oldószer polaritásának, így a nitrogénatom szubsztituáltságának: a savamid feltételezésünk szerint a nitrogénatomon, avagy annak hidrogénjén keresztül létesít erős kölcsönhatást a pozitív töltésű rétegekkel, míg az amidfunkció oxigénatomján az oldószer LDH-val kölcsön nem ható molekuláival van hidrogénkötésben. A  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -val formamidban elért legkisebb átlagos részecskeméret 158 nm-rel nagyobb, mint a  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -é, ami magyarázható azzal is, hogy kevésbé bontható meg a rendezett szerkezet, de azzal is, hogy az LDH részecskéi nagyobbak (7. ábra), így a mérések során számított átlagos részecskeméret meghaladja a  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -ét. A magasabb hőmérsékleten előállított és kevertetett *N*-metil-acetamidos kolloidok minden esetben ultrahangos kezelés előtt is elérték az elérhető legkisebb részecskeátmérőt, tehát a 35 °C-os hosszú kevertetés is delaminálja az LDH-kat, kiváltképp a Mg-ot tartalmazót.

Az alkoholok, szerkezetükből következően csak a poláris hidroxilcsoporttal képesek erős kölcsönhatásba lépni az LDH-val, míg az apoláris szénlánc az oldószer tömbi fázisa felé orientálódik, ezáltal árnyékolva a rétegekből fakadó pozitív töltést, és stabilizálva az elválasztott rétegeket. Míg  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -t használva a szénatomok számának növelése kedvezőtlen a delaminációra, addig  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  esetében javítja. Ultrahangos besugárzással gyakorlatilag nem befolyásolható a  $Z_{\text{átlag}}$ . Az előbbi LDH-t vizsgálva kiderül, hogy az elérhető legkisebb részecskeméret ultrahangos kezelés nélkül átlagosan 1029 nm,  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -nál pedig csupán 415 nm. A két anyag ellentétes viselkedése meglepő, de feltételezzük, hogy az LDH-k eltérő rétegvastagságával hozható összefüggésbe ( $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ : 0,202 nm [175],

Mg<sub>2</sub>Al-LDH: 0,477 nm [167]). A vastagabb rétegek fajlagos töltéssűrűsége nagyobb, így a nagyobb molekulájú oktán-1-ol hatékonyabban tudja azt árnyékolni.

A tenziddel ioncserélt Mg<sub>2</sub>Al-LDH savamidokban diszpergálva számottevő különbséget nem mutat a DBS-t nem tartalmazó LDH-tól, azonban ultrahangos kezelés után formamidban csupán 144 nm-es átlagos részecskemérettel rendelkezik. *N,N*-dimetil-formamidban a kolloid stabilitása nagyobb, mint a nem ioncserélt Mg<sub>2</sub>Al-LDH-é, tehát valószínűleg a rétegek közötti DBS-ionok csökkentik a rétegek polaritását, így a már apolárisabb jellegű *N,N*-dimetil-formamid is körül tudja venni, még ha a delamináció hatásfoka és a létrejövő kolloid stabilitása nem is nagy. Ez az árnyékoló hatás lehet az oka annak is, hogy a vizsgált alkoholok már ultrahangos kezelés nélkül, szobahőmérsékleten delaminálják az LDH-t, ráadásul a tisztán szervetlen LDH-nál kisebb részecskék keletkeztek, amik időben is jó stabilitást mutattak.

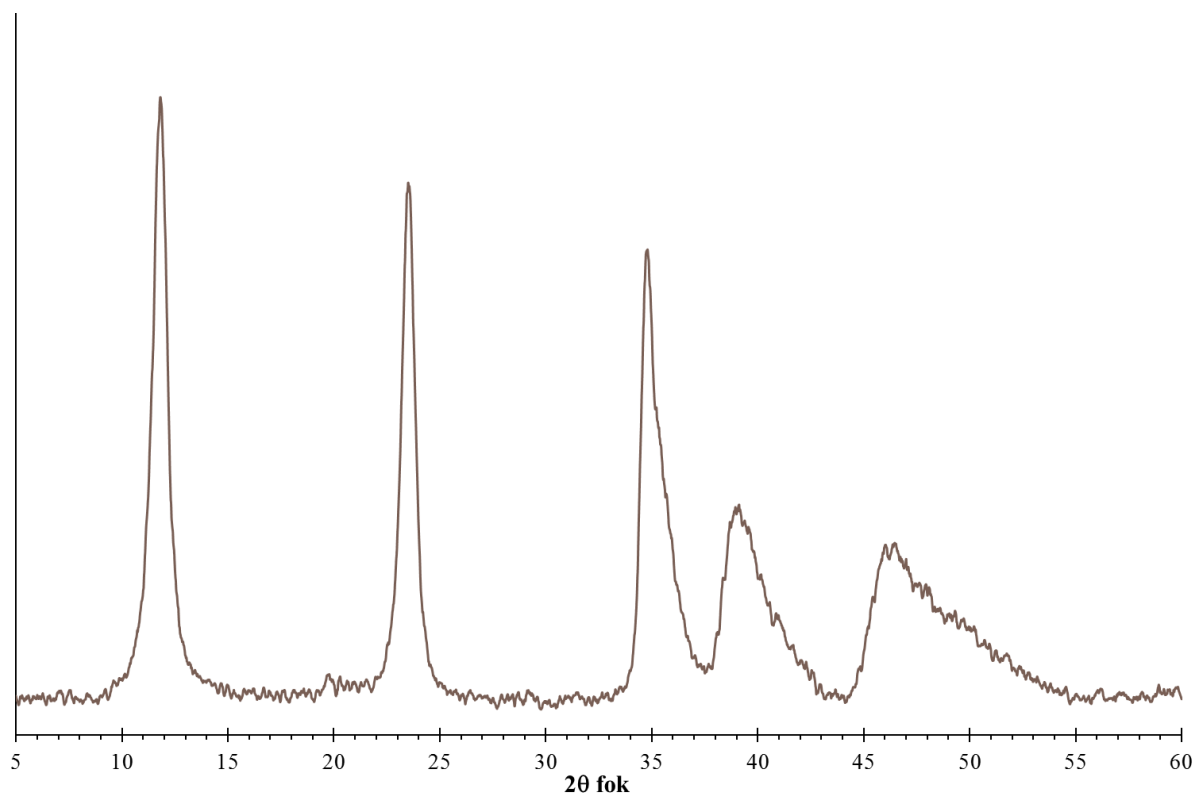
A bemutatott delaminációs eredményeket a következőképpen lehet összegezni:

- a Ca<sub>2</sub>Al-LDH nehezebben delaminálható a Mg<sub>2</sub>Al-LDH-nál,
- DBS-anion jelenléte nélkül az ultrahangos rásegítés jótékony hatású,
- a polárisabb savamidok jobb delaminálószerrek,
- az *N*-metil-acetamid 35 °C körül már teljesen delaminálja a Mg<sub>2</sub>Al-LDH-t,
- a nagyobb rétegvastagságú Mg<sub>2</sub>Al-LDH-t a nagyobb szénatomszámú alkoholok jobb hatásfokkal delaminálják, míg a Ca<sub>2</sub>Al-LDH-t gyengébben,
- a tenzid jelenléte nagymértékben segíti a Mg<sub>2</sub>Al-LDH delaminációját alkoholokban, de kisebb mértékben az amidokban is.

## 5.6 Delaminált Mg<sub>2</sub>Al-LDH-k újrarétegzése

A kolloid állapotba alakított LDH visszaépítését két olyan közegből próbáltuk meg, melyekben a legjobban delaminálható volt: az alkoholok közül az oktán-1-olt, míg a savamidok közül a formamidot választottuk ki. A következőkben az így kapott szilárd anyagok jellemzését mutatjuk be.

Először kiderítettük, hogy tiszta víz hozzáadásával visszakapható-e a Mg<sub>2</sub>Al-LDH. A termék röntgendiffraktogramját megvizsgálva azt láttuk, hogy az LDH visszarendeződött (35. ábra).



**35. ábra Formamidból, vízzel visszarendezett Mg<sub>2</sub>Al-LDH röntgendiffrakogramja**

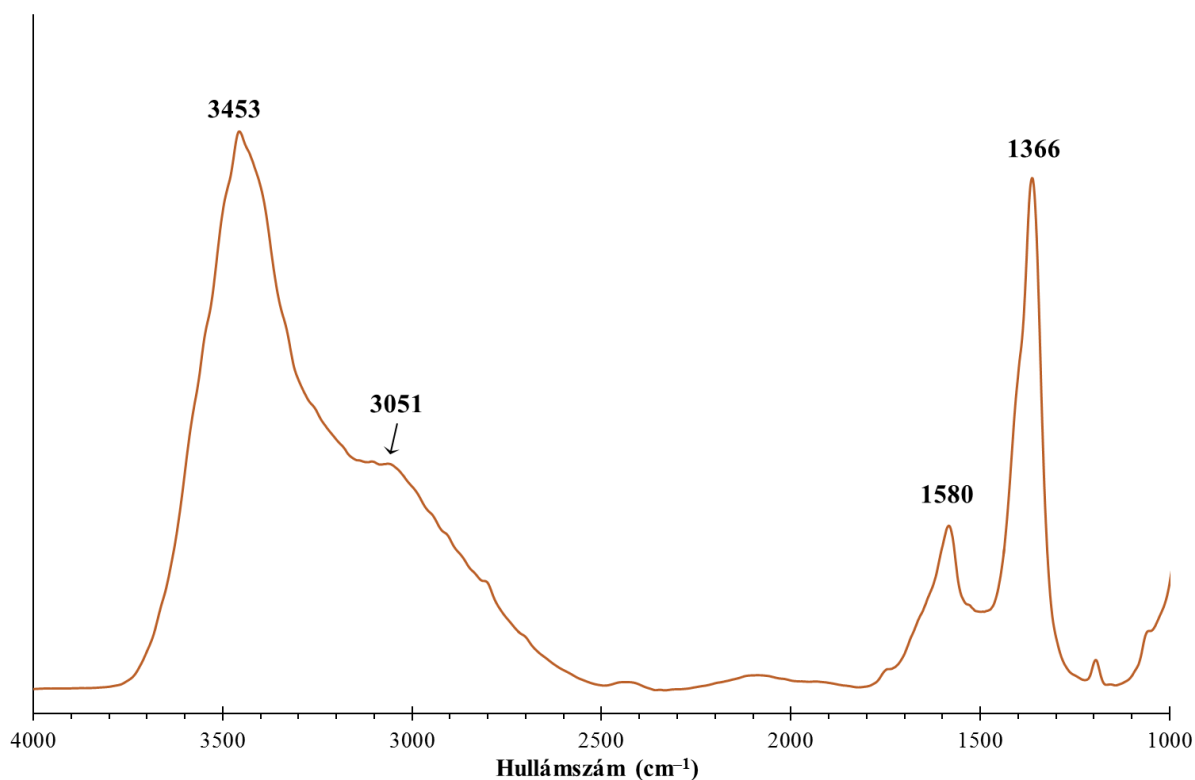
Az LDH melléktermék nélkül volt kinyerhető, ami annyit jelent, hogy az oldott anionok beépülésének sikertelensége az oldott sóhoz köthető, más gátja nincs a visszaépülésnek és az azzal párhuzamos interkalációnak. A diffraktometriás adatok analízisével meghatároztuk a regenerált LDH kristallográfiás adatait, amelyeket a 20. táblázatban foglaltunk össze. Referencia kedvéért az együttes lecsapással előállított Mg<sub>2</sub>Al-LDH adott értékeit is újra feltüntettük.

**20. táblázat Formamidból vizes visszarendezéssel és együttes lecsapással előállított Mg<sub>2</sub>Al-LDH kristálytani adatai.**

Módszer	c <sub>0</sub> (nm)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>
Visszarendezés	0,749	11	0,304	2,25	4,9	14,7
Együttes lecsapás	0,770	9	0,304	2,31	3,9	11,7

Ugyan a visszaállított szerkezetű LDH rétegtávolsága 0,021 nm-rel kisebb, a kristályok paraméterei lényegesen nem különböznek az általános Mg<sub>2</sub>Al-LDH-étől, bár a két anyag IR spektruma eltéréseket mutat. A formamidból szintetizált minta spektrumán (36. ábra) megfigyelhetjük az intenzív H–O vegyértékrezgési régiót 3453 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál jelentkező maximummal, de a 3051 cm<sup>-1</sup>-nél levő kis váll szerves vegyületből eredő C–H rezgéshez rendelhető. Ugyanúgy a formamid jelenlétére utal az 1580 cm<sup>-1</sup> csúcsmaximummal

detektált széles sáv: a karbonsavszármazékok C=O vegyértékrezgések és a N–H hajlítórengések is a spektrumok ezen részén adnak jelet. Az információkból az is következik, hogy a spektrum nagy hullámszámú ( $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) részéhez a savamid N–H vegyértékrezgése is hozzájárul. A vizsgált LDH-k IR spektrumain látható csúcs  $1360 \text{ cm}^{-1}$  környékén (itt:  $1366 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $\text{CO}_3^{2-}$ -ion és a  $\text{NO}_3^-$ -ion jelenlétéből is adódhat.



36. ábra Formamidból, vízzel visszarendezett  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH IR spektruma.

Az IR spektrumon azonosított rezgéseket a 21. táblázatban összegeztük.

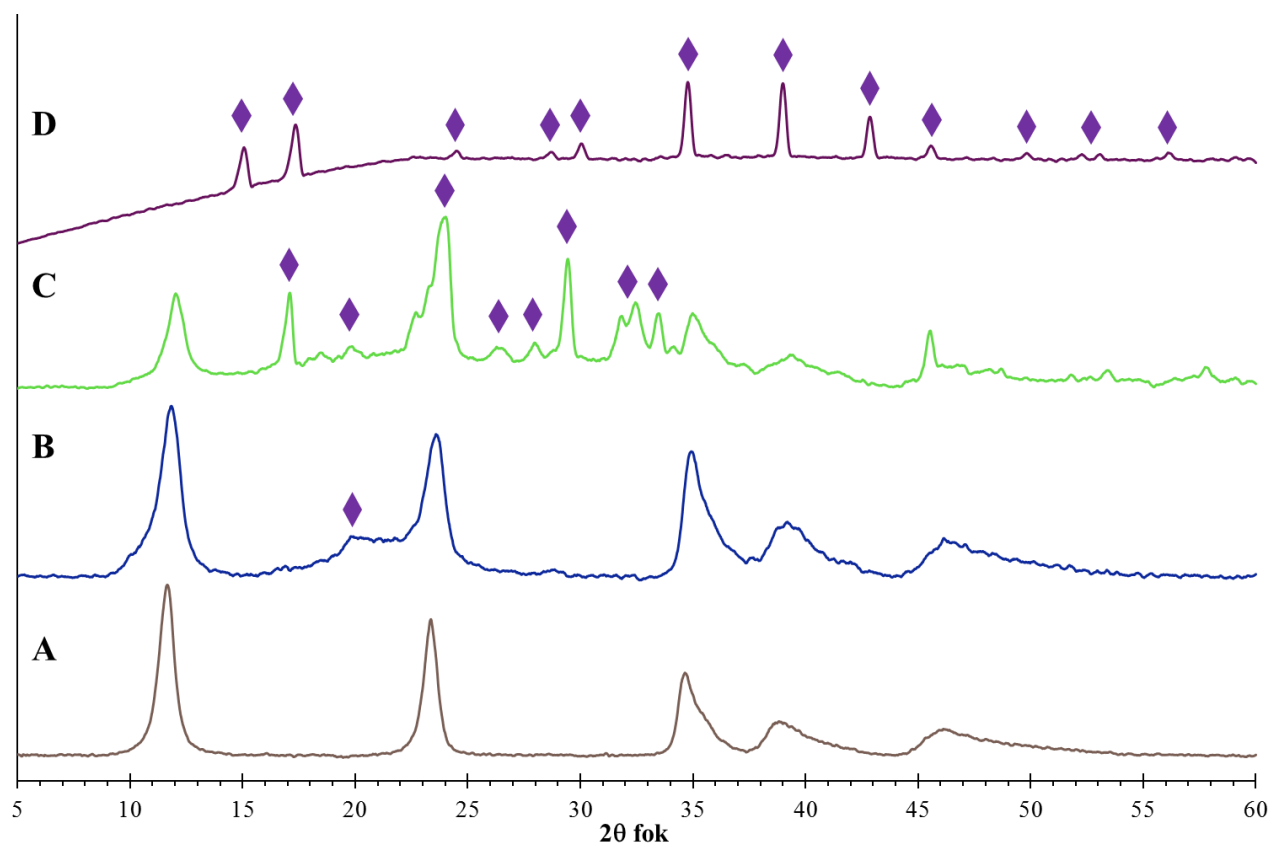
21. táblázat Formamidból, vízzel visszaállított  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH FT-IR rezgési átmenetei.

Hullámszám ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asszignáció
3453	$\nu(\text{H-O}), \text{ } ^\circ\text{H}$
3051	$\nu(\text{C-H})$ és $\nu(\text{N-H})$
1580	$\nu(\text{C=O}), \delta(\text{N-H})$ és $\rho(\text{N-H})$
1361	$\nu(\text{C-O})$ és $\nu(\text{N-O})$ $\text{CO}_3^{2-}$ -ion és $\text{NO}_3^-$ -ion

Jelmagyarázat:  $\nu$ : vegyértékrezgés;  $\delta$ : ollózó rezgés;  $\rho$ : kaszáló rezgés;  $^\circ\text{H}$ : hidrogénkötéses rendszerben

Sóoldatokkal történő újrarétegzések után a felvett diffraktogramokat az alábbi csoportokba lehet sorolni, zárójelben feltüntetve a hatást kiváltó oldott Na-sóval:

melléktermék keletkezése nélkül kaptuk az LDH-t ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaCl}$ , Na-glükonát,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3$ -citrát); visszaépült az LDH, de kevés melléktermék képződését tapasztaltuk ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ); visszaépült az LDH, de nagy mennyiségben keletkezett melléktermék ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ); nem tudtuk regenerálni az LDH-t ( $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ). Egy-egy jellemző diffraktogramot a 37. ábrán mutatunk be.

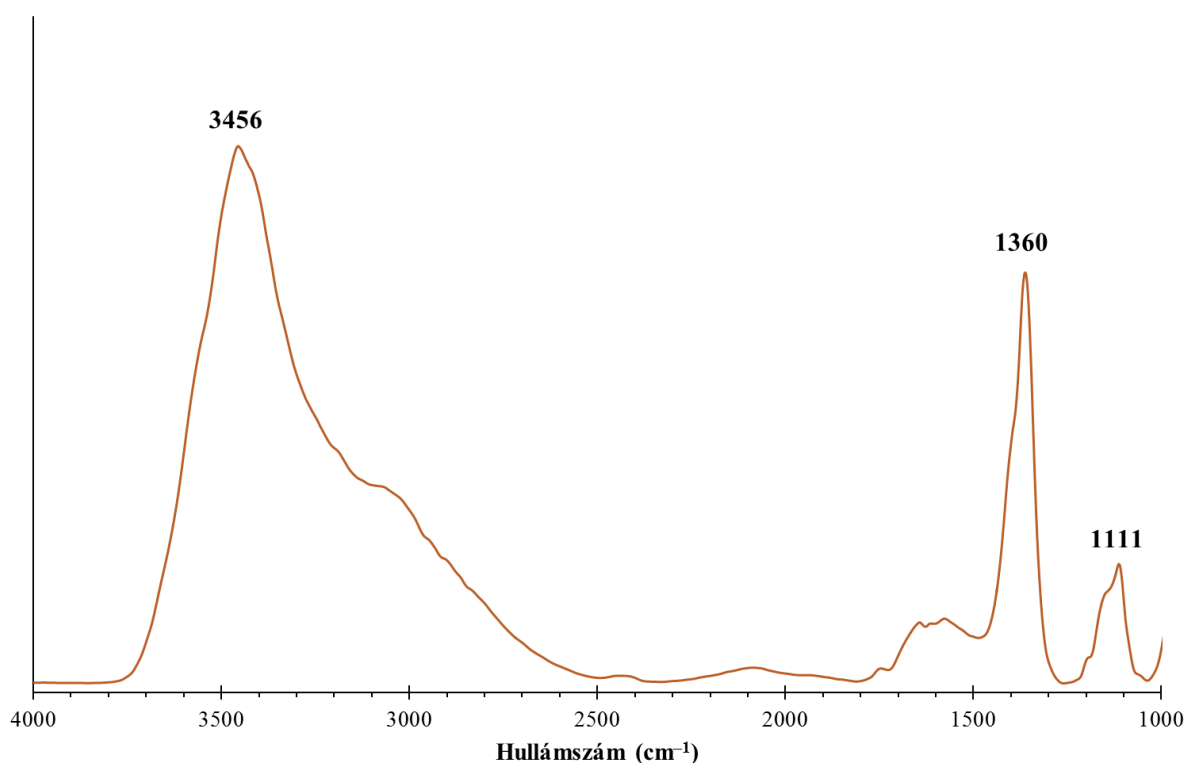


37. ábra Formamidból (A)  $\text{NaCl}$ -dal, (B)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -tal, (C)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -tal és (D)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -tal újrarétegzett termékek röntgendiffraktogramja (lila paralelogramma: ismeretlen, nemkívánatos termék).

A visszaállított LDH-k rétegtávolsága a Na-só anionjától függött, mivel az egyszeresen és kétszeresen negatív anion esetén 0,759 és 0,765 nm közötti érték volt, addig a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  és  $\text{Na}_3$ -citrát segítségével regenerált LDH-k esetében csupán 0,737 nm-t mértünk. Egyelőre, az LDH mellett, illetve  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ -ion esetében helyette keletkező termékeket nem tudtuk azonosítani. Míg utóbbi anion esetében az LDH egyáltalán nem épül vissza, a többi szennyezett termékben kisebb-nagyobb mennyiségű melléktermék található, amelyek feltehetően az alkalmazott anionok Mg- vagy Al-, esetleg vegyes sói. A Co-tartalmú ionból elképzelhető, hogy egy nem egységes (hidr)oxidcsapadék keletkezik; a görbe alapvonalának emelkedéséért pedig az átmeneti fém fluoreszcenciája felel. A visszaépüléssel párhuzamos interkaláció vizsgálatához IR spektroszkópiás és elemanalízises méréseket végeztünk. Ugyan a felhasznált anionok IR aktívak (a  $\text{Cl}^-$ -ion kivételével), spektroszkópiásan csupán a  $\text{SO}_4^{2-}$ -

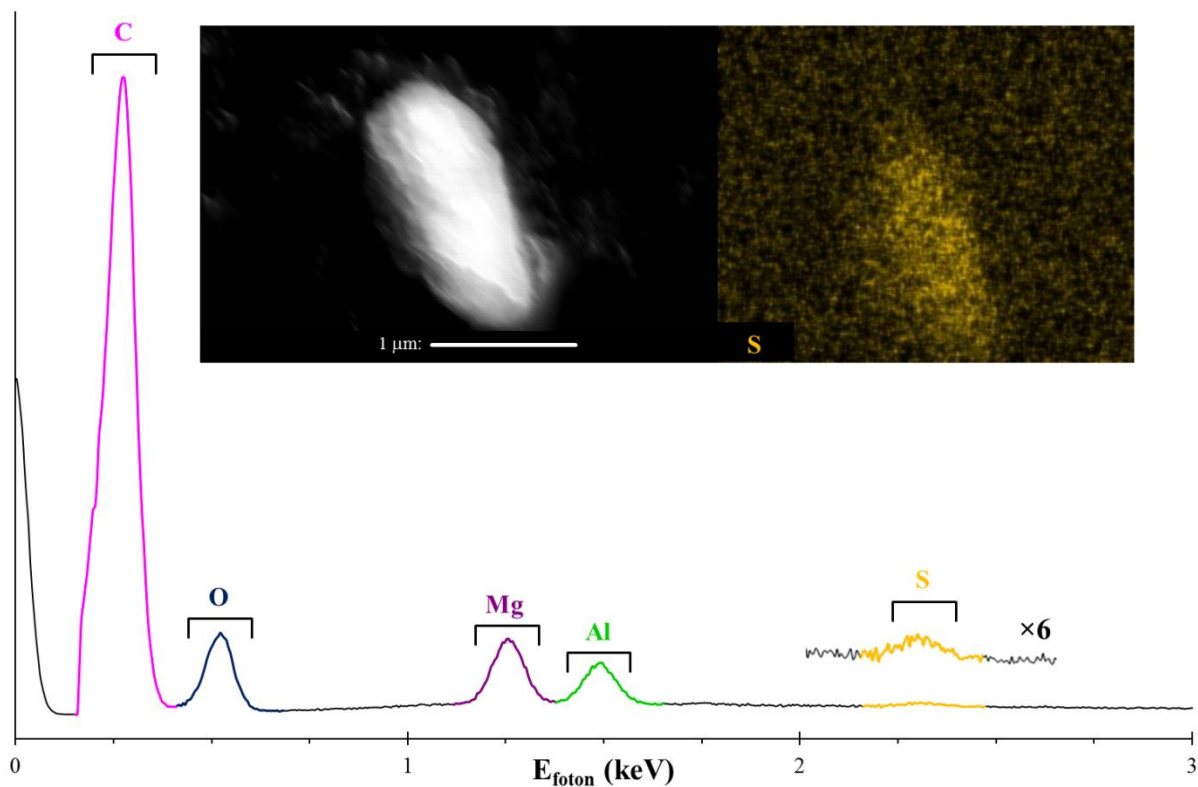
ionok beépülését tudtuk bizonyítani a jellemző,  $1111\text{ cm}^{-1}$ -nél azonosítható sáv segítségével (38. ábra).

A kísérleteknél felhasznált szerves anionok ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ion, glükonátion, citrátion) egyik karakterisztikus rezgése (karbonil, C–O kötés) sem észlelhető a spektrumokon, de a melléktermék képződésével járó  $\text{PO}_4^{3-}$ - és  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ionok rezgési sávjai sem mutattak jelet  $1300$ ,  $1200$ ,  $1050$ , valamint  $1700$  és  $1450\text{ cm}^{-1}$  közelében.



**38. ábra** Formamidból,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -oldattal visszarendezett  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  IR spektruma.

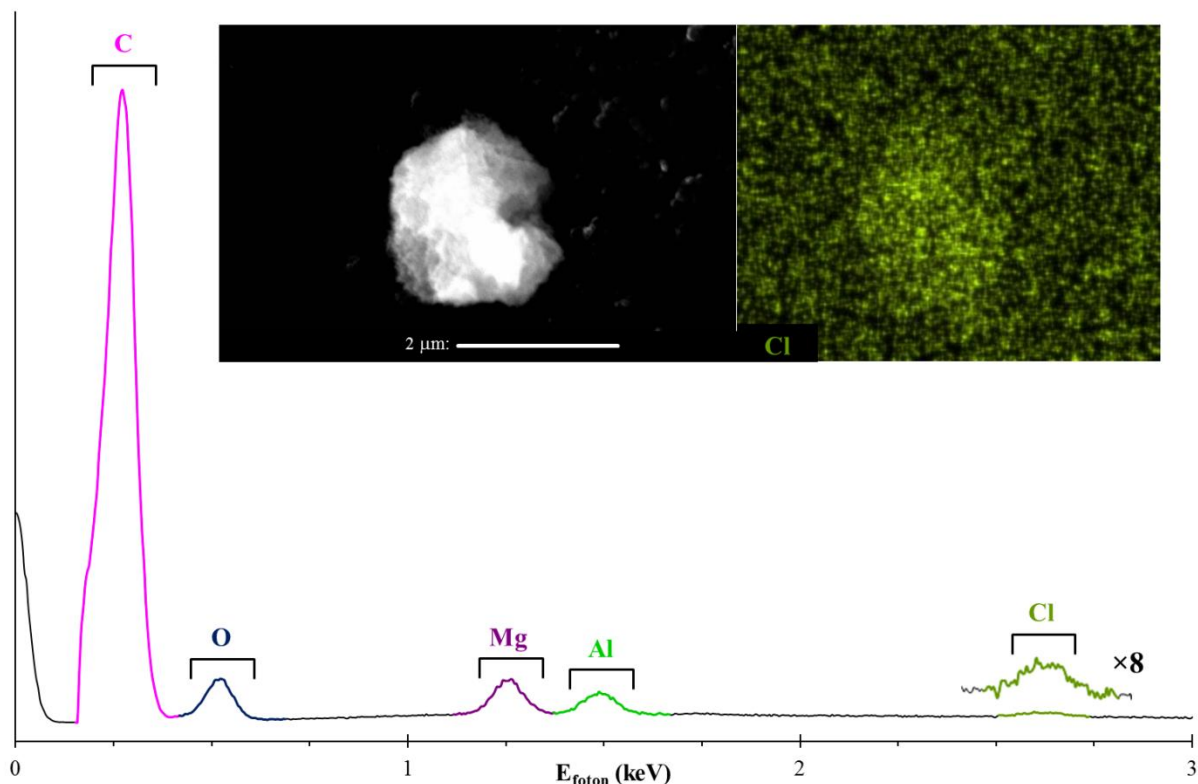
A  $3456\text{ cm}^{-1}$  és  $1360\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál található sávok (H–O kötés, illetve  $\text{CO}_3^{2-}$ - vagy  $\text{NO}_3^-$ -ion rezgési régiója) mellett csupán a  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionokra jellemző rezgéseket azonosítottuk, de látható az is, hogy az eleve jelentkező  $\text{CO}_3^{2-}$ -sáv miatt a visszaépítéssel beépített, vagy a levegőből származó részecskék között nem tudunk különbséget tenni. A  $\text{SO}_4^{2-}$ -ion beépítése az EDS módszerrel felvett elemösszetétellel is bizonyítható (39. ábra). Ugyan kis intenzitással, de észlelhető a kén jele és eloszlása a mintában.



**39. ábra** Formamidból,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -oldattal újrarátegzett  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH EDS spektruma (külön kinagyítva a kén csúcsa) és egy részecskében a kén eloszlása.

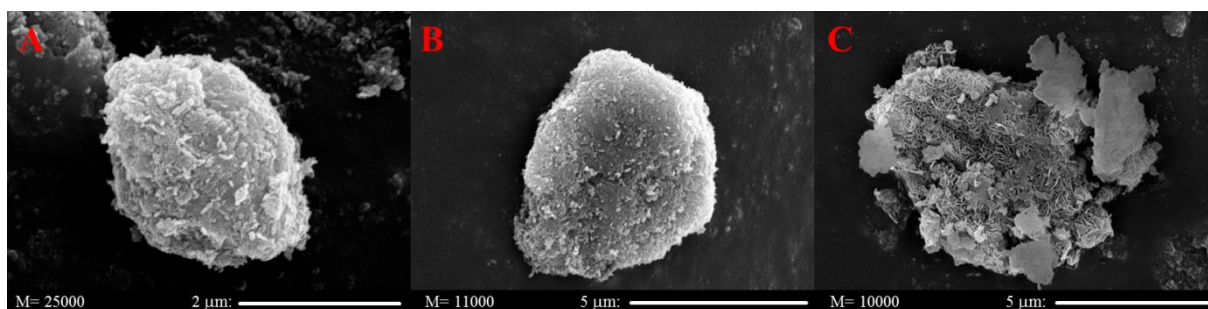
Elemösszetétel alapján ki tudtuk mutatni  $\text{Cl}^-$ -ionok jelenlétét is a  $\text{NaCl}$ -dal regenerált LDH-ban, azonban akár csak a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  esetén, a klór csúcsa is kicsi intenzitású és inkább a kinagyított spektrumrészleten látható, mivel a szénragasztóból eredő szén jele intenzív és a klór mennyisége kicsi. A  $\text{NaCl}$  segítségével visszaállított  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH EDS spektrumát és egy kristályban az anion eloszlását a 40. ábrán mutatjuk be.





40. ábra Formamidból, NaCl-oldattal újrarétegzett  $Mg_2Al$ -LDH EDS spektruma (külön kinagyítva a klór csúcsa) és egy részecskében a klór eloszlása.

Az oktán-1-olból és a formamidból újrarétegzett LDH-k morfológiája (41. ábra) az együttes lecsapással készített  $Mg_2Al$ -LDH-éra hasonlított: a részecskék kis méretűek és szabálytalan alakúak voltak, függetlenül attól, hogy sikerült-e interkalálni a vizes sóoldat anionját vagy sem, habár a NaCl-dal és  $CH_3COONa$ -tal, oktán-1-olból visszanyert LDH morfológiája ugyanolyan vékony és szögletes volt, mint az alkoholt tartalmazó közegből, együttesen lecsapott mintáké (7. ábra).



41. ábra SEM felvételek formamidból (A) NaCl-oldattal, (B) Na-glükonát oldattal és (C) oktán-1-olból NaCl-oldattal újrarétegzett  $Mg_2Al$ -LDH-ről.

Az alkoholtól visszanyert minta morfológiájában a vízzel rosszul elegyedő oktán-1-ol ugyanúgy kifejti a morfológiára gyakorolt hatását, mint az együttes lecsapásnál; újrarétegzéskor a két fázis határfelületén történik meg a kölcsönös telítődés.

A röntgendiffraktometriás, infravörös spektroszkópiás, valamint elektronmikroszkópos mérések ötvözéséből a visszarendezés sikerességét oktán-1-olból is meghatároztuk, és az összesített eredményeket a 22. táblázatban mutatjuk be.

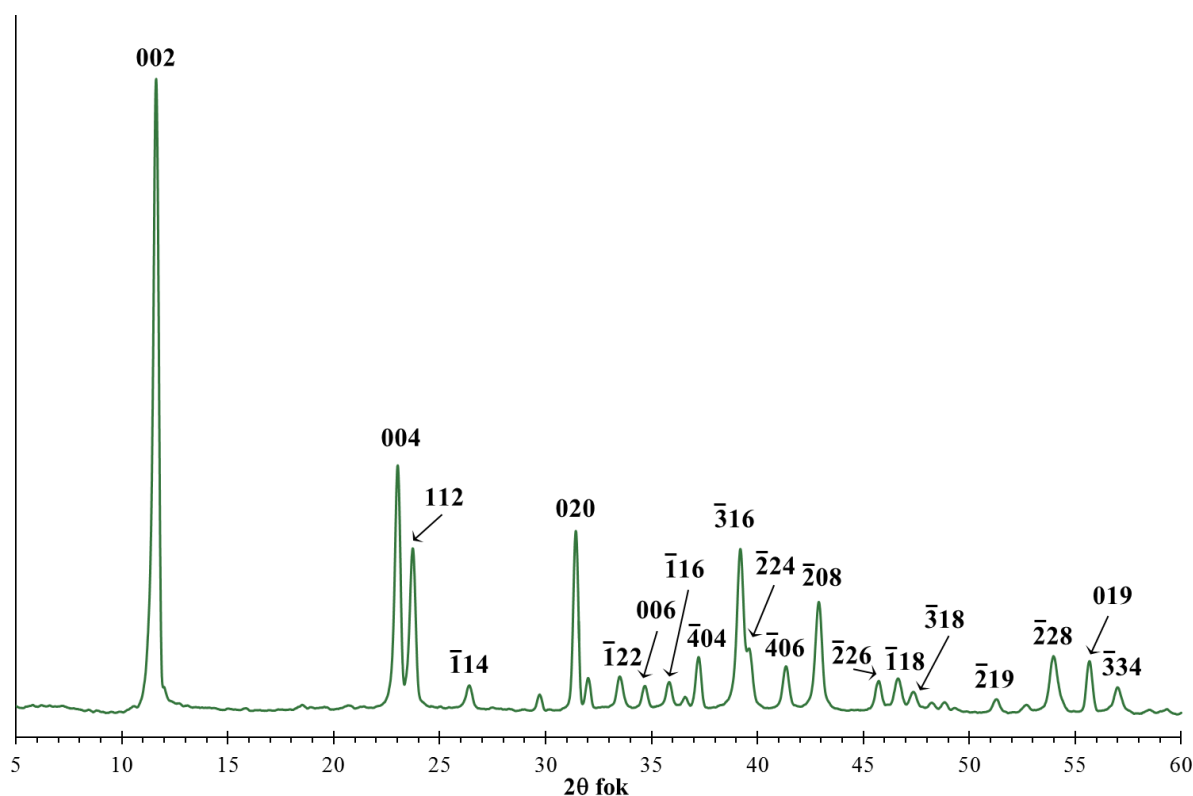
**22. táblázat Delaminált Mg<sub>2</sub>Al-LDH-k vizes visszarendezése és ioncseréje.**

Oldott anyag	Formamidból	Oktán-1-olból
NaCl	i-LDH	i-LDH
CH <sub>3</sub> COONa	LDH	LDH, m
Na-glükonát	LDH	<del>LDH</del>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	i-LDH, gy	LDH, m
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	?-LDH	?-LDH
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	LDH, km	LDH, m
Na <sub>3</sub> -citrát	LDH	LDH, m
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LDH, km	i-LDH
Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	<del>LDH</del>	i-LDH, gy

Jelmagyarázat: LDH: az LDH szerkezete ioncsere nélkül visszaállt; i-LDH: az LDH szerkezete ioncsere mellett visszaállt; ?-LDH: az LDH szerkezete visszaállt, de az ioncsere kérdéses; ~~LDH~~: az LDH szerkezete nem épült vissza; km: kis mennyiségben melléktermék képződött; m: nagy mennyiségben melléktermék képződött; gy: gyenge kristályossági fok

### 5.7 A Ca<sub>2</sub>Al-NAD-LDH előállítás és felhasználása katalizátorként

A hordozóként felhasznált Ca<sub>2</sub>Al-Cl-LDH (JCPDS #31-0245) monoklin szerkezetű [akárcsak a Ca<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>-LDH (14. ábra)] miatt az LDH-któl nem megszokott röntgendiffraktogrammal rendelkezik, amit a 42. ábrán mutatunk be.



42. ábra A  $\text{Ca}_2\text{Al-Cl-LDH}$  röntgendiffraktogramja.

Az LDH jó kristályosságú, amit az éles reflexiók mutatnak. Kiszámítottuk az anyagra jellemző krisztallográfiai adatokat is (23. táblázat).

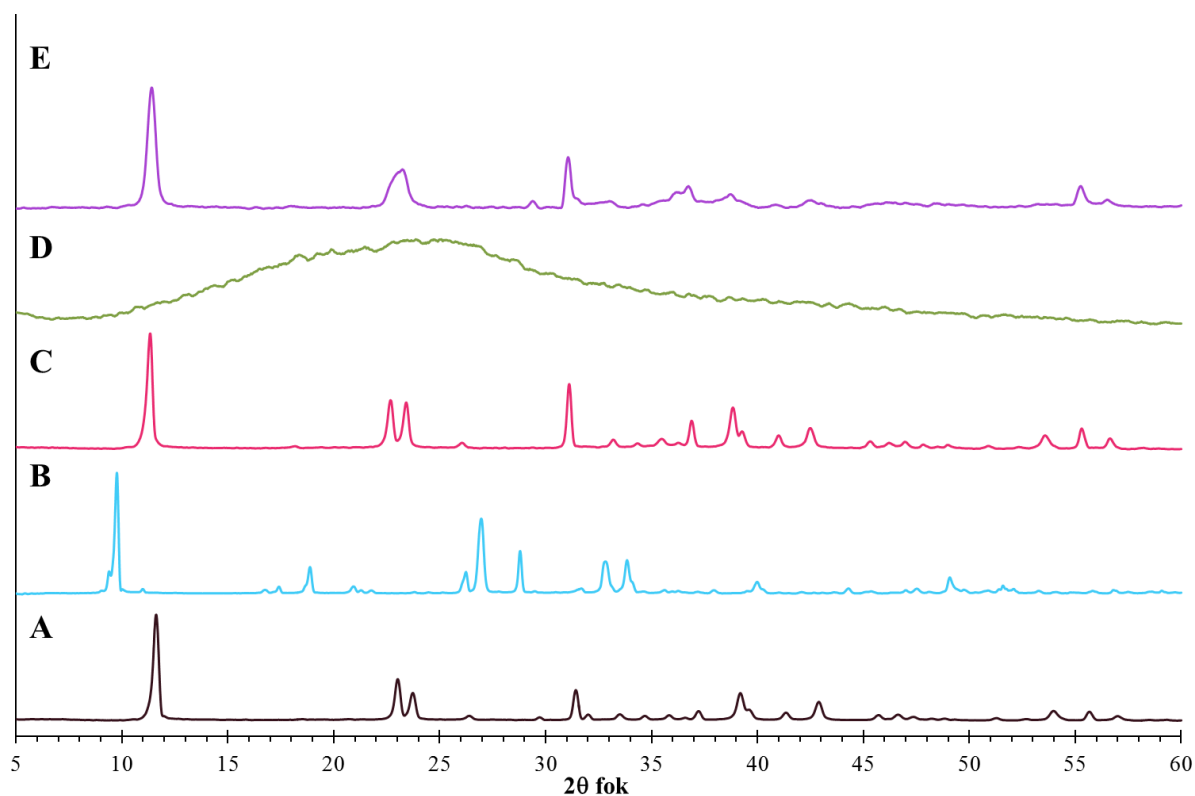
23. táblázat Együttes lecsapással előállított  $\text{Ca}_2\text{Al-Cl-LDH}$  és  $\text{Ca}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$  kristálytani adatai.

Rétegeközi anion	$c_0$ (nm)	d (nm)	a (nm)	b(nm)	c (nm)	$P_0$	$P_1$
$\text{Cl}^-$ -ion	0,760	55	0,985	0,572	1,69	36,2	72,4
$\text{NO}_3^-$ -ion	0,865	27	0,575	0,575	1,73	15,6	31,2

A  $\text{Cl}^-$ -ionokkal interkalált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  kevésbé szimmetrikus szerkezetének következménye az, hogy az elemi cella „a” paramétere megnő, de a rétegtávolság drasztikus csökkenése is megfigyelhető. Ennek eredményeképp a nagyobb átlagos vastagságú kristályokban több, mint kétszer annyi réteg található, mint a nitrátanalógnál.

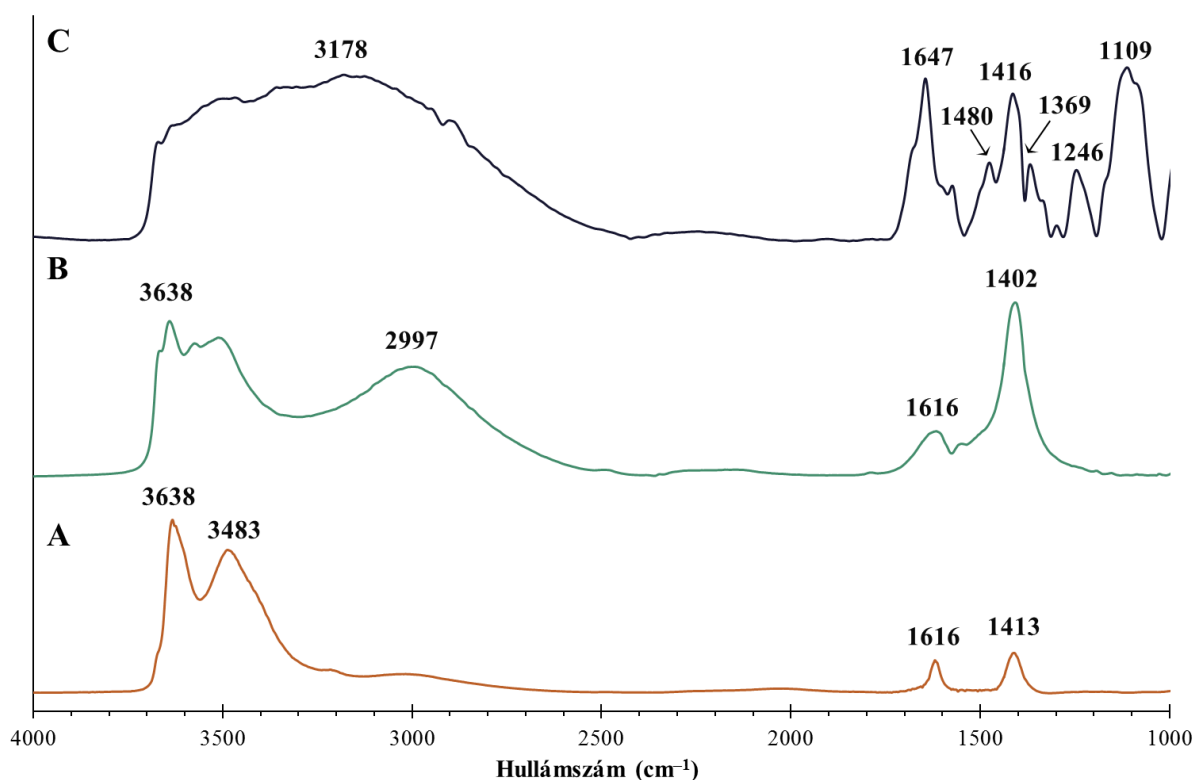
Szerves segédoldószer (etanol, propán-1-ol és *N,N*-dimetil-formamid) jelenlétében sikerült direkt anioncsere segítségével bejuttatni a nikotínationokat a rétegeközi térbe, és a NAD-koenzim rögzítéséhez is elengedhetetlennek bizonyult valamilyen szerves oldószer jelenléte. A direkt anioncsere (*N,N*-dimetil-formamiddal) mellett több sikert értünk el a dehidratációt követő rehidratációs interkalációval (etanol és aceton jelenlétében), valószínűleg

azért, mert az LDH rétegeközi tere nehezen hozzáférhető a nagy ionok számára, de az amorf keverékokból visszaépülő szerkezetbe már könnyebben épülnek be. Mivel a minták röntgendiffraktogramjai nagyon hasonlítanak egy-egy sorozaton belül, így a 43. ábrán 1-1 jellegzetes diffraktogramot mutatunk be, összehasonlítva a  $\text{Ca}_2\text{Al-Cl-LDH}$ -ével és a Na-sókéval.



**43. ábra (A) A  $\text{Ca}_2\text{Al-Cl-LDH}$ , (B) a Na-nikotinát, (C) a direkt anioncserével, etanol segédoldószerrel készült  $\text{Ca}_2\text{Al-nikotinát-LDH}$ , (D) a NaNAD és (E) a direkt anioncserével, *N,N*-dimetil-formamid segédoldószerrel készült  $\text{Ca}_2\text{Al-NAD-LDH}$  röntgendiffraktogramja.**

A két só közül csupán a nikotinát kristályos, a NaNAD diffraktogramja egy alacsony intenzitású, széles csúcsból áll, ami alapján amorf szerkezetűnek tekinthető. A Na-nikotinát reflexiói élesek, viszont látható, hogy a vele módosított LDH mellett nem maradt vissza az anyalúgból, hanem egy egységes termék képződött, ugyanúgy, ahogy a NaNAD-dal elvégzett kísérlet után. A  $\text{Ca}_2\text{Al-nikotinát-LDH}$ -k rétegtávolsága 0,785 nm-re, míg a  $\text{Ca}_2\text{Al-NAD-LDH}$  mintáké 0,792 nm-re nőtt a kiindulási 0,760 nm-ről. A szerves funkciós csoportok azonosítására IR spektroszkópiás méréseket végeztünk (44. ábra).



44. ábra (A) A  $\text{Ca}_2\text{Al-Cl-LDH}$ , (B) a direkt anioncserével, etanol jelenlétében előállított  $\text{Ca}_2\text{Al-nikotinát-LDH}$  és (C) a direkt anioncserével,  $N,N$ -dimetil-formamid jelenlétében előállított  $\text{Ca}_2\text{Al-NAD-LDH}$  FT-IR spektruma.

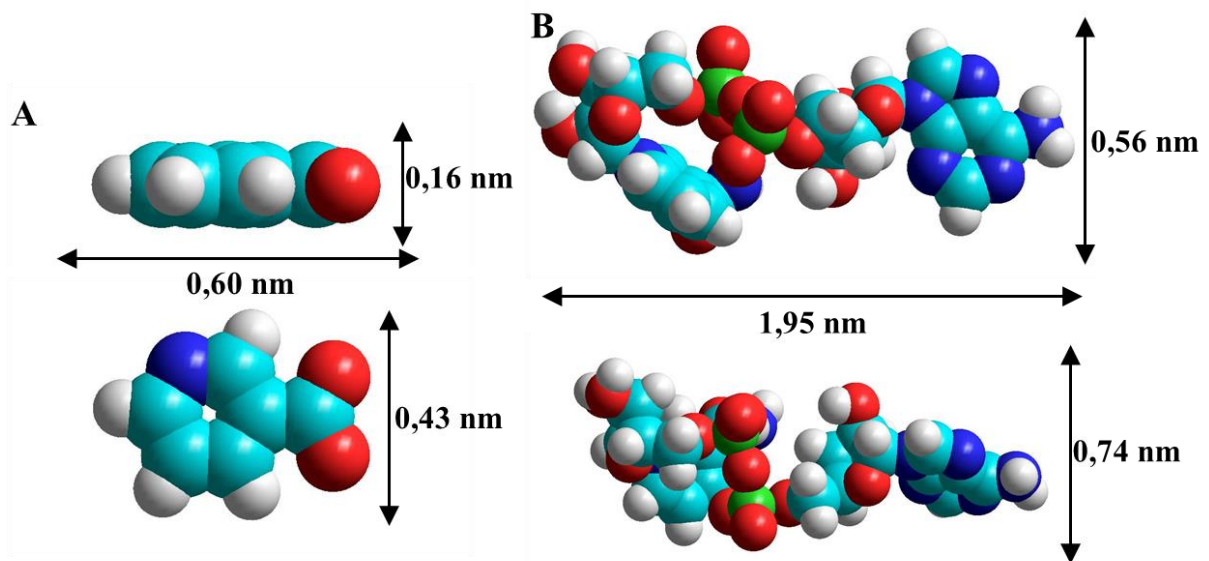
A nem ioncserélt LDH spektrumán felfedezhetők az izolált, illetve a hidrogénkötéses rendszerben levő OH-csoportok nyújtórezgésből származó sávok ( $3638\text{ cm}^{-1}$  illetve  $3483\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál), illetve a vízmolekulák ollózó rezgéséből eredő abszorpciós sáv  $1616\text{ cm}^{-1}$ -nél. Az  $1413\text{ cm}^{-1}$  maximumnál azonosítható sáv csakúgy a megkötött  $\text{CO}_2$ -ból ered, mint például a 11. ábrán,  $1360\text{ cm}^{-1}$  közelében, de a magasabb hullámszámnál jelet adó  $\text{CO}_3^{2-}$ -ion koordinációja eltérő, valószínűleg monodentát és felszíni kölcsönhatásból ered. A 44.B spektrum több motívumot tartalmaz, mint az alap LDH-é, így megjelenik egy széles sáv  $2997\text{ cm}^{-1}$  maximummal, ami a nikotinátion aromás C–H rezgéseinek jele. Ezen felül, átlapol a spektrum kisebb hullámszámú részén az eredetileg csak a víz és a  $\text{CO}_3^{2-}$ -ion jelenlétéből származó két csúcs, ami a beépített anionban található C–H-, C–N- és aromás C–C kötésekkel magyarázható. Még összetettebb a  $\text{Ca}_2\text{Al-NAD-LDH}$  spektruma. A nagy hullámszámú régió teljesen egybeolvad, köszönhetően az LDH-ban található OH-csoportoknak, illetve olyan funkciós csoportoknak, amelyek a koenzimben találhatóak. Ezekről, illetve mindhárom spektrumon azonosított rezgésekről készítettünk egy összefoglalót (24. táblázat).

24. táblázat Nikotináttal és NAD-dal interkalált Ca<sub>2</sub>Al-LDH karakterisztikus FT-IR átmenetei.

Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	Asszignáció	Minta <sup>+</sup>
3660–3630	$\nu(\text{H-O}), \text{}^{\text{X}}\text{H}$	mindegyik
3600–3200	$\nu(\text{H-O}), \text{}^{\text{O}}\text{H}$	mindegyik
	$\nu(\text{N-H})$	B, C
3000–2850	$\nu(\text{sp}^3 \text{C-H})$ és $\nu(\text{aromás C-H})$	B, C
	$\nu(\text{C=O})$	C
1650–1600	$\nu(\text{aromás C-C})$	B, C
	$\delta(\text{N-H})$ és $\rho(\text{N-H})$	C
	$\delta(\text{H}_2\text{O H-O})$	mindegyik
1500–1450	$\nu(\text{aromás C-C})$	C
	$\delta(\text{C-H})$	B, C
1450–1400	$\nu(\text{aromás C-N})$	C
	$\nu(\text{CO}_3^{2-}\text{-ion C-O})$	A, B, C
1280–1200	$\nu(\text{C-N})$	C
1150–1100	$\nu(\text{P-O})$ és $\nu(\text{C-O})$	C

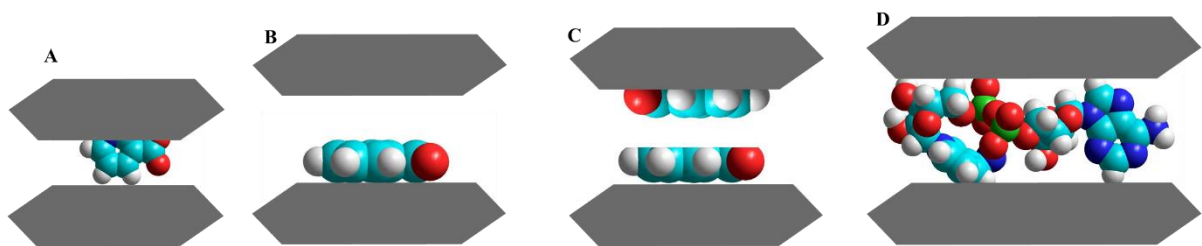
Jelmagyarázat: <sup>+</sup>: a 44. ábra jelölése alapján;  $\nu$ : vegyértékrezgés;  $\delta$ : ollózó rezgés;  $\rho$ : kaszáló rezgés; <sup>X</sup>H: hidrogénkötés nélkül; <sup>O</sup>H: hidrogénkötéses rendszerben

A két anion legvalószínűbb rétegeközi elhelyezkedésének meghatározása céljából számítógépes modellezéssel kiszámoltuk azok kiterjedését is. Ismerve a Ca<sub>2</sub>Al-LDH rétegvastagságát [175], kiszámolható, hogy a Ca<sub>2</sub>Al-nikotinát-LDH-ban 0,583 nm, míg a Ca<sub>2</sub>Al-NAD-LDH-ban 0,590 nm a rétegek távolsága. A síkalkatú nikotinátion emiatt többféle módon is helyet foglalhat a hordozó szeretlen anyagban. Szerkezetéből is eredően a NAD-anion helyigénye nagyobb, legkisebb kiterjedése is 0,563 nm (45. ábra), de még ez az ion is elfér az LDH rétegei között.



45. ábra (A) A nikotínation és (B) a NAD-anion közelítő mérete és szerkezete. (égszínkék: szén, szürke: hidrogén, zöld: foszfor, piros: oxigén, királykék: nitrogén)

A legvalószínűbb orientációs módokat sematikusán a 46. ábrán szemléltetjük.



46. ábra Az interkalált (A, B, C) nikotínation és (D) a NAD-anion legvalószínűbb relatív pozíciója a  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  rétegeihez képest.

Miután meggyőződünk a redoxiaktív NAD beépítéséről, a katalitikus aktivitását hidrokinon *p*-benzokinonná alakításában teszteltük. Maga a  $\text{Ca}_2\text{Al-Cl-LDH}$  a konverzióknak nem kedvezett, ám NaNAD hatására kb. 4%-kal több hidrokinon alakult át (ebben az esetben az anion széles elnyelése megnehezítette a pontos számítást). Az LDH-ban rögzített katalizátor viszont jelentősen megnövelte a reakció sebességét, mivel 60 perc elteltével a szerves szubsztrát zöme kinonná alakult. A reakciók konverzió adatait a 25. táblázatban foglaltuk össze.

**25. táblázat Hidrokinon átalakítása *p*-benzokinonná NAD mint katalizátor felhasználásával H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidálószer jelenlétében, 60 perces reakcióidő után.**

Katalizátor (1 mg)	Konverzió (anyagmennyiség%)
–	7,6
Ca <sub>2</sub> Al–Cl-LDH	7,3
NaNAD	11,6
Ca <sub>2</sub> Al–NAD-LDH	92,4

Mivel a töltéssel nem rendelkező molekulák számára a LDH-k rétegekőzi tere nehezen megközelíthető, ezért a katalitikus centrumok valószínűleg az LDH–folyadék határfelületen, tehát vagy a részecskék felszínén, vagy a rétegekőzi tér legszélén helyezkednek el.



## 6. Összefoglalás

A réteges kettős hidroxidok (LDH-k) anioncserélő szervetlen anyagok, ezzel egy sajátos részhalmozatot alkotják a természetes ioncserélőknek. Bár előfordulási gyakoriságuk a kationcserélő réteges anyagoknál kisebb, finomhangolásuknak köszönhetően teret nyertek a kémiai kutatásokban. Egyszerűbb képviselőik a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  szerkezetéből vezethetők le a kétszeresen pozitív töltésű fémionok egy hányadának  $\text{Al}^{3+}$ -ionra cserélésével. A rétegben létrehozott extra pozitív töltést az interkalált anionok semlegesítik.

Kutatásaink során  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -,  $\text{Ca}_2\text{Al}$ - és  $\text{Ca}_2\text{Ga}$ -LDH vizsgálatával foglalkoztunk. Először megvizsgáltuk az együttes lecsapáshoz használt törzsoldatban jelen lévő 6–8 szénatomos alkoholok hatását az LDH-k tulajdonságaira. Szobahőmérsékleten számottevő változást nem észleltünk, bár egyes minták rétegtávolsága csökkent. Bár a víznél nagyobb méretű molekulák interkalálása éppen ellentétet effektust okoz, a hidrofób alkohol beépülése az LDH hidratáltságát csökkenti, ami magyarázza a rétegek közti tér csökkenését. A lecsapást követő 60 °C-os öregítés a termék összetételét nem befolyásolja, azonban a Ca-tartalmú LDH-k reflexióinak elemzéséből arra következtettünk, hogy a minták morfológiai változáson estek át. A reflexiók relatív intenzitása függ attól, hogy mekkora felületű a fotonokat visszaverő kristálysík felülete, így a megnövekedett intenzitású (00l) síkok arra utalnak, hogy a hexagonális hasáb alakú kristályok alaplapja jelentősen növekedett, párhuzamosan az átmérő:vastagság aránnyal. Kis mértékben a kristallitok vastagsága is nőtt. A morfológia vizsgálata igazolta a hipotézisünket. Ha a termikus kezelést 90 °C-on végeztük, új anyagok jelentek meg a  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH diffraktogramján: melléktermékként  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és  $\text{Al}(\text{OH})_3$  keletkezett. A  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH tulajdonságait nem tudtuk befolyásolni az alkoholokkal és az öregítéssel sem. Megvizsgáltuk a kisebb molekulájú bután-1-ol hatását is úgy, hogy az elkészített LDH-kat kevertettük benne. A két Ca-tartalmú LDH rétegtávolsága kisebb lett a megváltozott hidratáltság miatt, illetve  $\text{Ca}_2\text{Ga}$ -LDH átlagos részecskevastagsága csökkent, feltehetően amiatt a részleges bomlásnak köszönhető aprózódás miatt, amikor  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és  $\text{GaO}(\text{OH})$  két módosulata keletkezett. Nagymértékű változáson esett át az alkoholból kinyert  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH, mivel kevés amorf anyag mellett egy vízmentes, tetragonális szerkezetű, de egyelőre ismeretlen anyag keletkezett. Szerves anyag jelenléte mindhárom bután-1-olban kevertetett mintában kimutatható IR mérések segítségével.

Kifejlesztettünk egy optimalizált, szerves oldószert nélkülöző szol-gél technikát  $\text{Mg}_2\text{Al}$ - és  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH előállítására. Ebben az újszerű szintézismódszerben a fémek alkoxidjaiból indultunk ki, és vizes hidrolízissel képeztük az LDH-t. Megvizsgáltuk a NaOH

és a  $\text{NaNO}_3$  jelenlétét a hidrolizáló oldatban. A fázistiszta  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  előállítására olyan körülmények között volt sikeres, amikor  $\text{NaNO}_3$ -ot nem tartalmazott a vizes fázis. Ellenkező esetben kis mennyiségű  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  és  $\text{Al}(\text{OH})_3$  képződését észleltük. Termékként  $\text{Mg}_2\text{Al-OH-LDH}$ -t kaptunk, és a tiszta vízből kinyert LDH röntgendiffraktogramján a (003) reflexió relatív intenzitása magas volt a többiéhez képest. A SEM felvételek tanúsága szerint nagy átmérő:vastagság arányú termék képződött, szabályos, hatszöges morfológiával. A szintézis utáni magas hőmérsékletű öregítés a termék sajátosságait nem befolyásolta. Olyan oldatokból, amik  $\text{NaNO}_3$ -ot nem tartalmaztak,  $\text{CO}_3^{2-}$ -ionokkal interkalált  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -t kaptunk, ami az esetek nagy részében a katoit gránát szennyeződést is tartalmaztak. Az oldott  $\text{NO}_3^-$ -ionok, akár vegyesen,  $\text{NaOH}$  mellett megakadályozták a légköri  $\text{CO}_2$  beépülését és tiszta  $\text{Ca}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$ -t állítottunk elő, bár magas hőmérsékletű öregítés hatására katoit jelent meg a szilárd fázisban. A kristályok nagyméretűek és kitűnő szimmetriával rendelkeztek, így mindkét LDH-t nagy tisztasággal és szabályos morfológiával állítottuk elő egy gyors és környezetbarát szol-gél szintézis segítségével. Szerves anyag jelenléte nem volt kimutatható az LDH-kban.

Vizsgáltuk a  $\text{Mg}_2\text{Al-}$  és a  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  delaminálhatóságát savamidokban és közepes szénatomszámú alkoholokban, ultrahangos besugárzás alkalmazásával. Kiderült, hogy a delaminálás annál nagyobb mértékben játszódik le, minél polárisabb a savamid molekulája. Ennek megfelelően formamidban értük el a legkisebb átlagos részecskeméretet, a N-atom szubsztituáltságával a létrejövő kolloid stabilitása csökkent, és a benne szuszpendált részecskék mérete nőtt. A hőmérséklet jótékony hatását az mutatta meg, hogy a szobahőmérsékleten még éppen szilárd N-metil-acetammiddal,  $35\text{ }^\circ\text{C}$ -on elvégezve a kísérleteket már ultrahangos besugárzás nélkül is a lehető legkisebb méretű kolloid LDH-t kaptuk. Alkoholokban a két LDH delaminálhatósága fordított. A nagyobb rétegvastagságú  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -t a nagyobb szénatomszámú alkoholok jobban delaminálják, míg a  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  szerkezete inkább kisebb alkoholokban bontható meg. Alkohol használva a delamináció nem lesz jelentősebb az ultrahangos kezelés hatására. A Mg-tartalmú LDH rétegei közé bevitt DBS-anion megváltoztatja az oldószer molekulái által érzékelt töltéssűrűséget, ezért mindkét típusú folyadékban könnyebbé válik a delamináció, és a kolloid oldatok stabilitása is megnő.

Egy-egy delaminált  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  visszaépíthetőségét Na-sók vizes oldatával vizsgáltuk formamidból és oktán-1-olból. Ugyan a réteges szerkezet az esetek nagy részében újból felépíthető volt, a regeneráló oldat anionja az esetek jelentős részében nem épült be. Formamidos kolloidból kiindulva  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - és  $\text{PO}_4^{3-}$ -ionok alkalmazásával melléktermék jelent meg az LDH mellett, a  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ -ionok viszont teljesen meggátolták az

újraregézést. Ugyanebből a rendszerből azonban  $\text{Cl}^-$ , illetve  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionokat sikerült interkalálni. Oktán-1-olból,  $\text{Cl}^-$ -ionok mellett  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ -ionokat tudunk rögzíteni a rétegek közé úgy, hogy az LDH szerkezete (bár a Co-tartalmú komplex ion esetén rossz kristályossággal, de) visszaépült. Oktán-1-olból Na-glükonáttal nem tudunk LDH-t visszanyerni a kolloidból, a következő anionok pedig melléktermék képződését eredményezték:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ion,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ion,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ion, citrátion. A delaminált, majd visszaépített LDH morfológiája a minták döntő többségében az alap LDH-éra hasonlított, azonban néhány alkoholból visszakapott termék ugyanolyan szabályos alakú volt, mint a szol-gél eljárással előállított változaté.

A nikotínation mint építő alegység interkalációján szerzett tapasztalatokból kiindulva a bruttó negatív töltésű NAD-koenzimet is sikerült rögzíteni  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  hordozóban direkt anioncsere és dehidratáció utáni rehidratációs módszerrel. A  $\text{Ca}_2\text{Al-NAD-LDH}$  katalitikus aktivitását egy tesztreakcióban próbáltuk ki, amelyben  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidálószer jelenlétében hidrokinont oxidáltunk vizes közegben *p*-benzokinonná. Katalizátor nélkül és módosítatlan LDH jelenlétében alig alakult át a szubsztrát, de a vízben oldott NaNAD is alig okozott konverziónövekedést. Ezzel szemben, a NAD-dal ioncserélt LDH kitűnő aktivitású katalizátorként működött.

A bemutatott eredmények demonstrálják az LDH-k többretű felhasználhatóságát, változatos kémiai és fizikai sajátságaikat és a szintézisükre kifejlesztett módszerek sokszínűségét, továbbá bemutatást nyújtanak abba, hogy miért is olyan elterjedt anyagok a kémiai több ágában.

## Angol nyelvű összefoglaló (Summary)

Layered double hydroxides (LDHs) belong to a peculiar group of natural ion exchangers. Although their occurrence is scarcer than those of the cation exchangers, their tenability provides room to explore in chemical research. The structure of the simplest ones is derived from  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  where the part of the  $\text{Mg}^{2+}$  ions are substituted for  $\text{Al}^{3+}$  ions. The surplus charge is neutralized with intercalated anions.

We studied  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -,  $\text{Ca}_2\text{Al}$ - and  $\text{Ca}_2\text{Ga}$ -LDHs in the experimental work leading to this dissertation. Firstly, we investigated the effect of alcohols with 6–8 carbon atoms on the properties of the LDHs in the solutions used for co-precipitation. At room temperature, no significant change was observed, but the basal spacing of certain samples decreased. Although molecules larger than water generally lead to higher basal spacing, the hydrophobic alcohol may affect the hydration of the LDH, which is manifested in the shrinking of the interlamellar space. Post-synthetic ageing at 60 °C does not affect the composition of the product, but the PXRD characteristics of the Ca-containing samples reveal morphological changes. Peak intensity depends on the area of photon refracting planes meaning that the size of the bases in the hexagonal prism crystals grows indicated by the increased (*00l*) intensities. In parallel, the aspect ratio was also increased with a small growth in crystal thickness. Our hypothesis was proven through the morphological studies. Ageing at 90°C prefers the formation of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  beside  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH. Properties of  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH were unaltered with the methods introduced. The effect of 1-butanol was studied with stirring the co-precipitated LDHs in it. The two materials containing Ca had smaller basal spacing due to different water content, and the thickness of  $\text{Ca}_2\text{Ga}$ -LDH crystals was reduced. Probably, it was due to the decomposition of the LDH:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and two polymorphs of  $\text{GaO}(\text{OH})$  were observed. The  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH sample underwent a dramatic change as a yet unknown, tetragonal, water-free material was formed along with a small quantity of amorphous phase. The presence of organic material was attested by IR measurements after treatment in 1-butanol.

An optimised, organic solvent-free sol-gel method was developed for the synthesis of  $\text{Mg}_2\text{Al}$ - and  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH. In the novel technique, metal alcoholates were used as precursors, and aqueous hydrolysis was applied to obtain LDHs. The effects of dissolved NaOH and  $\text{NaNO}_3$  were also studied. Phase-pure  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -LDH was formed when  $\text{NaNO}_3$  was not introduced. Otherwise,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  were detected as byproduct. The product was identified as  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -OH-LDH and from water, an LDH with high relative intensities of the

(003) planes. The SEM images proved that crystals with high aspect ratio were developed with regular morphology. Physical properties did not differ after ageing at higher temperatures.  $\text{CO}_3^{2-}$ -containing  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  was obtained when the hydrolysing solution was  $\text{NO}_3^-$ -free. Often, a garnet, katoite, was also present. Either with  $\text{NaOH}$ , dissolved  $\text{NaNO}_3$ , prevents airborne  $\text{CO}_2$  from incorporation, and pure  $\text{Ca}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$  can be synthesized, although high temperature ageing leads to the formation of katoite. Sizeable crystals were produced with excellent symmetry meaning that both LDHs were obtained with high purity and highly regular morphology in a rapid, green sol-gel route. Organic moieties were not detected in these samples.

Exfoliation of  $\text{Mg}_2\text{Al-}$  and  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  was investigated in amides and moderate sized alcohols with ultrasonic assist. It was found that delamination was more efficient as the polarity of the amide molecules increased. Therefore, the smallest particle size was observed in formamide, and the substitution of N atom led to smaller colloid stability and higher average particle diameter. The positive effect of elevated temperature was verified using *N*-methylacetamide, an amide solid at room temperature, but the experiments carried out at 35 °C resulted in delaminated particles even without ultrasonic treatment. In alcohols, a reversed in tendency was observed between the two LDHs. Alcohols of longer carbon chain exfoliated  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  (with higher layer thickness) more efficiently, while the structure of  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  was rather disrupted in smaller alcohols. The introduction of ultrasonic agitation had no effect on the particle size. DBS-containing  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$  was synthesized, and the modified layer-charge density resulted in higher degree of exfoliation in both the alcohols and the amides. The stabilities of the colloids were also improved.

Restacking of the LDH samples delaminated in formamide or 1-octanol were investigated using aqueous Na salt solutions. Although the layered structures were restored in the majority of experiments, the desired anions were rarely incorporated. From colloids in formamide, by-products were observed with  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions and  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  ions completely prevented the reformation of the LDH structure. From the same system,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions were intercalated in parallel with restacking. From 1-octanol,  $\text{Cl}^-$  and  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  ions were detected in the LDH, although the crystallinity of the latter was poor. The structure of LDH was not reconstituted using Na gluconate, while by-products were present after hydration using the following ions:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  or citrate. The morphology of the exfoliated, then restored materials generally showed resemblance to those of the as-prepared ones, but some samples obtained from 1-octanol had regular crystals like the sol-gel prepared  $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ .

After collecting experiences with the intercalation of building block nicotinate ion, we managed to intercalate the negatively charged NAD anion into  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  *via* direct anion exchange as well as dehydration rehydration method. Its catalytic activity was tested in the transformation of hydroquinone to *p*-benzoquinone with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in aqueous medium. Without and with the in the presence of as-prepared LDH, the yield was minimal and dissolved NaNAD also did not cause significant change either. On the other hand,  $\text{Ca}_2\text{Al-NAD-LDH}$  acted as a superior catalyst.

The results shown demonstrate some uses of LDHs, and their wide-ranged physical and chemical properties. The numerous methods for their syntheses and their applicabilities in many areas were also highlighted.

## 7. Hivatkozásjegyzék

- [1] C. Hochstetter: *J Prakt Chem*, 27 (1842) 375.
- [2] E. Manasse: *Atti Soc Toscana Sc Nat Proc Verb*, 24 (1915) 92.
- [3] W.F. Foshag: *Proc USNM*, 58 (1921) 147.
- [4] D.G. Evans, R.C.T. Slade: *Struct Bond*, 119 (2006) 1.
- [5] S.J. Mills, A.G. Christy, J-M.R. Génin, T. Kameda, F. Colombo: *Mineral Mag*, 76 (2012) 1289.
- [6] P.J. Sideris, U.G. Nielsen, Z. Gan, C.P. Grey: *Science*, 321 (2008) 113.
- [7] J.P. Thiel, C.K. Chiang, K.R. Poeppelmeier: *Chem Mater*, 5 (1993) 297.
- [8] S. Velu, V. Ramaswamy, A. Ramani, B.M. Chandab, S. Sivasanker: *Chem Commun*, 0 (1997) 2107.
- [9] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, F. Ohashi: *Chem Mater*, 11 (1999) 2163.
- [10] M. Intissar, J-C. Jumas, J-P. Besse, F. Leroux: *Chem Mater*, 15 (2003) 4625.
- [11] M. Intissar, S. Holler, F. Malherbe, J-P. Besse, F. Leroux: *J Phys Chem Solids*, 65 (2004) 453.
- [12] O. Saber: *J Phys Conf Ser*, 61 (2007) 825.
- [13] M.S. Mostafa, A-S.A. Bakr, A.M.A. El Naggar, E-S.A. Sultan: *J Colloid Interf Sci*, 461 (2016) 261.
- [14] J.S. Valente, M.S. Cantu, F. Figueras: *Chem Mater*, 20 (2008) 1230.
- [15] M.R. Pérez, C. Barriga, J.M. Fernández, V. Rives, M.A. Ulibarri: *J Solid State Chem*, 180 (2007) 3434.
- [16] X-P. Yu, W. Chu, N. Wang, F. Ma: *Catal Lett*, 141 (2011) 1228.
- [17] C. Ruby, M. Usman, S. Naille, K. Hanna, C. Carteret, M. Mullet, M. François, M. Abdelmoul: *Appl Clay Sci*, 48 (2010) 195.
- [18] G.R. Williams, A. Clout, J.C. Burley: *Phys Chem Chem Phys*, 15 (2013) 8616.
- [19] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu: *J Hazard Mater*, 185 (2011) 1435.
- [20] H. Schaper, J.J. Berg-Slot, W.H.J. Stork: *Appl Catal*, 54 (1989) 79.
- [21] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost: *Appl Surf Sci*, 383 (2016) 200.
- [22] M. Jobbágy, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni: *J Colloid Interf Sci*, 309 (2007) 72.
- [23] M.R. Berber, I.H. Hafez, K. Minagawa, M. Katoh, T. Mori, M. Tanaka: *J Mol Struct*, 1033 (2013) 104.

- [24] T. Xiao, Y. Tang, Z. Jia, D. Li, X. Hu, B. Li, L. Luo: *Nanotechnology*, 20 (2009) 475603.
- [25] K. Dutta, S. Das, A. Pramanik: *J Colloid Interf Sci*, 366 (2012) 28.
- [26] M. François, G. Renaudin, O. Evrard: *Acta Cryst C*, 54 (1998) 1214.
- [27] G. Renaudin, M. François: *Acta Cryst C*, 55 (1999) 835.
- [28] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz: *Chem Mater*, 7 (1995) 2010.
- [29] J. Wen, G.L. Wilkes: *Chem Mater*, 8 (1996) 1667.
- [30] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras: *Langmuir*, 12 (1996) 189.
- [31] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit: *Micropor Mesopor Mat*, 39 (2000) 229.
- [32] M.A. Aramendía, V. Borau, C Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano: *J Solid State Chem*, 168 (2002) 156.
- [33] D. Tichit, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti: *Micropor Mesopor Mat*, 80 (2005) 213.
- [34] K. Tadanaga, A. Miyata, D. Ando, N. Yamaguchi, M. Tatsumisago: *J Sol-Gel Sci Techn*, 62 (2012) 111.
- [35] N. Yamaguchi, D. Ando, K. Tadanaga, M. Tatsumisago: *J Am Ceram Soc*, 90 (2007) 1940.
- [36] X. Zhang, S. Li: *Appl Surf Sci*, 274 (2013) 158.
- [37] W. Du, L. Zheng, X. Li, J. Fu, X. Lu, Z. Hou: *Appl Clay Sci*, 123 (2016) 166.
- [38] A. Fahami, G.W. Beall, S. Enayatpour, F. Tavangarian, M. Fahami: *Appl Clay Sci*, 136 (2017) 90.
- [39] M.Z.B. Hussein, Z. Zainal, C.Y. Ming: *J Mater Sci Lett*, 19 (2000) 879.
- [40] P. Benito, M. Herrero, C. Barriga, F.M. Labajos, V. Rives: *Inorg Chem*, 47 (2008) 5453.
- [41] X. Qiu, W. Wang: *J Water Process Eng*, 17 (2017) 271.
- [42] T-B. Hur, T.X. Phuoc, M.K. Chyu: *Opt Laser Eng*, 47 (2009) 695.
- [43] S.B. Tyagi, A. Kharkwal, Nitu, M. Kharkwal, R. Sharma: *Solid State Sci*, 63 (2017) 93.
- [44] R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki: *Angew Chem Int Ed*, 47 (2008) 86.
- [45] Q. Liu, G. Fan, S. Zhang, Y. Liu, F. Li: *Mater Lett*, 82 (2012) 4.
- [46] M.S. Yarger, E.M.P. Steinmiller, K-S. Choi: *Inorg Chem*, 47 (2008) 5859.
- [47] X. Zhang, F. Qi, S. Li, S. Wei, J. Zhou: *Appl Surf Sci*, 259 (2012) 245.



- [48] J.-M. Oh, S.-H. Hwang, J.-H. Choy: *Solid State Ionics*, 151 (2002) 285.
- [49] L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki: *Chem Commun*, 0 (2006) 3125.
- [50] E. Géraud, S. Rafqah, M. Sarakha, C. Forano, V. Prevot, F. Leroux: *Chem Mater*, 20 (2008) 1116.
- [51] Y. Zhao, M. Wei, J. Lu, Z.L. Wang, X. Duan: *ACS Nano*, 3 (2009) 4009.
- [52] G. Hu, D. O'Hare: *J Am Chem Soc*, 127 (2005) 17808.
- [53] H. Wu, Q. Jiao, Y. Zhao, S. Huang, X. Li, H. Liu, M. Zhou: *Mater Charact*, 61 (2010) 227.
- [54] J. Xu, H. Deng, J. Song, J. Zhao, L. Zhang, W. Hou: *J Colloid Interf Sci*, 505 (2017) 816.
- [55] M. Yang, J. Liu, Z. Chang, G.R. Williams, D. O'Hare, X. Zheng, X. Sun, X. Duan: *J Mater Chem*, 21 (2011) 14741.
- [56] S. Miyata, T. Kumura: *Chem Lett*, 8 (1973) 843.
- [57] N. Iyi, T. Sasaki: *Appl Clay Sci*, 42 (2008) 246.
- [58] N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki: *Apply Clay Sci*, 54 (2011) 132.
- [59] A.M. Fogg, J.S. Dunn, Dermot O'Hare: *Chem Mater*, 10 (1998) 356.
- [60] G.R. Williams, A.J. Norquist, D. O'Hare: *Chem Commun*, 0 (2003) 1816.
- [61] G. Puerta-Falla, M. Balonis, G. Falzone, M. Bauchy, N. Neithalath, G. Sant: *Ind Eng Chem Res*, 56 (2017) 63.
- [62] A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami: *Appl Catal A-Gen*, 182 (1999) 237.
- [63] Á. Fudala, I. Pálinkó, I. Kiricsi: *Inorg Chem*, 38 (1999) 4653.
- [64] E. Káfuňková, C. Taviot-Guého, P. Bezdička, M. Klementová, P. Kovář, P. Kubát, K. Mosinger, M. Pospíšil, K. Lang: *Chem Mater*, 22 (2010) 2481.
- [65] B. Yu, H. Bian, J. Plank: *J Phys Chem Solids*, 71 (2010) 468.
- [66] N. Zou, J. Plank: *J Phys Chem Solids*, 73 (2012) 1127.
- [67] C. Taviot-Guého, F. Leroux: *Struct Bond*, 119 (2006) 121.
- [68] F. Leroux, P. Aranda, J.-P. Besse, E. Ruiz-Hitzky: *Eur J Inorg Chem*, 2003 (2003) 1242.
- [69] M. Wei, X. Tian, J. He, M. Pu, G. Rao, H. Yang, L. Yang, T. Liu, D.G. Evans, X. Duan: *Eur J Inorg Chem*, 2006 (2006) 3442.
- [70] D. Yan, J. Lu, M. Wei, H. Li, J. Ma, F. Li, D.G. Evans, X. Duan: *J Phys Chem A*, 112 (2008) 7671.
- [71] J.C. Villegas, O.H. Giraldo, K. Laubernds, S.L. Suib: *Inorg Chem*, 42 (2003) 5621.

- [72] S. Gago, M. Pillinger, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, I.S. Gonçalves: *Inorg Chem*, 43 (2004) 5422.
- [73] A.I. Khan, D. O'Hare: *J Mater Chem*, 12 (2002) 3191.
- [74] O.P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia, A.G. Souza Filho, J.A.C. de Paiva, J. Mendes Filho: *J Solid State Chem*, 177 (2004) 3058.
- [75] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki: *J Am Chem Soc*, 128 (2006) 4872.
- [76] J. Karthikeyan, H. Fjellvåg, Ø.B. Vistad, K.D. Knudsen, A. Olafsen Sjøstad: *Appl Clay Sci*, 124-125 (2016) 102.
- [77] T. Hibino, W. Jones: *J Mater Chem*, 11 (2001) 1321.
- [78] Q. Wu, A. Olafsen, Ø.B. Vistad, J. Roots, P. Norby: *J Mater Chem*, 15 (2005) 4695.
- [79] R.E. Johnsen, Q. Wu, A. Olafsen Sjøstad, Ø.B. Vistad, F. Krumeich, P. Norby: *J Phys Chem C*, 112 (2008) 16733.
- [80] L. Li, R. Ma, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Takada, T. Sasaki: *J Am Chem Soc*, 129 (2007) 8000.
- [81] H. Kang, G. Huang, S. Ma, Y. Bai, H. Ma, Y. Li, X. Yang: *J Phys Chem C*, 113 (2009) 9157.
- [82] J. Yu, J. Liu, A. Clearfield, J.E. Sims, M.T. Speigle, S.L. Suib, L. Sun: *Inorg Chem*, 55 (2016) 12036.
- [83] T. Hibino, M. Kobayashi: *J Mater Chem*, 15 (2005) 653.
- [84] Y. Zhang, H. Li, N. Du, R. Zhang, W. Hou: *Colloid Surface A*, 501 (2016) 49.
- [85] Z. Zhang, L. Min, P. Chen, W. Zhang, Y. Wang: *Mater Lett*, 195 (2017) 198.
- [86] R. Tian, R. Liang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan: *Struct Bond*, 172 (2017) 65.
- [87] M. Mora, M.I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz: *Catal Lett*, 136 (2010) 192.
- [88] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen, K.P. de Jong: *J Catal*, 203 (2001) 184.
- [89] B.T. Meshesha, R.J. Chimentão, F. Medina, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, F. Figueras: *Appl Catal B-Environ*, 87 (2009) 70.
- [90] M. Mokhtara, T.S. Saleha, S.N. Basahel: *J Mol Catal A-Chem*, 353-354 (2012) 122.
- [91] J. Granados-Reyes, P. Salagre, Y. Cesteros: *Appl Clay Sci*, 132-133 (2016) 216.
- [92] F. Malherbe, C. Depège, C. Forano, J.P. Besse, M.P. Atkins, B. Sharma, S.R. Wade: *Appl Clay Sci*, 13 (1998) 451.
- [93] C. Jiménez-Sanchidrián, J.M. Hidalgo, R. Llamas, J.R. Ruiz: *Appl Catal A-Gen*, 312 (2006) 86.

- [94] X. Xiang, L. Zhang, H.I. Hima, F. Li, D.G. Evans: *Appl Clay Sci*, 42 (2009) 405.
- [95] R. Xue, Z. Sun, L. Su, X. Zhang: *Catal Lett*, 135 (2010) 312.
- [96] S. Zhou, Z. Qian, T. Sun, J. Xu, C. Xia: *Appl Clay Sci*, 53 (2011) 627.
- [97] L. Mohapatra, K.M. Parida: *Sep Purif Technol*, 91 (2012) 73.
- [98] S. Mo, S. Li, J. Li, Y. Deng, S. Peng, J. Chen, Y. Chen: *Nanoscale*, 8 (2016) 15763.
- [99] N.S. Ahmed, R. Menzel, Y. Wang, A. Garcia-Gallastegui, S.M. Bawaked, A.Y. Obaid, S.N. Basahel, M. Mokhtar: *J Solid State Chem*, 249 (2017) 130.
- [100] B.M. Choudary, B. Bharathi, C.V. Reddy, M.L. Kantam, K.V. Raghavan: *Chem Commun*, 0 (2001) 1736.
- [101] S.K. Sharma, P.A. Parikh, R.V. Jasra: *J Mol Catal A-Chem*, 316 (2010) 153.
- [102] C. Guérard-Hélaine, B. Légeret, C. Fernandes, V. Prévot, C. Forano, M. Lemaire: *New J Chem*, 35 (2011) 776.
- [103] X. Tang, Y. Liu: *Dyes Pigments*, 134 (2016) 397.
- [104] S. Bhattacharjee, T.J. Dines, J.A. Anderson: *J Catal*, 225 (2004) 398.
- [105] S.K. Jana, Y. Kubota, T. Tatsumi: *J Catal*, 255 (2008) 40.
- [106] T.C.O. Mac Leod, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, K.T. Mahmudov, A.J.L. Pombeiro: *Appl Catal A-Gen*, 439-440 (2012) 15.
- [107] F. Zhang, X. Zhao, C. Feng, B. Li, T. Chen, W. Lu, X. Lei, S. Xu: *ACS Catal*, 1 (2011) 232.
- [108] L. Li, Q. Chen, Q. Zhang, J. Shi, Y. Li, W. Zhao, J. Shi: *Catal Commun*, 26 (2012) 15.
- [109] X. Jin, M. Zhao, C. Zeng, W. Yan, Z. Song, P.S. Thapa, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari: *ACS Catal*, 6 (2016) 4576.
- [110] T. Kameda, J. Oba, T. Yoshioka: *J Hazard Mater*, 300 (2015) 475.
- [111] K. Mandel, A. Drenkova-Tuhtan, F. Hutter, C. Gellermann, H. Steinmetzc, G. SEXTL: *J Mater Chem*, 1 (2013) 1840.
- [112] Y. Wu, Y. Chi, H. Bai, G. Qian, Y. Cao, J. Zhou, Y. Xu, Q. Liu, Z.P. Xu, S. Qiao: *J Hazard Mater*, 176 (2010) 193.
- [113] S. Wang, B. Gao, Y. Li, A.R. Zimmerman, X. Cao: *RSC Adv*, 6 (2016) 17792.
- [114] S. Moriyama, K. Sasaki, T. Hirajima, K. Ideta, J. Miyawaki: *Sep Purif Technol*, 152 (2015) 192.
- [115] T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka: *Colloid Surface A*, 355 (2010) 172.
- [116] T. Kameda, T. Shinmyou, T. Yoshioka: *Appl Surf Sci*, 366 (2016) 523.
- [117] M.N. Pahalagedara, M. Samaraweera, S. Dharmarathna, C-H. Kuo, L.R. Pahalagedara, J.A. Gascón, S.L. Suib: *J Phys Chem C*, 118 (2014) 17801.

- [118] L. Chen, C. Li, Y. Wei, G. Zhou, A. Pan, W. Wei, B. Huang: *J Alloy Compd*, 687 (2016) 499.
- [119] R. Otero, J.M. Fernández, M.A. Ulibarri, R. Celis, F. Bruna: *Appl Clay Sci*, 65-66 (2012) 72.
- [120] K. Dutta, A. Pramanik: *Chem Commun*, 49 (2013) 6427.
- [121] M.A. González, R. Trócoli, I. Pavlovic, C. Barriga, F. La Mantia: *Phys Chem Chem Phys*, 18 (2016) 1838.
- [122] D.E. Sparks, T. Morgan, P.M. Patterson, S.A. Tackett, E. Morris, M. Crocker: *Appl Catal B-Environ*, 82 (2008) 190.
- [123] L. Zhao, X. Li, C. Hao, C.L. Raston: *Appl Catal B-Environ*, 117-118 (2012) 339.
- [124] A. Garcia-Gallastegui, D. Iruretagoyena, M. Mokhtar, A.M. Asiri, S.N. Basahel, S.A. Al-Thabaiti, A.O. Alyoubi, D. Chadwick, M.S.P. Shaffer: *J Mater Chem*, 22 (2012) 13932.
- [125] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis: *Chem Rev*, 110 (2010) 6446.
- [126] S. Chen, S.S. Thind, A. Chen: *Electrochem Commun*, 63 (2016) 10.
- [127] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A.M. Asiri, X. Sun: *Adv Mater*, 28 (2016) 215.
- [128] Y. Zhao, P. Chen, B. Zhang, D.S. Su, S. Zhang, L. Tian, J. Lu, Z. Li, X. Cao, B. Wang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan: *Chem Eur J*, 18 (2012) 11949.
- [129] Z. Lu, L. Qian, Y. Tian, Y. Li, X. Sun, X. Duan: *Chem Commun*, 52 (2016) 908.
- [130] K. Fan, H. Chen, Y. Ji, H. Huang, P.M. Claesson, Q. Daniel, B. Philippe, H. Rensmo, F. Li, Y. Luo, L. Sun: *Nat Commun*, 7 (2016) 11981.
- [131] D. Zhao, K. Jiang, Y. Pi, X. Huang: *ChemCatChem*, 9 (2017) 84.
- [132] J. Chi, H. Yu, B. Qin, L. Fu, J. Jia, B. Yi, Z. Shao: *ACS Appl Mater Interfaces*, 9 (2017) 464.
- [133] X. Jia, Y. Zhao, G. Chen, L. Shang, R. Shi, X. Kang, G.I N. Waterhouse, L-Z. Wu, C-H. Tung, T. Zhang: *Adv Energy Mater*, 6 (2016) 1502585.
- [134] K. Teramura, S. Iguchi, Y. Mizuno, T. Shishido, T. Tanaka: *Angew Chem Int Ed*, 51 (2012) 8008.
- [135] D. Saliba, A. Ezzeddine, R. Sougrat, N.M. Khashab, M. Hmadeh, M. Al-Ghoul: *ChemSusChem*, 9 (2016) 800.
- [136] N. Ahmed, M. Morikawa, Y. Izumi: *Catal Today*, 185 (2012) 263.
- [137] S.R. Segal, K.B. Anderson, K.A. Carrado, C.L. Marshall: *Appl Catal A-Gen*, 231 (2002) 215.

- [138] C.E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina: *Fuel*, 89 (2010) 592.
- [139] J. Fang, M. Li, Q. Li, W. Zhang, Q. Shou, F. Liu, X. Zhang, J. Cheng: *Electrochim Acta*, 85 (2012) 248.
- [140] S. Li, P. Cheng, J. Luo, D. Zhou, W. Xu, J. Li, R. Li, D. Yuan: *Nano-Micro Lett*, 9 (2017) 31.
- [141] S. Han, X. Chang, D. Wu, H. Chen, D. Chen, P. Liu, T. Huang, X. Jiang, Q. Huang, H. Lin: *J Mater Sci*, 52 (2017) 6081.
- [142] S. Liu, S.C. Lee, U. Patil, I. Shackery, S. Kang, K. Zhang, J.H. Park, K.Y. Chung, S.C. Jun: *J Mater Chem A*, 5 (2017) 1043.
- [143] J. Zhang, H. Hu, Z. Li, X.W. Lou: *Angew Chem Int Ed*, 55 (2016) 3982.
- [144] G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, M. Zammarano: *Polym Degrad Stabil*, 74 (2001) 457.
- [145] M. Herrero, P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, Y.D. Zhu, G.C. Allen, J.M. Adams: *J Solid State Chem*, 183 (2010) 1645.
- [146] J. Liu, G. Chen, J. Yang, L. Ding: *J Appl Polym Sci*, 116 (2010) 2058.
- [147] L. Wang, X. Xie, S. Su, J. Feng, C.A. Wilkie: *Polym Degrad Stabil*, 95 (2010) 572.
- [148] Z. Matusinovic, H. Lu, C.A. Wilkie: *Polym Degrad Stabil*, 97 (2012) 1563.
- [149] C. Taviot-Gueho, A. Illaik, C. Vuillermoz, S. Commereuc, V. Verney, F. Leroux: *J Phys Chem Solids*, 68 (2007) 1140.
- [150] B. Ramaraj, S.K. Nayak, K.R. Yoon: *J Appl Polym Sci*, 116 (2010) 1671.
- [151] B. Pradhan, S.K. Srivastava: *Compos Part A-Appl S*, 56 (2014) 290.
- [152] R. Rojas, M.C. Palena, A.F. Jimenez-Kairuz, R.H. Manzo, C.E. Giacomelli: *Apply Clay Sci*, 62-63 (2012) 15.
- [153] Z. Gu, A.C. Thomas, Z.P. Xu, J.H. Campbell, G.Q. Lu: *Chem Mater*, 20 (2008) 3715.
- [154] L. Li, W. Gu, J. Chen, W. Chen, Z.P. Xu: *Biomaterials*, 35 (2014) 3331.
- [155] J. Chen, R. Shao, L. Li, Z.P. Xu, W. Gu: *Int J Nanomed*, 9 (2014) 3403.
- [156] T-H. Kim, J.Y. Lee, M-K. Kim, J.H. Park, J-M. Oh: *RSC Adv*, 6 (2016) 48415.
- [157] A.N. Ay, H. Akar, A. Zaulet, C. Viñas, F. Teixidor, B. Zumreoglu-Karan: *Dalton Trans*, 46 (2017) 3303.
- [158] Y. Zhao, J-G. Li, F. Fang, N. Chu, H. Mac, X. Yang: *Dalton Trans*, 41 (2012) 12175.
- [159] Y. Chen, Y. Bao, Z. Yu, G. Yang, L. Zhang: *J Lumin*, 181 (2017) 71.
- [160] Y. Chen, X. Wang, Y. Bao: *Curr Appl Phys*, 17 (2017) 78.
- [161] Z. Wang, F. Liu, C. Lu: *Chem Commun*, 47 (2011) 5479.

- [162] J.V. de Melo, S. Cosnier, C. Mousty, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault: *Anal Chem*, 74 (2002) 4037.
- [163] J. Gong, Z. Guan, D. Song: *Biosens Bioelectron*, 39 (2013) 320.
- [164] X. Ji, W. Shi, S. Zhang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan: *Anal Chym Acta*, 728 (2012) 77.
- [165] P.M. Sipos, G. Hefter, P.M. May: *J Chem Eng Data*, 45 (2000) 613.
- [166] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio: *J Appl Cryst*, 46 (2013) 1231.
- [167] S. Miyata: *Clay Clay Miner*, 31 (1983) 305.
- [168] N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki: *Appl Clay Sci*, 35 (2007) 218.
- [169] M. Inoue, I. Hirasawa: *J Cryst Growth*, 380 (2013) 169.
- [170] J. Wang, Y. Wei, J. Yu: *Appl Clay Sci*, 72 (2013) 37.
- [171] I. Cota, E. Ramírez, F. Medina, J.E. Sueiras, G. Layrac, D. Tichit: *Appl Clay Sci*, 50 (2010) 498.
- [172] Z.P. Xu, P.S. Braterman: *J Mater Chem*, 13 (2003) 268.
- [173] S. Miyata: *Clay Clay Miner*, 23 (1975) 369.
- [174] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J-P. Besse: *Chem Commun*, 0 (2000) 91.
- [175] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.-P. Besse: *J Solid State Chem*, 167 (2002) 137.

## **8. Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni minden olyan csoporttagnak és kollégának a segítségét, akik valamilyen módon hozzájárultak a munkám sikeréhez, ezáltal a disszertáció elkészültéhez. Közülük is hadd emeljem ki a következő személyeket: témavezetőim (2010-2018, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport), Dr. Tóth Ildikó és Dr. Tombácz Etelka (2014-2015, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, DLS mérések), Dr. Varga Gábor (2014-, Szerves Kémiai Tanszék, IR spektroszkópia), Dr. Szabados Márton (2014-, Szerves Kémiai Tanszék, XRD), Somosi Zoltán (2014-, Szerves Kémiai Tanszék, közös munka), Dr. Ádok Mónika és Dr. Srankó Dávid (2010-2014, Szerves Kémiai Tanszék, segítségnyújtás és témavezetés a csoportba kerülésem után). Köszönöm a barátaim, a korábbi tanáraink és a családtagjaim hozzájárulását, akik segítettek és támogattak tanulmányaim során.