

# **Réteges kettős hidroxid alapú kolloid rendszerek előállítása, jellemzése és alkalmazása**

**Somosi Zoltán**

**A doktori (Ph.D.) értekezés tézisei**

**Témavezetők: Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár**

**Dr. Szilágyi István, egyetemi adjunktus**

**Kémia Doktori Iskola**

**Természettudományi és Informatikai Kar**

**Szegedi Tudományegyetem**

**Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék**

**Szeged**

**2021**

## 1. Bevezetés és célkitűzések

Kolloid diszperziók a tudomány és az ipar számos területén játszanak fontos szerepet. Ide tartozik a kozmetikai- és a textilipar, akárcsak a gyógyászati készítmények előállítása. A kolloid diszperziók egyik legfontosabb tulajdonsága a kolloid stabilitás, amely szabályozása rendkívül fontos a megfelelő felhasználás szempontjából. Bizonyos eljárásokban (pl.: szennyvízkezelés) részecske aggregáció indukálása a kívánatos, míg más alkalmazásokban (pl.: heterogén katalízis) nagy stabilitással rendelkező homogén eloszlású részecskék létrehozása a cél. Kutatásaink során mindkét esetet vizsgáltuk, a részletesebb célkitűzéseket a következőképpen foglalhatjuk össze.

Először, réteges kettős hidroxid (LDH, egy anionos agyagásvány) részecskék előállítását céloztuk meg, melyek változatos szerkezettel és morfológiával kerültek szintetizálásra. Különböző előállítási módszereket alkalmaztunk a későbbi felhasználási céloknak megfelelően.

Másodszor, célul tűztük ki az LDH részecskék felületének funkcionalizálását mesterségen előállított polielektrolitokkal. Fő célunk egy olyan LDH-polielektrolit kompozit létrehozása volt, mely kiemelkedő kolloid stabilitással és optimalizált felületi tulajdonságokkal rendelkezik a későbbi alkalmazásoknak megfelelően.

A harmadik cél a létrehozott LDH-polielektrolit rendszerek alkalmazása volt, mint antioxidáns hatású anyag redox aktív fémkomplexek rögzítését követően. Ennek kapcsán elsősorban ezen fémkomplexek hatásossága és szelektivitása állt a reaktív oxigén szabadgyökök elbontására.

A negyedik cél a nátrium-dodecil-szulfonát (SDS) adszorpció hatásának vizsgálata volt az LDH részecskék töltésére és aggregációjára. Ezzel az LDH diszperzió tulajdonságait próbáltuk optimalizálni egy kétlépéses előállítási módszerhez, mellyel nagy fajlagos felületű LDH állítható elő.

Ötödik cél *in situ* és *ex situ* módon előállított LDH típusú anyagok alkalmazása volt víztisztítási folyamatokban. A célok elsősorban anionos szennyezők eltávolítása és a szilárd LDH-szennyező fázis eltávolítása volt a rendszerekből.

## 2. Kísérleti rész

Az LDH-polielektrolit hibridek alapját képező részecskéket együttes lecsapás módszerével állítottuk elő, majd hidrotermális kezelésnek vetettük alá. Az utóbbi lépéstől eltekintettünk szennyvizekben *in situ* előállított LDH-k esetében. Nagy fajlagos felületű LDH előállítása során a prekursor részecskéket SDS-sel kezeltük majd kalcináltuk és rehidratáltuk. Az LDH hordozókra szekvenciális adszorpciós eljárással különböző polielektrolitokat és fémkomplexekeket rögzítettünk.

A létrehozott anyagok méreteloszlását és töltését dinamikus (DLS) és elektroforetikus (ELS) fényszórás módszerekkel vizsgáltuk vizes diszperziókban. Ugyanezen technikákkal optimalizáltuk a felületmódosításhoz szükséges adszorbens mennyiségeket, illetve felmértük a termékek kolloid stabilitását különböző kísérleti körülmények között.

A fémkomplexelek koordinációs geometriáját elektronspin rezonancia (ESR) spektroszkópiával vizsgáltuk. A kompozitok antioxidáns aktivitását UV-látható spektrofotometria segítségével mértük többféle tesztreakcióban, illetve ezt a technikát víztisztítási folyamatok hatékonyságának vizsgálatára is alkalmaztuk.

Transzmissziós (TEM) és pásztázó (SEM) elektronmikroszkópiát használtunk a részecskék méretének és morfológiájának feltérképezésére. A fajlagos felület és pórusméret eloszlás kvantitatív meghatározása céljából BET méréseket végeztünk.

A különböző szintézisekben előállított LDH-kat, illetve azok kompozitjait röntgendiffraktometria (XRD; réteges szerkezet

vizsgálata) és infravörös spektroszkópia (IR; szerkezeti információk meghatározása) módszerek segítségével vizsgáltuk.

Végül, az antioxidáns kapacitásokat enzematikus tesztreakciókkal és redox aktív model molekulák redukciójával vizsgáltuk. A víztisztítási kísérleteket az adszorpciós kapacitások meghatározására klasszikus analitikai vizsgálatokkal végeztük.

### 3. Új tudományos eredmények

**T1. Sikeresen alakítottunk ki polielektrolit rétegeket LDH részecskéken PSS és PDADMAC adszorpciójával, létrehozva ezzel egy nagy kolloid stabilitású kompozitot.**

Két ellentétes töltésű polielektrolit, negatív töltésű polisztirol-szulfonát (PSS) és pozitív töltésű poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDADMAC) LDHn történő adszorpciójának hatását vizsgáltuk a rendszer kolloid stabilitására. A polielektrolit rétegek létrehozása a felületen nagy stabilitású diszperziót eredményezett a külső réteg kialakításával létrejövő elektrosztatikus hatásnak köszönhetően. Az előállított kompozit kiválóan alkalmazhatónak bizonyult hordozóként további kísérletekhez.

**T2. Egy újszerű többkomponensű hibridet állítottunk elő LDH részecskéken való szekvenciális adszorpciós eljárással polielektrolitok és redox aktivitással rendelkező fémkomplexek felhasználásával.**

LDH részecskékre a következő rétegeket adszorbeáltuk: PSS, pozitív töltésű réz(II)-bipiridin  $[\text{Cu}(\text{Bpy})_2]$ , PDADMAC és negatív töltésű vas(III)-citrát  $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]$ . Az egyes komponensek mennyiségét minden esetben úgy optimalizáltuk, hogy a kompozit megőrizze magas kolloid stabilitását. Ilyen összetettségű többrétegű anyag az LDH-kra vonatkozó irodalomban is újdonságnak számít. Szerkezeti

vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a rögzített fémkomplexek kölcsönhatásba léptek egymással, ezáltal egy redox aktív hálózatot létrehozva a kompozitban.

**T3. Az LDH-PSS-[Cu(Bpy)<sub>2</sub>]-PDADMAC-[Fe(Cit)<sub>2</sub>] többrétegű kompozit rendkívül előnyös szuperoxid gyök anion dizmutáló képességgel bírt, illetve nagy antioxidáns szelektivitást mutatott.**

Az átmenetifémek komplexei utánozni tudták a természetes enzim működését az aktív centrumhoz hasonló szerkezeten keresztül. A létrehozott kompozit rendkívül hatékony volt a szuperoxid gyökök elbontásában, aktivitása hasonló a természetes enziméhez a tesztek alapján. Kimutattuk, hogy a kompozit szelektív a szuperoxid gyökök elbontására, minthogy más antioxidáns tesztekben nem mutatott számottevő aktivitást. Megállapítottuk, hogy a kimagasló dizmutációs képesség a fémkomplexek szinergikus hatásának köszönhető.

**T4. Szisztematikusan vizsgáltuk az SDS adszorpciójának hatását LDH részecskék töltésére és aggregációjára a felületaktív anyag koncentrációjának függvényében, nagy porozitással rendelkező LDH létrehozása céljából.**

SDS molekulák elektrosztatikus adszorpciója töltésemlegesítéshez és áttöltéshez, illetve a kolloid rendszer stabilitásának megváltozásához vezetett. Ezen eredmények alapján, a különböző SDS dózissal kezelt LDH-k kalcinálásával és rehidratációjával eltérő fajlagos felülettel és porozitással rendelkező anyagokat hoztunk létre. Egyértelmű összefüggést találtunk a prekursor kolloid stabilitása és a végső termék morfológiája között.

**T5. Az előző tézispontban ismertetett mezopórusos LDH adszorpciós kapacitását meghatároztuk nitrát és dikromát ionok jelenlétében. Az utóbbi esetben a legmagasabb értéket mértük az eddig ismert egyfázisú LDH adszorbensekkel összehasonlítva.**

Az előállításban használt SDS dózist optimalizálva olyan nagy ioncsere kapacitással rendelkező mezopórusos LDH-t kaptunk, amely szennyező szerves anionok adszorpciójában rendkívül hatékonyak bizonyultak. Ezek közül kiemelkedő a dikromát megkötő képesség, amely meghaladja az irodalomban eddig publikált LDH-k és azok kompozitjainak hatékonyságát. Az adszorbens ezen kívül viszonylag egyszerű folyamatban regenerálható. Az eredmények alapján az előállított anyag felhasználása víztisztítási eljárásokban javasolt.

**T6. Savas bányavízben *in situ* módszerrel előállított LDH mintákat hoztunk létre módosított koprecipitáció módszerével, amely folyamat optimalizálása szulfátionok eltávolítására alkalmas eljárás kidolgozásához vezetett.**

Az ausztrál CSIRO kutatóintézetrel együttműködve aranybányából származó, nagy elektrolit tartalmú szennyvizekben *in situ* előállítottunk elő LDH részecskéket. Meghatároztuk, hogy a módszer mely szerves ionok kivonására alkalmas. Az eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a keletkező LDH elsősorban a szulfát szennyezés eltávolítását segíti elő, amely magas koncentrációban fordul elő a hasonló eredetű szennyvizekben.

**T7. Az előző tézispontban előállított LDH adszorbens eltávolítására kidolgoztunk és optimalizáltunk egy hígításon alapuló módszert, amellyel hagyományos koagulátorok használata kiküszöbölhető.**

Az *in situ* létrejött LDH részecskék, egy gélyszerű struktúra létrejöttének köszönhetően, jelentős kolloid stabilitást mutattak, megakadályozva ezzel a szilárd anyag eltávolítását a kezelt vizekből. Az általánosan alkalmazott koagulátor szerekkel (polielektrolitok és többértékű ionok) nem sikerült megbontani a gélszerkezetet. Megállapítottuk, hogy a gélyszerű struktúra oka a részecskék viszonylag magas koncentrációjának köszönhető, amelyet hígítással bontottunk meg. Meghatároztuk az optimális hígítási arányokat és ülepitési időket, így

egy hatékony szilárd/víz elválasztási eljárást dolgoztunk ki, amely felhasználása az ausztrál partner által folyamatban van.

#### **4. Gyakorlati alkalmazások**

Munkánk eredményei számos területen alkalmazhatóak. Az előállított LDH-polielektrolit-fémkomplex kompozit kiváló stabilitásának és antioxidáns aktivitásának köszönhetően alapul szolgálhat további antioxidáns adalékok fejlesztéséhez, melyek ipari folyamatokban felhasználhatóak, ahol problémát jelentenek az oxigéntartalmú szabadgyökök (pl.: textil-, kozmetikai- és olajipar). Víz tisztítási eljárások fejlesztésében kiválóan alkalmazhatóak lehetnek mind az *ex situ*, mind pedig az *in situ* előállított LDH anyagok. Az előbbieket nagy fajlagos felületük és előnyös pórusméret eloszlásuk által elsősorban adszorbensként kerülhetnek alkalmazásra. Az utóbbiak, melyeket az ausztrál CSIRO-val együttműködésben vizsgáltunk, egy valós problémára, bányából származó vizek tisztítására kínálhatnak megoldást. Remélhetőleg a tézispontokban ismertetett eredmények segítségével hatékony rendszerek kerülnek alkalmazásra a közeljövőben.

#### **5. Tudományos közlemények listája**

##### **5.1 Az értekezés témaköréhez tartozó publikációk**

[1] Zoltán Somosi, Marko Pavlovic, István Pálinkó, István Szilágyi

Effect of polyelectrolyte mono- and bilayer formation on the colloidal stability of layered double hydroxide nanoparticles

Nanomaterials, 986-os kötet, 2018 November, oldalszám 986

DOI: 10.3390/nano8120986

SJR indikátor: Q1

**IF<sub>2018</sub>: 4,034**

**Független Hivatkozás: 8**

[2] Zoltán Somosi, Szabolcs Muráth, Péter Nagy, Dániel Sebők, Grant Douglas, István Szilágyi

Contaminant removal by efficient separation of *in-situ* formed layered double hydroxide compounds from mine wastewaters

Environmental Science: Water Research & Technology, 5-ös kötet, 2019 Október, oldalszám 2251-2259

DOI: 10.1039/C9EW00808J

SJR indikátor: Q1

**IF<sub>2019</sub>: 4,251**

**Független Hivatkozás: 2**

[3] Gábor Varga, Zoltán Somosi, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, István Pálinkó, István Szilágyi

A colloid chemistry route for the preparation of hierarchically ordered mesoporous layered double hydroxides using surfactants as sacrificial templates

DOI: 10.1016/j.jcis.2020.08.118

SJR indikátor: D1

Journal of Colloid and Interface Science, 581-es kötet, 2021 Január, oldalszám 928-938

**IF<sub>2020</sub>: 8,128**

**Független Hivatkozás: 2**

[4] Zoltán Somosi, Nóra V. May, Dániel Sebők, István Pálinkó, István Szilágyi

Catalytic antioxidant nanocomposites based on sequential adsorption of redox active metal complexes and polyelectrolytes on nanoclay particles

Dalton Transactions, 50-es kötet, 2021 Január, oldalszám 2426-2435

DOI: 10.1039/D0DT04186F

SJR indikátor: Q1

**IF<sub>2020</sub>: 4,390**

**Független Hivatkozás: 0**



## **5.2 Konferencia előadások az értekezés témakörében**

[1] Zoltán Somosi, István Szilágyi, István Pálinkó: Synthesis and polyelectrolyte functionalization of layered double hydroxide nanoparticles

35th International Conference on Solution Chemistry, Szeged, Magyarország, 2018, Poszter

[2] Zoltán Somosi, István Szilágyi, István Pálinkó: Influence of polyelectrolyte mono- and bilayer formation on the charging and aggregation of layered double hydroxide nanoparticles

Euroclay, Párizs, Franciaország, 2019, Szóbeli előadás

[3] Zoltán Somosi, István Szilágyi: Layered double hydroxides for remediation of mining wastewaters

XLII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, Magyarország, 2019, Szóbeli előadás

[4] Zoltán Somosi, István Szilágyi, István Pálinkó: Sequential adsorption of polyelectrolyte layers and guest molecules on layered double hydroxide nanoparticles

Okinawa Colloids, Nago, Japán, 2019, Szóbeli előadás

## **5.3 Az értekezés témaköréhez nem tartozó publikációk**

[1] Szabolcs Muráth, Zoltán Somosi, Ildikó Tóth, Etelka Tombác, Pál Sipos, István Pálinkó

Delaminating and restacking MgAl-layered double hydroxide monitored and characterized by a range of instrumental methods

Journal of Molecular Structure, 1140-es kötet, 2017 Július, oldalszám 77-82

DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.10.056 SJR indikátor: Q3

**IF<sub>2017</sub>: 2,011**

**Független Hivatkozás: 4**

[2] Marko Pavlovic, Paul Rouster, Zoltán Somosi, István Szilágyi

Horseradish peroxidase-nanoclay hybrid particles of high functional and colloidal stability

Journal of Colloid and Interface Science, 524-es kötet, 2018 Április, oldalszám 114-121

DOI: j.jcis.2018.04.007

SJR indikátor: D1

**IF<sub>2018</sub>: 6,361**

**Független Hivatkozás: 12**

[3] Szabolcs Muráth, Zoltán Somosi, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Pál Sipos, István Pálinkó

Novel route to synthesize CaAl- and MgAl-layered double hydroxides with highly regular morphology

Journal of Sol-Gel Science and Technology, 89-es kötet, 2018 December, oldalszám 844-851

DOI: 10.1007/s10971-018-4903-8

SJR indikátor: Q2

**IF<sub>2018</sub>: 1,986**

**Független Hivatkozás: 2**

[4] Szabolcs Muráth, Szilárd Sáringer, Zoltán Somosi, István Szilágyi

Effect of ionic compounds of different valences on the stability of titanium oxide colloids

Colloids and Interfaces, 2-es kötet, 2018 Augusztus, oldalszám 32

DOI: 10.3390/colloids2030032

SJR indikátor: -

**IF: ESCI**

**Független Hivatkozás: 14**

[5] Szabolcs Muráth, Nizar Alsharif, Szilárd Sáringer, Bojana Katana, Zoltán Somosi, István Szilágyi

Antioxidant materials based on 2D nanostructures: A review on recent progresses

Crystals, 10-es kötet, 2020 Március, oldalszám 148

DOI: 10.3390/cryst10030148

SJR indikátor: Q2

**IF<sub>2020</sub>: 2,53**

**Független Hivatkozás: 6**

#### **5.4 Konferencia előadások az értekezés témakörén kívül**

[1] Szabolcs Muráth, Zoltán Somosi, Ildikó Tóth, Etelka Tombácz, Pál Sipos, István Pálinkó: Delaminating and restacking MgAl Layered double hydroxide monitored and characterized by a range of instrumental methods

33rd European Congress on Molecular Spectroscopy, Szeged, Magyarország, 2016, Poszter

[2] Zoltán Somosi, István Szilágyi, István Pálinkó: Anion specific effects on the size and charge of monodisperse layered double hydroxide particles

11th Conference on Colloid Chemistry, Eger, Magyarország 2018, Poszter

**$\Sigma$  Közlemények folyóiratban:**

Disszertációhoz kapcsolódó: 4                      Összes: 9

**$\Sigma$  Impakt faktor:**

Disszertációhoz kapcsolódó: 20.803                      Összes: 33.691

**$\Sigma$  Független hivatkozás:**

Disszertációhoz kapcsolódó: 12                      Összes: 50