

Doktori (PhD) értekezés tézisei

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

Szabó Vivien

Témavezető:

Prof. Dr. Sipos Pál, *egyetemi tanár*

Konzulens:

Dr. Szabados Márton, *tudományos munkatárs*

Kémia Doktori Iskola

Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem



Szeged

2025

1. Bevezetés és célkitűzés

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

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

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

Disszertációm elsődleges célja olyan, a szakirodalomban eddig nem ismertetett LDH-k előállítása volt, amelyek szerkezetükben, összetételükben és fizikai-kémiai jellemzőikben újdonságot képviselnek. A kutatómunka három egymásra épülő kísérletsorozatból állt.

Az első kísérletsorozat a még nem ismert mangán- és indiumtartalmú, hagyományos szerkezetű LDH-k szintézisének fejlesztésére és finomhangolására irányult. A fémion elrendezés és a rétegek közötti anion-összetétel tudatos megválasztásával új anyagokat hoztunk létre, amelyek optikai, elektronikai és sav-bázis tulajdonságai célirányosan szabályozhatók.

A második kísérletsorozatban a ritkább, gibbsit-szerkezetű $\text{CoAl}_2\text{-LDH}$ vázat módosítottuk Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ionokkal, majd folyamatos áramlású reaktorban vizsgáltuk a kapott réteges hármass hidroxid (LTH) prekursorokból nyerhető katalizátorok hidrogénezési teljesítményét. A különböző összetételű minták vizsgálata feltárta a katalitikus aktivitást meghatározó szerkezeti motívumokat és lehetővé tette az LDH-k fizikai-kémiai tulajdonságainak precíz hangolását.

A kutatás záró szakaszában a szintén nagyon keveset kutatott $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ szerkezeti, optikai és fotokatalitikus tulajdonságait tártuk fel, különös tekintettel a mechanikai és szonokémiai kezelések hatásaira, valamint a lidokain (LDC) lebontásában betöltött szerepére.

A kutatás összegzett jelentősége abban áll, hogy fenntartható, skálázható szintézis és katalitikus módszereket (mechanokémia, szonokémia, folyamatos áramlás) integrálva majdnem egy tucat, teljesen új LDH fázist sikerült előállítanunk, részletesen jellemeznünk és (foto)katalitikusan felhasználnunk. Eredményeink egységes keretbe foglalják a szerkezet-tulajdonság összefüggéseket, és új irányt mutathatnak a funkcionális LDH-k tudatos tervezésében, különös tekintettel a katalitikus és környezetvédelmi alkalmazások jövőbeli fejlesztésére.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok és a szintézis menete

A MnAl- , MnSc- , MnCr- , MnFe- , MnGa- , MnIn- és $\text{Co}_x\text{Al-LDH-k}$ előállítása során kiindulási reagensként a megfelelő fémek klorid-sóit és NaOH lúg oldatot használtuk fel.

Az alumíniumban gazdag és átmenetifémekben szegény $\text{M(II)Al}_4\text{-LDH-k}$ (ahol $\text{M(II)} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn,}$) előállítása során reagensként örléssel aktivált Al(OH)_3 -ot és az M(II) fémionok klorid sóit alkalmaztuk, továbbá a $\text{MnAl}_4\text{-LDH}$ esetén bromid és szulfát sókat is felhasználtunk. Ezen LDH-kból alumíniumban gazdag LDH-k előállítása céljából kiindulási reagensként a megfelelő LDH mellé Li^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ionok klorid sóit használtuk fel.

MnAl-, MnSc-, MnCr-, MnFe-, MnGa-, MnIn- és Co_xAl-LDH-k szintézise

A Mn(II)-hidroxid alapú LDH-k előállításához az általánosan használt együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk. A mangán- és az indium-kloridot desztillált vízben feloldottuk, az így előállított keveréket cseppenként NaOH vizes oldatához adtuk és a kapott diszperziót mechanikusan kevertettük. A szintézis folyamata részletes optimalizálást igényelt, ezért szisztematikusan változtattuk a keverés időtartamát (1–4 nap) és hőmérsékletét (5–75 °C), a bázis koncentrációjának (1–4 M), a mangán- és az indiumsók mólarányának (Mn:In 4:2 és 10:2 között), valamint az előállítás atmoszférájának (levegő, N_2 , H_2) hatását.

A levegőn végrehajtott szintézishez nyitott edényeket használtunk és a szűrést, mosást, szárítást, tárolást szintén levegőn végeztük. A N_2 vagy H_2 alatti munka különleges körülményeket igényelt: a bázis és fémsók keverését üvegcsövekben, N_2 -vel töltött kesztyűs manipulátorban végeztük, majd ezeket a csöveket nagynyomású függőleges elrendezésű autoklávokba helyeztük. Az autoklávokat N_2 atmoszféra alatt zártuk le, és belső térfogatuk gáz tartalmát nagy tisztaságú H_2

gázzal mostuk át alaposan, majd az autoklávokat változtatott nyomás értékek mellett zártuk le. Ezután ezeket a zárt acél tégléket mágneses keverőre helyezett olajfürdőbe helyeztük. A többi Mn(II)-hidroxid alapú LDH-k előállítása során a MnIn-LDH-ra megállapított optimális szintézisparamétereket (H_2 atmoszféra, 4 napos keverés $50\text{ }^\circ\text{C}$ fokon és 2 M NaOH) alkalmaztuk a 4:1 Mn(II):M(III) molarány mellett. A Co_xAl -LDH-kat szintén az együttes lecsapás módszerével állítottuk elő saját tapasztalataink és irodalmi előzmények alapján (N_2 atmoszféra, 2 napos keverés szobahőmérsékleten, ~ 12 -es pH, 3 M NaOH) 2:1 és 3:1 Co(II):Al(III) molarány mellett.

M(II)Al₄-LDH-k szintézise

Az előállítást az $Al(OH)_3$ részecskék mechanokémiai aktiválásával kezdtük egy vibrációs malomban (Retsch MM400), a következő rögzített működési paraméterekkel: 12 Hz őrlési frekvencia, 6 óra száraz őrlés, 100-as golyó/minta tömegarány. A következő lépés az őrlött $Al(OH)_3$ keverése volt fémklorid-sók vizes oldatában szobahőmérsékleten 6 napig, levegő atmoszféra alatt. A kobalt/cink-, nikkel- és rézionok beépítéséhez a 2:1, 1:2 és 1:3 M(II):Al kezdeti molarányokat alkalmaztuk. A Mn(II)-vel végzett munka esetében a kezdeti Mn:Al arányt és a reakcióhőmérsékleteket széles tartományban változtattuk, végül a mintákat desztillált vízzel mostuk, szűrtük és $70\text{ }^\circ\text{C}$ fokon egy éjszakán át szárítottuk. A nitrogén vagy hidrogén atmoszférában végzett szintézisek a korábban leírtak alapján zajlottak.

Alumíniumban gazdag LTH-k szintézise

A $Co_xM_{1-x}Al_4$ réteges hármas hidroxidokat a fent leírt mechanokémiai úton hoztuk létre, az M(II)-ionok együttes beépítését a szükséges fémsók oldatainak $Al(OH)_3$ -dal való keverésével megvalósítva. A beépített M(II)-ionok molarányát a kiindulási fémkloridok kezdeti moláris arányának változtatásával hangoltuk, rögzített 2:1 Co:Al molarány mellett. A moláris arányokat a korábbi tanulmányunkban számszerűsített M(II)-ionok eltérő impregnáló képessége alapján állítottuk be. Az LTH-k mosását, szűrését és szárítását a fent leírtak szerint végeztük.

Redukált katalizátorok előállítása

A szilárd anyagok közvetlen redukciójával különböző LDH/LTH-származék katalizátorokat állítottunk elő ($R-Co_2Al$, $R-Co_3Al$, $R-CoAl_4$ vagy $R-Co_xM_{1-x}Al_4$, ahol $M = Mn, Ni, Cu, Zn$). A hidroxidokat csökepecébe tettük, amit $25\text{ }^\circ\text{C/perc}$ sebességgel $650\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hevítettük, 1 órán keresztül tartva ezt a hőmérsékletet. A kemence légköre $150\text{ cm}^3/\text{perc } H_2$ és $50\text{ cm}^3/\text{perc } N_2$ áramlás volt (a Messer Kft-től vásárolt, H_2 tisztasága 2.5, N_2 tisztasága 4.5).

Hidrokalumitok és Ca-tartalmú hidrotalcitok előállítása

A $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ -kat együttes lecsapással állítottuk elő: $7,1 \text{ cm}^3$ NaOH -oldathoz lassan adagoltunk 20 cm^3 kalcium- és króm-klorid oldatot ($0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ca}^{2+}$, $0,15 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cr}^{3+}$; $\text{Ca}:\text{Cr} = 2:1$), majd az elegyet 4 napig kevertük (1000 fordulat/perc sebességgel) N_2 atmoszférában. A szintézis végén az LDH-kat desztillált vízzel (150 cm^3) mostuk, $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ pórusméretű szűrőkön szűrtük, megszárítottuk és N_2 -vel átöblített exsikkátorban $70 \text{ }^\circ\text{C}$ -on tároltuk.

A $\text{Ca}_2\text{Al-}$, $\text{Ca}_2\text{Sc-}$, $\text{Ca}_2\text{V-}$, $\text{Ca}_2\text{Fe-}$, $\text{Ca}_2\text{Ga-}$, $\text{Ca}_2\text{In-}$, $\text{Mg}_2\text{Cr-}$ és $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$ -kat a korábban meghatározott CaIn-LDH szintézisének optimális paraméterei alapján állítottuk elő, minimális módosításokkal [M. Szabados et al., *J. Catal.* **391** (2020) 282]. A keverést $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 napig végeztük, kivéve a $\text{Ca}_2\text{V-LDH}$ esetében, ahol a szintézis szobahőmérsékleten történt a V^{3+} oxidációjának elkerülése érdekében. A szűrés, mosás és szárítás a $\text{Ca}_2\text{Cr-LDH}$ -nál leírtak szerint történt.

Mechanokémiai szerkezetmódosítás

A $\text{Ca}_2\text{Cr-}$, $\text{Mg}_2\text{Cr-}$ és $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$ -k őrlését a 4.2.1. fejezetben leírtak szerint végeztük (12 Hz frekvencián 60, 90 és 120 percig, valamint 15 Hz frekvencián 60 és 90 percig), az őrlőtégelyeket N_2 atmoszférában zártuk le.

Ultrahanggal segített szerkezeti rekonstrukció

Az őrlött Cr(III) -tartalmú mintákból $0,15 \text{ g}$ -ot zárt üvegcsövekbe helyeztünk, majd 2 cm^3 CO_2 mentes desztillált vizet adtunk hozzá. A kapott diszperziókat ultrahangkezelésnek vetettük alá (Hielscher UP200Ht, 30 W) termosztált üvegedényben, különböző hőmérsékleteken (25 , 40 , 60 és $80 \text{ }^\circ\text{C}$) és időtartamokban (1 – 96 óra). Kontrollminták esetében a szerkezeti rekonstrukciót mechanikai keveréssel (mágneses keverő, 1000 rpm) azonos feltételek mellett végeztük. A szilárd fázist $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ pórusméretű szűrőn választottuk el mosás nélkül, majd N_2 atmoszférában, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 24 órá n át szárítottuk.

2.2. Katalitikus reakciók

Hidrokinon katalitikus átalakítása

A tesztreakciókat fénysugárzás nélkül, illetve UV-látható fénysugárzás mellett, hőmérsékletszabályozott fotoreaktorban végeztük (15 W -os germicid lámpa, Lighttech GCL307T5L/CELL). A kísérletekhez 50 mg katalizátort ($\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, LDH-k, ZnO , TiO_2 , valamint oxidált $\text{Mn(OH)}_2 - \text{M}_3\text{O}_4$, Mn_2O_3 és MnO_2 keveréke) és 20 mg hidrokinont adagoltunk ($\sim 2:3$ LDH-katalizátor:szubsztrát mólarány), melyeket 3 cm^3 acetonitrilben

diszpergáltunk/oldottunk. A reakciókat nyitott, 5 cm³ térfogatú kvarcüvegcsövekben, mágneses keverés mellett (500 rpm), 25 ± 2 °C-on, levegő atmoszférában és nyomáson, 5 órán át végeztük. Az acetonitril elpárolgását gravimetrikusan ellenőriztük, melynek mértéke 5–10% között volt. A kvarcüvegcsöveket rögzített helyzetben, a fényforrás körül ~10 mm távolságban helyeztük el. A reakció végén az elegyeket centrifugáltuk, a felülúszókat vákuumban bepároltuk. A nyert szilárd anyagokat többször mostuk acetonitrillel, szobahőmérsékleten szárítottuk, majd N₂ atmoszférában tároltuk. A reakciótermékeket kvantitatív ¹H-NMR spektroszkópiával (Bruker Avance NEO 500, 500 MHz, DMSO-d₆ oldószer, etilén-karbonát belső standard) követtük. A melléktermékek azonosítását ¹H-NMR és GC-MS technikával (Agilent 8890-5977B EI MSD) végeztük.

Fahéjaldehid katalitikus hidrogénezése

A folyamatos áramlású hidrogénezést folyékony fázisban H-Cube[®] reaktorrendszerben végeztük, ahol a H₂-t víz elektrolízisével állítottuk elő. A katalizátorokat 4,6×100 mm méretű, fűtött rozsdamentes acél HPLC-oszlopba töltöttük, 1,9 g SiO₂-vel hígítva (1 cm³ ösztérfogot, 0,1–0,8 mm szemcseméret), a részecskeaggregáció csökkentése érdekében. A reaktor minden vizsgálat előtt és után 30 percig izopropil-alkohollal (IPA) lett átmosva (0,5 cm³/perc áramlási sebességgel). A fahéjaldehidet (CAL) 4 cm³ IPA-ban oldottuk, a katalizátorágyon átpumpáltuk, majd a termékoldatból mintát vettünk állandósult állapotban. A reakció optimalizálására szisztematikusan változtattuk a hőmérsékletet, a H₂ nyomást, az áramlási sebességet, a CAL-koncentrációt, valamint a katalizátorok mennyiségét és összetételét. A termékeket ¹H-NMR spektroszkópiával (Bruker Avance NEO 500, 500 MHz) és GC-MS módszerrel (Thermo Scientific Trace 1310, ISQ QD) azonosítottuk.

Lidokain fotokatalitikus bontása

Az eredeti és mechanokémiai módosított hidrokalamitok és hidrotalcitok fotokatalitikus potenciálját a lidokain, mint modell gyógyszer-szennyező lebontásán keresztül vizsgáltuk. A kísérlet alapját a naproxén CuZnAl-LDH-n történő fotokatalitikus bontása képezte [B. Peng et al., *CrystEngComm* **24** (2022) 5080], kisebb módosításokkal, amelyek más xenobiotikumok (lidokain, diklofenák) lebontásából származtak ZnO, WO₃ és g-C₃N₄ katalizátorok alkalmazásával. A méréseket termosztált fotoreaktorban végeztük: 100 ml lidokain-víz-LDH diszperziót nyitott kvarccsőben UV-látható fénnel (Lighttech GCL307T5L/CELL, 15 W) sugároztunk be, a fényforrást axiálisan, ~50 mm távolságból a reaktor közepére irányítva. A katalizátor mennyiségét, a lidokain-koncentrációt és a pH-t széles tartományban, szisztematikusan változtattuk. A

diszperziót először 1 órán át kevertettük sötétben, szobahőmérsékleten, levegőn az adszorpciós-deszorpciós egyensúly eléréséhez, majd 5 órán át 500 rpm sebességgel fénybesugárzás mellett. A reakció során óránként 2 ml mintát vettünk. A lidokain lebontását a gázkromatográfiás (Thermo Scientific Trace 1310, ISQ QD MS detektor, TG-SQC oszlop) csúcsok alapján, a kezdeti (C_0) és az időfüggő (C_t) koncentrációk meghatározásával, dimetil-szulfoxid belső standard és kereskedelmi kalibrációs oldatok felhasználásával követtük nyomon.

2.3. Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek

A porröntgen-diffraktometriás méréseket Rigaku Miniflex II diffraktométerrel készítettük. Szcintillációs detektor segítségével rögzítettük a normalizált diffraktogramokat 2° /perc pásztázási sebességgel, folyamatos üzemmódban $2\theta = 3-80^\circ$ tartományban. Az LDH/LTH-k azonosítása, karakterisztikus reflexióik és Miller-indexeik meghatározása a JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data – 1998) adatbázis segítségével történt. A Gauss-eloszlás és a Scherrer-egyenlet alkalmazásával az LDH-k átlagos krisztallit méreteit az első reflexiókból számítottuk, az elemi fémes fázisok esetén a legintenzívebb (111) visszaverődés alapján kalkuláltunk.

A minták termikus stabilitását és termikus viselkedését termogravimetriás (TG), differenciál termogravimetriás (DTG) és differenciál termikus analízis (DTA) módszerekkel vizsgáltuk, Netzsch STA 409 PC Luxx típusú derivatográfval. A méréseket szintetikus levegőben, állandó 60 mL/perc áramlási sebesség mellett, $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebesség alkalmazásával végeztük. Az analízishez 50–60 mg mintát nagy tisztaságú α -alumínium-oxid edényekbe helyeztünk.

Az Al-gazdag minták esetében a termogravimétert (TA Instruments Discovery TGA) folyamatos Ar áramlással üzemeltettük, 10%-os O_2 tartalommal (60 ml/perc), $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel. A tömegspektrométer Faraday-kupola detektort használt az 1–300 (m/z) tartományú ionok azonosítására teljes pásztázó mód és elektronütközéses ionizálás (70 eV energia) alkalmazásával. A tömegspektrométer-termograviméter közötti gázösszeköttetést (inert quartz kapilláris) 200°C -ra melegítettük.

A minták morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM - Hitachi S-4700) vizsgáltuk. A mintákat kétoldalú ragasztós szénszalagra rögzítettük. Az élesebb képek készítése érdekében aranybevonatot vittünk rájuk egy porlasztó bevonó berendezés segítségével. Az aranyréteg vastagsága néhány nanométer volt. Az anyagok összetételét és elemtérképét a mikroszkóphoz kapcsolt Röntec QX2 energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (EDX) vizsgáltuk.

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

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

Az LDH-k UV-látható spektrumát diffúz reflektancia spektroszkópiával (DRS) rögzítettük egy Ocean Optics USB4000 spektrométeren DH-2000-BAL fényforrással. A fehér referencia BaSO_4 volt a vizsgált 220–850 nm-es hullámhossz-tartományban. Az optikai tiltott sáv szélességeket a Schuster-Kubelka-Munk függvény módosított formájának a beeső fény energiája függvényében ábrázolt egyenes szakaszának extrapolálásával határoztuk meg.

Az oldatokban és a szilárd mintákban található elemeket induktív csatolású plazma tömegspektrometriával (ICP-MS) elemeztük (Agilent 7900 ICP-MS), ICP többkomponensű standard oldat IV (CertiPUR) felhasználásával.

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

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

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

3. Új tudományos eredmények

T1. Az irodalomban elsőként írtuk le $\text{Mn}(\text{OH})_2$ alapú, $\text{In}(\text{III})$ -tartalmú réteges kettős hidroxidok szintézisét. Széles $\text{Mn}:\text{In}$ molarányban (5:2 és 8:2 között) tudtunk fázistiszta klorid rétegekőzi aniont tartalmazó MnIn-LDH -kat előállítani. Részletes anyagtudományi vizsgálatokkal (XRD, IR, TG, SEM-EDX) bizonyítottuk az LDH fázis képződését.

Az $\text{In}(\text{III})$ beépítését a $\text{Mn}(\text{II})$ -hidroxid réteges szerkezetébe és így a MnIn-LDH -k szintézisét sikeresen elvégeztük az LDH-k előállítására általánosan használt együttes lecsapás technikával. A legjobb, gyakorlati szempontból fázistiszta termék eléréséhez redukív (hidrogén) atmoszféra alkalmazása bizonyult elengedhetetlennek, azonban az LDH fázis levegő vagy nitrogén alkalmazásakor is kialakult, de a Mn_3O_4 melléktermék keletkezése mindkét esetben jelentős volt. A beépített $\text{In}(\text{III})$ mennyisége szintén kulcsfontosságú tényezőnek mutatkozott; 5:2 $\text{Mn}:\text{In}$ molaránynál kisebb arányban az indium egy része szeparált $\text{In}(\text{OH})_3$ formájában kicsapódott, 8:2 $\text{Mn}:\text{In}$ arány felett pedig elkerülhetetlenné vált a $\text{Mn}(\text{OH})_2$ intenzív oxidációja.

T2. Sikeresen alkalmaztunk $\text{Mn}_x\text{In}_2\text{-LDH}$ -kat ($x=5-8$) katalitikus és fotokatalitikus hidrokinon bontásban. Megállapítottuk, hogy $\text{Mn}_4\text{In-LDH}$ mutatta a legnagyobb aktivitást, az eredményeket összehasonlítottuk további $\text{Mn}_4\text{Al-}$, $\text{Mn}_4\text{Sc-}$, $\text{Mn}_4\text{Cr-}$, $\text{Mn}_4\text{Fe-}$ és $\text{Mn}_4\text{Ga-LDH}$ -k teljesítményével. A legnagyobb fotokatalitikus hozzájárulást a $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$ és a $\text{Fe}(\text{III})$ beépítésével kaptuk. A hármas fémion kémiai minőségétől erősen függött a benzokinon képződésének és tovább bontásának mértéke.

UV-látható fénysugárzás alatt a MnIn-LDH katalizátorok teljesítménye a hidrokinon átalakításában a $\text{Mn}:\text{In}$ molarányok növekedésével párhuzamosan javult. Ez az optikai sáv szélesség változásával volt magyarázható, amely a $\text{Mn}:\text{In}$ molarány növekedésével csökkenőnek bizonyult. A különböző $\text{Mn}(\text{II})$ -alapú LDH-k katalitikus teljesítménye a hidrokinon oxidációban, és a benzokinon képződés szelektivitásában és hozamában kifejezve nagy ingadozást mutatott, ami a háromértékű fémionok kémiai minőségétől függött megvilágított és sötét környezetben egyaránt. A kimutatott fotokatalitikus bontási hozzájárulás mellett, feltehetően a különböző hidrotalcitok bázikus jellege, víz/hidroxidion és redox-aktív mangántartalma határozta meg a kinon vegyületek acetonitril közegben történő mineralizációjának sikerességét, amelyben azonos körülmények között az általánosan alkalmazott fotokatalizátorok, mint a ZnO és a TiO_2 (Degussa P25) egyáltalán nem mutattak fotokatalitikus aktivitást a hidrokinon oxidációjában.

T3. Elsőként mutattuk be, hogy Mn(II)-ionok beépítésével is létre lehet hozni alumíniumban gazdag réteges kettős hidroxidokat. A fémionok beépülését leíró liotróp sorban el tudtuk helyezni a mangán ionokat a Co(II) és a Mg(II) között.

A Mn(II)-ionokat sikeresen építettük be a gibbsit rétegek oktaéderes üregeibe, hogy egyedi Al-ban gazdag LDH-kat szintetizáljunk klorid-, bromid- és szulfát rétegeközi anionokkal. Az $\text{MnAl}_4\text{-LDH}$ -k fázistiszta előállítását a szintézis paramétereinek részletes változtatásával sem sikerült elérni. Meg lehetett azonban állapítani a Mn(II)-ionok helyét a beépülési affinitás-sorozatban a Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II) és Mg(II)-ionokhoz képest. A jelenlegi munka rávilágított a gibbsit mechanokémiai előkezelésének kulcsfontosságára is. A megmaradt oktaéderes lyukak utólagos feltöltése Mn(II)-tartalmú LTH-k előállítására nem volt lehetséges ezen nanoszerkezetek kationcserélő képessége miatt, de az együtt beépítéses technika alkalmazásával több $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_4\text{-LTH}$ -t tudtunk létrehozni, ahol $\text{M(II)} = \text{Mn, Ni, Cu, Zn}$.

T4. Elsőként vizsgáltuk áramlásos körülmények között a Co-ban szegény/Al-ban gazdag katalizátor LDH/LTH prekursorokat fahéjaldehid redukciójában. Bemutattuk, hogy a Co(II) tartalom részleges lecserélésével (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) nagymértékben javítható volt a $\text{CoAl}_4\text{-LDH}$ -kból nyerhető katalizátorok aktivitása.

A H_2 redukált Al-ban gazdag LDH/LTH-k katalitikus aktivitását áramlásos körülmények között végzett fahéjaldehid hidrogénezésben teszteltük, összehasonlítva az eredményeket a Co-ban gazdag minták aktivitásával (amelyeket a hagyományos Co_3Al - és Co_2Al -LDH redukciójával nyertünk). Az Al-ban gazdag katalizátorok felvették a versenyt a Co-ban gazdag mintákkal, és magas HCAL (3-fenilpropanal) szelektivitást mutattak. A Co_3Al - és Co_2Al -LDH-alapú katalizátorok használata a teljes redukcióhoz vezetett, és főként HCOL-t (3-fenilpropanol) képződött. A Mn, Ni, Cu és Zn beépítésével előállított Al-ban gazdag LTH prekursorok a redukált $\text{CoAl}_4\text{-LDH}$ -hoz képest fokozott aktivitást mutattak, miközben megtartották a magas HCAL szelektivitást, kivéve a Mn-t, ahol fokozott HCOL képződés volt megfigyelhető.

T5. Elsőként alkalmaztunk Ca_2Cr -LDH-t lidokain molekulák vizes közegű fotokatalitikus bontására. Semleges pH környezetben a hidrokalumit feloldódott és áldozati sablonként katalitikusan aktív nanoméretű Cr(OH)_3 részecskék képződését eredményezte. Lúg hozzáadásával megakadályozva az LDH-k feloldódását kimutatható volt, hogy a

katalizátorok fotokatalitikus aktivitása mechano- és szonokémiai utókezelésekkel hatékonyan fokozható.

A kevésbé ismert Ca_2Cr -hidrokalumit fotokémiai tulajdonságait vizsgálva a lidokain fotomineralizációjában, az alkalmazott közeg pH-ja kulcsfontosságú tényezőnek bizonyult az ilyen típusú LDH-k fokozott vizes közegű oldhatósága miatt. A kísérleteket a gyakran szintetizált Ca_2Al - és Ca_2Fe -LDH-król az alig ismert Ca_2Sc -, Ca_2V -, Ca_2Ga - és Ca_2In -LDH-kra is kiterjesztettük. A potenciálisan bioalapú hidrokalumitok pH 12 alatt áldozati sablonként viselkedtek, nagyrészt kis és amorf M(III)-hidroxid/oxid részecskéket képeztek, amelyek többsége katalitikusan aktívnak bizonyult. Erősen lúgos közegben a szerkezetileg helyreállított minták katalitikus aktivitás szempontjából felülmúlták mind az eredeti, mind az őrlött LDH-kat. Érdekesség, hogy ehhez a Ca_2Cr -LDH esetében csupán enyhe kezelés is elegendőnek bizonyult, míg a Mg_2Cr - és Zn_2Cr -hidrotalcitoknál csak hosszabb regenerálási idő után sikerült aktívabb katalizátorokat előállítani. Összességében elmondható, hogy a mechanokémiai kezelés, majd az azt követő mechanikus vagy ultrahangos regenerációs lépések kedvezően befolyásolják az LDH-k fotokatalitikus aktivitását.

4. Az eredmények gyakorlati jelentősége

A dolgozatban szereplő eredmények alap kutatás céljából születtek, mindazonáltal együttesen elősegítik fejlettebb LDH alapú katalizátorok és fotokatalizátorok kifejlesztését, amelyek fontos szerepet játszhatnak a környezetvédelemben, az ipari folyamatok hatékonyságának növelésében és az energiateljesítmény optimalizálásában.

A kísérleti munkám kezdetén új MnIn -LDH-kat fejlesztettünk ki, majd más fémeket tartalmazó variánsokat is előállítottunk, és összehasonlítottuk azok fotokatalitikus és katalitikus aktivitását a hidrokinon oxidációjában. Az ilyen anyagok hozzájárulhatnak a vizeinket szennyező anyagok hatékony lebontásához és a környezetbarát kémiai eljárások előmozdításához. A második kutatási témában a folyamatos áramlású hidrogénezési reakciókhoz fejlesztettünk LDH-alapú katalizátor prekursorokat, amelyeket különböző fémionokkal módosítottunk a reakció hatékonyságának növelése érdekében. Ezek az új katalizátorok elősegíthetik a fenntarthatóbb és energiateljesítményesebb szerves redukciós kémiai szintéziseket, esetünkben, különösen a kozmetikai és gyógyszeriparban. A legfrissebb eredmények az LDH-k ultrahangos kezeléssel történő szerkezet regenerációját mutatják be mechanikai amorfizáció után, különös tekintettel azok fotokatalitikus aktivitására a lidokain (kórházi szennyvizek gyakori összetevője) lebontásában. Ez az utólagos

LDH szerkezet módosítási technika hatékonyabbá teheti a gyógyszermaradványok eltávolítását a vizekből, hozzájárulva a tisztább vízkészletek fenntartásához.

A három munka eredményei, bár alapvetően alapkutatás jellegűek, de együttesen segíthetik a fenntartható technológiák fejlődését, csökkentve az ipari folyamatok környezeti terhelését és elősegítve a megújuló kémiai eljárások elterjedését.

5. Közlemények, konferencia megjelenések

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10068946

5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

[1] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, István Pálinkó, Pál Sipos, Márton Szabados: *Preparation and characterization of MnIn-layered double hydroxides (LDHs), extension of the synthesis to fabricate MnM(III)-LDHs ($M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$), and the comparison of their photocatalytic and catalytic activities in the oxidation of hydroquinone* JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE 1261 (2022) 132966.

Impakt faktor: 3,8 (Q2)

Független hivatkozások: 7

[2] Rebeka Mészáros, **Vivien Szabó**, Bence Kutus, Kornélia Baán, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Márton Szabados: *Continuous-flow hydrogenation of cinnamaldehyde over catalysts derived from modified $CoAl_4$ layered double hydroxides incorporating Mn, Ni, Cu and Zn ions* APPLIED CATALYSIS A-GENERAL 679 (2024) 119738.

Impakt faktor: 4,8 (Q2)

Független hivatkozások: 1

[3] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Bence Kutus, Gergely Ferenc Samu, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Márton Szabados: *Sonochemically improved regeneration of mechanically amorphized Ca_2Cr -layered double hydroxides – Synthesis, characterization and photocatalytic lidocaine decomposition* APPLIED CLAY SCIENCE 265 (2025) 107684.

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

Független hivatkozások: 0

5.2. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferencia és egyéb kiadványban megjelent teljes közlemények

[1] **Vivien Szabó**, Márton Szabados, Pál Sipos: *Synthesis of In(III) containing Mn(II)-based layered double hydroxides with NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} interlayer anions and a comparative study for their catalytic decomposition of hydroquinone*, Recent Progress in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Slovak Chemical Society (2022) 63–72., ISBN 978-80-8208-081-3.

5.3. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó konferenciamegjelenések

[1] **Vivien Szabó**, Márton Szabados, Pál Sipos: *Synthesis of In(III) containing Mn(II)-based layered double hydroxides with NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} interlayer anions and a comparative study for their catalytic decomposition of hydroquinone*, XXVIII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Előadás, Pozsony, Szlovákia, 2022. június 5–10.

[2] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, István Pálílinkó, Pál Sipos, Márton Szabados: *Transformation of hydroquinone with various M(III) metal ion containing Mn(II)-based layered double hydroxides (LDHs)*, 1st Forum of Young Researchers on Heterogeneous Catalysis, Előadás, Szeged, Magyarország, 2022. július 11–13.

[3] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Pál Sipos, Márton Szabados: *Synthesis of $\text{Al}(\text{OH})_3$ based layered double and triple hydroxides containing manganese, cobalt, nickel, copper and zinc, catalytic use under continuous flow conditions in hydrogenation reaction*, 4th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Poszter, Debrecen, Magyarország, 2023. június 1–3.

[4] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Ákos Serfőző, Kornélia Baán, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Márton Szabados: *Incorporation of Mn, Ni, Cu and Zn ions into CoAl_4 layered double hydroxide catalyst precursors*, XXIX. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Előadás, Pozsony, Szlovákia, 2024. június 2–7.

5.4. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

[1] Attila Kunfi, **Vivien Szabó**, Dr. Ágnes Mastalir, Dr. Imre Bucsi, Dr. Miklós Mohai, Dr. Péter Németh, Dr. Imre Bertóti, Dr. Gábor London: *Palladium on polydopamine: its true potential in catalytic transfer hydrogenations and Heck coupling reactions*
CHEMCATCHEM 9 (2017) 3236–3244.

Impakt faktor: 4,674 (Q1)

Független hivatkozások: 22

Összefoglalás

Közlemények folyóiratban, összesen: 4 az értekezéshez kapcsolódóan: 3

Halmozott impakt faktor, összesen: 19,074 az értekezéshez kapcsolódóan: 14,4

Független hivatkozások, összesen: 30 az értekezéshez kapcsolódóan: 8

Témavezetői és társszerzői nyilatkozat

Alulírott **Dr. Sipos Pál**, mint **Szabó Vivien** jelölt doktori témavezetője, valamint a dolgozat alapját képező tudományos közlemények közül három társszerzője, a „**Különleges fémösszetételű réteges kettős hidroxidok (foto)katalitikus alkalmazása**” című doktori értekezéshez kapcsolódó, lentebb felsorolt publikációkkal és a jelölt tézispontjaival kapcsolatban ezúton nyilatkozok arról, hogy az értekezésben felhasznált eredmények tükrözik a jelölt önálló hozzájárulását. A tézispontokhoz kapcsolódó eredmények elérésében a jelölt szerepe meghatározó fontosságú volt, ezért ezeket nem használtuk fel más tudományos fokozat megszerzésekor, és ezt a jövőben sem tesszük:

[1] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, István Pálinkó, Pál Sipos, Márton Szabados: *Preparation and characterization of MnIn-layered double hydroxides (LDHs), extension of the synthesis to fabricate MnM(III)-LDHs (M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga), and the comparison of their photocatalytic and catalytic activities in the oxidation of hydroquinone* JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE 1261 (2022) 132966.

[2] Rebeka Mészáros, **Vivien Szabó**, Bence Kutus, Kornélia Baán, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Márton Szabados: *Continuous-flow hydrogenation of cinnamaldehyde over catalysts derived from modified CoAl₄ layered double hydroxides incorporating Mn, Ni, Cu and Zn ions* APPLIED CATALYSIS A-GENERAL 679 (2024) 119738.

[3] **Vivien Szabó**, Rebeka Mészáros, Bence Kutus, Gergely Ferenc Samu, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Márton Szabados: *Sonochemically improved regeneration of mechanically amorphized Ca₂Cr-layered double hydroxides – Synthesis, characterization and photocatalytic lidocaine decomposition* APPLIED CLAY SCIENCE 265 (2025) 107684.

Szeged, 2025. 08. 15.

X 

Dr. Sipos Pál
Témavezető