



**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**  
**Természettudományi és Informatikai Kar**

**Kémia Doktori Iskola**  
**Szerves Kémiai Tanszék**

**Szabados Márton**

**okleveles vegyész**

**Doktori értekezés**

**Réteges kettős hidroxidok előállítása ultrahang  
besugárzással segített mechanokémiai módszerrel**

**Témavezetők:**

**Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár**

**Dr. Sipos Pál, egyetemi tanár**

**Szeged**

**2016**

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés, célkitűzés</b> .....	<b>3 -</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés</b> .....	<b>4 -</b>
2.1 Réteges kettős hidroxidok .....	4 -
2.2 A réteges kettős hidroxidok általános előállítási módszerei .....	6 -
2.3 A réteges kettős hidroxidok módosítására alkalmas technikák.....	8 -
2.4 A mechanokémia.....	10 -
2.4.1 Mechanokémiai elméletek és modellek .....	11 -
2.4.2 Mechanikai aktiválás.....	14 -
2.4.3 A mechanokémiai reakciók termodinamikája.....	14 -
2.4.4 A mechanokémiai reakciók kinetikája .....	15 -
2.4.5 A mechanokémia alkalmazása .....	18 -
2.4.6 Réteges kettős hidroxidok és a mechanokémiai aktiválás .....	21 -
2.5 A szonokémia.....	28 -
2.5.1 A szonokémiai kezelések fontosabb paraméterei.....	30 -
2.5.2 Réteges kettős hidroxidok és a szonokémia.....	32 -
2.6 A réteges kettős hidroxidok felhasználási területei.....	33 -
<b>3. Kísérleti rész</b> .....	<b>35 -</b>
3.1 Felhasznált anyagok és berendezések .....	35 -
3.1.1 Alkalmazott vegyszerek .....	35 -
3.1.2 Zn(OH) <sub>2</sub> /ZnO előállítása .....	35 -
3.1.3 Fe(OH) <sub>3</sub> előállítása.....	35 -
3.1.4 A szintézis és az interkaláció folyamata alatt felhasznált berendezések.....	35 -
3.2 A réteges kettős hidroxidok előállítása és rétegeközi anionjaik módosítása .....	37 -
3.3 Cinkspinellek előállítása .....	38 -
3.4 Vizsgálati módszerek és műszerek.....	38 -
3.4.1 Röntgendiffraktometria (XRD) .....	38 -
3.4.2 Infravörös (IR) spektroszkópia .....	39 -
3.4.3 Termogravimetriás (TG) analízis .....	39 -
3.4.4 Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatok (SEM) .....	39 -
3.4.5 Energiadiszipatív röntgenspektrométeres analízis (EDX) .....	40 -
3.4.6 Röntgenabszorpciós spektroszkópia (XAS).....	40 -
<b>4. A kísérleti eredmények és értékelésük</b> .....	<b>43 -</b>
4.1 Az LDH szintéziskörülményeinek megismerése .....	43 -
4.1.1 A kiindulási anyagok megfelelő molarányainak vizsgálata.....	43 -
4.1.2 A száraz előőrlés hatásai .....	45 -
4.1.3 Az ultrahangos kezelés idejének hatása .....	48 -
4.1.4 A hozzáadott vizes oldatok hatása .....	49 -
4.1.5 A hőmérsékletváltoztatások eredményei.....	52 -
4.2 Oxo, halogenid és azid anionok beépíthetőségének vizsgálata.....	56 -
4.2.1 A ZnAl-LDH tisztítása .....	56 -
4.2.2 Egyszerű halogenid anionok beépítése CaAl-LDH-ba .....	58 -
4.2.3 Klorid és karbonát anionokkal interkalált CaAlFe-LDH-k.....	60 -
4.2.3 Oxo anionok, halogenid és azid anionok beépítése CaFe-LDH-ba .....	64 -

4.3 Az ultrahangos kezelés paramétereinek befolyása az LDH képződésére .....	70 -
4.3 CaAlFe- és a CaFe-LDH rétegeinek szerkezetvizsgálata .....	75 -
4.4 Cinkspinellek képződésének vizsgálata ZnAl-LDH perkurzorból.....	80 -
4.5 Az LDH-k képződési mechanizmusaira vonatkozó információk .....	81 -
<b>5. Összefoglalás.....</b>	<b>85 -</b>
<b>6. Summary .....</b>	<b>89 -</b>
<b>7. Irodalomjegyzék.....</b>	<b>92 -</b>
<b>8. Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>103 -</b>

## 1. Bevezetés, célkitűzés

A réteges kettős hidroxidokat (angol nevük, layered double hydroxides, rövidítése után az LDH-k) az elmúlt évtizedekben nagy tudományos érdeklős övezte. Csak az elmúlt 10 évben 10 000 körüli LDH-khoz köthető tudományos közlemény született. Rétegeik kémiai összetétele és a rétegek közötti térbe beépíthető, interkalálható anionok anyagi minősége széles körben változtatható, így adva a vegyészek számára temérdek lehetőséget arra, hogy fizikai-kémiai tulajdonságaikat szabadon igazíthassák a különböző felhasználási területek elvárásaihoz. Előállításukra, a rétegek szerkezetének és a rétegek közötti térnek a módosítására sokféle módszer létezik. Kísérleti munkáim során egy viszonylag új és ritkán alkalmazott, részben szilárd fázisban végbemenő technikát, a mechano-hidrotermális módszert használtam és fejlesztettem tovább CaAl-, CaFe-, CaAlFe- és ZnAl-LDH-k előállítására. Az eljárás során a kiindulási anyagok mechanokémiai aktiválása előzi meg a vizes közegben, magas hőfokon végbemenő LDH képződést, így ötvözve a szilárd és folyadék fázisban lejátszódó folyamatok hatásait. A hidrotermális kezelés azonban kiváltható ultrahanggal történő besugárással, így a szintézis alacsonyabb hőmérsékleten is lejátszatható.

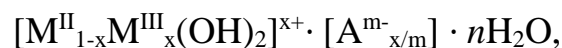
Az eljárást befolyásoló körülmények megismerésével, céljaim között szerepelt a réteges kettős hidroxidok minél hatékonyabb előállítása, illetve a módszer interkalációs képességeinek felderítése. Előbbi céljából egyszerű, szervesetlen anionokat (oxoanionok, halogenidanionok, azidanionok) juttattam be a rétegek közötti térbe, utóbbi esetén a szintéziskörülmények változtatásával, azok hatásait térképeztük fel.

Az elsődleges vizsgálati módszernek a por röntgendiffraktometria adódott, amellyel jól követhető volt az LDH képződése, az interkaláció folyamata és az ultrahanggal történő besugárással hatása. A kapott anyagok termikus viselkedéséről termogravimetriás elemzéssel szereztünk ismereteket, infravörös spektroszkópiával pedig az LDH-k rétegeinek szerkezetét és a beépített anionok rezgéseinek változását tanulmányoztuk. Az LDH kristallitok morfológiáját és elemi összetételét pásztázó elektronmikroszkóp és a hozzá csatolt energiadiszipatív röntgenspektrométer segítségével vizsgáltuk. A vastartalmú minták esetén röntgenabszorpciós mérésekkel derítettük fel a rétegeket alkotó vasatomok közvetlen környezetét és így részben a rétegek szerkezetét is. Végül az LDH-k ilyen úton lejátszódó keletkezését is tanulmányoztuk a mechanizmust kutatva.

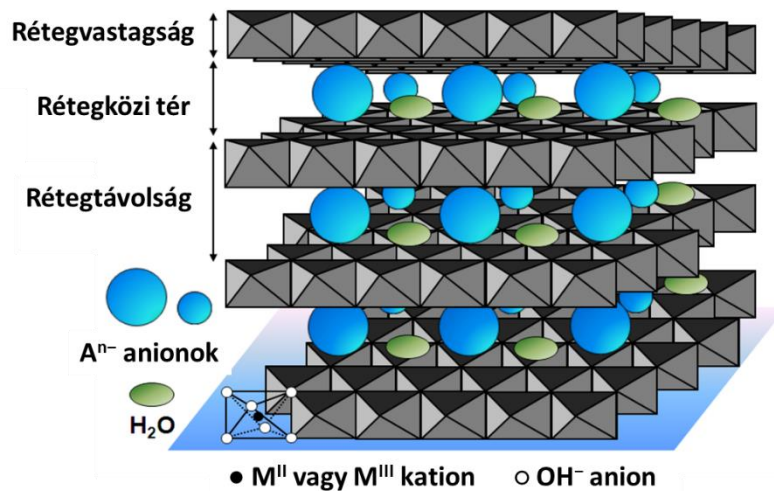
## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1 Réteges kettős hidroxidok

A réteges kettős hidroxidok anioncserélő anyagásványok, melyek szerkezetét a kadmium-jodidéhoz vagy a magnézium-hidroxidéhoz (brucit) szokás hasonlítani [1]. Az LDH-k kialakulása egy alap fém-hidroxid váz módosulásával írható le, ahol a kristályrácsban helyet foglaló fématomok egy részét másik, eltérő vegyértékű fématomok helyettesítik. A vegyületcsoport első ásványát 1842-ben Svédországban fedezték fel [2], és a hidrotalcit nevet kapta ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) magas víztartalma és a talkum ásványhoz hasonló kinézete miatt. Ebben az esetben a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  réteg  $\text{Mg}^{\text{II}}$ -tartalmának egy részét, izomorf módon  $\text{Al}^{\text{III}}$ -ionokkal helyettesítik, ami a rétegekben kialakuló pozitív töltésfelesleget eredményez, amelyet a rétegek közötti térbe beépülő hidratált anionok kompenzálnak. Leggyakrabban a közös élekkel összekapcsolódó  $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_6$  egységek ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, stb.) által alkotott rétegek módosulnak egy vagy több különböző kémiai minőségű, három- ( $\text{M}^{\text{III}}$ : Fe, Cr, Al, Bi, stb.) vagy négyvegyértékű ( $\text{M}^{\text{IV}}$ : Zr, Ti, Sn, stb.) fémionok beépülésével [3]. Azonban arra is találhatunk több példát, amikor az alapréteg a háromvegyértékű alumínium alkotta gibbszit hidroxidréteg, amelynek szerkezete nagyon hasonló a brucit lamelláris felépítéséhez [4, 5]. A réteges kettős hidroxidok általános összegképletét a következőképpen szokás felírni:



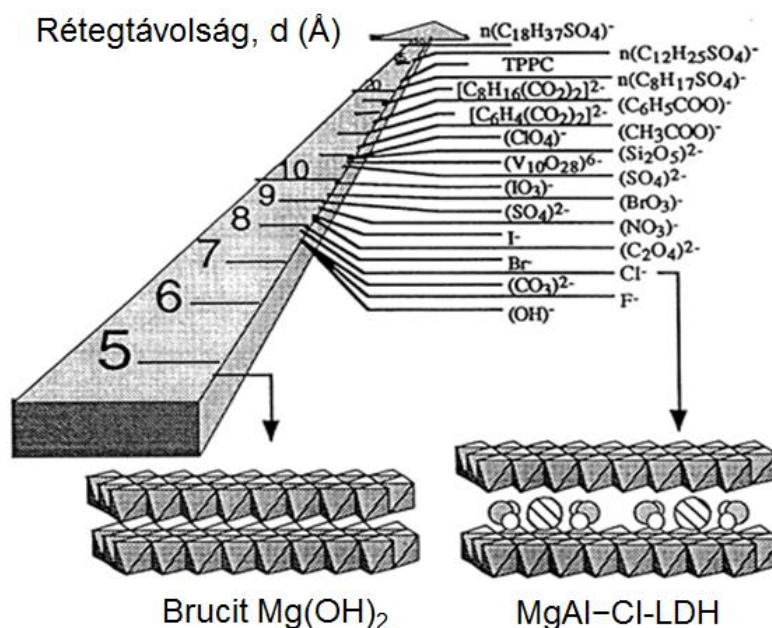
ahol  $x$  az  $\text{M}^{\text{III}}$  fémionok anyagmennyisége az összes fémion mennyiségéhez mérten ( $x = \text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}})$ ),  $m$  az anionok töltése,  $n$  pedig a rétegek közötti kötött vízmolekulák száma [1].  $x$  értéke igen széles körben változtatható, 0,1-től egészen 0,33-ig, ám a rétegek kiépülése során fellépő  $\text{M}^{\text{III}} - \text{M}^{\text{III}}$  és  $\text{M}^{\text{III}} - \text{M}^{\text{II}}$  elektrosztatikus taszító hatások gátat szabnak a beépülő  $\text{M}^{\text{III}}$  fémionok mennyiségének [6]. Azonban az említett gibbszit alapú réteges kettős hidroxidoknál  $x$  értéke akár 0,8 is lehet [4]. A réteges kettős hidroxidok esetén fontos megjegyezni egy gyakran használatos fogalmat, a rétegtávolságot, melyet egy réteg és egy rétegek közötti tér vastagságának összege adja meg (1. ábra).



1. ábra A réteges kettős hidroxidok sematikus ábrázolása.

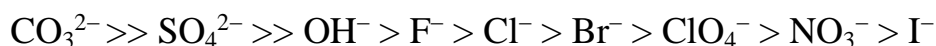
A rétegek közé sokféle szervesetlen anion beépíthető, a legegyszerűbb szerkezetű halogenidektől ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) kezdve, a több elemből álló oxoanionokon ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , stb.) át, az igen nagyméretű fém-komplexekig (fém-klorido-, -cianido-, -nitritokomplexek, stb.) [6].

Az anionok egy része bármilyen negatív töltésű funkciós csoporttal rendelkező szerves anionra is lecserélhető, akár kisebb szénatomszámú karbonsav anionra vagy hosszú szénláncal rendelkező, negatív töltésű polimerekre [6]. Így, a kialakuló rétegtávolság viszonylag könnyen változtatható, a beépített anionok térfogata és azok rétegek közti elhelyezkedésétől függően (2. ábra). Azt is mondhatjuk, hogy az anionokkal kitámaszthatjuk a rétegeket, vagy az LDH rétegei közé interkalálódnak az anionok.



2. ábra Az LDH-k rétegeinek kitámasztásával nyerhető rétegtávolságok.

Az interkalálni kívánt anion térfogata, töltése, az esetlegesen kialakuló vagy éppen ki nem alakuló hidrogénhidas kötések azonban itt is határt szabnak a beépülés hatékonyságának. Általánosságban elmondható, hogy a nagyobb negatív töltéssel rendelkező kisméretű molekulák, vagyis a nagy töltéssűrűséggel bíró és hidrogénkötések kialakítására képes anionok épülnek be hatékonyabban. A különböző aniontartalmú LDH-k ioncsere-folyamatainak egyensúlyi állandói alapján felállítható liotróp sor megmutatja azt, hogy mely anionok kötődnek meg a legerősebben a rétegek között [6, 7]:



Ebből a sorrendből jól látszik, hogy a karbonátion igen erősen kötődik meg a rétegek között, ezért ennek elkerülésére, ha szükséges inert, szén-dioxid mentes körülményeket szokás alkalmazni a szintézisek során. A nitrát- és kloridion könnyű cserélhetősége miatt pedig igen gyakran használják a megfelelő fémionok nitrát- illetve klorid sóit kiindulási vegyületként. Az évtizedek során sokfajta technikát dolgoztak ki a nem kívánt anionok cserélésére, ahogy maguknak az LDH-knak a szintézisére is. Ezek a módszerek további lehetőséget szolgáltatnak az LDH-k szerkezetének igény szerinti módosítására.

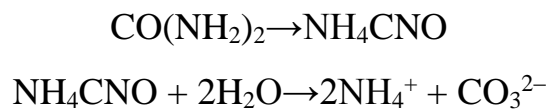
## 2.2 A réteges kettős hidroxidok általános előállítási módszerei

Az egyik leggyakrabban alkalmazott technika az úgynevezett **együttes lecsapás módszere**, amely során a megfelelő fémionok vízben oldott sóihoz adagolnak, folyamatos kevertetés mellett, lúgoldatot (általában NaOH- vagy KOH-oldatot) [8]. Első lépésben fém-hidroxidok, illetve fém-oxid-hidroxidok válnak ki az oldatból, majd a további lúgadagolás hatására történik meg az LDH-k kialakulása. Az együttes lecsapás történhet a fémionokat tartalmazó oldat állandó pH értéken tartása mellett, de végbemehet változó pH mellett is. Utóbbi lényegesen könnyebben kivitelezhető eljárás, mivel ilyenkor a fémsók oldatához egy lépésben adjuk hozzá a lúgoldatot. Ez az eljárás azonban az LDH-k rosszabb kristályosságát okozza, a kristálmag-képződés, a nukleáció lesz a kedvezményezettebb folyamat, ami miatt több, apróbb, szabálytalanabb kristály keletkezik [9]. Ha azonban a lúgoldatot lassan adagoljuk, a fémsó oldatát állandó pH érték körül tartva, akkor elérhetjük, hogy a kristálygócok lassú, szabályozott ütemű növekedése legyen a kristályosodás meghatározó folyamata. Ezzel nagyobb, szabályosabb LDH kristályok nyerhetők [10].

A rétegek közé beépíteni kívánt anion származhat a megfelelő fémsók feloldásából, illetve már a lúgoldat is tartalmazhatja azokat. Ügyelni kell azonban arra, hogy ne lépjenek fel az LDH-k keletkezésével versengő reakciók, például csapadékképződéssel járó folyamatok (oldhatatlan

szulfidok, szulfátok, foszfátok kicsapódása). A technika egy másik hátránya, hogy az együttes lecsapás során olyan pH-t kell biztosítani, amelyen az összes alkalmazott fémion lecsapódik, és szilárd fázisban marad.

Az együttes lecsapással történő szintézis egyik változatának is tekinthető a **karbamid hidrolízises módszer**, ahol a szükséges OH<sup>-</sup>-ionokat a karbamid molekulák vízzel történő reakciója szolgáltatja a következő egyenlet alapján:



A karbamid rendkívül jól oldódik vízben és igen gyenge Brønsted-bázis (pK<sub>b</sub>=13,8). Hidrolízisének sebességmeghatározó lépése az ammónium-cianát képződése, ami azonnal tovább is alakul ammónium-karbonáttá [11]. Az ammóniumion hidrolízise ammóniává és a karbonát anion átalakulása hidrogén-karbonáttá együttesen 9-es körüli pH-t eredményez, ami a legtöbb fém-hidroxid kialakulásához elegendő. A módszer előnye abban rejlik az együttes lecsapás technikához viszonyítva, hogy a hőmérséklettel jól szabályozható a karbamid hidrolízise, valamint homogénebb reakció körülmények teremthetők a hidroxidionok *in situ* keletkezése miatt. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy alacsony hőmérsékleten nagyobb méretű részecskék szintetizálhatók, mivel ilyenkor a karbamid lassabb hidrolízise miatt a nukleációs folyamatok is lelassulnak. A keletkezett részecskék méretét akár 2 μm és 20 μm között is lehet változtatni a hőmérséklet és a reaktánsok koncentrációjának függvényében [12]. Nemcsak a részecskék méretét, hanem alakját is befolyásolhatja ez a módszer; általánosságban elmondható, hogy használata egységes méretű, szabályos hatszöges morfológiával rendelkező termékeket eredményez [13, 14]. Ez nanotechnológiai szempontból igen kedvező, az LDH-k ugyanis így jól meghatározott, kétdimenziós nanoméretű tereket szolgáltathatnak. Azonban sok előnye ellenére ennek a módszernek is meg van a maga Achilles-sarka, a karbonát anion jelenléte miatt ugyanis kikerülhetetlen, hogy a rétegek közé azok is beépüljenek. Erre jelenthet megoldást a karbamid helyettesítése hexametilén-tetraminnal, amely magas hőmérsékleten, vizes közegben ammóniává és formaldehiddé bomlik. Az ammónia az alkalikus közeget adja, míg a formaldehid semleges töltése miatt nem épül be a rétegek közé. Így sikerült már klorid anionokkal interkalált LDH-kat is előállítani 1 μm és 5 μm közötti mérettartományban [15].

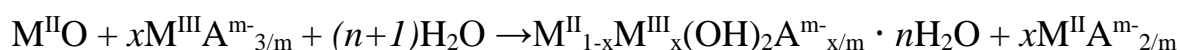
Szintén az együtt lecsapás módszer egyik továbbfejlesztett változatának nevezhető a **SNAS technika** (Separate Nucleation and Aging Steps), ahol a fém sók oldata és a lúgoldat egy magas fordulatszámon forgó (3000 fordulat/perc) kolloidmalomban találkozik [16]. A fellépő



szélsőséges körülmények és a malom felépítése miatt a folyamat során külön választható a kristálygócok képződési és növekedési szakaszai. Így, az együttes lecsapás technikához képest lényegesen szűkebb mérettartományban hozhatók létre az LDH kristályok.

Gyakran alkalmazott módszerek számít a **szol-gél szintézis** is, amikor a kiindulási anyagok a megfelelő fémionok különböző szerves vegyületekkel alkotott sói (etoxidok, acetyl-acetonátok, izopropilátok) [6]. A kiindulási oldat savas etanol-víz keverék, amelyben első lépésben feloldódik az  $M^{II}$ -etoxid, majd a  $M^{III}$  ionok is az oldatba kerülnek, végül pedig az oldat pH-ját is a megfelelő értékre kell állítani. A pontos receptek nagyban függenek a beépíteni kívánt fémionok anyagi minőségétől, és lényegesen összetettebbek, mint az együttes lecsapás előállításnál használtak. Azonban a megszokottól eltérő morfológiával rendelkező részecskék készítését teszik lehetővé, megnövekedett termikus stabilitással [17] és fajlagos felülettel, amely a mezopórusok (2 – 50 nm pórusátmérő) térfogatának növekedéséhez köthető [18].

Az **indukált hidrolízises technika** (más néven fém-oxid, fém-hidroxid módszer) során, a szol-gél szintézishez hasonlóan, a kiindulási  $M^{II}$ -oxidok (ZnO, CuO, NiO) savas kémhatású fémsó-oldatokban ( $AlCl_3$ ,  $CrCl_3$ ) oldódnak fel első lépésben, majd a megfelelő pH-án kiválik az LDH, a következő egyenlet alapján [19]:



A ZnCr- és ZnAl-LDH-k mellett [20] ezzel a módszerrel sikerült CuCr-LDH-t is előállítani, ami az együttes lecsapás technikával addig nem volt lehetséges [21].

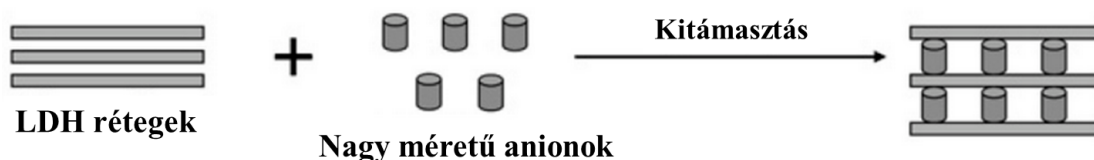
A felsorolt eljárások mellett számos ritkábban alkalmazott módszer létezik még az LDH-k készítésére, úgymint az **elektrokémiai szintézis**, mellyel  $Fe^{II}Fe^{III}$ -LDH-t is elő lehetett már állítani [22]. Az **in situ oxidációs folyamat** is ide tartozik, ahol a szintézis közben oxidálódik háromvegyértékűvé a beépíteni kívánt fémion, így  $Mg^{II}_{0,3}Co^{II}_{0,6}Co^{III}_{0,2}-NO_3$ -LDH-t [23] és  $Mg^{II}Mn^{III}$ -LDH-t [24] is készítettek már.

### 2.3 A réteges kettős hidroxidok módosítására alkalmas technikák

Az előállításnál felsorolt szintézismódszereket kiegészítve, a már előállított LDH részecskék szerkezeti módosítására alkalmas eljárások szintén nagy számban láttak napvilágot az elmúlt évek, évtizedek során. Ezek a módosítások általában a rétegek közötti térben lévő anionok cserélését jelenti másik anionra, amivel a rétegek közötti távolságot és így az LDH-k szerkezetéből adódó egyes fizikai-kémiai tulajdonságot lehet megváltoztatni. A leggyakrabban alkalmazott eljárás az LDH-k ioncsere képességét használja ki, amely során az LDH mintát a beépíteni kívánt anion megfelelő koncentrációjú oldatában kevertetjük, amíg az ioncsere, az új anion interkalálása le

nem játszódik [9]. Ezt a módszert olyan esetekben érdemes használni, amikor az alkalmazott anion az LDH szintézise során nem adható az oldathoz, mert reakcióba lépne az egyik vagy mindkét rétegalkotó fémionnal. Egy-egy anion cserélhetőségét legfőképpen a rétegekkel kialakított elektrosztatikus kötések erőssége szabja meg, a már említett liotróp sorrend szerint. Azonban számos egyéb tényező is befolyásolhatja az ioncsere sikerességét, köztük a közeg minősége is. Kísérleti eredmények azt mutatják, hogy szerves anionok cseréjénél vizes közeget érdemes használni, míg szerves anionok esetén inkább szerves oldószereket [25]. A rétegek fémion aránya, a változó pozitív töltés mértéke miatt, szintén hatással van az ioncsere folyamatokra, ahogy az alkalmazott hőmérséklet is, melynek növelése általában segíti a folyamatot [26].

Ennek a módszernek a tovább fejlesztett változata **kitámasztásos technika** (angolul pre-pillaring technics) [3]. Első lépésként egy nagyobb méretű anion beépítésével, általában dodecilszulfáttal, növelik meg a rétegtávolságot, amelyek pilléreként támasztják ki a rétegeket (3. ábra) és adnak lehetőséget kisebb, de nehezebben beépülő anionok interkalálására. Ezzel a technikával a semleges töltésű C<sub>60</sub> fullerén molekula is bejuttatható a rétegek közé [27], de polioxometalátok interkalálására is bőven található példa az irodalomban [28, 29].



**3. ábra** A kitámasztás folyamatának ábrázolása.

Hőkezelés hatására a réteges kettős hidroxidok vegyes fém-oxidokká alakulnak, melyekből víz hozzáadásával újra kialakulhat az LDH, a folyamatot memória effektusnak nevezik [30]. Ez felhasználható nagyobb szerves (fenolftalein [31]) és szerves anionok (dekavanadát [32]) bejuttatására a rétegek közötti térbe. Ez az interkaláció **dehidratációs-rehidratációs technikája**. Két paraméter szabja meg a módszer használhatóságát, az egyik a rétegek közötti anionok anyagi minősége, a másik az LDH termikus stabilitása. Fontos, hogy az eredeti LDH-ban olyan anion legyen az ellenion, amely képes alacsonyabb hőmérsékleten is távozni gáz formájában a mintából (a karbonátion a leginkább alkalmas erre), valamint a viszonylag alacsony kalcinálási hőmérséklet, amelyen a hidroxidok oxidokká alakulnak, az anionok maradéktalanul távoznak, azonban a kialakuló keverénoxid még képes LDH-vá visszaalakulni. Ez a hőmérséklet az LDH anyagi minőségétől függ, a határ vonal 300 °C és 600 °C között változhat. Ha a kalcinálás hőmérséklete magasabb, akkor a visszaalakulás már nem teljes, fém-oxid, fém-hidroxid

aggregátumok alakulnak ki [33, 34] illetve spinellek képződnek [35], amelyek már nem hidratálódnak vissza LDH-vá. A módszer egyik hátrányának tekinthető, hogy bár többször is megismételhető, azonban a visszaalakulások hatékonysága folyamatosan romlik, csökken a visszaépülő anionok mennyisége. Ezt a rétegek töltésének csökkenése okozza, amely az  $M^{III}$  ionok távozásából, illetve szegregációjából ered [36].

Az inert légkör alkalmazásának elkerülésére fejlesztették az úgynevezett **interkaláció feloldással és megismételt együttes lecsapásos technikát** (intercalation by dissolution and re-precipitation). Az eljárás folyamán a beépíteni kívánt szerves anion protonált formájában oldjuk fel az LDH részecskéket, a savas pH miatt az oldat nem tartalmaz karbonát aniont, így ennek interkalációja tökéletesen elkerülhető. A feloldást követően lúgoldatot adnak a rendszerhez, és újra létrejön az LDH. Ezen módon már sikerrel állítottak elő citrát-, glutamát-, és tartarátionokkal kitámasztott LDH-kat [37, 38].

A felsorolt LDH előállítási és módosítási technikák közül a legtöbb hatékonyan tovább fejleszthető **ultrahang, mikrohullám, vagy magas hőmérséklet** alkalmazásával. Mindhárom módszerrel a keletkező LDH-k kristályainak méretét, illetve a rendszer monodiszperzitását lehet növelni [6]. Ezen felül akad példa arra is, hogy mikrohullám alkalmazásával a minták fajlagos felülete és porozitása is megnőtt [39]. A magas hőmérsékletű kezelést gyakran szokás alkalmazni, a szintézis alatt és a kész LDH részecskék utókezelésére is. Maga a technika külön nevet is kapott, **hidrotermális módszernek** nevezi a szakirodalom. A folyamat során nyomásálló autokláv edényekben végzik a hőkezelést 100 °C és 200 °C között. Ezzel az eljárással akár egykristály röntgen vizsgálatokra is alkalmas, nagyméretű CaAl-LDH kristályokat is sikerrel állítottak elő  $Ca(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CaCO_3$  és víz kiindulási vegyületekből [40].

## 2.4 A mechanokémia

Az említett LDH előállítási és módosítási technikák mellett nagyszámú egyéb alternatív módszer is található az irodalomban, sőt, a mai napig dolgoznak ki újabb és újabb eljárásokat. Ennek az értekezésnek is témáját egy ilyen, új szintézismódszer kifejlesztése képezi. Az egyik alternatív útnak számít a mechanokémiai kezeléseket felhasználó technikák. Ezek az elmúlt nagyjából egy évtizedben kerültek az LDH szintéziskutatások előterébe, mivel megoldást jelenthetnek olyan LDH-k előállítására, amelyek eddig más módszerekkel nem voltak lehetségesek, valamint víz- és energiaszükségletük is lényegesen kisebb [41]. A réteges kettős hidroxidok ilyen úton végbemenő szintézisének megértéséhez kulcsfontosságú a

mechanokémiának, a kémia egyik fiatalabb hajtásának (a 19. század óta létezik) megismerése [42].

### **2.4.1 Mechanokémiai elméletek és modellek**

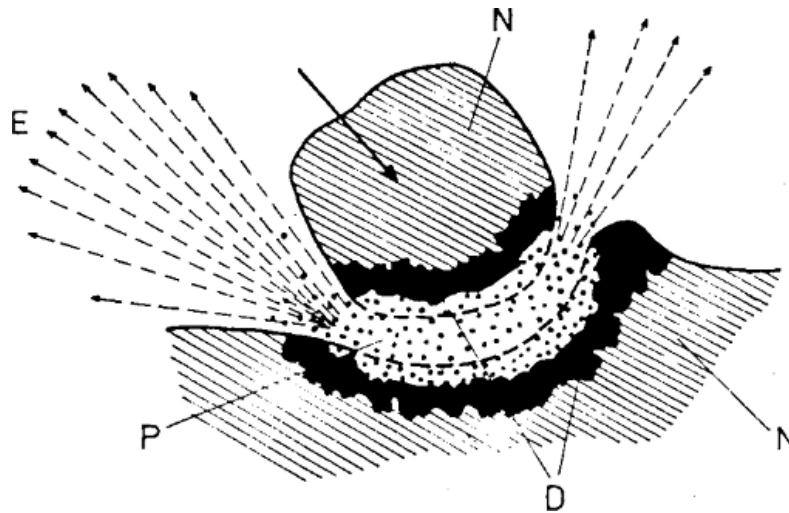
A mechanokémiai úton végrehajtott előállítások során a reaktánsok mechanikai energiaközlés hatására (örlőtestek mozgási energiája) alakulnak át a kívánt termékekké. A mechanokémiai eljárások (ugyanis a mechanikai energia közlése többféleképpen megvalósítható) során végbemehetnek oxidációs, redukációs, polimerizációs, dehidratációs reakciók és akár újrakristályosító folyamatok is. Több elmélet és modell született az elmúlt évszázadban a mechanokémiai eljárások, főként a mechanokémiai aktiválás mechanizmusának felderítésére és értelmezésére.

#### **Forró pont elmélet**

Ez volt az első elmélet, amelynek szerzői (Bowden, Tabor, és Yoffe) úgy vélték, hogy a reagensek egymáshoz súrlódása során,  $10^{-4}$  s -  $10^{-3}$  s ideig, lokálisan (kb.  $1 \mu\text{m}^2$ -nyi felületen), akár 1000 K feletti hőmérséklet is kialakulhat, ami lehetőséget adhat reakciók beindítására [43]. Az elmélet tanulmányozására egy olyan berendezést építettek, melyben a karbonát- és azidok kristályai közvetlen egy tömegspektrométer ionforrásának közelében repedtek el [44]. A mérési eredmények kimutatták, hogy ekkor jelentős mennyiségben fejlődtek gázok, ami valóban magas lokális hőmérsékletre utal. Azonban rideg anyagokban a repedések keletkezésének sebessége megközelíti a hang sebességét, így a kémia kötések gerjesztési idejének körülbelül  $10^{-13}$  s-nek kell lennie, ami azt jelzi, hogy ilyen körülmények közt a hőmérséklet fogalma csak korlátozottan használható. Később azt is bizonyították, hogy sok különböző, a repedés sebességétől nagyban függő mechanizmus szerint történhet a fragmentumok képződése [45].

#### **Magma-Plazma modell**

Ez a mechanokémia első modellje, melyet a hatvanas években dolgoztak ki Thiessen és munkatársai [46]. A modell alapján a részecskék összeütközésének pillanatában, az érintkezési pontban tetemes mennyiségű energia szabadul fel. Ennek hatására egy különleges plazma állapot lép fel, amely a távozó gerjesztett állapotú fragmentumok, elektronok és fotonok viselkedésének megismerésével jellemezhető is (4. ábra).



**4. ábra** Magma-plazma modell; E – exoelektronok (kis energiájú részecskék), N – deformálatlan szilárd fázis, D – deformálódott felületi rétegek, P-plazma [46].

Thiessen leírása alapján ilyenkor a lokális hőmérséklet akár az 10000 K-t is elérheti, és a reakciók a plazma állapotban a részecskék felületén, illetve a gerjesztett állapot megszűnése után is lejátszódhatnak. Ez pedig arra enged következtetni, hogy a mechanikailag aktivált reakciók nem csak egy mechanizmus szerint mehetnek végbe.

Ennek a továbbgondolásából született meg az úgynevezett **hierarchikus modell**, amely szerint nagyszámú gerjesztési folyamat játszódik le a mechanikai aktiválás során, melyeket különböző relaxációs idők jellemeznek. A leginkább gerjesztett állapotok rendelkeznek a legrövidebb relaxációs idővel, melyeket időbeni megszűnésük alapján a kevésbé gerjesztett és így tartósabb átmeneti képződmények követnek [47].

A hosszabb élettartamú állapotokat egyensúlyi termodinamikai szempontok alapján is lehet vizsgálni [48]. A mechanikailag aktivált fázis magasabb szabadentalpia ( $G$ ) értékkel rendelkezik az eredeti fázis egyensúlyi szabadentalpia értékéhez képest ( $G^*$ ).  $G = G^* + G^E$ . A többlet szabadentalpia ( $G^E$ ) a rendszer hibáiból ered, melyek nagy részét a csavar és él diszlokációk adják.

#### **Rövid életű aktív centrumok elmélete**

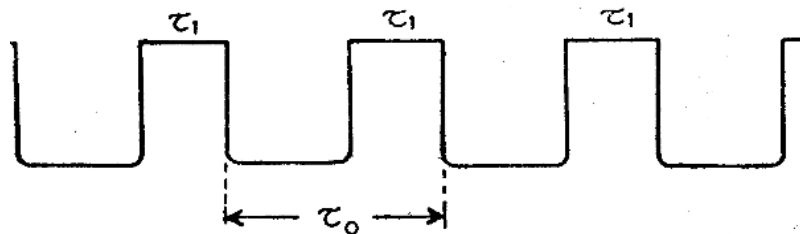
Az elmélet alapját az a gondolat adja, hogy a mechanikai aktiválás során létrejövő új felületek képtelenek stabilizálódni a  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  s-ig tartó termikus gerjesztődés alatt.  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  s szükséges a stabilizációhoz, így rövid életű aktív centrumok jöhetnek létre, amelyek kémiai kötések átrendeződésével, illetve egymással és a közeg molekuláival reagálva adhatják le feleslegben lévő energiáikat [42].

## Diszlokációs elmélet

A diszlokációs elmélet szerint, a szilárd fázisokban, mechanikai behatásra diszlokációs kristályhibák jönnek létre a kristályok felület közeli rácsszerkezetében, amelyek megnövelik az anyag kémiai reaktivitását. Továbbá ezek a hibák kölcsönhatásba léphetnek egymással, és el is mozdulhatnak az anyagok felületén fononok (a szilárd testek rácseinak normálrezgéseit leíró kvázi részecskék) keletkezésével [42].

## Impulzus modell

A modell alapja az, hogy a mechanikai aktiválás útján lejátszódó reakciók kinetikája attól az időtől függ nagyrészt, amely során a minták érintkeznek a nagy mozgási energiával rendelkező őrlőtestekkel. Ez az idő különbözik a mechanikai kezelés teljes idejétől, és szorosan kapcsolódik a hőmérséklet helyi megemelkedéséhez. Egy malomban a mechanikai feszültségek kialakulása és relaxációja periodikus módon jelentkezik. Ezek ismétlődését nevezi a modell mechanikai impulzusoknak (5. ábra), és valójában ezek okozzák a fizikai és fizikai-kémiai változásokat [49].



**5. ábra** A mechanikai aktiválás impulzus ( $\tau_0$ ) jellege: bal oldala a feszültség kialakulása, a jobb oldala a relaxáció ( $\tau_1$ ) [49].

## Energiamérleg elmélet

Az elmélet jól leírja azt a megfigyelést, hogy a különböző típusú malmok, a maguk sajátos paraméterei miatt, a kezelt kristályok rácsaiban különböző, a malomra jellemző karakterisztikus változásokat hozhatnak létre [48].

## Analógia modell

A modell alapján az energiatranszfer egy malmon belül hasonlóan történik, mint egy áramkör esetén. Az elképzelést több ásvány vizsgálatával kísérletileg is igazolták, a modell segítségével jól leírhatók a kristályrácsok szerkezetének különböző energiával történő meghibásodásai [50].

## 2.4.2 Mechanikai aktiválás

Számos értelmezés született az évek során a mechanikai, mechanokémiai aktiválás fogalmára, melyet elsőként Smékal vezetett be 1942-ben, olyan folyamatként, amely az anyag reakcióképességét növeli, miközben az kémiailag változatlan marad [51].

1984-ben ezt Butyagin úgy definiálta, mint a szilárd fázisban bekövetkező változások okozta reakcióképesség-növekedést [52]. A mechanikai energiaközlés hatására három folyamat mehet végbe, a szerkezet megváltozása, torzulása annak relaxációja és szerkezeti mozgások, melyek együttesen befolyásolják a szilárd fázis energiaviszonyait.

Több típusú relaxációs folyamat is lejátszódhat, úgymint hőátadás, új felületek kialakulása, aggregáció, rekombináció, adszorpció és kémiai reakciók a találkozó részecskék között [49, 53]. A különféle relaxációs folyamatok sebessége nagyon eltérő lehet, és akár át is alakulhatnak egymásba.

Boldyrev és Tkáčová később négy folyamat együtteseként írták le a mechanikai aktiválást, (i) a kristályhibák felhalmozódásaként, (ii) amorfizációként, (iii) metastabilis polimorf formák kialakulásaként és (iv) kémiai reakciókként [54].

Magyar kutatók is dolgoztak a mechanokémiai aktiválás mechanizmusának jobb megismeréséért. Juhász és Kolláth két csoportba sorolta az aktiválás során lejátszódó folyamatokat. Az elsőbe azok az elsődleges folyamatok kerültek (felületek növekedése, mintákat összetartó koherens erők csökkenése), melyek jelentősen megemelték a minták aktivitását. A második csoportba pedig azok a másodlagos folyamatok (aggregáció, újrakristályosodás, adszorpció), amelyek spontán lejátszódhatnak a már aktivált közegben, az őrlési folyamat alatt vagy akár utána is [53, 55].

## 2.4.3 A mechanokémiai reakciók termodinamikája

A legtöbb esetben a reakciók értelmezhetők alapvető termodinamikai összefüggésekkel is, a Gibbs-Helmholtz egyenlet alapján [56];

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

ahol  $\Delta H$  az entalpiaváltozás,  $\Delta S$  az entrópiaváltozás. Ha  $\Delta S$  kicsi (a kristályszerkezet sértetlen vagy kevés hibával rendelkezik), akkor  $T\Delta S$  is értelemszerűen kicsi, és  $\Delta G$  értéke leginkább csak az entalpiaváltozástól függ. Azonban a kristályszerkezet rendezetlenségének növekedésével a  $T\Delta S$  értéke sem lesz elhanyagolható [42]. Termodinamikai törvények alapján állandó hőmérsékleten és nyomáson azok a reakciók mennek végbe önként, amelyek szabadentalpia-csökkenéssel járnak:

$$\Delta_r G = \sum \Delta G_{\text{termékek}} - \sum \Delta G_{\text{reaktánsok}} \quad \Delta G < 0$$

A szabadentalpia a következő egyenlettel írható fel egy  $A_{\text{szilárd}} + B_{\text{szilárd}} = AB_{\text{szilárd}}$  reakció esetében [42]:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln a_{AB} / (a_A a_B)$$

Mivel szobahőmérsékleten és légköri nyomáson  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_{AB}$ , reaktánsok és termékek aktivitási értékei 1-nek tekinthetők, így:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0$$

Tehát ahhoz, hogy megállapíthassuk, hogy a kívánt reakció lejátszódhat-e, elég ismernünk a standard képződési szabadentalpia értékeket ( $\Delta_r G^0$ ), mivel a termékek és a reaktánsok standard képződési szabadentalpia értékeinek különbsége megadja a standard reakció-szabadentalpiát ( $\Delta_r G^0$ ). Ezek az értékek adatbázisban fellelhetők. Abban az esetben, ha a reakciók folyamán gázok és/vagy folyadékok is képződhetnek, a termodinamikai számításoknál figyelembe kell venni a fázisátalakulások során (olvadás, párologás, oldódás) fellépő változásokat, például az entrópia-, vagy a térfogatértékekben.

A mechanokémiai reakcióknál használható szabadentalpia fogalma általánosítva a következő egyenlettel írható le:

$$\Delta G = \Delta G^*_1 + \Delta G^*_2,$$

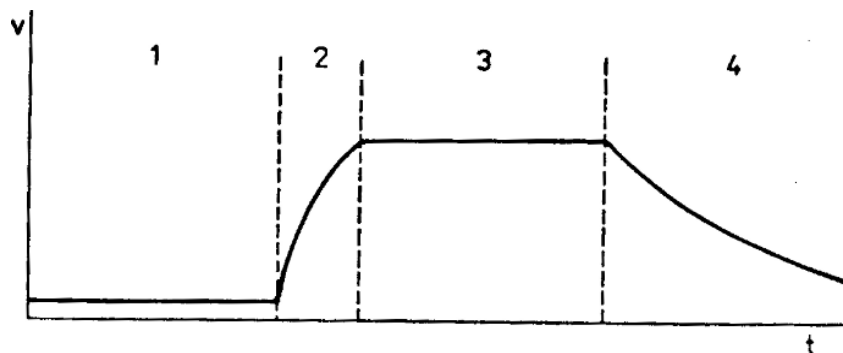
ahol, a mechanikai aktiválás, az energia közlés hatására a  $\Delta G^*_1$  a megmaradó felületi energiához és  $\Delta G^*_2$  a rácshibákból eredő energiákhoz köthető.

Természetesen akadnak olyan reakciók is melyek egyensúlyi termodinamikával nem írhatók le, ilyen például az arany oxidációja szén-dioxiddal [57]. Ezekben az esetekben érdemes irreverzibilis termodinamikát használni a folyamatok értelmezésére [58].

#### 2.4.4 A mechanokémiai reakciók kinetikája

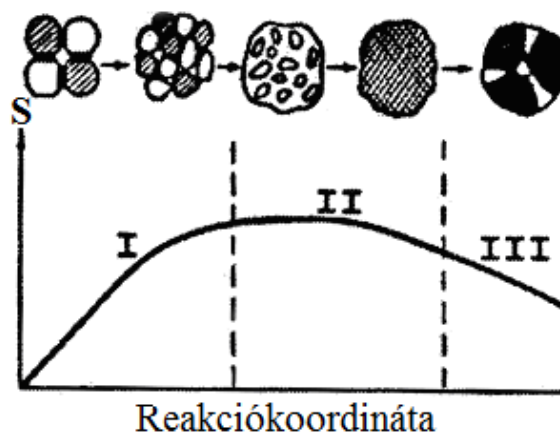
A mechanikai energiabevitel hatására lejátszódó reakciók általános lefolyását, a 6. ábra mutatja be. Az első fázisban, a mechanikai aktiválás előtt, a reakciósebességet a termikus gerjesztés határozza meg, így a legtöbb szilárdfázisú reakció végtelenül lassan játszódik le szobahőmérsékleten. Az aktiválás hatására jelentősen felgyorsul a reakció a második fázisban, majd a reakciósebesség beáll egy állandó értékre a harmadik fázisban. A mechanikai kezelés megszakításával pedig a reakció sebessége csökkenni kezd [59]. A mechanokémiai reakciók lefolyását nemcsak azok típusa határozza meg, de az alkalmazott mechanikai energia intenzitása és minősége is, hiszen ez jelentősen befolyásolja a különféle kristályhibák kialakulását.





**6. ábra** Általános reakciósebesség és reakcióidő diagram, 1 – reakció aktiválatlan reaktánsokkal, 2 – gyorsuló reakció, 3 – állandósult állapot, 4 – a reakció lecsengése [59].

Az őrlés alatt lejátszódó reakciókat kinetikai szempontból jellemezni nem egyszerű, az említett impulzusok eltérő jellege, a nem egységes terek és a változó reakciókörülmények miatt. Így jelenleg nincs is általánosan elfogadott kinetikai megközelítés, csak részleges modellek állnak a rendelkezésünkre. Például, a reakciókörülmények változása jól ábrázolható a fajlagos felületek módosulásaival (7. ábra).



**7. ábra** A fajlagos felület változása ( $S$ ) a mechanokémiai reakció során [42].

Az első lépésben a mechanikai aktiválás eredményeként a felület erőteljesen megnövekszik. A valóságban a legtöbb szilárd anyag polikristályos, bennük számos mikrorepedéssel, így az őrlés során elsőként ezek a kristályok esnek szét kisebb darabokra. A második és a harmadik lépésben is a rendezetlen részecskék plasztikus deformációja történik, miközben új másodlagos részecskék képződnek. Az utóbbi folyamat sebessége lépést tart a részecskék folyamatos szétesésével, szétszóródásával, így ilyenkor a fajlagos felület értéke közel állandó. A kémiai reakciók a másodlagos részecskék érintkezésével indulnak el. A harmadik fázisban a termékek kristályosodási és további amorfizációs folyamatai zajlanak le, valamint lesznek olyan részecskék, amelyek nem vesznek részt ezekben a folyamatokban [42]. A különböző lépések (I,

II vagy III) hossza az alkalmazott mechanikai energia mennyiségétől függ, ha az kevés, akkor a reakciók megmaradhatnak a második fázisban [60].

Mivel a diszperziós és aktiválási folyamatok statisztikailag nagy valószínűséggel folyamatosan zajlanak, így a mechanokémiai reakciókat a ritkábban történő ütközések szempontjából érdemes elemezni, amikor a részecskék egymással és/vagy az őrlőtesttel érintkeznek [60]. Ilyenkor a malomban végbemenő reakciók sebességét ( $v$ ) a következő egyenlettel számolhatjuk:

$$v = K_m x S_n,$$

ahol  $K_m$  egy karakterisztikus állandó: a reakciók lejátszódásának valószínűsége az összes ütközésre nézve (értéke a hőmérséklettől és a nyomástól függ),  $x$  annak a valószínűsége, hogy az érintkező részecskék ütköznek az őrlőtesttel is, végül  $S_n$  annak a területnek a mérete, ahol a reaktánsok a mechanikai aktiválás során találkozhatnak [42].

A részecskék diszperziója, valamint az új felületek keletkezése közben  $S_n$  értéke nő. A következő egyenlet megadja az új felületek képződésének mértékét az őrlési idő előrehaladtával:

$$S = S_m(1 - e^{-kt})$$

$S$  a fajlagos felület mértéke  $t$  idő elteltével,  $S_m$  a maximális fajlagos felület, és a  $k$  állandó magában foglalja az új felület képződésének sebességét [42]. Az egyenlet jól mutatja, hogy a kezdeti időkhöz tartozó új fajlagos felületértékek kicsik, elhanyagolhatók egy ideig, de nem is fokozhatók a végtelenségig az őrlési idő növelésével.

Más szempontból, a reakció folyamán, a kiindulási anyagok mennyisége csökken és vele együtt annak a valószínűsége is, hogy azok találkozhatnak. Így a kölcsönhatás sebessége a következő egyenlet szerint írható le:

$$d\alpha/dt = K_m x S_n (1 - \alpha)(1 - \varepsilon\alpha),$$

ahol  $\alpha$  és  $\varepsilon\alpha$ , az A és B kiindulási anyagok átalakulásának mértéke, és így  $(1 - \alpha)$  és  $(1 - \varepsilon\alpha)$  az elreagálatlan A és B komponensek mennyiségét adja.  $\varepsilon = n/m$ , az A és B anyagok moláris arányának hányadosa a termékben ( $n$ ), és a valós kiindulási keverékben ( $m$ ) [60].

Az előző egyenlet integrálásával kapjuk a következő egyenletet, ahol  $K = K_m x S_{nm}$  ( $S_{nm}$  a maximális fajlagos felület a részecskék teljes felületét figyelembe véve az őrlés előtt):

$$\frac{1}{\varepsilon - 1} = \ln \frac{1 - \alpha}{1 - \varepsilon\alpha} = K \left[ t - \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}) \right]$$

Sztöchiometrikus arány esetében,  $n = m$ ,  $\varepsilon = 1$ , ilyenkor egy egyszerűbb egyenlethez jutunk:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = K \left[ t - \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}) \right]$$

Abban az esetben, ha a fajlagos felület az alkalmazott őrlési idővel egyenesen arányos, tehát  $S_n = kt$ , az egyenletünk még tovább egyszerűsödik:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = Kt^2$$

Ha a fajlagos felület mértéke az őrlés folyamán változatlan marad ( $S_n$  állandó), például ha a kiindulási anyagok már a kezdeti időben nagymértékben diszperz állapotban vannak, egy olyan egyenlethez jutunk mely hasonló egy bimolekuláris reakciót leíró egyenlethez:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = Kt$$

Természetesen az itt alkalmazott  $K$  állandó fizikai jelentése eltér a molekuláris kinetikában használatos  $K$  egyensúlyi állandótól [60].

#### 2.4.5 A mechanokémia alkalmazása

A mechanokémiai szintézisek mind a szerves és mind a szervetlen kémia területén jelen vannak. Ezeket, a teljesség igénye nélkül, a következőkben néhány példán keresztül mutatom be.

Szervetlen anyagok esetén réteges szerkezetek delaminációjára, nanoszerkezetek előállítására [42], felületek funkcionálására [61] és akár réteges kettős hidroxidok előállítására is fel lehet használni a mechanikai energiát [41] (ezzel a témával részletesen a következő fejezetben foglalkozom).

A fémkohászatban több helyen is szerep jut a mechanokémiának, ahol leginkább a szulfidos ércek megtisztítására, a bennük található, egységnyi tömeghez mért fémtartalom növelésére alkalmazzák. Az egyik ilyen tisztítási eljárás során a kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) ércből kinyerhető rézmennyiséget növelik mechanokémiai aktiválás segítségével [62]. A Lurgi-Mitterberg eljárás során vibrációs malomba helyezik a flotálás után kapott szárazanyagot, és ha a mechanikai kezelés megfelelő energiával történt, akkor a későbbi rézkinyerés egy lépésben, a kén olvadáspontja alatt megtörténhet.

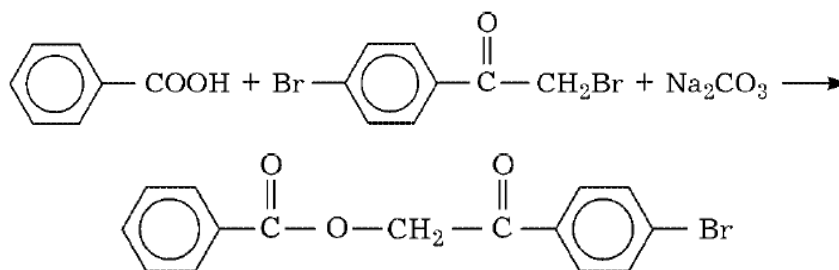
Egy másik folyamatban a kéntartalmú ércek finomőrlésen mennek keresztül, mígnem a részecskék 80%-a eléri az átlagos 10  $\mu\text{m}$ -es átmérőt. Mindezt alacsony hőmérsékleten (100 °C) és nyomáson (1000 kPa) végzik, oxidatív körülmények között kimosva a fémeket a szulfidmátrixból. A bázikus fémek (réz, cink, nikkel és kobalt) átkerülnek a mosófolyadékba,

míg az üledékben maradnak az ezüst- és aranyrészecskék, melyeknek így egyszerűbbé válik a további feldolgozása [63].

A fémkinyerés mellett, teljesen új anyagok előállítására is alkalmazható a mechanokémia, ugyanis a módszerrel más úton nem elegyíthető elemek hozhatók egymással kontaktusba. Az egyik iparilag legfontosabb alkalmazási terület a repülőgépipar, ahol oxid-diszperziókkal erősített nikkel- és vasalapú szuperötvözeteket állítanak elő, sugárhajtású motorok alkatrészeiként [64].

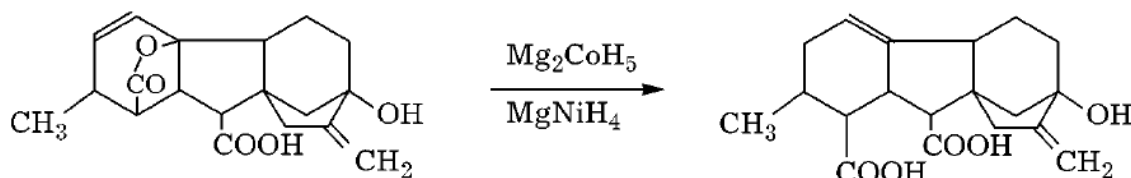
A szerves mechanokémia egy igen gyorsan fejlődő terület, már 1000 reakciónál is több ismert, amelyeknél közel 100%-os hozam érhető el. A reakciók nem igényelnek oldószert, így környezetbarát, „zöld” folyamatoknak tekinthetők [65]. A szerves kémiában már jól ismert reakciótípusok közül több is végbemehet mechanokémiai úton, többek között oxidációs, hidrogénezéses, észterezési, ciklizációs és acilezési reakciók is [66].

**Észterezés:** karbonsav és alkilhalogenid használatával, nátrium-karbonát jelenlétében, az átalakulás több mint 90%-os hatékonyságú is lehet az elméleti értékhez viszonyítva (8. ábra).



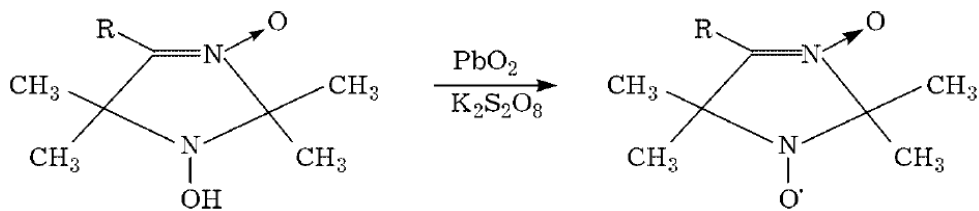
8. ábra Észterképzés egylépéses mechanokémiai reakcióban [66].

**Hidrogénezés:** a giberellinsav,  $Mg_2CoH_5$  és  $MgNiH_4$  finom porának keverékével őrölve részlegesen hidrogénezhető, akár 90%-os hatásfokkal (9. ábra).



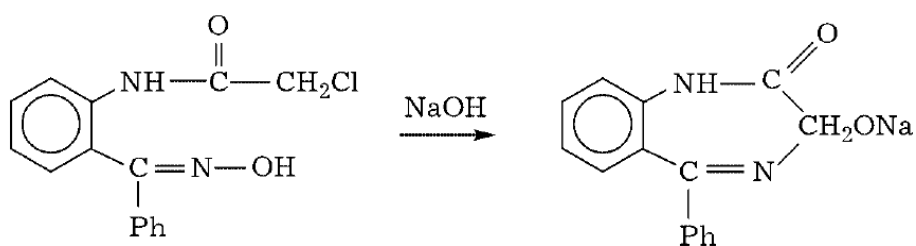
9. ábra Giberellinsav, növényi hormon, részleges telítése [66].

**Oxidáció:** A kiindulási szerves anyagokhoz az őrlés folyamán ólom-oxidot vagy káliumperszulfátot adva instabilis reaktív gyökök hozhatók létre (10. ábra).



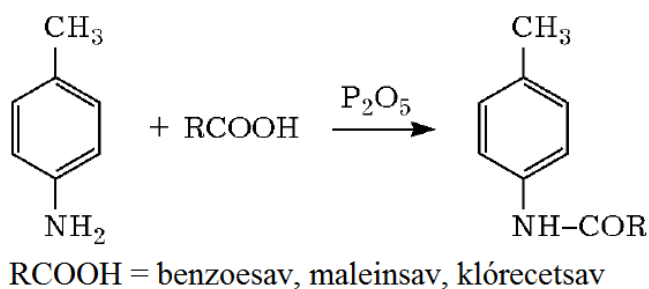
10. ábra Az 1-hidroxi-4R-2,2,5,5-tetrametil-3-imidazol-3-oxid oxidálása [66].

**Gyűrűzáródás:** Az oxazepám nátriumsójának előállítása, álmatlanság, emlékezetkihagyás, és alkoholfüggőség kezelésre, 2-klóracetamid-5-klór-benzofenoximból szilárd nátrium-hidroxid használatával (11. ábra).



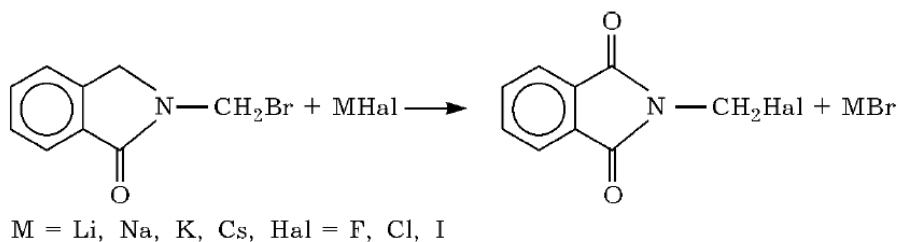
11. ábra Oxazepámsó készítése [66].

**Acilezés:** A reakció hozamát jelentősen befolyásolja a hozzáadott savak karboxilcsoportjainak száma (12. ábra).



12. ábra Acilezési reakció difoszfor-pentoxiddal, melyre annak dehidrogénező hatása miatt van szükség [66].

**Halogén szubsztitúció:** lényegesen gyorsabban játszódik le, mint folyadék fázisban, és az átalakulás hatásfoka jelentősen függ a mechanikai aktiválás idejétől (13. ábra).



13. ábra Halogén szubsztitúciós reakciók [66].

A gyógyszeriparban alkalmazott hatóanyagok dózisainak meghatározásához rendkívül fontos ismerni azok biológiai hasznosíthatóságának és oldódásának mértékét. Ezen felül meghatározó a hatóanyagok különböző membránokon való átjutásának üteme is [67]. Annak érdekében, hogy minél kevesebb aktív anyagot kelljen használni a gyógyszerek készítésekor, mely költséghatékonysági és egészségbiztonsági szempontokból sem elhanyagolható, érdemes gyorsan oldódó és könnyen felszívódó gyógyszermolekulákat előállítani. Így manapság nagy érdeklődés övezi a nagy felületű nanokristályokként gyógyszerekbe kerülő hatóanyagok előállítását [68]. Ezek a kisméretű kristályok hagyományos, de speciális körülményű lecsapásos reakciókkal vagy éppen ultra finom őrléssel állíthatók elő. Ennek nagy előnye az, hogy az őrlés bármikor leállítható, így jutva a kívánt részecskemérethez, ellentétben a lecsapásos eljárásokkal, ahol könnyen mikrokristályokká állhatnak össze a részecskék a reakció előrehaladtával. Természetesen meg kell említeni, hogy nem minden hatóanyag viseli el, kémiai változások nélkül, az őrlési folyamatok körülményeit [69], és nem is mindig cél, hogy gyorsan oldódjék valamely hatóanyag, hiszen ilyenkor impulzusszerűen fejthetik ki hatásukat, a sok esetben sokkal előnyösebb elnyújtott hatás helyett.

#### **2.4.6 Réteges kettős hidroxidok és a mechanokémiai aktiválás**

Az elmúlt közel egy évtizedben bebizonyosodott, hogy a réteges kettős hidroxidok mechanikai energia közlésével előállíthatóak, valamint a rétegek közötti terekbe is beépíthetőek különböző anionok mechanokémiai úton. A két folyamat hasonló eljárásokat igényel, azonban érdemes külön-külön foglalkozni velük [41].

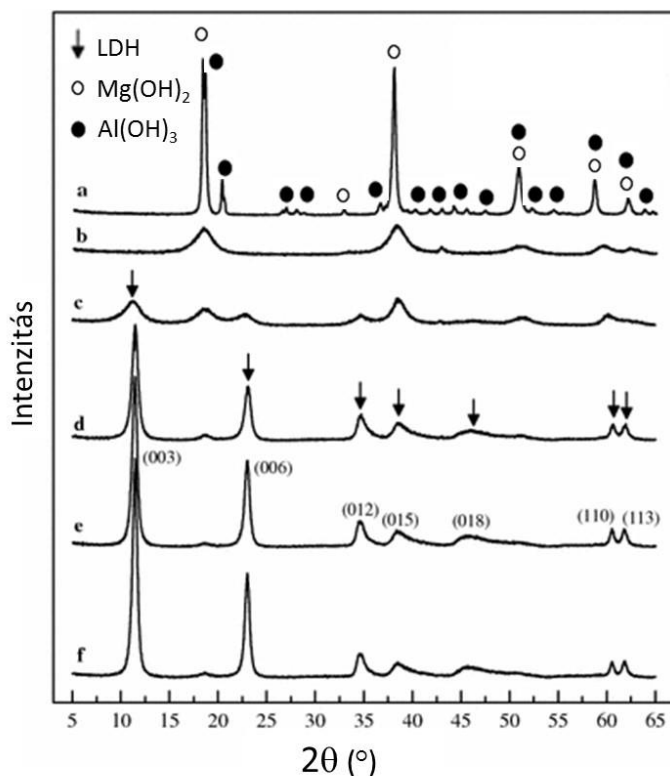
A szintézistechnikákat három csoportba lehet sorolni. Létezik kettő tisztán mechanokémiai módszer, egy egylépéses és egy kétlépéses, valamint egy harmadik módszer a mechano-hidrotermális eljárás, amely, a nevéből is adódóan, egy mechanokémiai és egy hidrotermális kezelést ötvöző technika. Mind a három módszer alkalmazható kézi vagy gépi őrlést használva. A hagyományosabb technikákhoz hasonlóan, itt is nagy hatással van az LDH-k keletkezésére a bemért kiindulási anyagok kémiai minősége, molaránya és, folyadék fázis jelenléte esetén, az alkalmazott pH. Azonban az őrlési folyamat használatával további, a mechanokémiai reakciónál igen fontos paraméterek figyelembe vétele válik szükségessé, úgymint az őrlés ideje, jellege, erőssége, az őrlőtest és az őrlendő minták tömegeinek egymáshoz viszonyított aránya. Ezek mind az egységnyi anyagmennyiségre átadott mechanikai energia mennyiségét befolyásolják.

Az **egylépéses, direkt mechanokémiai módszer** során a kiindulási anyagokat (fém-hidroxidok, -oxidok, vagy vízoldható sók) egy golyós malomba helyezik, majd szilárd NaOH-t, illetve a rétegek közé beépíteni kívánt anion szintén szilárd sóját (ha a kiindulási reaktánsok nem tartalmazzák az aniont) is a porkeverékhez adják. Szokás még megkülönböztetni nedves és száraz őrlést, utóbbinál a réteges kettős hidroxidok kiépüléséhez szükséges vízmolekulákat az alkalmazott fém-sók kristályvizei szolgáltatják ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ) [70]. Előfordul olyan eset is, amikor a mechanikai kezelés után történő vizes mosás során is vesz fel vizet az LDH ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [71, 72]. MgFe- és ZnAl-LDH kézi, egylépéses őrléssel történő szintézisére is találhatunk példát [73]. Ekkor kiindulási anyagként a kristályvizes fém-nitrát sók, valamint szilárd NaOH és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  keverékét őrlték egy órán keresztül. Ez idő alatt a minta elfolyósodott, sűrű szuszpenzió képződött, jelezve, hogy a kristályvizet alkotó molekulák kiszabadultak az eredeti kristályszerkezetükből.

Nedves őrlés esetében már az őrlés kezdetekor a szilárd halmazállapotú reaktánsokhoz adnak desztillált vizet, vagy az interkalálásra szánt anion vizes oldatát. Ez a technika igen korlátozottnak tűnik, eddig csak CoFe- [74] és NiFe-LDH-t [75] sikerült szintetizálni így, ezeket is alacsony hozamokkal. Érdekes azonban megemlíteni, hogy mindkét esetben egy igen különleges eljárást alkalmaztak. Az  $\text{M}^{\text{II}}$  fémionok kloridsójának oldatát tették ki mechanikai energiának egy acél őrlőgolyóval. Az őrlés folyamán  $\text{Fe}^{\text{II}}$  és  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ionok oldódtak ki a golyókból és épültek be a kialakuló LDH-k rétegeibe. A szükséges hidroxidionok keletkezése is az őrlőtestek feloldódásához köthető.

A **kétlépéses, direkt mechanokémiai szintézis** akár az egylépéses továbbfejlesztett változatának is tekinthető. Ezzel a módszerrel lényegesen több LDH típust sikerült előállítani, sokkal jobb minőségben, mint az egylépéses módszer bármelyikével. Az eljárás első lépésében a kiindulási anyagok mechanokémiai aktiválása történik, ilyenkor fontos a vízmentes reagensek használata (általában hidroxidok, oxidok), elkerülendő az LDH képződés megindulását. A második szakaszban lúgoldatot, a beépíteni kívánt anion vizes oldatát vagy az egyik kiindulási anyag kristályvizet tartalmazó formáját adják a porkeverékhez, és folytatják az őrlés folyamatát. Mivel csak ebben a szakaszban biztosított a víz jelenléte, az LDH-k is csak ekkor keletkezhetnek. A száraz őrlés ideje és a hozzáadott víz mennyisége meghatározó a szintézis során, sőt a kísérleti tapasztalatok alapján elmondható, hogy az utóbbinak lényegesen nagyobb a hatása. Tongamp és munkatársai MgAl-LDH-t állítottak elő  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  és  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kiindulási anyagokból ezzel a módszerrel [76]. Úgy találták, hogy a száraz őrlés jelentősen növelte a reaktánsok LDH-vá alakulásának mértékét, valamint a keletkező LDH-k kristályosságát, azonban az egy óránál hosszabban történő mechanikai aktiválás nem járt további előnyökkel. A

hozzáadott víz mennyisége viszont igen lényegesnek mutatkozott (14. ábra). Kísérleti eredményeik szerint a sztöchiometriailag szükséges víznél több kell az LDH-k teljes kialakulásához, mivel a hozzáadott víz jelentős része adszorbeálódik a minta felületén. Szintén Tongamp és munkatársai bizonyították be, hogy a víz helyettesíthető kristályvizet tartalmazó reagenssel is [77]. Továbbá MgAl-LDH-t sikerrel állítottak elő MgO és Al(OH)<sub>3</sub> kiindulási anyagokból is [78]. Ezzel a módszerrel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgAl-LDH mágneses kompozitot is sikeresen szintetizáltak [79]. Kiemelendő, hogy így a szintézis rendkívül egyszerű és környezetbarát volt.



**14. ábra** Röntgendiffraktogramok a kiindulási keverékről (a), 1 óra száraz őrlés után (b) és a 2 órás nedves őrlés végeztével, 2 mol (ez a sztöchiometriailag szükséges mennyiség) (c), 3 mol (d), 4 mol (e), és 5 mol (f) víz hozzáadásával [76].

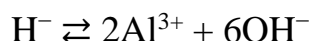
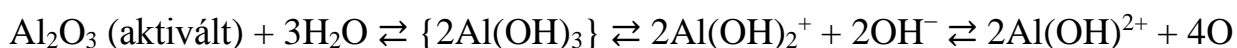
A magnéziumtartalmú LDH-k mellett, ezzel a technikával kalciumtartalmú réteges kettős hidroxidokat is elő lehet állítani [80 – 83]. Ezek az LDH-k a hidrokalumitok csoportjába tartoznak, érdekességük, hogy a rétegeiket felépítő kalciumion heptaédes koordinációval rendelkezik a megszokott oktaédes helyett. Továbbá egykristály röntgendiffraktometriás vizsgálatok kimutatták, hogy csak 2:1 Ca<sup>II</sup>:M<sup>III</sup> moláris aránnyal rendelkező rétegekkel tudnak kiépülni, a kalciumion különleges koordinációja miatt [40, 84, 85].

Kutatócsoportunkban már állítottak elő CaAl-, CaFe-LDH mintákat a megfelelő fém-hidroxidokból kiindulva, különféle reakció paraméterek alkalmazásával [81, 82]. Mindkét anyag esetén sikerült közel fázistiszta LDH-kat előállítani, azonban kis mennyiségű CaCO<sub>3</sub> fázis

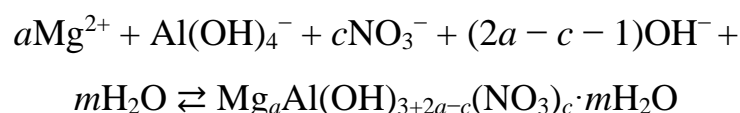


mindig jelen volt, ami akár az LDH bomlásából is keletkezhet. CaAl-LDH esetén bebizonyosodott, hogy csak kézi őrlést alkalmazva nem volt lehetséges annyi energiát közölni a rendszerrel, hogy a kiindulási anyagok teljesen LDH-vá alakuljanak. A kétlépéses gépi őrléssel sikerült CaSn-LDH-t előállítani, ennek szintézise más technikával nem volt megoldható [83]. A kísérlet során a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és  $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kiindulási anyagokat száraz állapotban őrlték egy órán át, majd a második lépésben kis mennyiségű desztillált víz jelenlétében folytatták az őrlést további két órán át. Egy másik, szintén különlegesebbnek mondható LDH-t, a LiAl-LDH-t is szintetizáltak már mechanokémiai úton. Ennél a réteges anyagnál az alumínium-hidroxid adja az alapvázat, a rétegek oktaéderez lyukakat tartalmaznak, ahová a  $\text{Li}^+$  ionok be tudnak épülni, így különleges 1:2  $\text{Li}^+:\text{Al}^{\text{III}}$  fémarányú LDH-k alakulhatnak ki [86, 87]. Az ilyen aránnyal kiépülő LDH-kból (MgAl-LDH [88], ZnAl-LDH [89]) magas hőmérsékleten (általában 600 – 700 °C felett) fázistiszta spinell minták keletkeznek, amelyek nagyfokú mechanikai ellenállóképességük, valamint magasfeszültségű félvezető és katalitikus tulajdonságaik miatt fontosak az ipar számára.

A harmadik technika a **mechano-hidrotermális módszer**, amely a mechanokémiai előkezelés segítségével lényegesen csökkentheti az LDH képződéséhez szükséges időt és az alkalmazott hőmérsékletet a hagyományos hidrotermális technikákhoz képest. Ez esetben is akad példa, amikor kézi őrlés előzi meg a hidrotermális kezelést. MgAl-, MgFe-, ZnAl- és NiAl-LDH-t szintetizáltak ezzel a módszerrel. A szintézisek közös jellemzője, hogy mindegyik esetben legalább 24 órán át kezelték a mintákat 80 és 150 °C között [90 – 92]. A gépi őrléssel végzett mechanokémiai eljárások esetén ez az érték akár 6 órára csökkenthető volt, azonos hőmérséklet mellett [93]. A kísérleti munka során MgO és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagenseket őrltek szárazon egy órán át, majd nátrium-nitrát vizes oldatában 60 és 120 °C között hagyták a porkeveréket. A kísérleti eredmények kimutatták, hogy a keletkező LDH-k kristályosságát nagymértékben lehetett növelni a hőmérséklet emelésével. Az LDH röntgendiffraktogramjának reflexiói, 60 °C-ról 80 °C-ra történt hőmérsékletemelés hatására, látványosan intenzívebbek és élesebbek lettek. Szintén Zhang és munkatársai MgAlFe-LDH-t állítottak elő  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  és  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kiindulási anyagokból, és használtak fel  $\text{Cr}^{6+}$  ionok megkötésére [94]. A két tanulmányban a szerzők rámutattak az előőrlés alapvető fontosságára, ugyanis ennek használata nélkül egyáltalán nem képződtek LDH részecskék az alkalmazott hidrotermális kezelés ideje alatt. A szerzők szerint a réteges kettős hidroxidok mechano-hidrotermális szintézisének mechanizmusa a következő lépésekből áll: a mechanikailag aktivált MgO és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a hidrotermális kezelés alatt (i) elsőként elhidrolizált, (ii) majd ionjaikra szétesve szolvatálódott a következő egyenletek szerint:



A kapcsos zárójelek között az átalakulás intermedierjei láthatók, amelyeket, rövid életük miatt, nem tudtak azonosítani a röntgendiffraktometriás mérésekkel. A pH változásának követésével azonban megmutatták, hogy az első hatórás hidrotermális kezelés alatt folyamatosan nőtt a hidroxidion-koncentráció, majd egy állandó értéket vett fel. Ekkor állt be az egyensúly a reagensek hidrolízise, solvatációja és az LDH részecskék keletkezése között, mely utóbbi csökkenti a hidroxidionok mennyiségét, ahogy beépíti azokat saját szerkezetébe. A pH követését elvégezték mechanokémiailag nem aktivált reagensekkel is, azonban ekkor alacsonyabb pH-n állt be az egyensúly. Mechanikai aktiválás esetén a kezdeti 9,6-es pH érték 10,2-ig emelkedett. Ezen a pH-n az alumínium meghatározó formája az oldatban az  $\text{Al(OH)}_4^-$  ion [95], így a nitrát aniontartalmú LDH keletkezését a következő egyenlettel írták le:



Egy másik, hasonló elképzelés szerint az aktivált MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> részecskék felületére adszorbeálódott  $\text{Al(OH)}_4^-$  részecskék az alkalmazott magas hőmérséklet hatására bediffundálnak a Mg-oxid, Mg-hidroxid rácsába, és így alakul ki az LDH [95]. Magnézium- és alumínium-nitrát sók, szilárd Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és NaOH kiindulási anyagok esetén is vizsgálták az LDH-k képződését [92]. Ezek a szerzők is hasonló véleményre jutottak, mint a fent részletezett elméletek megalkotói: első lépésként a fém-sók solvatálódását és az átmeneti fém-hidroxidok keletkezését írták le, melyek szinte azonnal tovább alakultak LDH-vá. A hidrotermális kezelés hatásait vizsgálva megállapították, hogy a hőmérséklet és az alkalmazott idő növelésével a keletkező LDH fázis reflexióinak intenzitása folyamatosan nőtt, félértékszélességük (FWHM, full width at half maximum) pedig csökkent, jelezve a képződő rendszer kristályosságának fokának növekedését. A kristálynövekedés mechanizmusának tanulmányozásával kimutatták, hogy 100 °C felett a kristályok *c*-tengely mentén (a rétegekre merőlegesen) történő növekedés lelassul, miközben az *a-b* síkban (rétegekkel párhuzamosan) a kristály kiépülése felgyorsul. Így a hőmérséklet emelésével növelni lehet a képződő hexagonális alakú kristályok méretét.

Ezek az elméletek jól alkalmazhatók, ha a kiindulás anyagok a hidrolízisre képes fém-oxidok, vagy vízoldható fém-sók. Azonban a kis oldhatóságú fém-hidroxidok esetén sem a hidrolízis, sem

a szolvatáció nem tud az LDH képződéshez szükséges mértékben végbemenni, ha a hidrotermális kezelés során alkalmazott vizes oldat hidroxidion-koncentrációja nem elegendő fém-hidrido-komplexek keletkezéséhez. Az olyan esetekre, amikor a kiindulási háromértékű fémionok ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) nem kerülhetnek oldott formába a hidrotermális kezelés során, még nem sikerült képződési mechanizmust kidolgozni.

Kísérleteim során vízben mérsékelten oldódó  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és lassan hidrolizáló  $\text{ZnO}$ , valamint vízben gyakorlatilag oldhatatlan  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  és  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  vegyületekből állítottam elő LDH-kat, így a képződési mechanizmus megismerése is a kutatási célok közé került.

Érdeemes még megemlíteni, hogy a mechano-hidrotermális technikával is előállították már a különleges 1:2  $\text{Li}^{\text{I}}:\text{Al}^{\text{III}}$  fémion aránnyal rendelkező  $\text{LiAl-LDH}$ -t [96], illetve  $\text{ZnAl-LDH}$ -t oldószermentes közegben úgy, hogy csak az alumínium-klorid kristályvizét használták fel [97]. Továbbá Zhang és munkatársai, a már említett  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgAl-LDH}$  kompozitot mechano-hidrotermális módszerrel is elkészítették [98]. Kísérleteik során a hidrotermális kezelést  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  és grafén-oxid részecskék jelenlétében végezték, így egy olyan mágneses kompozitot tudtak készíteni, amely a grafén-oxidnak köszönhetően nagy felülettel rendelkezik és mágneses tulajdonsága miatt könnyen elválasztható más fázistól, például vízkezelés során, amikor telítődik, mint adszorbens.

Végül ismeretes még egy negyedik módszer is, amely a mechano-hidrotermális kezelés elődjének is tekinthető [99]. A módszer során csak  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ot őröltek igen hosszan, egy héten keresztül, majd  $150\text{ }^\circ\text{C}$ -on, 48 órán át fém-nitrát sók oldatával elegyítették az őrleményt. Végeredményként 1:4  $\text{M}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arányú nitráttartalmú  $\text{ZnAl}$ -,  $\text{NiAl}$ -,  $\text{CoAl}$ - és  $\text{CuAl-LDH}$ -t tudtak kimutatni a szűrletben. Ioncsere kísérletekben a nitrát anionokat cserélni tudták többféle szerves anionra ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) és szerves anionra (karboxilátok, szulfonátok, foszfónátok). A röntgendiffraktometriás, szilárd fázisú magmágneses rezonanciás, infravörös spektroszkópiás és a termogravimetriás vizsgálatok mind azt mutatták, hogy ilyen különleges fémion arány mellett is LDH szerkezetű anyagok keletkeztek. Ez a módszer alkalmasnak mutatkozott tetraborát anion-tartalmú  $\text{LiAl-LDH}$  egyszerű és hatékony előállítására is [100], ugyanis ez esetben már elegendő volt egy intenzív 2 órás száraz előőrlés és egy 15 órás  $95\text{ }^\circ\text{C}$ -os hidrotermális kezelés is a fázistiszta termék elkészítéséhez.

Amint az már kiderült, a fentebb részletezett technikák mindegyikével sikerült interkalációs reakciókat is végrehajtani. **Egylépéses őrléses interkaláció** során kézi erővel nitráttartalmú  $\text{ZnAl-LDH}$ -t,  $\text{NaOH}$ -oldatot és 2-fenilbenzimidazol-5-szulfonsavat (UV-adszorbens) érintkeztettek egymással. A kísérlet eredményeként beépült a szulfonsav anionja szignifikáns rétegtávolság növekedés közben [101]. Hasonló körülmények mellett ibuprofén és ketoprofén

gyógyszer hatóanyagokat is interkaláltak ZnAl-LDH rétegei közé [102]. A módszer jelentősége egyszerűsége mellett az, hogy a reakciókörülmények enyhék (szobahőmérséklet is elegendő), a kicsi oldószerigény és az, hogy nagy mennyiségekkel is könnyen kivitelezhető.

**Kétlépéses őrléses interkalációval** CaFe- [82] és CaSn-LDH-ba [83] különböző aminosavak, cisztin valin és tirozin anionos formáit is beépítették már. A kapott rétegtávolságok alapján az aminosavak a rétegekhez képest közel párhuzamosan épültek be. A CaFe-LDH-val végzett kísérletek során vizsgálták az interkalálható komponens hozzáadott formájának hatását is. Minden esetben az aminosavak anionjait a második lépésben, a nedves őrlés során adták a már előőrölt kiindulási porkeverékhez, egyszer szilárd aminosav nátriumsó és víz hozzáadásával, máskor meg vízben oldott nátriumsó formájában. Érdekes módon, a cisztinát anion interkalálásánál, az előbbi esetben (Na-cisztinát por és víz külön hozzáadásával) egyáltalán nem képződött LDH az őrlés alatt, míg a tirozinát ion mindkét esetben sikeresen beépíthető volt.

A **mechano-hidrotermális interkalációs módszerrel** mind kézi, mind malomban történő előőrlés alkalmazásával próbálkoztak. MgAl-LDH-ba két ízben is interkaláltak metotrexát (MTX, egy rákellenes hatóanyag) molekulát [103, 104]. A kiindulási kristályvizes nitrátsókat és az MTX port kevés NaOH-oldat jelenlétében eldörzsölték achát mozsárban a hidrotermális kezelés előtt. Vizsgálták az interkaláció körülményeinek hatásait, az összedörzsölés idejét, a hozzáadott NaOH-oldat mennyiségét, a hidrotermális kezelés idejét és hőmérsékletét egyaránt. A kísérleti tapasztalatok alapján az MTX anion beépülésére a legnagyobb hatással a NaOH-oldat mennyisége volt, annak növelésével ugyanis változtatni lehet az anion rétegek közti elhelyezkedését. Lúg hatására elsőként az MTX molekulának csak az egyik karboxilát csoportja deprotonálódott, azonban további NaOH-oldat hozzáadásával a másik is. Innen eredeztethető a különböző helyzetben történt interkaláció. Zhang és munkatársai malomban előőrölt Mg(OH)<sub>2</sub> és Al(OH)<sub>3</sub> porkeverékhez adtak nátrium-dodecilszulfát-oldatot, és vizsgálták a hidrotermális kezelés idejének és hőmérsékletének, valamint a hozzáadott szulfátsó mennyiségének hatásait kisszögű röntgendiffraktometriás mérésekkel [105]. A hőmérséklet emelésével (65 °C-ról 120 °C-ra) látványosan nőttek az LDH reflexióinak intenzitásai, azonban a kezelési idő kiterjesztésével 24 órán túl már nem észleltek erősödő reflexiókat. Végül legoptimálisabb aránynak azt találták, amikor a szulfátsó és az alumíniumion anyagmennyisége megegyezett a hidrotermális kezelés alatt.

A mechanokémiai szintézisek mellett készültek tanulmányok a réteges kettős hidroxidok szerkezeti változásáról is az őrlés folyamán. Ugyanis mechanikai kezelés hatására az LDH-k fajlagos felülete lényegesen megnövelhető, azonban a közölt mechanikai energia mennyisége nagyban meghatározza a felületi változások jellegét. Wang és munkatársai MgAl-LDH-t őröltek

és vizsgálták az LDH részecskék szerkezeti változásait [105]. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy már viszonylag rövid (9 perces) őrlés hatására jelentősen megnőtt az LDH-k fajlagos felülete, 33 m<sup>2</sup>/g-ról 95 m<sup>2</sup>/g-ra, majd további őrlés hatására a növekedés lelassult, amíg el nem ért egy maximális értéket, 72 perc elteltével 117 m<sup>2</sup>/g-ot. Folytatva az őrlést ez az érték lassan csökkenni kezdett, és 240 perc elteltével visszaesett 99 m<sup>2</sup>/g-ra. Feltehetően az első szakaszban a fajlagos felület növekedése az LDH részecskék feldarabolódásával és delaminációs folyamataikkal (az LDH-k rétegről rétegre történő szétbontása) magyarázható. A csökkenő átlagos részecskeméret (33 nm-ről 4,4 nm-re) is ezt igazolta, valamint az is, hogy az eredeti mezopórusos rendszer az őrlés alatt folyamatosan mikropórusossá alakult át. Valószínűsíthető, hogy 72 perc elteltével már a részecskék aggregációs folyamatai kerültek előtérbe, a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken könnyen kivehetőek voltak az egyre nagyobbra összetapadt amorf felületű részecskék. Az így kiváltott felületi változások és hatásaik tartósak lehetnek, még kalcinálás után is megmaradhatnak [106]. A fajlagos felület növelésén túl, az őrlés dehidratáló hatását is leírták már [107]. CoFe-LDH-ból kiindulva, már 5 órás száraz őrlés után, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fázistiszta spinellszerkezet alakult ki. Az őrlési idő növelésével folyamatosan egyre nagyobb spinell nanorészecskék keletkeztek (5 óra – 5 nm, 15 óra – 12 nm), így ez a technika a szintézis mellett a kívánt részecskeméret előállítására is alkalmas lehet.

## 2.5 A szonokémia

Azokat a kémiai eljárásokat, melyek során ultrahangot használnak, a szonokémia területéhez sorolják. Kutatásaink során egy olyan technikát használtunk és fejlesztettünk ki, mely leginkább a mechano-hidrotermális előállítási módszerhez hasonlít. Azonban a magas hőmérsékletű kezelések helyett alacsonyabb, a szobahőmérséklethez közelebbi körülményeket alkalmaztunk, továbbá a szintézis második lépésében az előőrölt mintákat, vizes közvetítő közeget alkalmazva, ultrahangos sugárzásnak tettük ki. Érdekes módon a réteges kettős hidroxidok keletkezésére a szonokémiai és a mechanokémiai kezelésnek sok hasonló hatása van – ez leggyakrabban az LDH kristályok méretének változásában jelentkeznek. A két energiaközlési mód közti hasonlóság már régóta ismeretes [108]. Mindkét esetben lokális hatásokról beszélhetünk, kis helyen, egy pontban alakulnak ki magas hőmérsékletű és nyomású helyek, melyek igen rövid életűek. További közös pont a küszöbérték hatás, melynek lényege, hogy csak egy adott amplitúdót elérő vagy meghaladó impulzus hatására történhetnek csak meg a kívánt változások. Ezek mellett, nem meglepően, mindkettő módszer alkalmas felületi hibahelyek létrehozására, és így katalizátorok aktivitásának növelésére [109, 110].

Az ember által észlelhető hangok nagyjából 20 Hz és 20 kHz közötti frekvenciatartományban vannak, a 20 Hz alatti frekvenciájú rezgéseket infrahangnak nevezzük, a 20 kHz felettieket (800 MHz-ig) ultrahangnak. Az ultrahang, mint minden hang, nyomáshullámként terjed a közegben, azaz a közeg molekuláira nyomást gyakorol. A hullámok előrehaladva a maguk előtti teret összenyomják, míg a mögöttük maradó térben a nyomás drasztikusan csökken [111]. Folyadékban a csökkent nyomás hatására, olyan mértékben megnő a molekulák közti távolság, hogy a közeg folytonossága megszakad, és üregek alakulnak ki a fluidumban. Az üregek megsemmisülésekor a folyadék részecskéi az üreg középpontja felé indulnak el, majd nagy sebességgel ütköznek egymással, így alakul át az üregek helyzeti energiája mozgási és hőenergiává. Ezek az üregek vákuumbuborékok, ám a közelükben lévő folyadékok párolgása a vákuum hatására nagymértékben megnövekszik, így gázcseppcskéket is tartalmaznak. Ezt a jelenséget kavitációnak, a kialakult üregeket pedig kavitációs üregeknek vagy (gőz)buborékoknak nevezik. Az összeomláskor az üregekben lévő gőz/gázcseppcskékre is nagy nyomás jut, felmelegednek, és energiájuk egy részét fény formájában leadják. Ezt a jelenséget nevezik szonolumineszcenciának [112].

Az angol nyelvű szakirodalomban a buborék szó terjedt el jobban, feltehetően ezért van a magyar nyelvben mindkettő megnevezés használatban, azonban helyesen csak az üreget lehetne alkalmazni. Buborékon ugyanis azt a teret értjük, ahol a gáz egy vékony folyadékfilm csapdájában van, tehát két különböző fázishatárral rendelkezik – egy-egy a folyadékfilm mindkét oldalán. Az üregeknek, ahogy a kavitációs üregeknek is, azonban csak egy gáz-folyadék határfelülete van [113].

Kétféle kavitációs üreget szokás megkülönböztetni [111]. Alacsony intenzitású ultrahang ( $1 - 3 \text{ Wcm}^{-2}$ ) esetén stabilisabb üregek jönnek létre. Ezek mérete csak kismértékben változik az egyes hullámperiódusok alatt, a kiinduláshoz képest. Azonban, ha  $10 \text{ Wcm}^{-2}$  intenzitásokat meghaladó ultrahangokkal hozunk létre üregeket, azok kevésbé lesznek stabilisak. Az egyes hullámperiódusok alatt gyakran változtatják méretüket, és mielőtt megsemmisülnek, akár a kezdeti átmérőjük kétszeresét is elérhetik. A kémiai és mechanikai hatások létrehozásához ezekre az átmeneti üregekre van szükségünk, ugyanis összeomlásukkor, lokálisan több ezer Celsius fok is létrejöhet, és akár ezer atmoszféránál is nagyobb a nyomás [114].

Az ultrahangos kezelések folyamán szabadgyökök és különböző kémiai reagensek keletkezhetnek, vizes közeg esetén leggyakoribb a hidroxilgyökök és kis mennyiségben a hidrogén-peroxid képződése – ezek az oldott egyéb anyagok oxidációját segíthetik [115]. Abban az esetben, ha a folyadékban szilárd anyagok is találhatóak, az őrléshez hasonlóan azok kisebb

egységekre eshetnek szét, miközben megnő a folyadékkal érintkező felületek mérete, ami gyorsíthatja a különféle reakciókat. A szonokémiát leginkább az analitikai kémia területén alkalmazzák, ahol enzimreakciókat, folyadék-folyadék, folyadék-szilárd extrakciókat segíthetnek, vagy elektroanalitikai vizsgálatoknál az anyagtranszportot fokozhatják [111]. Mindezek mellett érdemes megemlíteni, hogy az ultrahangnak kiemelt szerep jut az orvostudományok területén is, főként a lágyszövetek képzésére használják. Az iparban pedig különböző szerkezetek roncsolásmentes anyagvizsgálatára alkalmazzák. A hétköznapi életben is egyre elterjedtebben használják ékszerszerek, mechanikus órák és fogászati, sebészeti eszközök tisztítására, újabban még szőrtelenítés, zsírbontás) is hasznosítható. Érdekességként megemlíthető, hogy a temérdek hasznos alkalmazása mellett, komoly gondot is jelenthetnek a kavitációs üregek keletkezése. Leginkább a hajózási ipar látja kárát ennek a jelenségnek, ugyanis a hajócsavarok körül kavitációs üregek jönnek létre igen nagy számban (15. ábra). Az üregek a propellerbe csapódva azok anyagaiba marnak bele, hajócsavar kiegyensúlyozatlanná válhat, így a hajók tervezésekor komoly szempont a kavitáció jelenségének elkerülése, mértékének csökkentése.



**15. ábra** Hajócsavar körül kialakuló kavitációs buborékok (bal ábra), és azok kártékony hatása egy elhasznált propeller darabon (jobb ábra).

### **2.5.1 A szonokémiai kezelések fontosabb paraméterei**

A kavitációs üregek képződését és a megsemmisülésükkor felszabaduló energiát számtalan, egymástól kölcsönösen függő paraméter együttese határozza meg. Többek között nagy szerepet játszanak az őket létrehozó ultrahang fizikai paraméterei, frekvenciája és intenzitása, azonban ezek mellett fontos tényező az oldat anyagi minősége, hőmérséklete, és a külső nyomás is [111, 116].

#### **Az alkalmazott frekvencia**

A frekvencia növelésével a terjedő hullámok gyakoriságát növeljük meg, azok egyre sűrűbben, egymáshoz egyre közelebb haladnak végig a közegben. Így az üregeknek nincs elég

idejük megnőni, mielőtt összeomlanának. Átlagos élettartamuk csökken, és összeomlásukkor nem szabadul fel annyi energia, mint kisebb frekvenciákon.

Az alkalmazott frekvenciáknak analitikai szempontból nagy jelentősége van. Például, amikor élelmiszer egészségügyi okokból a mézben nemkívánatos peszticidek jelenlétét vizsgálják, az alkalmazott frekvenciától függően különböző típusú peszticidek extrahálhatók ki [117].

### **Az alkalmazott ultrahang intenzitása**

A szonokémiai kezelések intenzitását az ultrahangforrás rezgés amplitúdójának változtatásával lehet befolyásolni. Az amplitúdó növelésével a fluidumban terjedő rezgések intenzitása megnő, és így megnőnek szonokémiai hatásai is. Ám az amplitúdó növelése nem minden esetben kívánatos, magas amplitúdókon az ultrahang transzducer amortizációja felgyorsul, és így idővel az csak rezgetetni tudja a folyadékot, kavitációs hatások nélkül. Ennek ellenére nagy viszkozitású folyadékok, mint a vér, vizsgálatokor nagyobb intenzitásra van szükség, mivel ilyenkor a megnövekedett közegellenállást is le kell győznie a hullámnak. Mindemellett azonban a szilárd-folyadék extrakció hatékonysága növelhető az amplitúdó növelésével [118, 119], ahogy a szonolumineszcencia során kibocsátott fény intenzitása is [112, 120].

### **A fluidum anyagi minősége, hőmérséklete, valamint a külső nyomás hatásai az ultrahangos kezelésekre**

Legtöbb esetben vizet használnak a kavitáció közegeként, de kevésbé poláros, szerves folyadékok használata is gyakori. Az ultrahangos kezeléseknél fontos szempont a fluidum viszkozitásának és felületi feszültségének értéke, mindkettő növekedésével a folyadékban fellépő kohéziós erők is nőnek, ami nehezíti a kavitációs üregek kialakulását [121].

A fluidum hőmérsékletének kettős szerepe van, a hőmérséklet emelkedésével ugyanis növekszik a folyadék párolgásának mértéke is, aminek következtében az üregek gáztartalma megnő, összeomlásuk kevésbé lesz erőteljes, így az ultrahangos kezelés hatékonysága is kisebb lesz a vártnál. Ugyanakkor a hőmérsékletet növelve, a hőmozgásnak hála, csökkenthetjük az oldatban lévő összetartó erőket, mind a hidrogénkötéseket, mind a van der Waals erőket. Emellett a diffúzió sebessége is fokozódik. Ezért a megfelelő hatékonyság elérése érdekében meg kell találni azokat a körülményeket, amikor el tudjuk nyomni a hőmérsékletemelés okozta egyéb hatásokat, a kívánt kavitációs hatások javára [111].

A folyadékban elosztatott finom gázbuborékok segíthetik is a kavitációt, ugyanis azok nukleációs pontokként viselkedhetnek a kavitációs üregek számára. Ugyanakkor az ultrahangos



rázást gyakran alkalmazzák folyadékok gáztalanítására is. Így, ha a kavitáció létrejöttének segítése a cél, akkor folyamatos gázáramot kell biztosítani, amihez egyatomos nemesgázokat (He, Ne, Ar) szokás használni [115, 121].

A legtöbb ultrahangos alkalmazást légköri nyomáson szokás végezni, ám a külső nyomás növelésével több energia szükséges az üregek létrejöttéhez, a fluidum kohéziós erőinek legyőzéséhez, ugyanakkor a létrejött üregek megszűnésekor is nagyobb energia szabadulhat fel. Ennél azonban összetettebb a külső nyomás hatása; nagyban függ az ultrahangos kezelés többi paraméterétől is [116]. 1 MHz-es frekvenciájú ultrahang sugárzás mellett, KI oxidációját vizsgálva a kísérleti tapasztalatok azt mutatták, hogy a nyomás növelésével az oxidáció hatékonysága maximumgörbe szerint változott. A maximumot 1,5 bar nyomáson mérték, ám 4 bar-on már egyáltalán nem is tapasztalták kavitációs üregek képződését [122].

### **2.5.2 Réteges kettős hidroxidok és a szonokémia**

Már említettük, hogy ultrahang alkalmazásával a keletkező LDH kristályok méretét, és ezzel a rendszer kristályossági fokát lehet növelni. Illetve, úgyis fogalmazhatunk, hogy akár a minták egy bizonyos kristályossági fokának eléréséhez szükséges időt ultrahangos kevertetés segítségével csökkenteni lehet. A kavitációs üregek megszűnésekor felszabaduló mozgási energia egy nagyon intenzív és hatékony keveredést idéz elő, így az oldatban fellépő inhomogén tereket csökkenti, ezzel pedig segíti a kristálygócok szabályos növekedését. Az együttes lecsapás technika során a fémsók oldatát és a lúgoldatot hagyományosan mechanikai keveréssel (mágneses keverővel) szokás elegyíteni, azonban ultrahang alkalmazásával több esetben is sikerrel tudták a kutatók növelni a keletkező LDH kristályok méretét [123, 124]. Arra is találhatunk példát, hogy az ultrahangos kevertetést, mint másodlagos kezelést alkalmazva, csökkenthető volt a már hamarabb elkészített LDH részecskék mérete, illetve a kezelés idejének kiterjesztésével morfológiai változásokat is elő lehetett idézni [125]. Hasonló hatás érhető el, ha az LDH kalcinálás utáni rehidratálása során ultrahangos kevertetést használunk vagy éppen delaminálás történik [126]. Ultrahanggal segített szol-gél szintézis esetén is részecskeméret csökkenést és fajlagos felületnövekedést tapasztaltak [127]. Az ultrahanggal segített rehidratálással nem csak kisebb méretű LDH részecskék nyerhetők, hanem az így előállított minták katalitikus aktivitása is fokozható, a kavitációs üregek ugyanis atomokat szakíthatnak ki a kristályokból, így hibahelyeket hoznak létre [128, 129]. Végül akad példa arra is, amikor az interkalációs folyamatok alatt használtak ultrahangos kevertetést. Segítségével nagyobb

mennyiségben tudták beépíteni a kívánt aniont [130], illetve az igen nehezen cserélhető karbonát aniont is jó hatékonysággal helyettesíteni tudták egy másik szerves anionnal [131, 132].

## 2.6 A réteges kettős hidroxidok felhasználási területei

Az elmúlt években egyre nagyobb figyelmet nyernek az LDH-k lehetséges és valós felhasználhatósági területei. Ennek oka egyrészt könnyű és változatos előállítás, valamint módosítási lehetőségeikben, másrészt sajátos tulajdonságaikban (hőkezelés során sokféle összetételű, nagy aktivitású kereverénoxid katalizátorok nyerhetők, réteges szerkezetükből adódóan megnövelhető rétegek közötti térrel, valamint nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, stb.) keresendő. Felhasználhatók víztisztításra anioncserélő tulajdonságukat és adszorbens kapacitásukat kihasználva – segítségükkel számos fémion és szerves anion (például foszfátok, borátok) szennyezésének mértéke csökkenthető [133 – 137]. Továbbá gázok tisztítására is alkalmasak lehetnek, azok  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  tartalmának megkötésére, katalitikus lebontására [138 – 140]. A gyógyszeripar savlekötőként, hatóanyag stabilizátorként és hordozóként lát az LDH-kban fantáziát [141]. A polimer kémia adalékanyagként használja az LDH-kat, amelyek az eredeti polimer hő-, és tűzálló, valamint mechanikai ellenálló képességét, valamint biológiai lebonthatóságát javíthatják [142]. Az LDH-k akár még polimerek szintartósságának fokozására is alkalmasak lehetnek [143].

Talán nem túlzás kijelenteni, hogy az LDH-kat és a kalcinálással nyerhető keverénoxidjaikat a katalitikus tulajdonságaik miatt övezi a legnagyobb érdeklődés. Heterogén katalizátorként általában könnyen elválaszthatók a termékektől és regenerálásukra is jó esély van, hála „emlékezőképességüknek”. Az LDH-k felülete egyaránt tartalmaz Brønsted-bázis- ( $\text{OH}^-$ ) és Lewis-savcentrumokat ( $\text{M}^{n+}$ ), így sokféle reakcióban vehetnek részt, például Michael-addícióban [144], aldol kondenzációban [145], alkének epoxidációjában [146] vagy akár átészterezési [147] és hidroxilezési [148] folyamatokban is. A keverénoxidokban lévő  $\text{O}^{2-}$  ionok Lewis-bázisként, a fémionok pedig Lewis-savként viselkednek, így szintén alkalmazhatók aldol kondenzációs [149], szelektív transzfer hidrogénezési [150], oxidációs [151], de akár N-metilézési [152] reakciók katalizátoraként is. Fotokatalizátorként mind a kalcinált mind a nem kalcinált formáik széles körben használhatók [153, 154]. Hagyományos vagy fotokatalitikus hatékonyságuk a változatos dőpolási lehetőségekkel (megfelelő atomok bejuttatása a rétegek közötti térbe [155], felületre kötése [156], rétegekbe építése a rétegek közötti fématomok lecserélésével [157]) könnyen tovább fokozható.

Végül érdemes még megemlíteni, hogy az LDH-kból és a keverénoxidokból is létrehozhatóak vékony, nanométeres vastagságú filmrétegek. Ha ezekkel a filmekkel bevonunk más anyagokat, olyan kompozitokat nyerhetünk, amelyek különleges katalitikus [158], felületi [159] vagy éppen optikai [160] tulajdonsággal rendelkeznek.

### **3. Kísérleti rész**

#### **3.1 Felhasznált anyagok és berendezések**

##### **3.1.1 Alkalmazott vegyszerek**

A réteges kettős hidroxidok előállításához használt vas(III)-klorid-hexahidrátot ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), és a vízmentes kalcium-hidroxidot ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a Sigma-Aldrich cég forgalmazta. Az alumínium-hidroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) és a nátriumsók ( $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaN}_3$  és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a Reanal Finomvegyiszergyár Zrt.-től származott. A szilárd nátrium-hidroxid ( $\text{NaOH}$ ), a vízmentes  $\text{ZnCl}_2$  és a 25 tömeg%-os  $\text{NH}_3$ -oldat a VWR International vállalattól érkezett. A vegyszerek tisztasága nagyobb volt, mint 98 %, ezért további tisztítást nem igényeltek.

##### **3.1.2 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ előállítása**

$\text{ZnCl}_2$ -oldathoz számított mennyiségű nátrium-hidroxid-oldatot adva állítottunk elő  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -ot, amelyet desztillált vízzel mostunk a  $\text{NaCl}$  szennyezés teljes eltávolításának érdekében. A csapadékot szobahőmérsékleten 48 órát szárítottuk. A röntgendiffraktometriás és termogravimetriás vizsgálatok alapján, szárítás közben a cink-hidroxid közel fele vízvesztéssel cink-oxidá alakult.

##### **3.1.3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ előállítása**

Vas(III)-klorid-oldat és ammóniaoldat reakciójából vas(III)-hidroxidot állítottunk elő, amelyet semleges pH-ig mostunk, majd 48 órát szobahőmérsékleten szárítottuk. A röntgendiffraktometriás mérések teljesen amorf fázist mutattak, reflexiók nélkül, azonban nagymértékű alapvonal emelkedés volt tapasztalható. Ezt az alkalmazott röntgensugárzás és a vasatomok kölcsönhatásából adódó fluoreszcencia okozta. Sokféle vas-hidroxid létezik, melyek inkább oxid-hidroxidok keverékeként írhatók le. A termogravimetriás mérések alapján egy kristályvizet tartalmazó  $\text{FeO}(\text{OH})$  vegyes hidroxidot állítottunk elő, amelyet az egyszerűség kedvéért  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ként jelölünk az értekezésben.

##### **3.1.4 A szintézis és az interkaláció folyamata alatt felhasznált berendezések**

A mechanokémiai aktiváláshoz egy 150 W teljesítményű Retsch MM 400-as típusú rázómalom állt rendelkezésünkre, két darab  $50 \text{ cm}^3$  térfogatú acél őrlőtégellyel, melyek egyenként egy-egy 25 mm ( $\sim 8,2 \text{ cm}^3$ ) átmérőjű acélgolyót tartalmaztak (16. ábra). A malomban

minden alkalommal 11,6 Hz-es rázási frekvenciával és 100-as golyó/minta (60 g/0,6 g) tömegarányal őröltük a kiindulási anyagainkat.



**16. ábra** A mechanokémiai szintézisekhez használt kétkarú rázómalom, valamint az acél őröltégelyek az őröltetekkel és golyókkal együtt.

A ZnAl-LDH szintéziséknél az ultrahangos kezelésekhez egy 30 W-os Elmasonic One terméknevű ultrahangos kádat használtunk, amely 35 kHz frekvenciájú ultrahangot bocsájtott ki. A kádat desztillált vízzel töltöttük fel, amelybe egy rézcsövet vezetünk, amelyen a kívánt hőmérsékletű vizet átengedve változtatni tudtuk az ultrahangos közeg hőmérsékletét (17. ábra).

A CaAl-, CaFe- és a CaAlFe-LDH-k előállításánál ultrahangos homogenizátort használtunk (Hielscher UP200Ht), amely által leadott teljesítményt 0 és 200 W között változtathattuk, 26 kHz körüli, állandó frekvencián. Továbbá a kibocsátott ultrahang impulzusának jellegét szabályozni tudtuk a 0 és 100%-os értékek között. Példaként, 20%-os értéken a gép 0,2 másodpercre bekapcsolt, ultrahangot bocsájtott ki, majd 0,8 másodpercre kikapcsolt, amikor nem volt semmilyen hangkibocsájtás. Az ultrahangos berendezés feje, a szonotróda, amelyen az ultrahang kilép az őt körülvevő közegbe, 14 mm átmérővel rendelkezett és az átlagos bemerülési mélysége a kavitációt biztosító közegbe 25 mm körül volt minden alkalommal. Az ultrahangos közeg hőmérsékletének szabályzását egy duplafalú üvegedény biztosította, ez desztillált vízzel volt feltöltve és ebbe merült a szonotróda (17. ábra). A szintézisek során végig 60 W-on és 100%-os impulzuson üzemeltettük a berendezést, kivéve mikor ezeket a paramétereket variáltuk, és hatásaikat tanulmányoztuk.



**17. ábra** Az alkalmazott ultrahangforrások és az ultrahangos közeg hőmérséklet-szabályozásának bemutatása.

### 3.2 A réteges kettős hidroxidok előállítása és rétegeközi anionjaik módosítása

Mindegyik típusú LDH-nak az előállítása hasonlóan történt: első lépésben a megfelelő fém-hidroxid reagenseket mértük össze különféle mólarányokban. A  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  porokat kereskedelmi forgalomból szereztük be, azonban a  $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$  és a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nem állt rendelkezésünkre, ezért azokat saját magunk szintetizáltuk. A kimért porok össztömege mindig 0,6 g volt. Az előőrlés (melynek időtartamát változtattuk) során nem adtunk vizet a kiindulási anyagokhoz, azok és az őrlőtégely mindig teljesen szárazak voltak azért, hogy az őrlés során csak mechanikai aktiválás történjék, LDH ne keletkezzék.

Az összeőrölt reagensekből 0,5 g-t mértünk be üveg ultracentrifuga csövekbe. ZnAl-LDH esetén 2 ml térfogatú csöveket, a többi LDH esetén 5 ml térfogatú csöveket használtunk. A porkeverékekhez ezután 2 ml és 5 ml mennyiségben különböző aniont tartalmazó oldatokat öntöttünk változó koncentrációkban, a koncentrációváltoztatás hatásait vizsgálva. A CaAl-LDH-k kivételével egyik minta előállítása során sem használtunk  $\text{CO}_2$ -mentes atmoszférát. A csöveket ezután a szintén változtatott hőmérsékletű ultrahangszugárzást közvetítő közegbe helyeztük, a hosszanti tengelyükkel merőlegesen az asztal síkjához képest.

A minták ultrahangos kezelésének idejét, erejét és impulzus jellegét is változtattuk és vizsgáltuk annak hatásait. A kezelés után, 0,45  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű szűrőpapíron mostuk a mintákat desztillált vízzel. A cinktartalmú minták esetén 25 tömeg%-os  $\text{NH}_3$ -oldatot is használtunk a mosáshoz abból a célból, hogy az LDH mellől eltávolítsuk a felesleges cinkvegyületeket (0,1 g tömegű ZnAl-LDH mintához 20 ml ammóniaoldatot öntöttünk, és 5 perc ultrahangos kevertetést alkalmaztunk). Végül szárítószekrényben 40 °C és 60 °C között szárítottuk a mintákat.

### 3.3 Cinkspinellek előállítása

A spinellek szintéziséhez izzítókemencében (Nabertherm LT 9/11) 1 órán át 900 °C-on tartottuk a fázisztiszta ZnAl-LDH-kat, levegő atmoszféra mellett. Az LDH-k előzetes fémion arányának meghatározása többek között egy Unicam 919AA atomabszorpciós spektrométer segítségével is megtörtént.

### 3.4 Vizsgálati módszerek és műszerek

#### 3.4.1 Röntgendiffraktometria (XRD)

Az XRD (X-ray Diffraction) felvételek egy Rigaku MiniFlex II típusú porröntgen diffraktométerrel készültek 5° és 70° között ( $2\Theta$ ), 4°/perc szkennelési sebességgel,  $\text{CuK}\alpha$  sugárzást ( $\lambda = 0,15418$  nm) használva. A fázisok azonosításához és a reflexiók Miller-indexeléséhez a PCPDFWIN (2.01 verzió) programmal dolgoztunk, ami a JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data – 1998) adatbázist használta. A reflexiók félértékszélességének és a kristályrészecskék átlagos átmérőjének meghatározásához az Xpowder (2004.04.47 PRO verzió) nevű szoftvert alkalmaztuk. Az átlagos részecskeátmérőket ( $D$ ) a Scherrer-egyenlettel számoltuk:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

ahol  $\beta$  a mintára meghatározott vonalszélesség,  $\beta = \beta_s - \beta_0$  ( $\beta_s$  a csúcs félértékszélessége,  $\beta_0$  a makrokristályos anyagra kiszámított vonalszélesség,  $k$  a részecskealakra jellemző állandó,  $\lambda$  alkalmazott röntgensugár hullámhossza és  $\theta$  a kristálysíkok és beesési sugár által bezárt szög [161]. Az LDH-k rétegtávolságát (rétegek közti tér + egy réteg vastagsága) a Bragg-egyenlet alapján számoltuk:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

A kristályrác síkjainak távolsága  $d$ ,  $\lambda$  az röntgenfotonok hullámhossza,  $n$  az elhajlás rendje (egész számok),  $\theta$  a Bragg-szög (beesési szög). Egy diffraktogramon a röntgensugarak intenzitását  $2\theta$  szög függvényében szokás ábrázolni. XRD vizsgálatoknál  $\lambda$  értéke adott, a Bragg-szöget mérjük és így  $d$  értéke könnyen kiszámolható, ami az LDH-k esetén az első és (általában) a legintenzívebb reflexióból számolva a rétegtávolságot adja meg.

### **3.4.2 Infravörös (IR) spektroszkópia**

A Fourier-transzformált infravörös (FT-IR) spektrumokat egy BIORAD FTS-65 A/896 típusú, DTGS (deuterált triglicin-szulfát) detektorral felszerelt infravörös spektrofotométerrel vettük fel diffúz reflexiós üzemmódban, KBr háttérrel használva (egy minta 30 mg LDH-ből és 300 mg elporított KBr állt össze). Egy spektrumot 256 interferogrammból állítottunk elő, a 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban, 4  $\text{cm}^{-1}$  felbontással. A spektrumok feldolgozását (alapvonal-korrekción) az Origin nevű programcsomag segítségével végeztük el. Réteges kettős hidroxidok infravörös spektrumából a rétegeket alkotó fémionokról, az interkalált anionokról, a szerkezeti, valamint a rétegek közötti vízmolekulákról kaptunk információt.

### **3.4.3 Termogravimetriás (TG) analízis**

A termogravimetriás (TG) vizsgálatoknál, levegő atmoszféra mellett, 1 °C/perc (a CaFe-LDH-k esetén), illetve 5 °C/perc (a CaAlFe-LDH-eknél) felfűtési sebességgel mértünk egy Setaram Labsys terméknevű derivatográfot használva. A mérés során minden alkalommal kis, 25 – 35 mg mennyiségű mintát helyeztünk nagy tisztaságú alumínium-oxid tégelybe, és fűtöttünk fel 900 °C-ig. A hőmérséklet emelésével regisztrált tömegváltozások alapján, illetve ennek a függvénynek a deriváltjából (DTG) információt nyerhetünk az adott tömegváltozás kezdeti és vég hőmérsékletéről, valamint arról, hogy mely hőmérsékleten volt a legintenzívebb a tömegvesztés. Az általunk használt berendezés entalpiaváltozások pontos vizsgálatára nem volt alkalmas, azonban a mérési téren átvirágolt hő mennyiségét (heat flow) mérte, amiből a lejátszódó folyamatok exoterm vagy endoterm mivoltát lehetett megállapítani.

A termogravimetriás mérésekkel a réteges kettős hidroxidok termikus stabilitását lehet vizsgálni, ugyanis rájuk jellemzően, általában három lépésben veszítenek jelentős mennyiségű vizet. Elsőként 60 – 150 °C hőmérséklettartományban távozik a gyengén kötött felületi víz, ezt követi a rétegek közötti, majd végül a szerkezeti víz, amelyet a rétegek összeomlása követ. Ezen felül az interkalált anionok távozását is regisztrálhatjuk, kémiai minőségüktől függő hőmérséklettartományokban [162].

### **3.4.4 Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatok (SEM)**

A SEM (Scanning Electron Microscopy) mérésekhez egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóp (18kV gyorsító feszültséggel) állt rendelkezésünkre. A minták kétoldalú ragasztóval kerültek fel a szilícium mintatartóra, és a vizsgálat előtt vékony aranyréteget kondenzáltattunk a felületükre. Így az eredetileg szigetelő LDH részecskéket vezetővé lehet



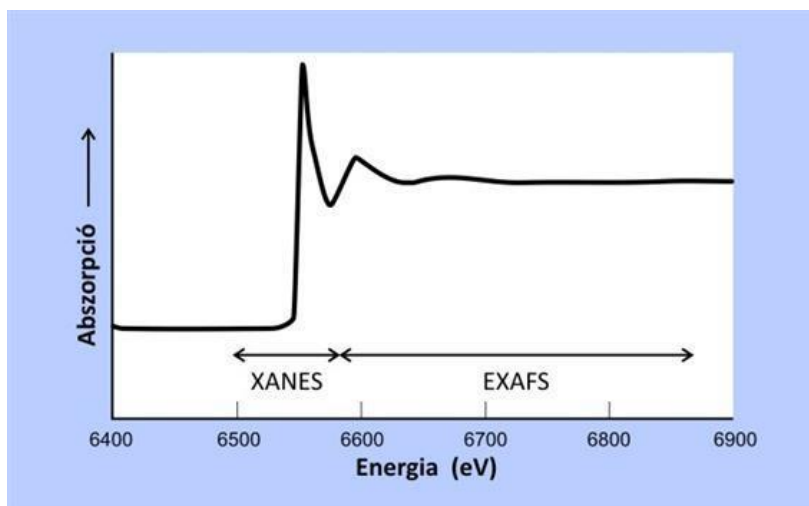
változtatni. Ez azért szükséges, hogy a mérés során ne töltődjenek fel elektronokkal és élesebb, jobb minőségű képeket lehessen készíteni a morfológiájuk vizsgálatához.

### **3.4.5 Energiadisziperzív röntgenspektrométeres analízis (EDX)**

Az elektronmikroszkóphoz csatolt Röntec QX2 energiadisziperzív (Energy Dispersive X-ray analysis - EDX) mikroanalitikai rendszer segítségével meghatározható volt a kapott anyagok elemösszetétele és elemtérképe is. Ez az elemanalitikai eljárás, az elektronsugárzás által a mintából kiváltott és annak atomjaira jellemző, karakterisztikus röntgensugárzás energiájának vizsgálatán alapul. Az energiadisziperzív spektrométerekben nagy tisztaságú germániumkristály vagy kevés lítiummal kevert szilíciumkristály detektorok találhatók. Ezek elektromos árammá alakítják a röntgensugárzást annak energiájától függően, így adva a számítógépek számára feldolgozható jelet. EDX-szel a teljes spektrum gyorsan átfogható a bórtól egészen az uránig, abszolút kimutatási határa  $10^{-15}$  g [161].

### **3.4.6 Röntgenabszorpciós spektroszkópia (XAS)**

A XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) módszert manapság egyre elterjedtebben alkalmazzák vegyületek, anyagok szerkezetének felderítésére, oxidációs számok meghatározására, illetve katalizátorok akár *in situ* vizsgálatára. A röntgenabszorpciós mérések során, az adott elemre jellemző energiáknál, ugrásszerűen röntgenfoton-abszorpció lép fel – ezeket abszorpciós éleknek nevezzük. Az abszorpciós élek olyan energiáknál jelentkeznek, melyek egy atomtörzsbeli elektron kötési (ionizációs) energiájának felelnek meg. Az élek környezetében a spektrum finomszerkezetét értékelve az abszorber atom kémiai környezetét leíró információkhoz juthatunk [163]. Az élek környezetét két csoportba szokás sorolni (18. ábra). Az egyiket, a közvetlen környezetük körülbelül 100 eV-os tartományában található finomszerkezetet nevezzük XANES (X-ray absorption near-edge structure) régióknak. A finomszerkezet információt szolgáltat például az abszorber atom/ion geometriájáról.



**18. ábra** Egy röntgenabszorpciós spektrum, a XANES és EXAFS tartományok ábrázolásával az abszorpciós él körül [163].

A másik, a lényegesen szélesebb (50 – 1000 eV) színkép-tartomány finomszerkezete az EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) régió. Ez a rész egy lecsengő amplitúdójú oszcillációkat tartalmazó szakasz, amely a kémiai szerkezettel (koordinálódó atomok anyagi minősége, koordinációs szám, kötэшosszak) kapcsolatban hordoz ismereteket. Eredete a röntgensugárzás által keltett, kilépő fotoelektronhullám, ami visszaverődik és szóródik az abszorber atom szomszédos atomjairól. A hullámok interferenciába lépnek egymással az atomok közti térben, és sajátos hullámmintázat alakul ki. A végső állapotot az abszorber és szóró/visszaverő atomok kémiai minősége, száma, valamint távolsága határozza meg. Az így létrejött spektrumok értékeléséhez külön programcsomagokra van szükség, mivel a modellfüggvény, melynek illesztésével lehet megkísérelni a kapott spektrum leírását, igen sok paramétert tartalmaz. A kiértékelés során el kell végezni a spektrum háttérkorrekcióját, normalizációját és az elméleti függvényespektrumokra való illesztését nemlineáris regresszióval. Ebben adott segédanyagok és segédfüggvények jelentős mértékben segítenek, azonban az illesztett paraméterek jó kiindulási becslült értékeire is szükség van. Az értékelés további könnyítésére a spektrumokat különböző matematikai módszerekkel szűrik (pl. Fourier-szűrés), és csak az abszorber atom körül adott távolságban elhelyezkedő atomok hatásait leíró adatokat hagyják meg, ezeket veszik figyelembe a továbbiakban. Az illesztések során az egyszeres és többszörös szóródás hatásait is külön lehet választani. Munkám során csak egyszeres szóródást alkalmazó illesztéseket használtunk, ilyenkor az abszorber atomból kilépő foton csak egy alkalommal verődik vissza az egyik környező atomról, és nem szóródik másik környező atomra majd onnan vissza az abszorber atomra.

Az EXAFS információt szolgáltat a kötéstávolságokról, a koordinálódó atomok anyagi minőségéről és kémiai állapotáról, valamint az abszorber atom koordinációs számáról folyadék és szilárd mintában egyaránt. A kötéstávolságok meghatározásánál más vizsgálati módszerek eredményeire is szükség van, ugyanis az EXAFS matematikailag csak interatomos távolság adatokat képes megadni körülbelül 0,5 %-os pontossággal.

A röntgenabszorpciós spektroszkópia szélessávú röntgenforrást igényel. Erre a legalkalmasabbak a szinkrotron sugárforrások, amelyek jól hangolhatók és nagy intenzitású sugár képzésére képesek. Ez azonban jelentősen korlátozza elérhetőségüket, hiszen viszonylag kevés helyen van a világon ilyen röntgenforrás. Az LDH-k XAS méréseit Svédországban, Lundban végeztük a MaxIV-lab szinkrotronban, az I811-es sugár kilépési ponthoz tartozó laboratóriumban. A vizsgálat során a minták vasatomjainak K-elektronhéját gerjesztettük röntgensugárzással egy  $0,5 \text{ mm} \times 1,0 \text{ mm}$  paraméterekkel rendelkező felületen. A méréseket fluoreszcens üzemmódban végeztük Si(111) monokromátor kristály alkalmazásával. A mérési eredmények értékeléshez a Demeter nevű programcsomagot használtuk [164]. Az EXAFS spektrumok Fourier transzformációja a  $2 - 11 \text{ \AA}^{-1}$  tartományban történt  $k^3$  súlyozás mellett, a háttérabszorpció kivonása után. Az EXAFS függvény szimulálása 1 és  $5 \text{ \AA}$  közötti tartományra történt, csak egyszeres szóródási paraméterek illesztésével. Így a vastartalmú LDH-k rétegeiben az Fe(III) ionok belső környezetéről, ezáltal pedig a rétegek felépüléséről kaphattunk információkat.

## 4. A kísérleti eredmények és értékelésük

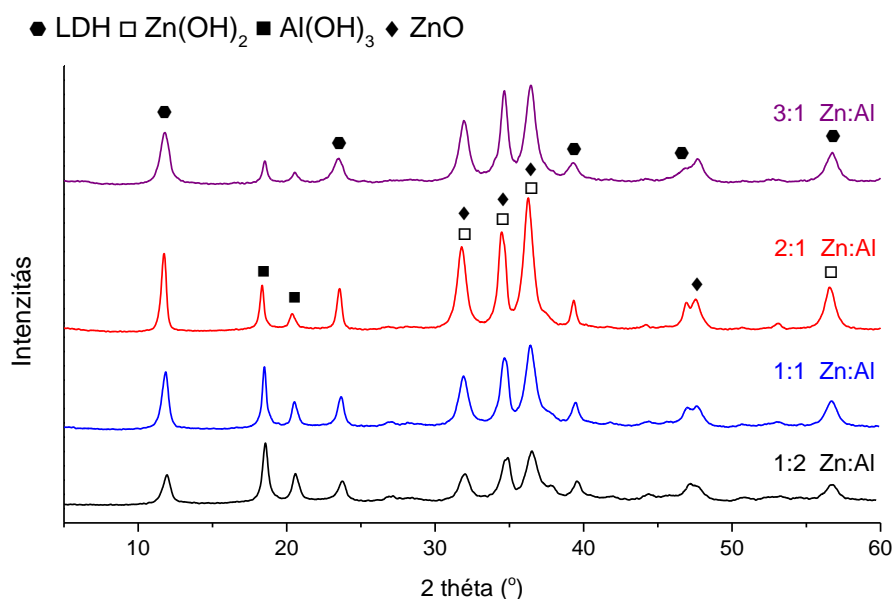
### 4.1 Az LDH szintéziskörülményeinek megismerése

Az általunk kifejlesztett, módosított mechano-hidrotermális eljárás megismerésének és fejlesztésének első lépései az azt befolyásolható paraméterek feltérképezése volt. Célunk nem csak a paramétertér megismerése volt, hanem az optimális körülmények alkalmazása a lehető legfázisztisztább és legjobban fejlett kristályokkal rendelkező LDH minták létrehozására. Ezek a vizsgálatok nem mindig követték egymást időben lineárisan, de majdnem minden LDH esetén külön-külön is elvégeztük a szintéziskörülmények optimalizálását. Az értekezés könnyebb olvasása és átlátása érdekében a különböző réteges kettős hidroxidoknál kapott eredményeket a szintézis lépéseinek sorrendjében egy-egy fejezetbe sűrítettük, igyekeztünk kiemelni a közös vonásokat, de gondot fordítottunk az egyedi, csak egy-egy LDH-ra érvényes megállapítások megfogalmazására is. A hatások pontosabb feltérképezésének érdekében egyszerre csak kevés, lehetőleg egy paramétert módosítottunk. A változásokat főként XRD mérésekkel követtük nyomon.

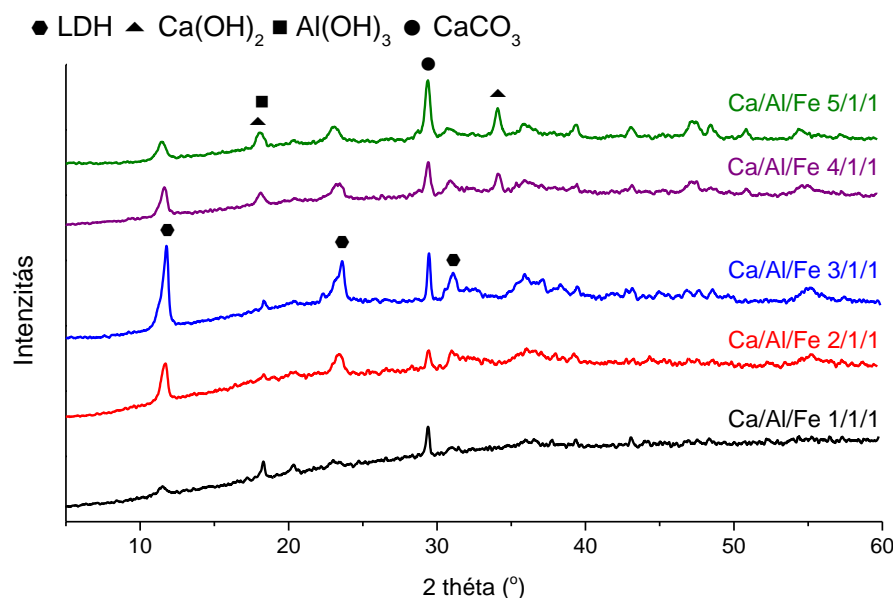
#### 4.1.1 A kiindulási anyagok megfelelő mólarányainak vizsgálata

A ZnAl-LDH-kat sokféle, egymástól akár lényegesen különböző  $M^{II}/M^{III}$  fémion aránnyal sikerült már szintetizálni [4], így a kiindulási  $Zn(OH)_2/ZnO$  és  $Al(OH)_3$  arány helyes megválasztásához többféle összetételű porkeveréket is kipróbáltunk (19. ábra). Értelemszerűen, az arányokat változtatva, az alumínium anyagmennyiségét csökkentve, a visszamaradó  $Al(OH)_3$ -hoz tartozó reflexiók (JCPDS # 70-2038) intenzitásai is csökkentek. Irodalmi eredmények szerint leggyakrabban 2:1 és 3:1  $Zn^{II}:Al^{III}$  aránnyal állítanak elő ZnAl-LDH-kat, emiatt és a 3:1 aránynál látható lényegesen kisebb alumínium-hidroxid jelek miatt, kezdeti aránynak az utóbbi összetételt választottuk. A  $Zn(OH)_2$  (JCPDS # 48-1066) és a  $ZnO$  (JCPDS # 36-1451) reflexióinak változása nem adott egyértelmű információt az LDH keletkezéséről. A réteges kettős hidroxidok első és legintenzívebb reflexiója  $11,5^\circ 2\theta$  körül, míg a második, amelynek intenzitása körülbelül fele az elsőnek,  $23^\circ 2\theta$  környékén szokott jelentkezni. XRD vizsgálataink során ezeknek a jeleknek a megjelenését, erősödését, élesedését és interkaláció esetén pedig egy adott irányba eső eltolódását kísértük figyelemmel elsődlegesen. Mindegyik típusú LDH röntgendiffraktogramját sikerült indexelnünk a hozzájuk tartozó JCPDS kártya segítségével, azonban ezeket csak a végső, legtöbb reflexiót mutató minták diffraktogramjánál jelöltük.

A kalciumalapú LDH-k esetén könnyebb dolgunk volt a fémarány kiválasztásánál, ugyanis azok csak 2:1  $M^{II}:M^{III}$  fémion-aránynál jöhetnek létre a kalcium különleges heptaédes környezeté miatt [40, 84, 85]. A CaAl- és a CaFe-LDH-k esetén készült ellenőrző XRD vizsgálatok is megerősítették ezt a megfigyelést. A  $Ca(OH)_2$  reagenst 2:1 aránynál nagyobb mennyiségben tartalmazó kiindulási porkeverékekből nem sikerült még közel fázistiszta LDH-t sem előállítani, a megmaradó kalcium-hidroxid (JCPDS # 76-0570) és a minták szárítása során a belőle képződő kalcit,  $CaCO_3$  (JCPDS # 47-1743) fázis reflexiói mindig jelen voltak. Érdekes módon a CaAlFe-LDH esetén a feleslegben lévő  $M^{III}$  tartalom segítette az LDH-k keletkezését. Ugyanis a 3:1:1  $Ca^{II}:Al^{III}:Fe^{III}$  aránynál sikerült a legjobb kristályossággal rendelkező mintákat előállítani, ami  $Ca^{II}/M^{III} = 1,5$  arányt jelent (20. ábra). A XAS és SEM mérések azonban kimutatták, hogy itt is 2:1  $Ca^{II}:M^{III}$  arányú rétegek alakultak ki, a feleslegben lévő fém ionok amorf  $M^{III}(OH)_3$  és  $M^{III}OOH$  fázisok formájában voltak jelen az LDH részecskék mellett.



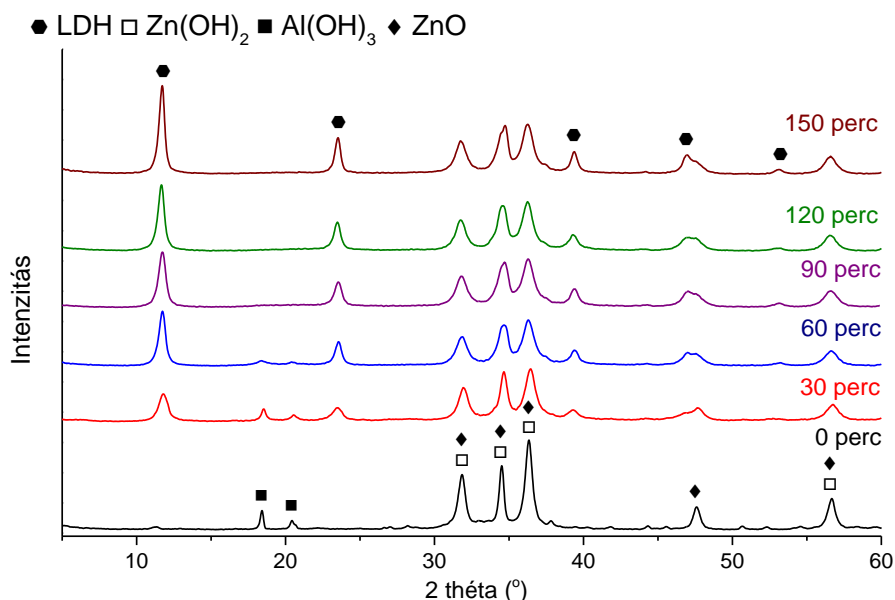
**19. ábra** A kiindulási fémarány változtatásával kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjai (30 perc száraz előőrlés, 4 óra ultrahangos kezelés, 2 ml desztillált víz, 25 °C).



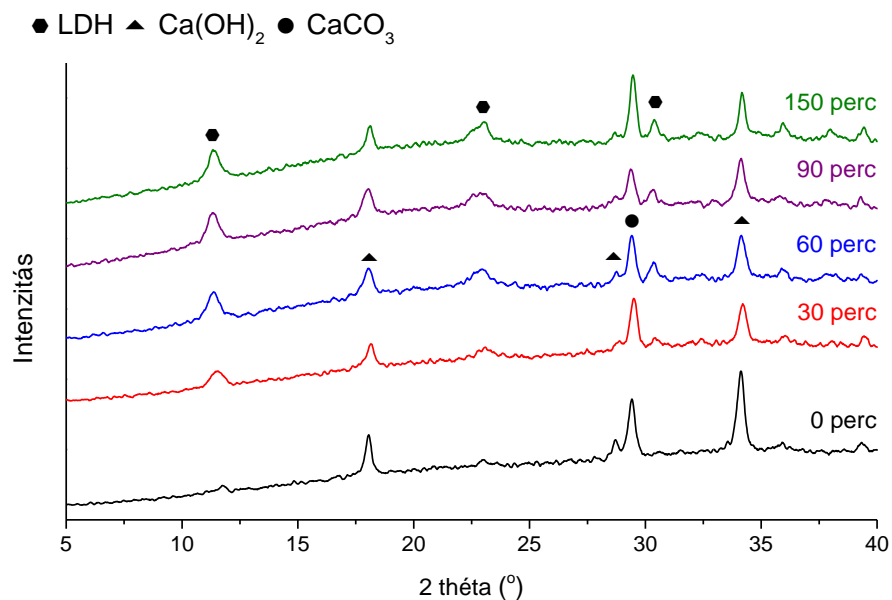
**20. ábra** A kiindulási fémarány változtatásával kapott CaAlFe-LDH-k diffraktogramjai (60 perc száraz előőrlés, 4 óra ultrahangos kezelés, 5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldat, 25 °C).

#### 4.1.2 A száraz előőrlés hatásai

A kísérleti eredmények alapján elmondhatjuk, hogy a száraz őrlés kulcsfontosságú volt a szintézisek során, ez alatt történt a reagensek elkeveredése mellett azok mechanikai aktiválása, részecskeméreteinek csökkenése, így fajlagos felületük növekedése, és a kristályok felületi hibahelyeinek megszorodása, amelyek mind az LDH keletkezésének kedveznek. A ZnAl- és a CaFe-LDH-k esetén hasonló tapasztalatokat szereztünk: őrlés nélkül nem keletkeztek LDH-k szignifikáns mennyiségben, azonban már fél óra aktiválás hatására látványosan megnöttek az LDH fázis jelenlétét mutató reflexiók intenzitásai, miközben jelentősen csökkentek a kiindulási anyagokéi. A ZnAl-LDH esetében 90 percnyi előőrlés elég volt ahhoz, hogy az alumínium-hidroxid jelei eltűnjenek (21. ábra). A CaFe-LDH mintáknál pedig azt tapasztaltuk, hogy a 90 percnél tovább tartott mechanikai aktiválás nem járt a képződő LDH-k reflexióinak intenzitásnövekedésével (22. ábra). Így a további szintézisekhez ezt az előőrlési időt tekintettük optimálisnak és alkalmaztuk.



**21. ábra** Az előőrlés idejének változtatásával kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjai (3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 4 óra ultrahangos kezelés, 2 ml desztillált víz, 25 °C).

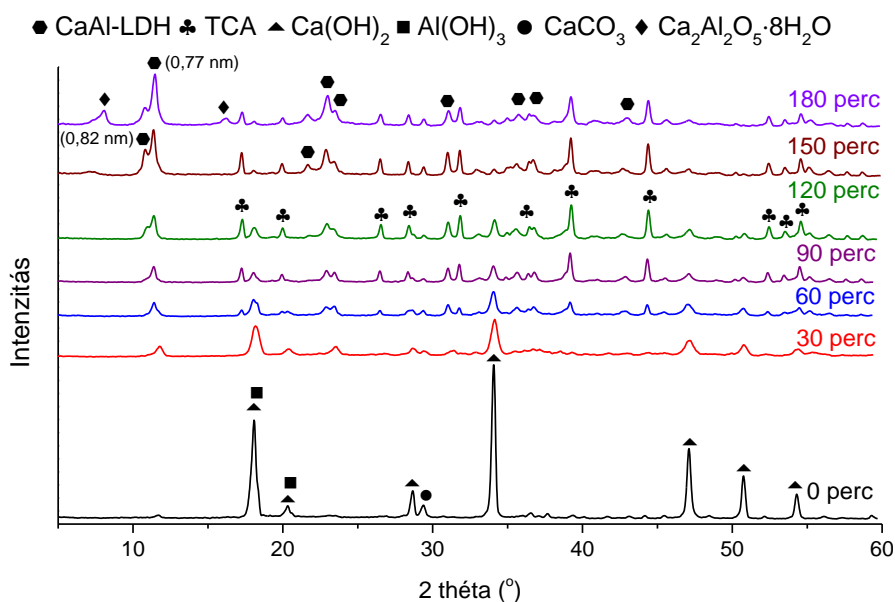


**22. ábra** Az előőrlés idejének változtatásával kapott CaFe-LDH-k diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Fe<sup>III</sup> arány, 4 óra ultrahangos kezelés, 5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 25 °C).

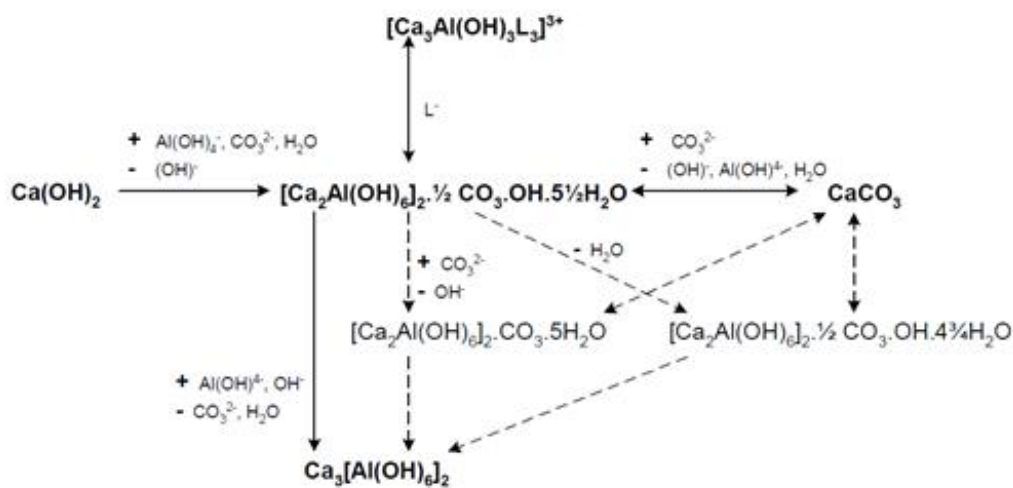
A CaAl-LDH-k előőrlése változatos fázisok keletkezését eredményezte. A kiindulási anyagok reflexióinak gyengülésével együtt, 60 perc elteltével trikálcium-aluminát (TCA – Ca<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> – JCPDS # 24-0217) képződését tapasztaltuk, majd 120 perc után már két különböző rétegtávolsággal rendelkező CaAl-LDH reflexiói voltak megfigyelhetők. A 10,8° 2θ értéknél reflexióval rendelkező LDH (0,82 nm rétegtávolság, JCPDS # 41-0221) egy hemikarbonátos forma ([Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·1/2CO<sub>3</sub>·OH·5,5H<sub>2</sub>O). A 2θ = 11,4° (0,77 nm) környékén, ennek az LDH-nak a részlegesen dehidratált alakjának a reflexiói figyelhetők meg

$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 1/2\text{CO}_3 \cdot \text{OH} \cdot 4,75\text{H}_2\text{O}$ ). Végül 150 perc után egy újabb kalcium-alumínium-oxid hidrát ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – JCPDS # 45-0564) jelenlétét azonosítottuk. Timföld előállításakor ezek a fázisok megjelenhetnek az erősen bázikus Bayer-folyadékokban is (24. ábra). A folyamatára jól mutatja, hogy a különböző összetételű CaAl-LDH-k köztitermékei lehetnek a  $\text{CaCO}_3$  és TCA keletkezés folyamatának [165].

A CaAl- és a CaAlFe-LDH rendszereknél sem keletkezett előőrlés nélkül LDH és mindkét anyag további előállításai során 60 perces mechanikai aktiválást alkalmaztunk annak érdekében, hogy elősegítsük az LDH képződését, de elkerüljük a TCA nagyobb mennyiségű megjelenését.



**23. ábra** Az előőrlés idejének változtatásával kapott CaAl-LDH-k diffraktogramjai (2:1  $\text{Ca}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány, 4 óra ultrahangos kezelés, 5 ml desztillált víz, 40 °C).

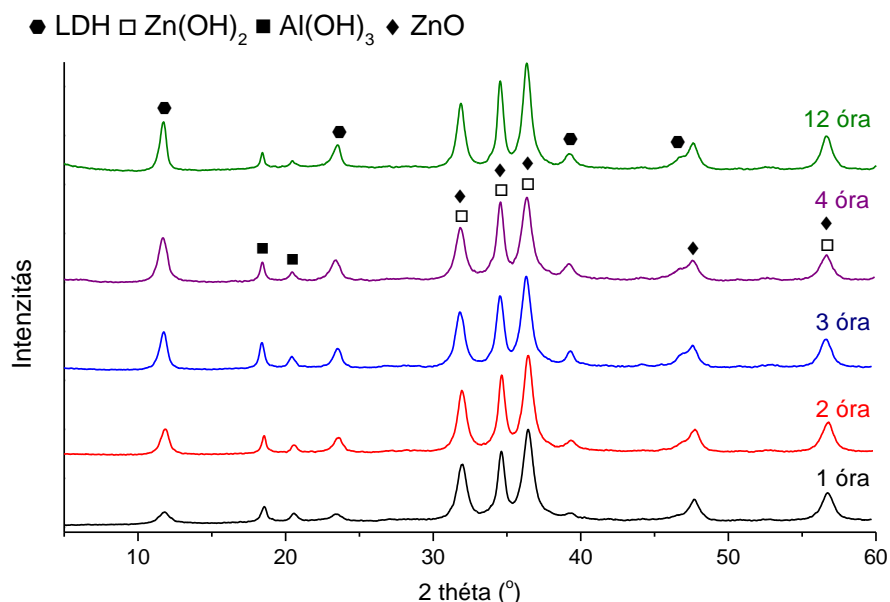


**24. ábra** A különböző kalcium-aluminát fázisok keletkezése az erősen lúgos Bayer-folyadékokban [165].

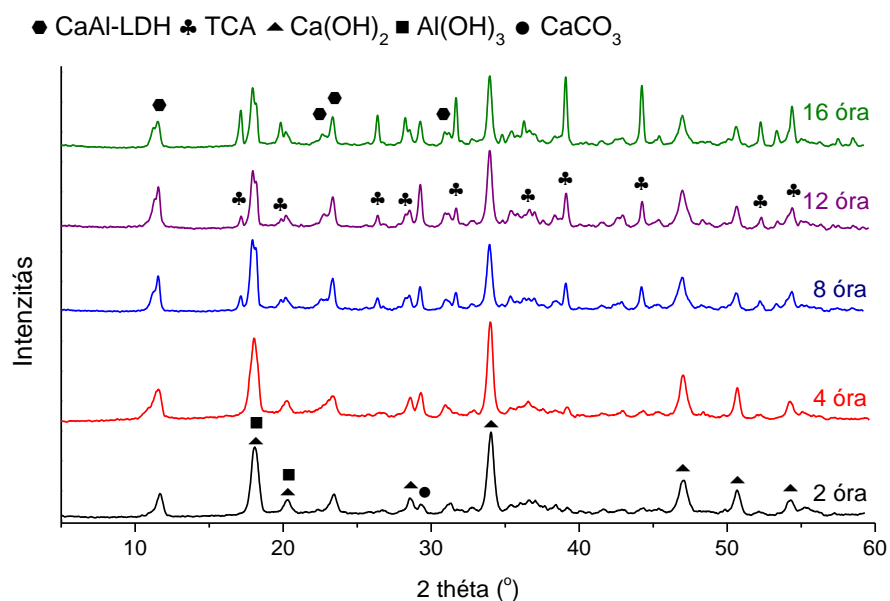


### 4.1.3 Az ultrahangos kezelés idejének hatása

Az ultrahangos kezelések vizsgálatánál többnyire megegyező eredményeket kaptunk a ZnAl-, CaAl- és a CaAlFe-LDH-k esetén – egy igen rövid, 4 órás kezelés tűnt a legcélravezetőbbnek. Az LDH-k keletkezését nem segítették a hosszabb besugárzási idők alkalmazása (25. ábra), sőt a kalcium- és alumíniumtartalmú mintáknál hasonló hatást tapasztaltunk, mint az előőrlésnél, nevezetesen a nemkívánatos TCA fázis megjelenését (26. ábra).

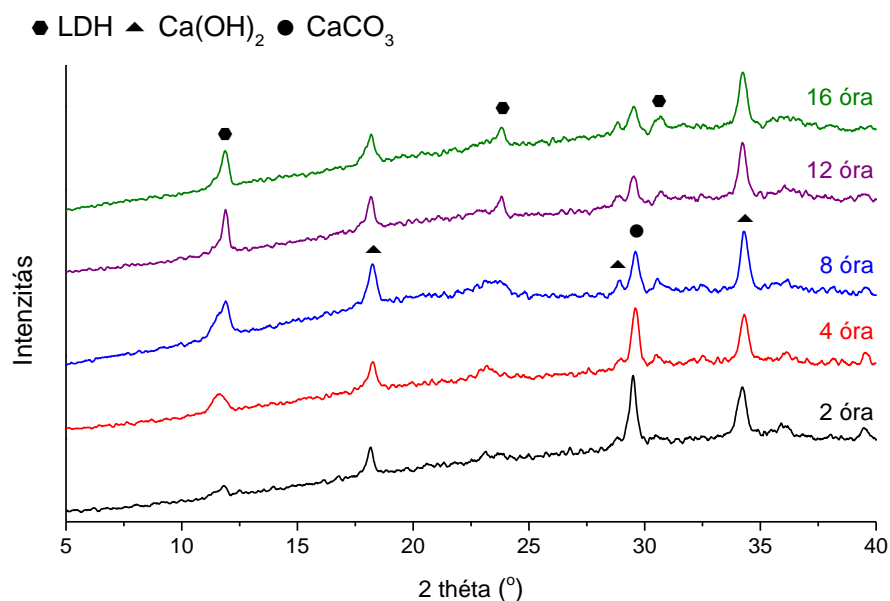


25. ábra Az ultrahangos kezelés idejének változtatásával kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjai (3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 30 perc előőrlés, 2 ml desztillált víz, 25 °C).



26. ábra Az ultrahangos kezelés idejének változtatásával kapott CaAl-LDH-k diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 30 perc előőrlés, 5 ml desztillált víz, 40 °C).

A többi rendszerhez képest a CaFe-LDH kristályok lényegesen lassabban jöttek létre; ahhoz, hogy maximális mennyiségű CaFe-LDH képződjék 12 órás ultrahangos kezelésre volt szükség (27. ábra).



**27. ábra** Az ultrahangos kezelés idejének változtatásával kapott CaFe-LDH-k diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Fe<sup>II</sup> arány, 30 perc előőrés, 5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 25 °C).

#### 4.1.4 A hozzáadott vizes oldatok hatása

Az ultrahangos kezelés előtt hozzáadott vizes oldatok hatásának vizsgálatánál a hidroxidionokon kívül karbonát aniont is tartalmazó oldatokat is felhasználtunk, így szigorúan véve ez esetekben is beszélhetünk interkalációs folyamatokról, hiszen a kiindulási reagensek adta anionokon kívül másik fajta aniont is beépítettünk így. Azonban a halogenidek, a többi oxo anion és az azid anion beépítését egy külön fejezetben tárgyaljuk.

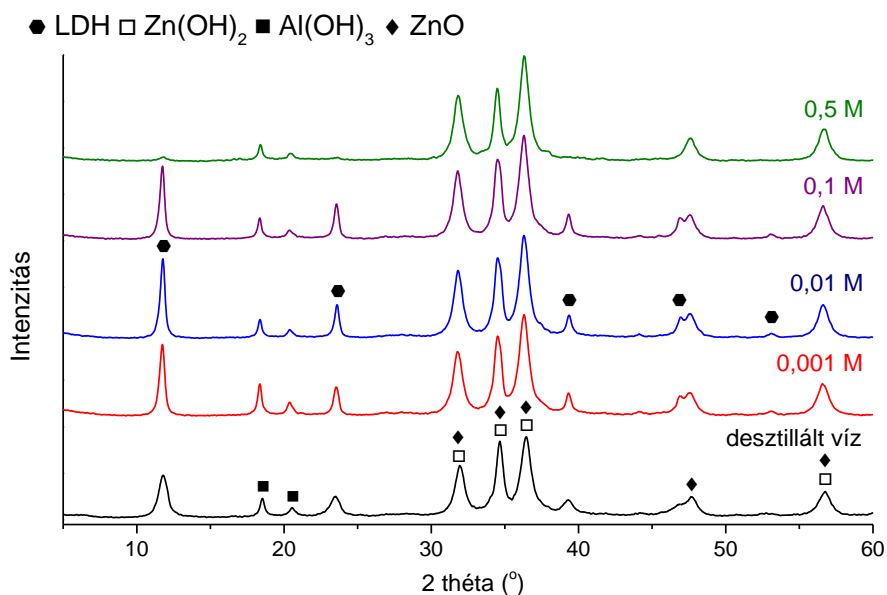
A ZnAl-LDH szintézisének 2 ml térfogatú csöveket alkalmaztunk, majd később a többi LDH esetén kényelmi okokból a nagyobb 5 ml térfogatúak használatára tértünk át. Mindkét kísérleti elrendezés esetén a vizet, amely az LDH-k egyik építőeleme, óriási feleslegben adtuk a porkeverékekhez.

A ZnAl-LDH keletkezésének segítésére elsőként a közeg lúgosságát növeltük meg. A diffraktogramok alapján a hozzáadott hidroxidionok valóban segítették az LDH részecskék keletkezését, és javították azok minőségét: élesebb, intenzívebb reflexiók figyelhetők meg a 28. ábrán. A hidroxidionok, töltéskompenzáló anionként a rétegek közé beépülve segítették elő a réteges szerkezet létrejöttét. Mivel mindegyik kiindulási reagens amfoter jellegű, így a lúgkoncentráció növelése egy határon túl már nem volt célravezető, a cink és alumínium

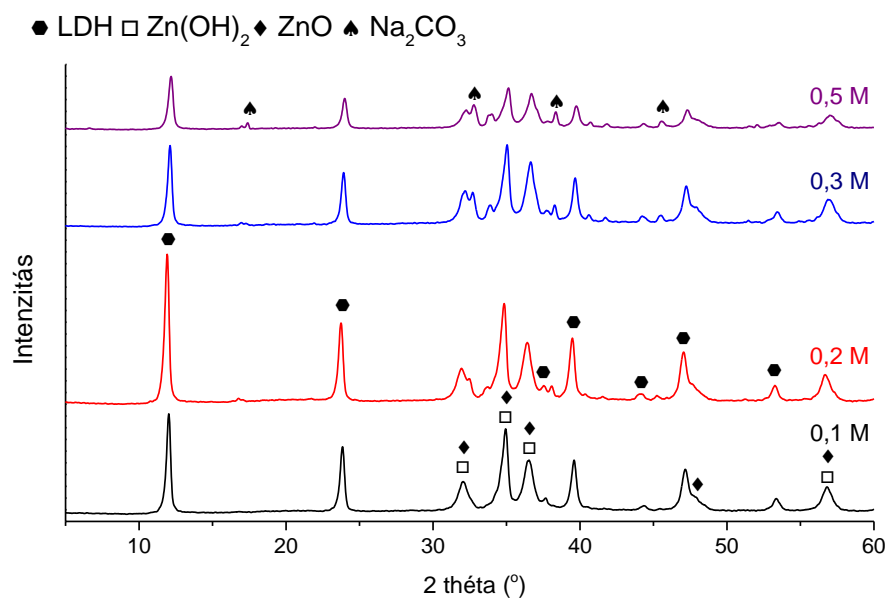
tetrahidroxo-komplex formák váltak a kedvezményezettebbé az LDH fázis rovására. Az eredmények alapján a 0,01 M NaOH-oldat használatát javasoljuk.

Infravörös spektroszkópiás mérésekkel kimutattuk, hogy rétegek közé karbonát anionok is beépültek az oldatból, melyek feltehetően az oldott légköri CO<sub>2</sub>-tartalomból származtak. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oldatot alkalmazva még tovább tudtuk növelni a kiindulási anyagok átalakulását (29. ábra). Az LDH jellemző reflexióinak intenzitásai drasztikusan megnöttek, ám a Zn(OH)<sub>2</sub> és a ZnO jelei nem tűntek el teljesen. Az SEM-EDX mérésekkel kimutattuk, hogy 1:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> fémion aránynál alakultak ki a rétegek az LDH-kban, így az összes cink ion felhasználására nem is volt lehetőség. A koncentráció további növelése ez esetben sem hozott javulást, a be nem épült karbonát anionok kristályvizes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (JCPDS # 76-0910) formában maradtak a mintában.

Az ilyen cink ionokban szegény LDH-k kialakulásakor az Al(OH)<sub>3</sub> adja az alapvázat, annak rétegeibe épülnek be a cinkionok. Ez magyarázatot ad arra is, hogy az alumínium-hidroxid reflexiói miért tűntek el az előőrlés hatására. Feltehetően már 90 perces kezelés elég volt ahhoz, hogy mechanikailag aktiválja az egész Al(OH)<sub>3</sub> fázist, és az a kellő mennyiségű cink ion felvételével LDH-vá alakulhasson.



**28. ábra** A különböző koncentrációjú NaOH-oldatokkal kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjai (3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 30 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos kezelés, 2 ml oldat, 25 °C).



**29. ábra** A különböző koncentrációjú  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -oldatokkal kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjai (3:1  $\text{Zn}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány, 90 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos kezelés, 2 ml oldat, 25 °C).

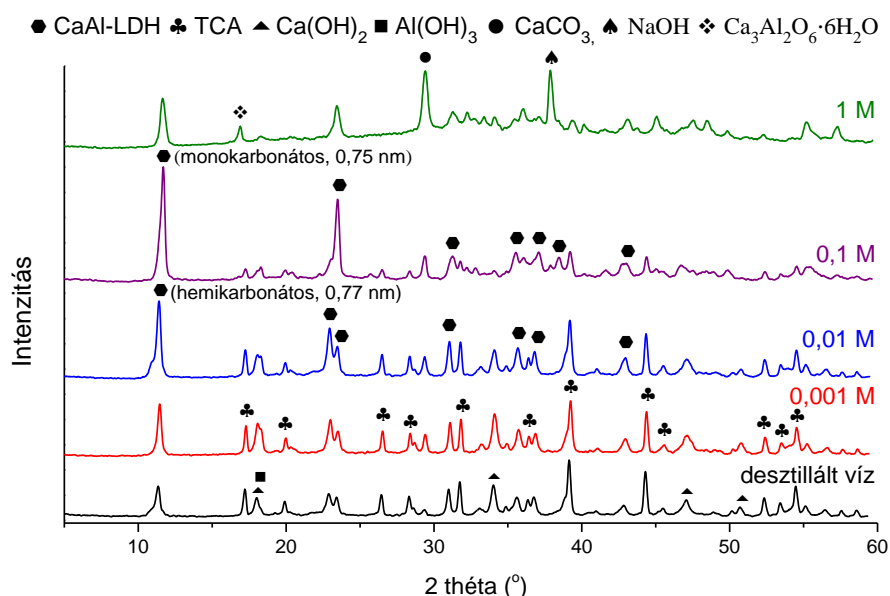
Ahogy a 24. ábra is mutatja, a TCA keletkezését vissza lehet szorítani karbonát anion hozzáadásával, ezért a CaAl-LDH szintézisekor is  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -oldatot adtunk az összeőrölt porkeverékekhez. Vizsgáltuk azt, hogy mit kell tenni azért, hogy a lehető legjobb minőségű kristályokkal rendelkező LDH-kat hozzuk létre a lehető legkevesebb TCA szennyezéssel. Az előőrlés idejét 90 percre növeltük, hogy könnyebben követhessük a trikalcium-aluminát fázis változásait (30. ábra).

A karbonát anion koncentrációjának növelése valóban segítette az LDH keletkezését, miközben az anion beépült a rétegek közé. A karbonát ion nagyon szívesen épül be a rétegek közé, valószínűleg ez egy fontos oka a megfigyelt hatásnak. 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -oldat használatával lényegesen vissza lehetett szorítani a TCA keletkezését, azonban nem teljesen, mivel az az LDH fázisból alakul ki, amelynek mennyisége viszont a mintában folyamatosan nőtt. Ezen felül a karbonát anion mennyiségének növelése a TCA oldódását is fokozhatta így segítve annak kalcitá alakulását [166]. Ugyanennél a mintánál fontos szerkezeti változásokat észleltünk: csökkent a rétegtávolság, és  $23^\circ 2\theta$  környékén eltűntek a dupla reflexiók. Ezek azt mutatják, hogy a karbonát anion koncentráció elegendően nagy lett ahhoz, hogy a dehidratált hemikarbonát forma helyett a monokarbonát LDH ( $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2\cdot\text{CO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) alakuljon ki (JCPDS # 41-0219). Érdeemes még megemlíteni, hogy a beépülő anion koncentrációjának további növelése itt sem hozott kedvező eredményeket.

1 M-os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -oldat esetén a  $\text{CaCO}_3$  fázis nem csak a TCA-ból, de a kiindulási kalcium-hidroxidból és a már kialakult LDH-ből is nagy mennyiségben létre tudott jönni (a 24. ábra

mutatja a valószínű átalakulási utat). Az LDH, a TCA és a  $\text{CaCO}_3$  mellett nagy mennyiségben képződött NaOH (JCPDS # 35-1009) is, amely a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ionsere reakciójából származhatott. Végül ebben a tömény oldatban egy további kalcium-aluminát fázis keletkezésére is találtunk jelet, amely a hidratált TCA egyik formája ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – JCPDS # 71-0735).

A továbbiakban a CaAlFe- és a CaFe-LDH-k esetén 0,1 M koncentrációjú oldatokat használtunk a szintézisekhez.



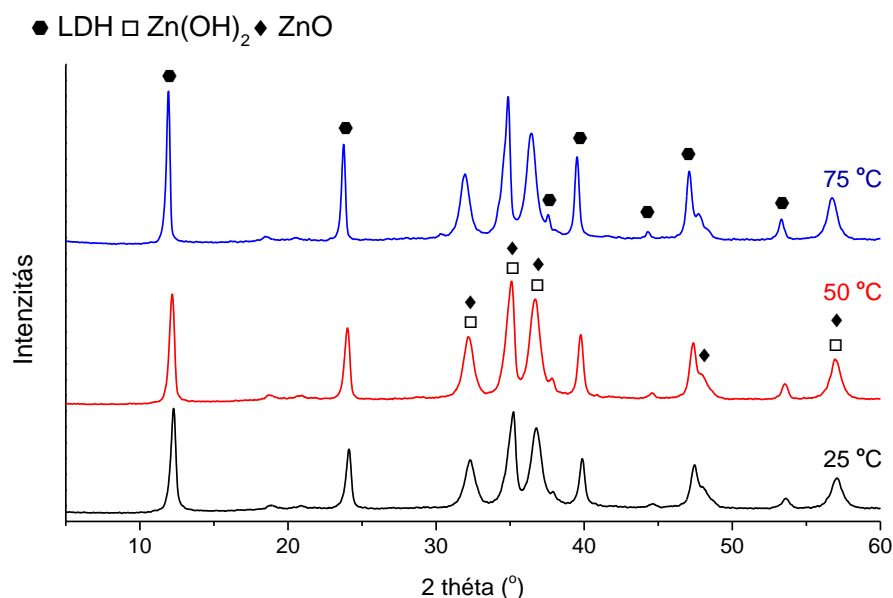
**30. ábra** A különböző koncentrációjú  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -oldatokkal kapott CaAl-LDH-k diffraktogramjai (2:1  $\text{Ca}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány, 90 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml oldat, 40 °C).

#### 4.1.5 A hőmérsékletváltoztatások eredményei

Az ultrahangot közvetítő közeg és így a porkeverékhez adott folyadék hőmérsékletének emelése segítette az LDH-k keletkezését (31. – 34. ábrák). A reflexióik élesedtek, félértékszélességük folyamatosan csökkent, ez pedig növekvő kristályrészecske átmérőkre utal (1. táblázat). Számolásaink során az LDH-k első és legintenzívebb reflexióit használtuk fel. A kapott adatok megerősítik Zeng és munkatársai által leírtakat, miszerint a hőmérséklet emelésével az *a* és *b* tengelyek menti, a rétegek síkjában történő kristálynövekedések erősödnek fel [92].

**1. táblázat** A hőmérséklet emelésével kapott átlagos részecskeátmérők.

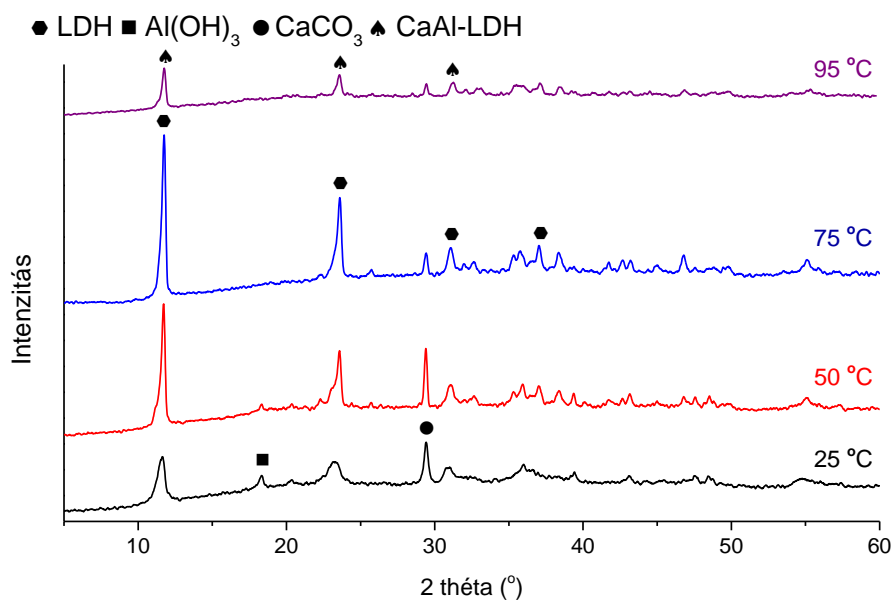
	ZnAl-LDH	CaAl-LDH	CaAlFe-LDH	CaFe-LDH
25 °C	24 nm	18 nm	15 nm	7 nm
50 °C	22 nm	35 nm	28 nm	12 nm
75 °C	34 nm	38 nm	30 nm	15 nm (70 °C)



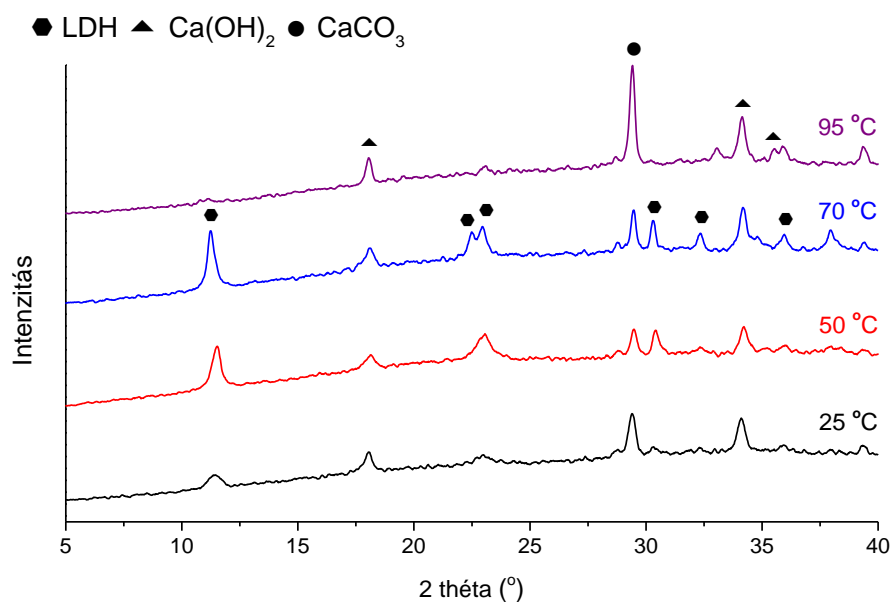
**31. ábra** A hőmérséklet emelésével kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjai (3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 90 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 2 ml 0,01 M NaOH-oldat).

A kalciumtartalmú mintáknál 25 °C és 75 °C között megduplázódtak a részecskeátmérők, feltételezhetjük, hogy ehhez az intenzív növekedéshez a kalcium-hidroxid exoterm oldódásának is köze lehet. Ugyanis a hőmérséklet emelésével így növelhettük a szilárd fázisban maradó kalciumtartalmat, ami az LDH keletkezésére jótékony hatással volt. Mindegyik kalciumtartalmú LDH esetén megfigyelhető a diffraktogramokon az, hogy magasabb hőmérsékleteken a kalcit fázis keletkezése visszaszorult, és az LDH-k reflexiói pedig intenzívebbeké váltak. A CaAlFe-LDH esetén az alumínium-hidroxid jeleinek eltűnése azt mutatja (32. ábra), hogy a kalcium-hidroxid a karbonát anion helyett az alumínium-hidroxiddal reagált, így LDH keletkezett.

A vas-hidroxid reagens termikus stabilitása rosszabb, mint az összes többi kiindulási reagensé: 70 °C felett még vizes közegben is képes dehidratálódni és amorf vas-oxidá alakulni [167]. A CaFe-LDH diffraktogramján látszik (33. ábra), hogy 70 °C felett nem keletkezett LDH, a vas-oxid nem tudott kiindulási anyag lenni a folyamatban, így a karbonát anion sem tudott beépülni a rétegek közé, helyette a kalcium-hidroxiddal reagálva kalcitot képzett. A CaAlFe-LDH szintézisekor 75 °C felett tapasztaltunk romlást az LDH fázis kristályosságában (32. ábra). A SEM-EDX mérések bizonyították, hogy 95 °C-on CaAlFe-LDH helyett monokarbonátos CaAl-LDH és CaCO<sub>3</sub> (amely így a 2:1 Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arányban kialakuló LDH miatt feleslegbe került kalcium-hidroxidból jött létre) keletkezett.



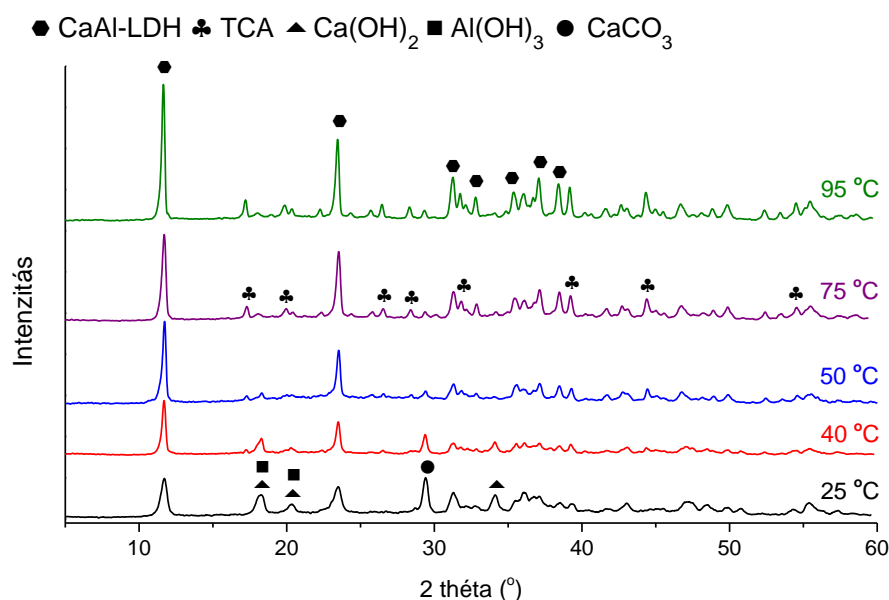
**32. ábra** A hőmérséklet emelésével kapott CaAlFe-LDH-k diffraktogramjai (3:1:1 Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup>:Fe<sup>III</sup> arány, 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldat).



**33. ábra** A hőmérséklet emelésével kapott CaFe-LDH-k diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Fe<sup>III</sup> arány, 90 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldat).

A CaAl-LDH-k esetén, a többi LDH-től eltérően, öt fázis is elkülöníthető a diffraktogramokon (34. ábra), ezek mennyiségének követésével lehetséges volt részletesebben is felderíteni a hőmérsékletnövelés okozta hatásokat. A minták tömeg%-os összetételét az egyes fázisokhoz tartozó reflexiók területei alapján számoltuk az Xpowder program segítségével [168]. A 2. táblázat is jól mutatja, hogy kalcium-karbonát melléktermék keletkezése nagymértékben csökkent a hőmérséklet emelkedésével, a kalcium-hidroxid oldhatóságának csökkenésével. 25 °C-ról 40 °C-ra növelve a hőmérsékletet megduplázódott a keletkező LDH mennyisége,

miközben a kiindulási reagenseké és a kalcité csökken. 40 °C felett a kalcium-hidroxid és az LDH fázisok nem változtak szignifikánsan. Azonban az Al(OH)<sub>3</sub> és a CaCO<sub>3</sub> mennyisége végig csökkent, mialatt a TCA részecskékből egyre több keletkezett. Ezek a megfigyelések arra engednek következtetni, hogy 40 °C felett a Ca(OH)<sub>2</sub> az Al(OH)<sub>3</sub>-dal elreagálva inkább képzett trikálcium-aluminátot, mint a karbonát anionnal kalcitot. Az is elképzelhető még, hogy a hőmérséklet növelésével a CaCO<sub>3</sub> és az Al(OH)<sub>3</sub> között olyan szilárd fázisú reakció zajlott le, amely szintén TCA-t eredményezett. Miután a 40 °C feletti hőmérséklet hatására csak kevéssel képződött több LDH, így a későbbi szintézisek során ezt a közel szobahőmérsékletet alkalmaztuk a szintézis könnyebb végrehajtása és energiagazdaságosabb mivolta miatt.



**34. ábra** A hőmérséklet emelésével kapott CaAl-LDH-k diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oldat).

**2. táblázat** A hőmérséklet emelése okozta változások a fázisok tömeg%-os megoszlásában.

	LDH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	TCA
95 °C	74,6	0,8	1,0	5,6	18,0
75 °C	74,1	1,2	1,4	5,9	17,3
50 °C	74,1	1,1	4,2	8,7	11,9
40 °C	73,2	1,8	6,3	13,2	5,5
25 °C	36,9	5,9	11,4	40,9	5,0



## 4.2 Oxo, halogenid és azid anionok beépíthetőségének vizsgálata

Az LDH-k rétegekzi anionjainak cserélését a szakirodalom inert, CO<sub>2</sub>-mentes légkör mellett ajánlja, a karbonát anion igen hatékony beépülésének megakadályozására. Kísérleteink során csak a CaAl-LDH szintézisnél alkalmaztunk ilyen atmoszférát, egy 'glovebox'-ban zártuk le a folyadékkal telt mintákat az ultrahangos kezelés előtt. A CaAlFe- és a CaFe-LDH-k esetén bebizonyítottuk, hogy ez a szintézisteknika, az interkalálható anion megfelelően megválasztott koncentrációja mellett, nem igényel inert légkört. Ez a témakör igen szerteágazó, hiszen a minták szintézisével és szerkezeti jellemzésükkel is foglalkozunk, ezért mindegyik LDH-t külön fejezetben tárgyalom. Továbbá a réteges kettős hidroxidok Miller-indexelését, ha rendelkeztek JCPDS kártyával, szintén itt mutatom be.

Kísérleteim során a karbonát ionokat ellenionként tartalmazó LDH-kat tekintettem kiindulási alapmintáknak, mivel a karbonát anion erőteljes beépülése tudta a legjobban segíteni az LDH-k kialakulását. Azonban ezek az LDH-k nehezen vagy egyáltalán nem használhatók fel az ioncsere reakciókban, mert a karbonát ionok erősen „ragaszkodnak” a rétegekzi térhez. Ezért olyan LDH-k készítését határoztuk el, amelyek rétegei között nagyobb méretű, egyszeres negatív töltésű anionok helyezkednek el. Ezek az ionok képesek könnyebben kilépni a rétegekzi térből, ha alkalmazási területük úgy kívánja.

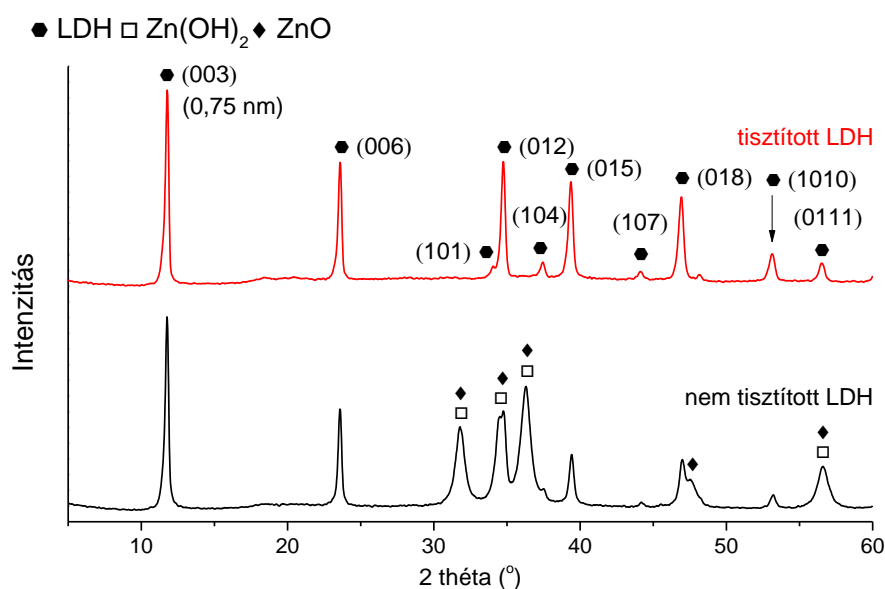
Az LDH szintézisek az előzetesen felderített, legkedvezőbb paraméterek mellett történtek.

### 4.2.1 A ZnAl-LDH tisztítása

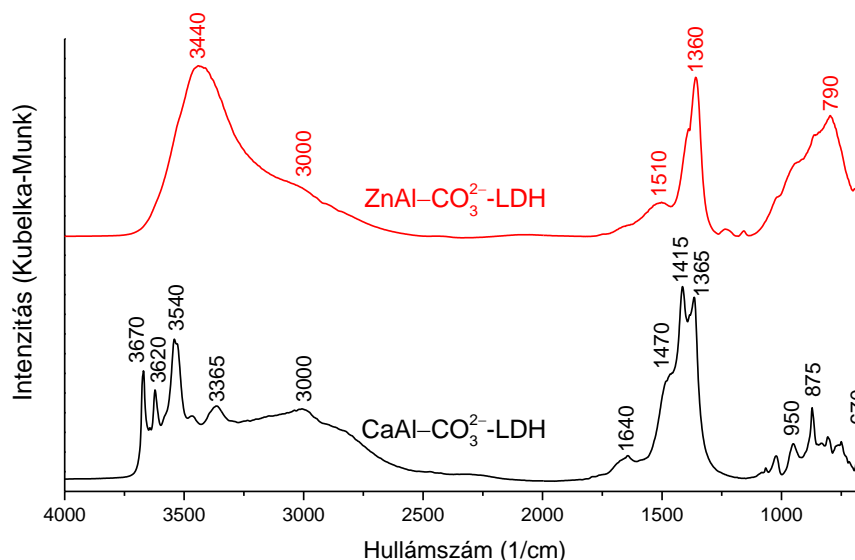
A cinktartalmú LDH-knál nem végeztünk külön interkalációs kísérleteket, hidroxid és karbonát aniont vegyesen tartalmazó LDH-kat hoztunk csak létre, azonban a teljesség kedvéért azoknak a mintáknak a szerkezeti jellemzését is itt tárgyaljuk.

A hőmérséklet emelése nem eredményezett még csak közel fázistiszta LDH mintát sem, nem segítette a kiindulási anyagok további átalakulását ZnAl-LDH-vá. A későbbi mérések igazolták, hogy erre nem is lett volna lehetőség, mivel „cinkszegény” LDH-k alakultak ki, melyeknél az alapvázat adó gibbszit réteg arányaiban nem tudott annyi cink iont megkötni, mint amennyi a kiindulási porkeverékben volt. A fázistiszta minták készítéséhez, olyan tisztítási eljárást dolgoztunk ki, mellyel az LDH fázis sértetlen maradt a cinkvegyületek eltávolítása közben. Erre a legalkalmasabbnak egy 25 tömeg%-os NH<sub>3</sub>-oldattal történő kezelést találtunk. A folyamat során a ZnAl-LDH finom porához ammónia oldatot öntöttünk, a keletkezett szuszpenziót 5 percig ultrahangos kádba helyeztük, majd a keveréket szűrőpapíron desztillált vízzel mostuk. Így az elreagálatlan Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO felesleget cink-tetraammin-komplex vegyület (Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>)

formájában eltávolíthatuk az LDH fázis mellől. Ilyen eljárásra az LDH-k szakirodalmában nem találtunk példát, feltehetően az alumíniumréteg térben gátolta a beépült cink ionok komplex képződését így csak az LDH részecskék melletti cinktartalmú anyagokkal volt képes az ammónia elreagálni. A mosás után kapott minták diffraktogramján minden olyan LDH reflexió (ZnAl-LDH – JCPDS # 38-0486) láthatóvá vált, melyet eddig a  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  és a ZnO jelei elfedtek (35. ábra). Az első reflexió helye ( $11,75^\circ 2\theta$ ) a karbonát anionok jelenlétét mutatja a rétegek között [169]. Az IR spektroszkópiai mérések is megerősítették ezt,  $1360\text{ cm}^{-1}$ -nél a karbonát anionra jellemző aszimmetrikus nyújtórezgés megjelenik a spektrumon. Ezen felül a többi rezgési sáv is az LDH fázis keletkezését bizonyította; a  $790\text{ cm}^{-1}$  környékén látható széles sáv jelzi a rétegekben található Zn–O–Al egységek nyújtórezgéseit. A magasabb hullámszámoknál ( $2700\text{ cm}^{-1}$ -től) széles, jól strukturált sáv figyelhető meg, amely a rétegek közötti térben ( $3000\text{ cm}^{-1}$  körül) lévő és a rétegeket felépítő hidroxil-csoportoknak (maximum  $3440\text{ cm}^{-1}$  körül) tulajdonítható. Az  $1510\text{ cm}^{-1}$ -nél látható jel a kevés, felületen adszorbeálódott karbonát aniontól származik [4].



**35. ábra** Az optimális körülményű szintézis és az  $\text{NH}_3$ -oldatosmosás után kapott ZnAl-LDH diffraktogramjai (3:1  $\text{Zn}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány, 90 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 2 ml 0,01 M NaOH oldat,  $25^\circ\text{C}$ ).



**36. ábra** A karbonát aniont tartalmazó, fázisztiszta ZnAl-LDH és a közel fázisztiszta CaAl-LDH infravörös spektrumai.

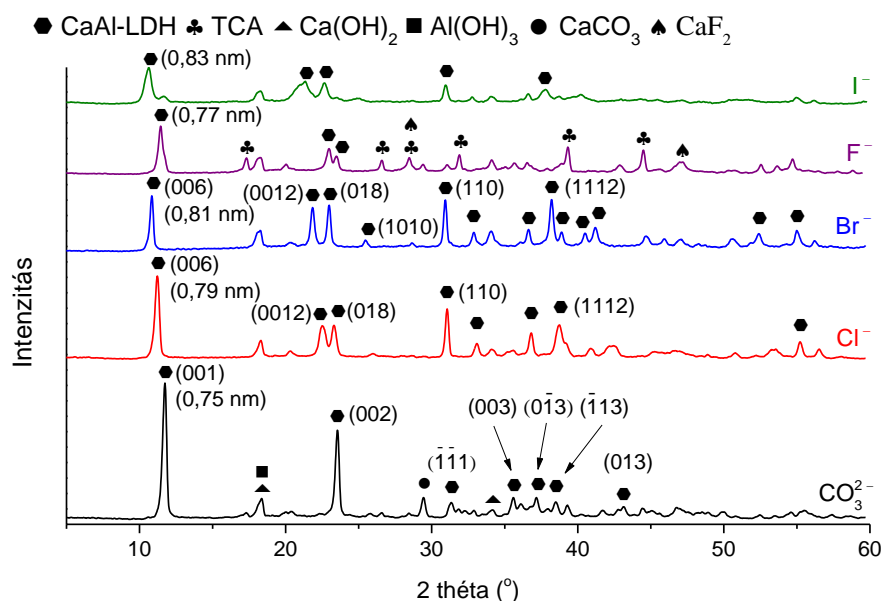
#### 4.2.2 Egyszerű halogenid anionok beépítése CaAl-LDH-ba

A halogenidionok interkalálásakor hasonlóan jártunk el, mint a karbonáttartalmú minták esetén, csak a porkeverékekhez hozzáadott folyadék összetételét változtattuk a megfelelő halogenid nátriumsójának oldatára. Továbbá azért, hogy kompenzáljuk az anionok töltéskülönbségéből eredő hiányt, az egyszeres töltésű anionokat 0,1 M helyett 0,2 M-os koncentrációval alkalmaztuk. A röntgendiffrakciós mérések kimutatták, hogy ez a koncentráció, fluorid anion kivételével, elegendő volt az LDH-k közel melléktermékek nélküli sikeres szintéziséhez (37. ábra). A klorid (JCPDS # 35-0105), bromid (JCPDS # 42-1473) anionokat tartalmazó LDH-k és a karbonátos LDH-k (JCPDS # 41-0219) reflexióit is JCPDS kártyák alapján indexeltük. A fluorid és jodid anionokkal interkalált mintákról nem állt rendelkezésünkre információ a JCPDS-ICDD adatbázisban, azok reflexióinak azonosítása a fentebb említett LDH-k kártyái alapján történtek. A kloridos és a bromidos CaAl-LDH-k esetén dupla csúcs látható  $22^\circ$  és  $23^\circ$   $2\theta$  környékén, ezek a jelek a fluorid- és jodidtartalmú mintáknál is megjelentek. Továbbá a csúcsok folyamatosan távolodtak egymástól a rétegtávolságok növekedésével, a beépített anionok átmérőjével párhuzamosan, a fluoridtartalmú LDH-től ( $0,77$  nm,  $2\theta = 11,45^\circ$ ) kezdve, egészen a jodid-tartalmúig ( $0,83$  nm,  $2\theta = 10,63^\circ$ ).

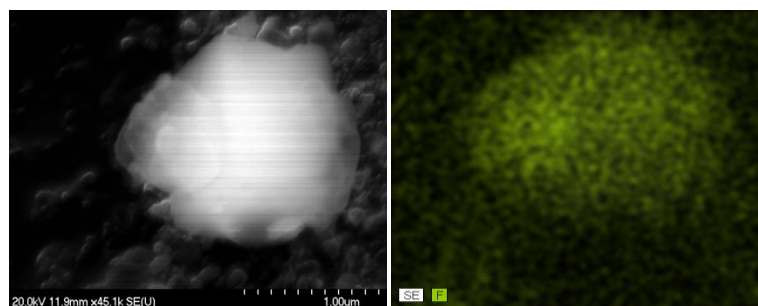
A keletkező LDH-k reflexióinak intenzitása jól láthatóan követte a halogénidek ismert liotróp sorát:  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ . A fluoridtartalmú minták azonban kivételt képeztek. Nagy mennyiségű TCA létrejöttét lehetett megfigyelni, és a keletkező LDH-k kristályrészecskéinek átmérője is lényegesen kisebb volt, a bromidos LDH-nál tapasztaltnál (CaAl-Br<sup>-</sup>-LDH: 35 nm, CaAl-F<sup>-</sup>-

LDH: 25 nm). Az itt és a CaFe-LDH vizsgálatánál nyert információk alapján azt mondhatjuk, hogy a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és a NaF reakciójában keletkező vízoldhatatlan  $\text{CaF}_2$  fázis (JCPDS # 75-0363) keletkezése akadályozta az LDH létrejöttét. Arra azonban nem találtunk magyarázatot, hogy ez milyen módon segíthette a TCA képződését. SEM–EDX méréseink megerősítették, hogy az LDH részecskében a  $\text{Ca}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány valóban 2:1, valamint kimutattuk a halogenid ionok jelenlétét is (38. ábra).

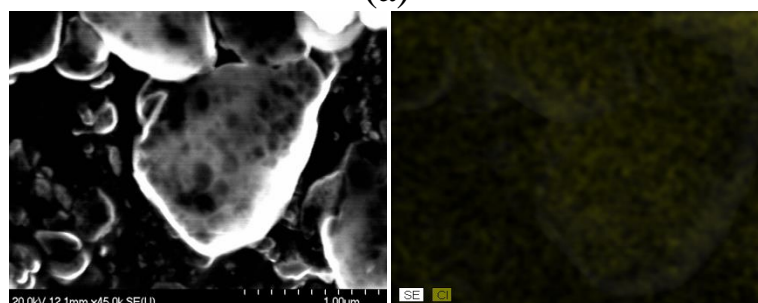
Az egyatomos molekulák rezgéseit az infravörös spektroszkópai mérések nem jelzik, a halogéntartalmú LDH-k esetén csak az LDH-kra jellemző sávokat figyeltünk meg, ezért egyedül a „karbonátos” minta spektrumát mutatom be (36. ábra). Nagy hullámszámoknál ( $3670\text{ cm}^{-1}$  és  $3620\text{ cm}^{-1}$ -nél) látható abszorpciós csúcsok a rétegekben található monomer hidroxil-csoportok jelenlétére utalnak, míg  $3540\text{ cm}^{-1}$  és  $3365\text{ cm}^{-1}$ -nél megfigyelhető jelek az Al-OH és a Ca-OH egységekhez tartozó O–H nyújtórezgések.  $3000\text{ cm}^{-1}$  környékén szintén a rétegek közötti, egymással hidrogénhidás kölcsönhatásban lévő OH-csoportok rezegnek. Alacsonyabb hullámszámok felé közelítve megjelennek  $1640\text{ cm}^{-1}$  és  $1470\text{ cm}^{-1}$ -nél a rétegek közötti térben lévő vízmolekulák deformációs rezgései és a kalcit karbonát csoportjának aszimmetrikus nyújtórezgése.  $1415\text{ cm}^{-1}$ -nél megfigyelhető egy igen intenzív csúcs, mely az LDH-k felszínén reverzibilisen adszorbeált  $\text{CO}_2$ -tól származik.  $1365\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sáv ezúttal is mutatja a karbonát anionok sikeres beépülését a rétegek közötti térbe. Végül az  $1000\text{ cm}^{-1}$ -nél alacsonyabb hullámszámoknál látható abszorpciós csúcsok a fém-oxigén rezgéseket szemléltetik [170–172].



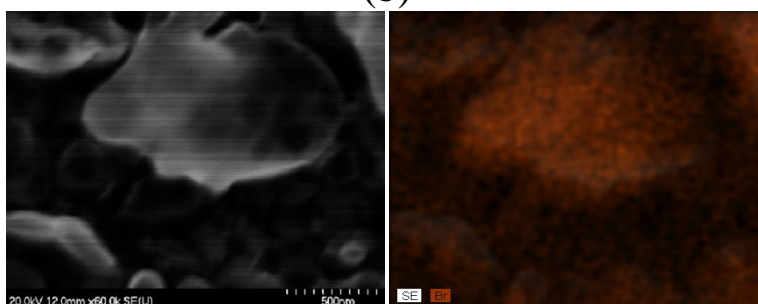
**37. ábra** A különböző anionok beépítésével kapott CaAl-LDH-k diffraktogramjai (2:1  $\text{Ca}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány, 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml nátriumsó-oldat,  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ).



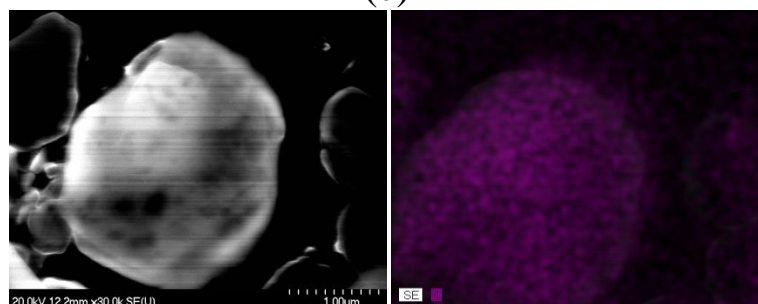
(a)



(b)



(c)



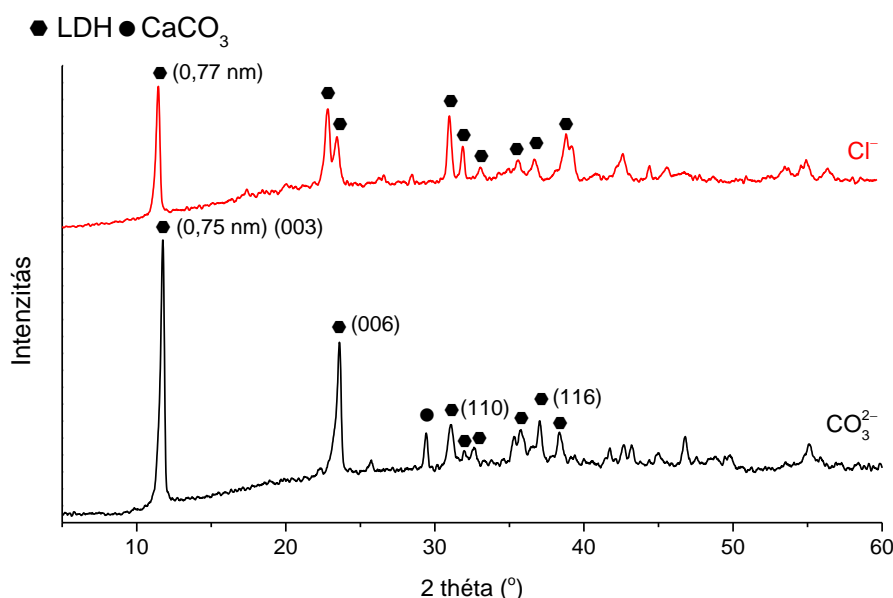
(d)

**38. ábra** Aranyréteg nélkül készült kevésbé éles SEM felvételek és a hozzá tartozó elem térképek a (a) CaAl-F<sup>-</sup>-LDH, (b) CaAl-Cl<sup>-</sup>-LDH, (c) CaAl-Br<sup>-</sup>-LDH és (d) CaAl-I<sup>-</sup>-LDH-król.

#### 4.2.3 Klorid és karbonát anionokkal interkalált CaAlFe-LDH-k

Kísérleteink során vizsgáltuk a CO<sub>2</sub>-mentes atmoszféra alkalmazásának szükségességét, és úgy találtuk ez a szintézis módszer ezt nem igényli. Fontosabb a hozzáadott folyadék anion koncentrációjának helyes megválasztása, amelynek elég nagyoknak kellett lennie ahhoz, hogy a légkörből származó karbonát aniont „ne engedje” beépülni. CaAlFe-LDH esetén is 0,2 M NaCl-oldatot használtunk a klorid anion beépítésére. A CaAlFe-LDH egy igen kevésbé tanulmányozott

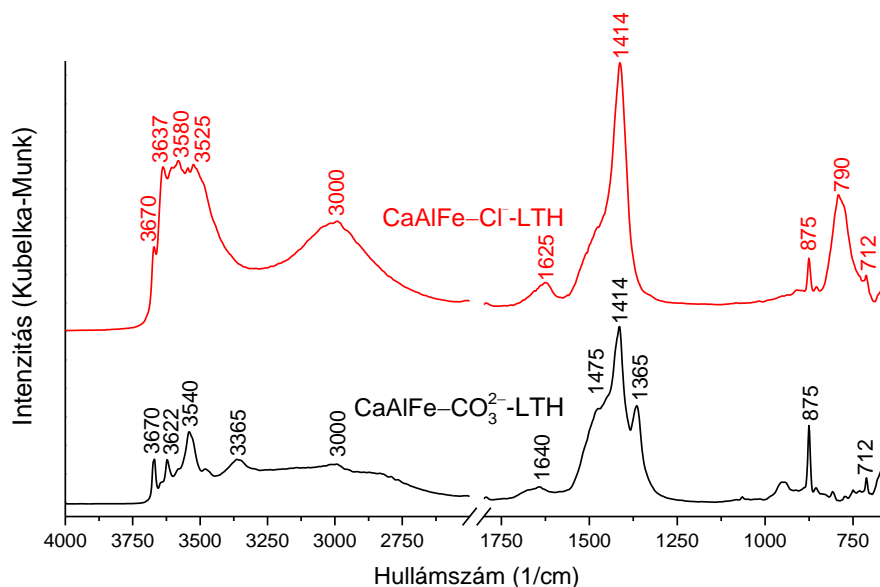
anyag, kísérleteink kezdetekor csak két olyan közleményt találtunk, amely foglalkozott előállításukkal és katalitikus tulajdonságaikkal. A kísérleti munkák során a háromféle fémiont tartalmazó LDH-t az együttes lecsapás technikájával állították elő, radioaktív anyagok tárolására használták [173], valamint biodízel előállításával [174] kapcsolatosan tanulmányozták. Miller-indexes hozzárendelésüket még senki sem publikálta, így mi is csak az általános, LDH-kra jellemző indexelést alkalmaztuk a legintenzívebb reflexiókra (39. ábra).



**39. ábra** A Cl<sup>-</sup> és CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> tartalmú CaAlFe-LDH-k diffraktogramjai (3:1:1 Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup>:Fe<sup>III</sup> arány, 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml nátriumsó oldat, 75 °C).

A kloridion beépülése hasonló szerkezeti változásokat eredményezett a karbonáttartalmú LDH felépítéséhez képest, mint amelyet a CaAl-LDH minták esetén láthattuk. Rétegtávolság növekedést tapasztaltunk, a klorid anion rétegek közötti térben elfoglalt nagyobb térfogata miatt, és a 23° 2θ környékén jelentkező (006)-os reflexió is két különálló jelre vált szét. Továbbá a keletkező LDH diffraktogramján CaCO<sub>3</sub> fázis jelei nem láthatók, még a szárítás során sem keletkezett kalcit, ez és az infravörös spektroszkópiai mérések is azt bizonyították, hogy a szintézis során nem épült be szignifikáns mennyiségű karbonát a rétegek közé (40. ábra). A klorid tartalmú minták spektrumain nem láthatók a karbonát anionok nyújtórezgése (1365 cm<sup>-1</sup>) és a kalcit fázis jelei sem (1475 cm<sup>-1</sup>). A spektrumok most is az LDH-k keletkezését erősítették meg, a 3670 cm<sup>-1</sup> és 3365 cm<sup>-1</sup> tartományban az izolált, illetve a hidrogénkötéses kölcsönhatásban lévő hidroxil-csoportok rezgése látható. A rétegek közötti víz (1625 cm<sup>-1</sup>, 1640 cm<sup>-1</sup>), a felületen reverzibilisen adszorbeált CO<sub>2</sub> (1414 cm<sup>-1</sup>) és rétegekben lévő fém–oxigén kötések rezgése (875 cm<sup>-1</sup> és 712 cm<sup>-1</sup>) ezúttal is jelen voltak. Azonban két új, erős abszorpciós csúcs jelent meg a klorid tartalmú minták spektrumán 3000 cm<sup>-1</sup> és 790 cm<sup>-1</sup> környékén,

amelyek a rétegek közötti térben megnövekedett mennyiségű hidroxid anionok jelenlétére utalnak. Feltehetően, a klorid és hidroxid anionok egymással összemérhető mennyiségben vannak jelen a rétegek között – ez magyarázatot adhat a vártnál kisebb, 0,02 nm-es rétegtávolság változásra is. Érdekes módon, a NaCl-oldat koncentrációjának további növelése nem hozott változást, a hidroxidionok végig nagy mennyiségben épültek be a rétegek közé.



**40. ábra** A karbonát- és kloridionokat tartalmazó CaAlFe-LDH-k infravörös színeképei.

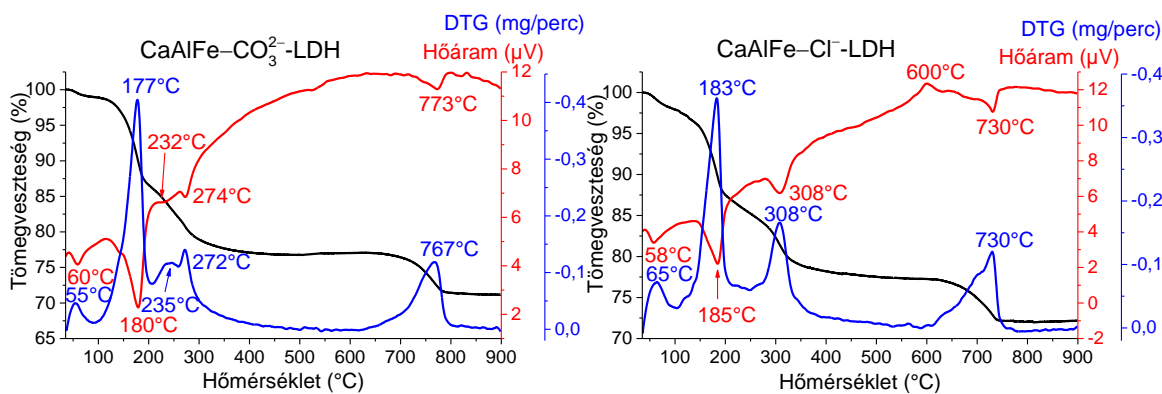
Kutatásaink idejéig nem jelent meg publikáció a CaAlFe-LDH-k termikus viselkedéséről, így kézenfekvő gondolatnak tűnt termogravimetriás analízisnek alávetni a klorid- és a karbonáttartalmú mintákat egyaránt. A mérések során nem állt rendelkezésünkre a derivatográfhoz csatolt megfelelő berendezés, amellyel a gáztér analízisét elvégezhettük volna, így az eredmények értékelésekor az LDH-k szakirodalmára, valamint a hőkezelt minták röntgendiffraktometriás és infravörös spektroszkópiás vizsgálataira támaszkodtunk.

A görbék az LDH-kra jellemző tömegvesztéseket jelezték mindkét minta esetén. Elsőként, a 35 °C és 90 °C közötti tartományban, az LDH részecskék külső felületén fizikailag adszorbeált víz távozik (41. ábra). Az ide tartozó hőáram-görbék endoterm folyamatot jeleztek, igen kicsiny (2 %) tömegvesztéssel (a mintákat szárítás után, exsikkátorban tartottuk a mérések elkezdéséig). A második lépésben, valószínűleg a rétegek közötti vízmolekulák távoztak 110 °C és 210 °C között. Ahogyan azt vártuk, a hőáram-görbe ezúttal is endoterm folyamatot mutatott, 10-13 %-os tömegvesztéssel.

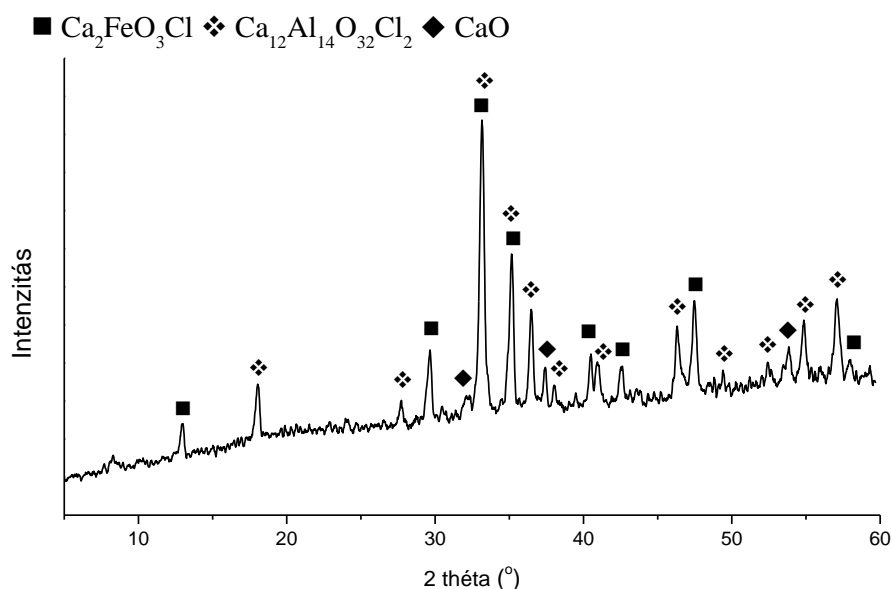
A két minta termikus viselkedésében csak magasabb hőmérsékleteken, körülbelül 200 °C felett láttunk különbséget. A következő tömegvesztés általában a rétegek közötti anionok távozása (ha ez lehetséges) és a rétegek dehidratálódása szokott lenni, mely során a fém-hidroxidok vízvesztés

közben fém-oxidokká alakulnak át. Az ilyen módon kötött vizet szokás szerkezeti víznek is nevezni. A karbonát tartalmú minta esetén a rétegeközi anionok távozása szén-dioxid formában és a kalcium-hidroxid alapú rétegek dehidratálódása 210 °C és 400 °C között játszódott le teljesen. A görbén két elkülönülő csúcs látható (235 °C-os és 272 °C-os tömegvesztési maximummal), azonban a két folyamat időben részben átfedve játszódhatott le, így nem is lehet teljesen külön kezelni őket. Az endoterm folyamatok 9 % körüli tömegvesztéssel jártak. A kloridtartalmú LDH-k rétegei magasabb hőmérsékleten veszítették el víztartalmukat, 308 °C-os tömegvesztési maximummal, és kisebb (7 %-os) tömegvesztéssel. A klorid anionok nem távozhattak ilyen alacsony hőmérsékleten és a 900 °C-on kiégetett minta SEM-EDX és XRD vizsgálatai bizonyították is, hogy a mintában maradtak. Utóbbi két olyan ritkán képződő fázist is mutatott (42. ábra) a CaO (JCPDS # 82-1691) mellett, melyek kloridot tartalmaztak – a  $\text{Ca}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$  (JCPDS # 80-2015) és  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$  (JCPDS # 45-0568) összetett és ritka oxo-haloid anyagokat [175, 176]. A 600 °C környékén található egyetlen exoterm csúcs, amelyhez nem tartozik tömegváltozás, feltehetően ezeknek a fázisoknak a képződéséhez köthető. Ezután mindkét mérésnél egy olyan tömegvesztés jelentkezett, mely nem köthető az LDH-khoz, ugyanis azok ilyen magas hőmérsékleten már visszafordíthatatlanul keverék fém-oxidokká alakulnak át. Ez a tömegvesztés a kalcit fázis bomlásához tartozik. A mérés során levegő atmoszférát alkalmaztunk, így az LDH kalcium-hidroxid rétegrészei szén-dioxid megkötésével  $\text{CaCO}_3$  formába tudtak alakulni. A kloridtartalmú minta esetében ez a bomlás 730 °C-os tömegvesztési maximummal és 5 % körüli tömegvesztési értékkel ment végbe. A karbonáttartalmú mintánál magasabb hőmérsékleten bomlott a legintenzívebben a  $\text{CaCO}_3$  és nagyobb, 7 % körüli volt a tömegvesztés. Erre magyarázatot adhatunk azzal, hogy a karbonáttartalmú minta esetén a  $\text{CaCO}_3$  *in situ*, az LDH szintézise közben, is keletkezhetett, a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reakciójában. Méréseink alapján az így létrejövő kalcit fázis majdnem 100 °C-al magasabb hőmérsékleten bomlott a legintenzívebben. (A tiszta  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  termikus analízise során keletkező  $\text{CaCO}_3$  bomlása 733 °C-os tömegvesztési maximummal, míg az LDH szintézisével megegyező módon készített  $\text{CaCO}_3$  826 °C-os tömegvesztési maximummal rendelkezett.)





41. ábra A karbonát- és a kloridtartalmú CaAlFe-LDH minták termikus viselkedése.



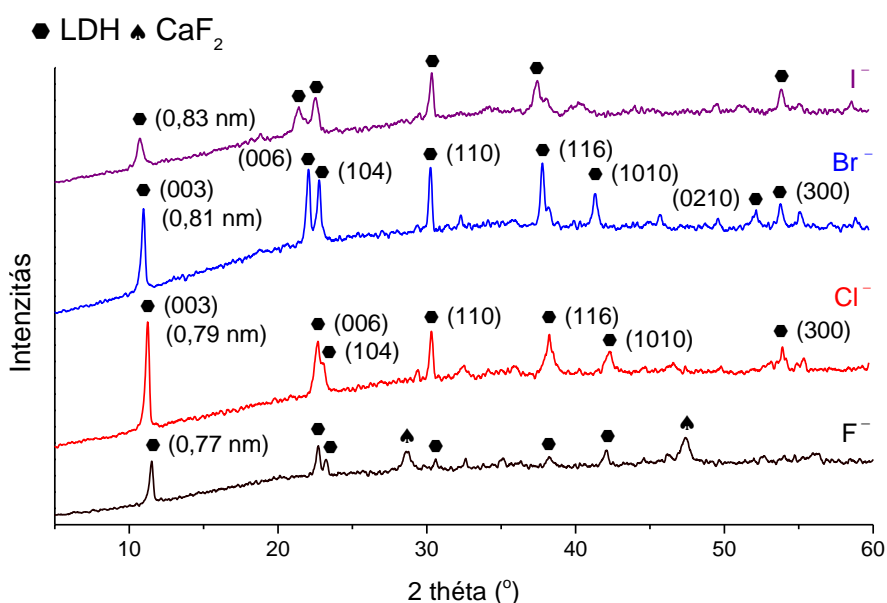
42. ábra A kloridtartalmú CaAlFe-LDH minta hőkezelt változatának röntgendiffraktogramja.

#### 4.2.3 Oxo anionok, halogenid és azid anionok beépítése CaFe-LDH-ba

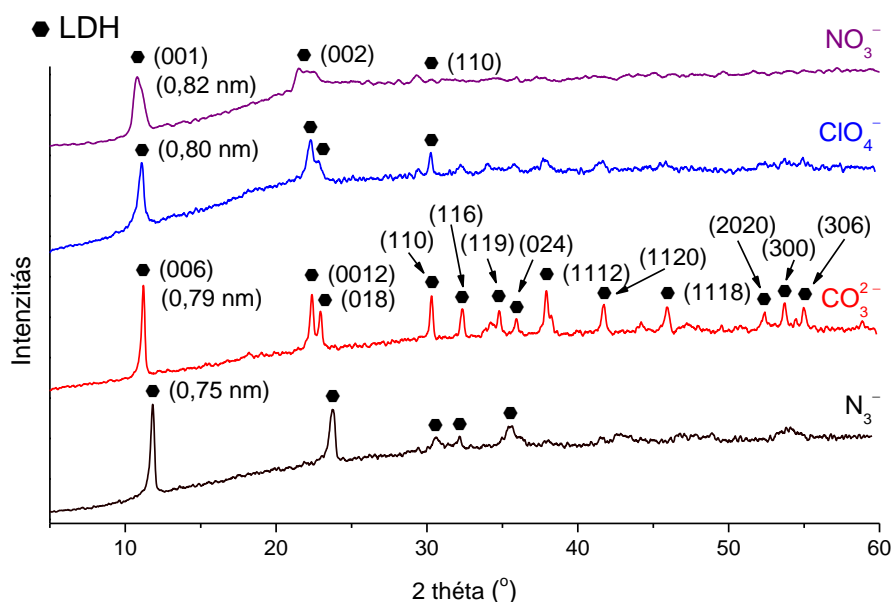
A szintézisek során ezúttal sem volt szükség inert atmoszféra alkalmazására, azonban nem volt elég a 0,2 M koncentrációjú nátriumsó oldat használata. 0,4 M-os oldatok esetén volt a leghatékonyabb az LDH-k keletkezése, az ennél hígabb oldatok alkalmazásakor mindig maradt jelentős mennyiségű kalcium-hidroxid kiindulási anyag az LDH-k mellett. Kísérleteink során itt is sikeresen tudtuk beépíteni a CaAl-LDH esetén alkalmazott halogenid anionokat (43. ábra), sőt egyéb, az LDH szintézis során gyakran alkalmazott ionokkal, perklorát és nitrát anionokkal is képesek voltunk CaFe-LDH-t készíteni (44. ábra). Mindezek mellett egy olyan anion beépítésével is sikerrel jártunk, amely eddig a hagyományosabb technikákkal nem volt lehetséges. Ez az azid anion volt, amely interkalálásának gátat szab az, hogy az átmenetifém ionokkal nagyon robbanékony vegyületeket tud képezni. A legtöbb LDH előállítási módszer

során a rétegeket alkotó fém ionok oldatba kerülnek a folyamat első lépéseként, ahol az azid anionnal könnyen reagálhatnak. Feltehetően ezért, tudomásunk szerint csak egy tudományos közlemény foglalkozott eddig LDH-k  $N_3^-$  ionnal történő kezelésével [177]. Ebben a munkában a kutatók klorid tartalmú MgAl-LDH-k felületén kötöttek meg azid anionokat, hogy ott klikk-reakciót hajtsanak végre. A szintézis során minden bizonnyal a rétegek közötti klorid anionok egy részét azid anionokra cserélték, azonban ezt nem részletezték.

A fluorid anion beépítése most is nehézségekbe ütközött a  $CaF_2$  fázis keletkezése miatt, azonban a többi anion esetében mindenhol, gyakorlatilag fázisztiszta LDH mintákat sikerült előállítanunk. Az elreagált vas-hidroxid mennyisége ugyan nem követhető röntgendiffraktometriás vizsgálatokkal a reflexiók hiánya miatt, azonban nem volt okunk feltételezni, hogy nem a kiindulási 2:1  $Ca^{II}:Fe^{III}$  aránnyal jöttek létre az LDH-k, az esetleg felesleges vas-hidroxidot hátrahagyva. Később SEM-EDX mérések is megerősítették, hogy a várt és egyetlen lehetséges arány alakult ki a rétegekben ezúttal is. A klorid- és a bromid tartalmú LDH-k reflexióit JCPDS kártyák alapján azonosítottuk (Cl-JCPDS # 44-0445, Br-JCPDS # 44-0447), azonban a fluorid- és jodid tartalmú LDH-k jeleit, a CaAl-LDH-hoz hasonlóan, itt is csak az előbb említett két anyag analógiájára tudtuk azonosítani.



**43. ábra** A halogenid anionok beépítésével kapott CaFe-LDH-k diffraktogramjai (2:1  $Ca^{II}:Fe^{III}$  arány, 90 perc előőrlés, 12 óra ultrahangos keverés, 5 ml nátriumsó-oldat, 70 °C).



**44. ábra** A különböző anionok beépítésével kapott CaFe-LDH-k diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Fe<sup>III</sup> arány, 90 perc előőrlés, 12 óra ultrahangos keverés, 5 ml nátriumsó-oldat, 70 °C).

A nitrát és karbonát anionokkal készített LDH-k reflexióihoz tudunk Miller-indexeket rendelni az JCPDS adatbázis segítségével (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-JCPDS # 43-0480, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-JCPDS # 48-0065). A perklorát és az azid ionokat tartalmazó LDH-k esetén erre nem volt lehetőség, azok jeleit a nitrát- és karbonát tartalmú LDH-k reflexiói alapján jelöltük az ábrákon. A halogenid tartalmú mintáknál ezúttal is folyamatosan nőttek a kialakult rétegtávolságok a beépült anionok méretével együtt, a CaFe-F<sup>-</sup>-LDH 0,77 nm értékétől a CaFe-I<sup>-</sup>-LDH 0,83 nm értékéig. A legkisebb rétegtávolságot (0,75 nm) az azid anion beépítésénél tapasztaltuk, ami onnan származhat, hogy az ion lineáris felépítése miatt a tér három irányából kettőben kicsi kiterjedéssel rendelkezik. Ez jól mutatja, hogy az anionok a rétegek közé azokkal párhuzamosan épülhettek be, és semmiképpen sem a rétegekre nagy szöget bezáróan, még kevésbé teljesen merőlegesen. A CaAl-LDH mintákhoz hasonlóan, a keletkező LDH-k reflexióinak intenzitás és alaki változása jól követte a már megismert liotróp sort: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > I<sup>-</sup>. Alkalmazva ezt az összefüggést az első és legintenzívebb reflexiók félértékszélességeinek (FWHM) és az átlagos részecskeátmérőknek sorba rendezésével lehetőségünk nyílt arra, hogy az azid aniont feltételesen elhelyezhessük ebben a sorban (3. táblázat). Természetesen a leghitelesebb besorolást az LDH és az azid ion ioncsere folyamatainak egyensúlyi állandói alapján lehetne megtenni, ahogyan az eredeti liotróp sort is így állították fel, az ilyen vizsgálatok azonban nem tartoztak a disszertáció témájához. Az azid iont a klorid ion elé helyeztük, mert ugyan hasonló átlagos részecskeméretet eredményeztek, de az azid ion esetében élesebb reflexiót kaptunk kisebb FWHM értékkel. Ezért kis mérete és a töltésének egyenletes eloszlása miatti nagy

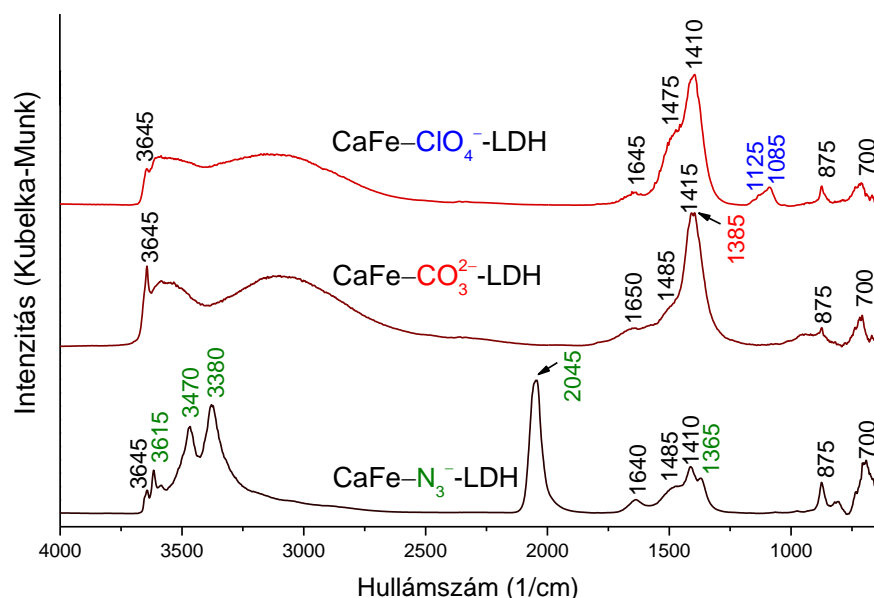
töltésűrűsége lehet a felelős. A fluorid anionnak a vártnál hátrébb kerüléséért is feltehetően a  $\text{CaF}_2$  az LDH együttes képződése adhat magyarázatot.

**3. táblázat** Az anionok hatásai az LDH részecskék keletkezésére.

	CaFe– $\text{CO}_3^{2-}$	CaFe– $\text{N}_3^-$	CaFe– $\text{Cl}^-$	CaFe– $\text{Br}^-$	CaFe– $\text{F}^-$	CaFe– $\text{ClO}_4^-$	CaFe– $\text{NO}_3^-$	CaFe– $\text{I}^-$
FWHM	0,278	0,327	0,333	0,395	0,412	0,883	1,049	1,143
Átlagos részecske átmérők	32 nm	27 nm	27 nm	22 nm	22 nm	10 nm	8 nm	8 nm

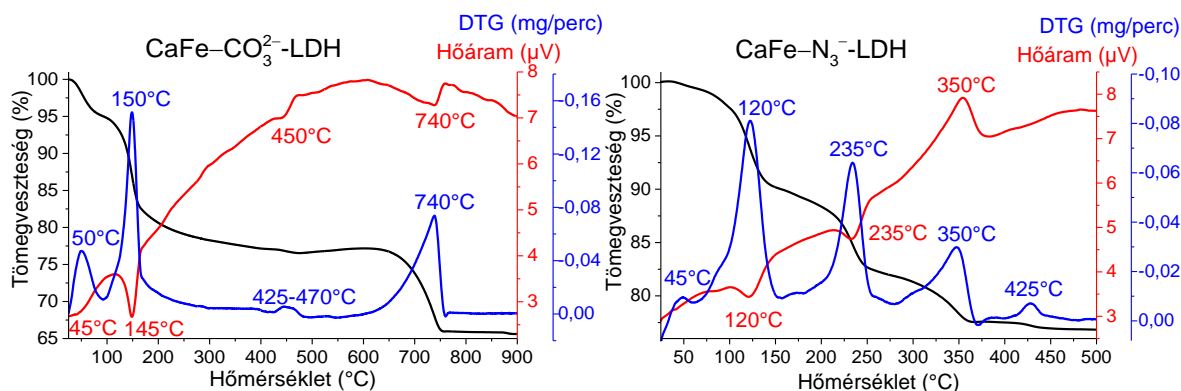
A CaFe-LDH minták infravörös spektroszkópai vizsgálatai az LDH-kra jellemző, már ismertett abszorpciós sávokat mutattak (45. ábra).  $3645\text{ cm}^{-1}$ -nál a Ca–OH egységekhez tartozó O–H nyújtórezgések, az  $1640\text{ cm}^{-1}$  és  $1485\text{ cm}^{-1}$  körül a rétegekőzi víz molekulák deformációs rezgései és a  $\text{CaCO}_3$  aszimmetrikus nyújtórezgései foglaltak helyett. Utóbbi fázist az XRD mérések nem jelezték, feltehetően a két mérés között eltelt idő alatt keletkezhettek az LDH-k lassú bomlása során, a kalcium-hidroxid alapréteg és a légköri szén-dioxid reakciójában. Végül  $1410\text{ cm}^{-1}$  környékén a felületen adszorbeált  $\text{CO}_2$  molekulák rezgései láthatóak, melyek intenzitása közel megegyezik a karbonáttartalmú mintánál mérhető rétegekőzi anionok jeleivel  $1385\text{ cm}^{-1}$ -nél, és  $1000\text{ cm}^{-1}$  alatt a fém–oxigén rezgések jelennek meg a spektrumon. A nitrát- és a kloridtartalmú (és a többi halogenid tartalmú) LDH-k spektrumait nem mutatom be, azok infravörös és Raman spektroszkópai elemzését francia kutatók megtették előttem [178].

Azonban a perklorát- és azidtartalmú LDH-k infravörös spektrumai több, az interkalált anionhoz tartozó karakterisztikus rezgést is jeleztek. CaFe– $\text{ClO}_4^-$ -LDH-nál két csúcs is jelentkezett az alacsonyabb hullámszámokon,  $1125\text{ cm}^{-1}$  és  $1085\text{ cm}^{-1}$ -nél, melyek jelzik, hogy a perklorát anion kétfogú ligandum formájában koordinálódik a rétegekhez [179]. Az azidtartalmú LDH spektrumán egy igen intenzív elnyelési sáv jelzi a rétegekőzi anionok jelenlétét –  $2045\text{ cm}^{-1}$ -nél a nitrogén hármass kötés aszimmetrikus nyújtórezgése. Ennek a rezgésnek a gyengébb szimmetrikus párja  $1370\text{ cm}^{-1}$ -nél jelenik meg. A rezgések eltolódása a nátrium- és az egyéb szerves azidsók jeleihez képest [180] ( $2170\text{ cm}^{-1}$  és  $2080\text{ cm}^{-1}$ , valamint  $1343\text{ cm}^{-1}$  és  $1177\text{ cm}^{-1}$  között jelennek meg általában) jól mutatja, hogy az azid ionok valóban a rétegek között helyezkednek el és erős elektrosztatikus kölcsönhatásban állnak a pozitív töltésű rétegekkel. Az  $3380\text{ cm}^{-1}$ ,  $3470\text{ cm}^{-1}$  és  $3615\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő új csúcsok feltehetően az azid ionok nitrogénjei és a rétegekőzi vízmolekulák, valamint a rétegek hidroxilcsoportjai között kialakult erős hidrogénhidass kötésektől származnak.



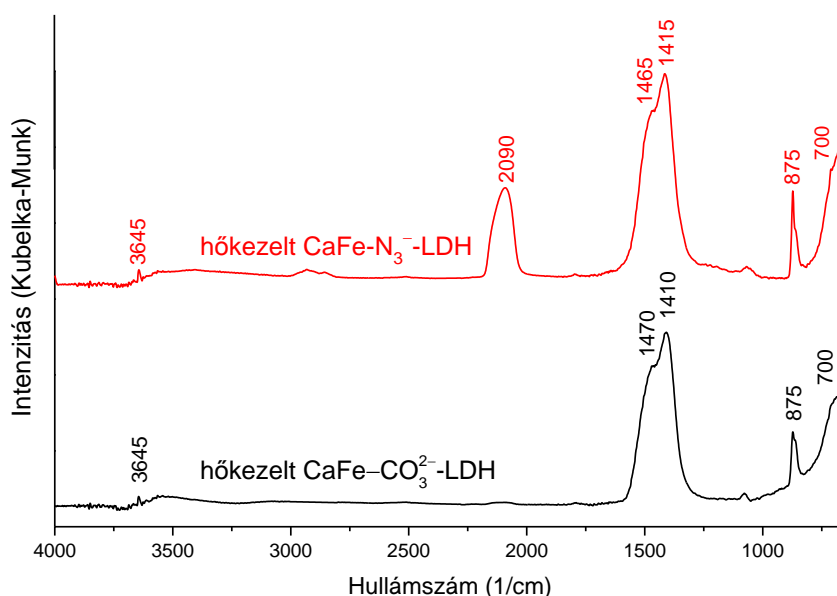
**45. ábra** A karbonát-, perklorát- és azidtartalmú CaFe-LDH-k infravörös szinképei.

A különböző anionnal elkészített CaFe-LDH-k termogravimetriás analízise során az azidtartalmú minták mutatták legkevésbé a várt viselkedést (46. ábra). Az első lépésben ezúttal is a felületen kötött víz molekulák távoztak 25 °C és 90 °C-os tartományban 5 %-os maximális tömegveszteséggel. A rétegeközi anionokat hidratáló víz molekulák 150 °C és 120 °C-on távoztak időegység alatt a legnagyobb mértékben. Ekkor csupán 6 %-os tömegcsökkenést tapasztaltunk. A karbonáttartalmú minta esetén ez 15 % volt. Erre a jelentős különbségre választ adhat a rendkívül lassú felfűtés alkalmazása (1 °C/perc) során lejátszódó egyéb folyamatok elemzése. XRD és Mössbauer-spektroszkópia vizsgálatok alapján tudjuk, hogy a CaFe-LDH-k szerkezete nem omlik össze azonnal a rétegeközi víz molekulák távozásával, hanem egy lassú átalakulási folyamat kezdődik el. Amorf Fe(III)-tartalmú fázisok keletkezhetnek, vizet tartalmazó vagy vízmentes kalciumsók alakulhatnak ki a réteg Ca(OH)<sub>2</sub> tartalmából és a hidratált rétegeközi anionok reakcióiból [181]. Az azidtartalmú LDH-nál, harmadik lépésként, ennek a keletkezett kalcium-azid sónak a dehidratálódása jelentkezik 235 °C-nál, 8 %-os tömegvesztést okozva. Ez magyarázatot is ad a rétegeközi víz kis mennyiségben történt távozására. A kalcium-hidroxid alapú rétegek vízvesztése 410 °C és 470 °C között játszódott le, a vártnál jóval kisebb (2 % alatti) tömegcsökkenéssel. A lassú felfűtés a CaCO<sub>3</sub> képződésének is kedvezhetett, ahogyan azt a CaAlFe-LDH-k esetén is láthattuk, és ahogyan a 600 °C és 760 °C közötti tartományban jelentkező csúcs is mutatja. A karbonáttartalmú minta ábrája szerint a kalcit fázis szén-dioxid távoztása mellett kalcium-oxidá alakult.



**46. ábra** A karbonát- és azidtartalmú CaFe-LDH termikus viselkedése.

Az eddig tárgyalt folyamatokat endoterm típusúnak jelezte a műszer, az egyetlen exoterm jel 350 °C-os maximummal jelentkezett az azidtartalmú minta vizsgálatánál. A DTG görbe 280 °C-tól 370 °C-ig mutatott 5 % körüli tömegcsökkenést, amely valószínűleg az azid ion bomlásából ered, amikor is  $N_2$  molekula távozik a rendszerből. Ez egy szokatlanul magas hőmérséklet, ami azt jelenti, hogy a rétegek termikusan „védik”, stabilizálják az azid ionokat. Az ilyen gazdavidég kölcsönhatás (host-guest interaction) nem ismeretlen az LDH-k irodalmában [3, 6], azonban az ilyen nagyfokú védelem igen ritka, hiszen a  $Ca(N_3)_2$  100 °C és 130 °C között elbomlik [182], míg az átmenetifém-azidok még ennél is instabilisabbak. Megállapításunk további igazolásaként 300 °C-on (1 °C/perc felfűtési sebességgel) hőkezeltük az azid-, valamint a karbonáttartalmú mintákat és összehasonlítottuk infravörös spektrumaikat (47. ábra). A már részletezett csúcsok mellett az azid ionok aszimmetrikus nyújtórezgései láthatóak 2090  $cm^{-1}$ -nél – ez jól bizonyítja az azid ion jelenlétét még ilyen magas hőmérsékleten is. A csúcs nincs annyira eltolódva a szerves és a nátrium-azid só jeleihez képest, mint a hőkezelt LDH-nál volt, ami egyértelműen a megváltozott rétegek közötti környezetnek tulajdonítható. Továbbá a jel igen széles, ami azt jelenti, hogy az anionok sokféle, egymástól különböző kémiai környezetben található meg a keverékkoxid-, -hidroxid mintában.



**47. ábra** A hőkezelt karbonát- és azidtartalmú CaFe-LDH-k infravörös színeképei.

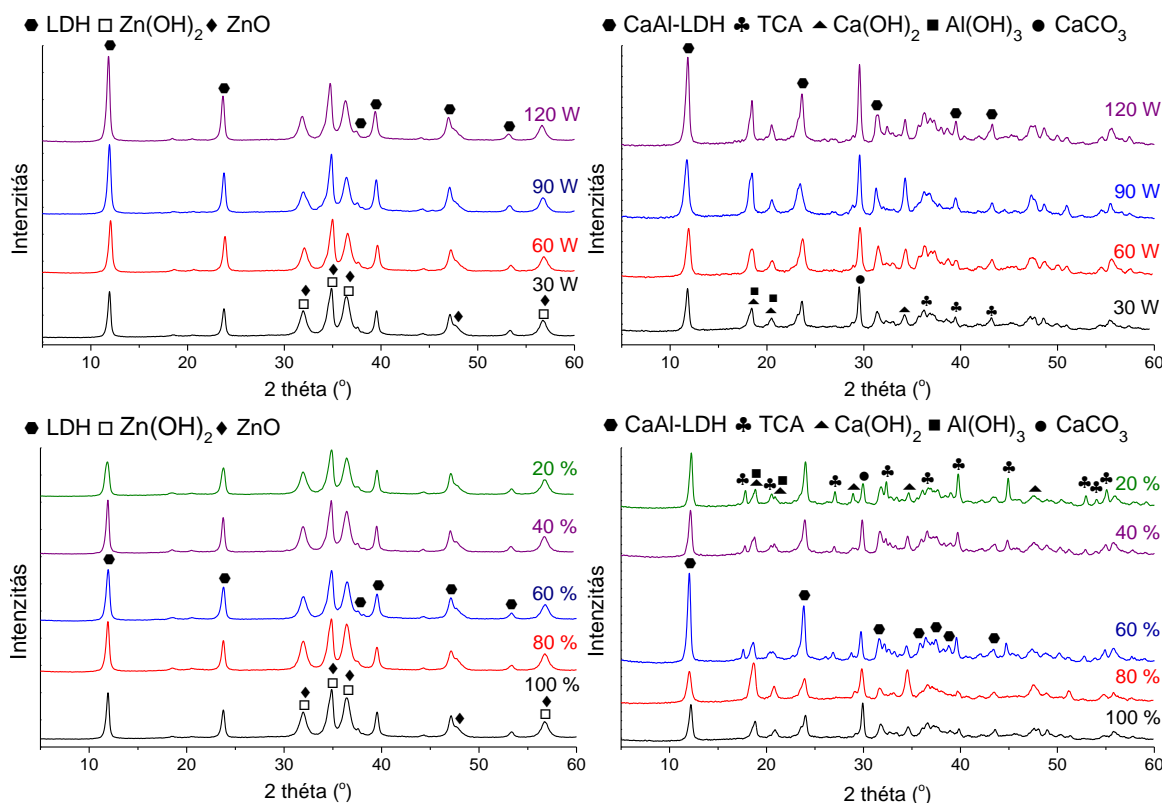
### 4.3 Az ultrahangos kezelés paramétereinek befolyása az LDH képződésére

Az LDH szintézis alatt használt ultrahangos kezelések létjogosultságát a ZnAl- és a CaAl-LDH minták esetében tanulmányoztuk. Az eddig tárgyalt előállítások alatt végig folyamatos üzemmódot használtunk, vagy a 30 W-os teljesítményű kád, vagy a 60 W-ra állított homogenizátor segítségével. A vizsgálataink során az alkalmazott ultrahang amplitúdójának változtatásával annak intenzitását, míg az időbeni megszakításokkal az impulzus jellegét változtattuk. Ehhez az addig ultrahangos kádban végzett ZnAl-LDH szintéziseket is áthelyeztük a homogenizátorhoz, és mindenben a CaAl-LDH minták kezeléséhez hasonlóan jártunk el. Továbbá magát az ultrahangos keverést is összehasonlítottuk a mágneses keverő rendszerrel megoldott, hagyományosabb mechanikai keveréssel, valamint azzal az esettel, amikor semmilyen közvetlen kevertetést nem használtunk, csak a részecskék hőmozgása (Brown-mozgás) biztosíthatta azok elkeveredését. Utóbbiak vizsgálatakor, a ZnAl-LDH-k szintézisének, ismét visszatértünk az ultrahangos kád használatához.

#### 4.3.1 Az ultrahang intenzitásának és impulzus jellegének hatása

Az intenzitás és így vele a leadott teljesítmény változtatásával kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjain jól láthatóan, a keverés erősségének növelése (30 W-tól 120 W-ig) segítette az LDH-k képződését (48 ábra): azok reflexióinak intenzitásai folyamatosan nőttek a kiindulási anyagok jelintenzitásaihoz képest. A CaAl-LDH mintáknál nem tapasztaltunk egyértelmű javulást az LDH képződés hatékonyságában, minden keletkezett fázis reflexiói intenzívebbekké

váltak és a jelek élesedtek, de arányuk és így mennyiségük egymáshoz viszonyítva nem változott. Az ultrahang intenzitásának növelésével a folyadékban fellépő inhomogén tereket szüntethetjük meg hatékonyabban, illetve a részecskék aprózódását is felgyorsíthatjuk. Ezek azonban csak a ZnAl-LDH keletkezését segítették láthatóan, a CaAl-LDH esetén a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oldódását minden bizonnyal gyorsította a keverés erősségének növelése, így a TCA és a  $\text{CaCO}_3$  melléktermékek képződése és kristályosodása, a szintén fokozott LDH szintézis mellett, szintén hatékonyabb lett.



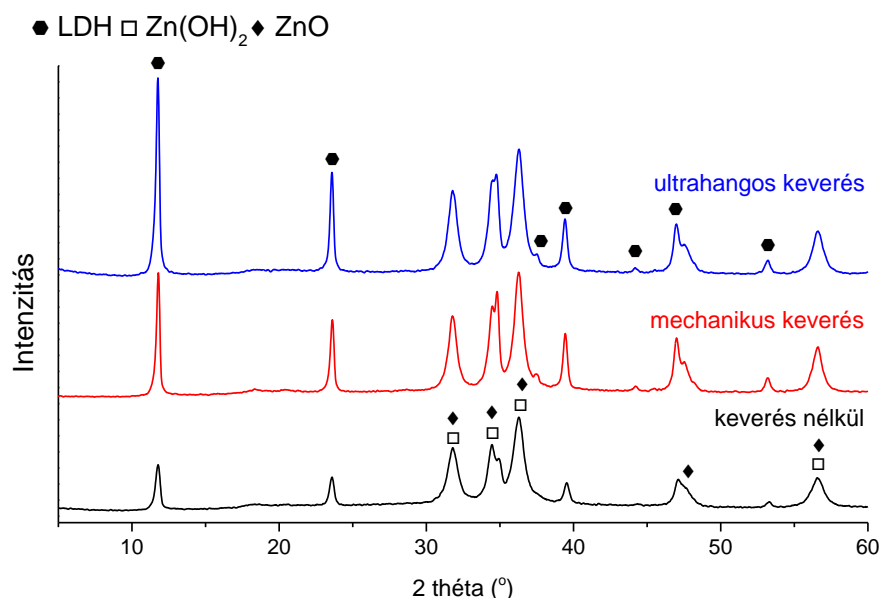
**48. ábra** A ZnAl- és a CaAl-LDH-k különböző körülményű ultrahangos kezelésével kapott diffraktogramok (3:1  $\text{Zn}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány, 90 perc előőrés, 4 óra ultrahangos keverés, 2 ml 0,01 M NaOH oldat, 25 °C) (2:1  $\text{Ca}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arány, 60 perc előőrés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldat, 25 °C).

Az ultrahang impulzus jellegének változtatása mindkét LDH esetén hasonló változásokat eredményezett. Az LDH képződésének szempontjából a ZnAl- és a CaAl-LDH-nál egyaránt a 60 %-os impulzus bizonyult a leghatékonyabbnak. Ezekben az esetekben voltak az LDH és a kiindulási anyagok reflexióinak intenzitásai között a legnagyobb különbség. Ilyenkor a berendezés 0,6 s-ig ultrahangot bocsájtott ki majd 0,4 s-re „elnémult”. Az eredmények alapján ez a működési és pihenési idő arány segítette az LDH-k képződését a leginkább. Elképzelhető, hogy a szünet ideje alatt a részecskék az előtte kapott mozgási energiájukat felhasználva valamilyen lokális, szabályosabb elrendezésbe tudtak elhelyezkedni, ami a kristályképződést segíthette. Arra azonban nem sikerült magyarázatot találnunk, hogy a 80 % alatti és főképpen a 20 %-os



impulzus a maga viszonylag hosszabb pihenési idejével hogyan volt képes látványosan segíteni a TCA keletkezését a CaAl-LDH mintáknál. A kísérleti eredményeket azonban mindenképpen megemlítésre érdemesnek találtuk, még ha jelenleg nem is tudunk erre magyarázattal szolgálni.

Az ultrahangos kezelés többféleképpen is képes volt segíteni az LDH-k keletkezését. A ZnAl-LDH-k esetén arra láthattunk példát, hogy a kiindulási anyagok reakcióját fokozta, a mechanikus keveréshez és a keverésmentes állapothoz képest (49. ábra). A minták tömeg%-os összetételének változását a 4. táblázat számszerűsítve is jól mutatja.



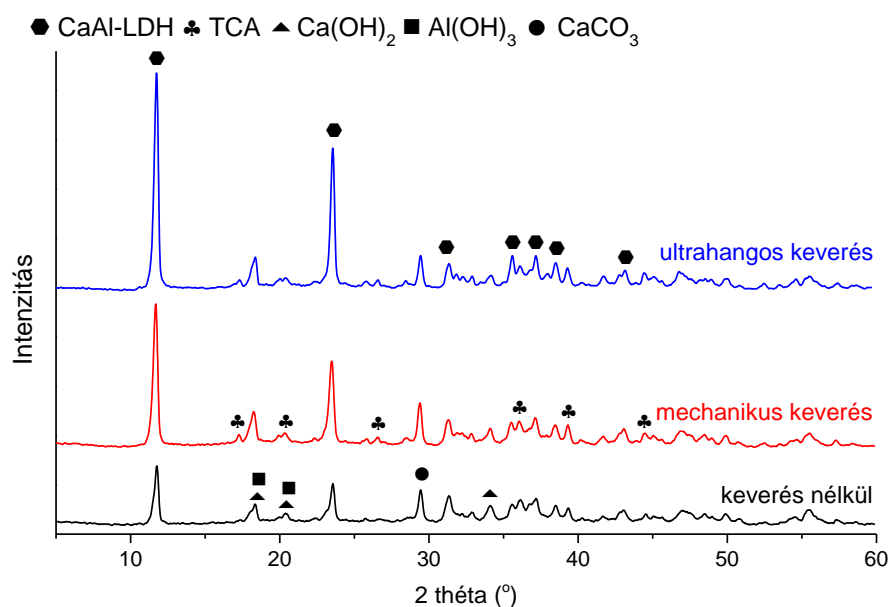
**49. ábra** A különböző keverési módszerekkel kapott ZnAl-LDH diffraktogramjai (3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 90 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 2 ml 0,01 M NaOH oldat, 25 °C).

**4. táblázat** A különböző keverési módszerek okozta változások a fázisok tömeg%-os megoszlásában.

	Ultrahangos keverés	Mechanikus keverés	Keverés nélkül
ZnAl-LDH	44,5	31,8	22,6
ZnO	28,9	35,5	40,3
Zn(OH) <sub>2</sub>	26,0	32,0	36,3
Al(OH) <sub>3</sub>	0,6	0,7	0,8

A CaAl-LDH minták szintézisét a nagyobb átlagos átmérővel létrejövő részecskékkel segítette az ultrahang (5. táblázat). Az ultrahanggal kezelt minták reflexiói intenzívebbek és élesebbek lettek, kisebb FWHM értékkel, a kiindulási anyagok és a nem kezelt minták reflexióihoz képest (50. ábra).

Mindkét mintánál látható, hogy közvetlen keverés nélkül is létrejöttek LDH részecskék, sőt a fentebb részletezett mechano-hidrotermális szintézisek során általánosan nem is szokás alkalmazni keverést a magas hőmérsékletű vizes kezelések ideje alatt. Így feltételezhető, hogy az ultrahangos kezelésnek nemcsak az általa kiváltott igen hatékony keverés, amely az oldatban kialakuló inhomogén terek számát csökkenti, lehet az egyetlen az LDH keletkezés szempontjából kedvező hatása. A kavitációs üregek összeomlásakor felszabaduló energia hő és mozgási energiaként történő abszorpciója, a kiindulási részecskék feldarabolása és így fajlagos felületük megnövekedése, valamint a kialakult illetve a már létező felületek hibahely számának, felületi aktivitásának növelése is szerepet játszhat ebben. Hatásai, úgymint a keletkező fázisösszetétel változásai és az átlagos részecskeátmérő növekedés, nagyon hasonlóak, mint amit a hőmérséklet emelések során tapasztaltunk. Ez arra enged következtetni, hogy az ultrahangos kezelésekkal valamelyest csökkenthető a hatékony szintézishez szükséges hőmérséklet. A hőmérséklet emelése a keletkező és a kiindulási anyagok kémiai minőségétől függően egyéb hatással is lehet, ezért az ultrahangos kezeléssel való helyettesítés csak részben lehetséges, valószínűleg csak egy bizonyos hőfokig.

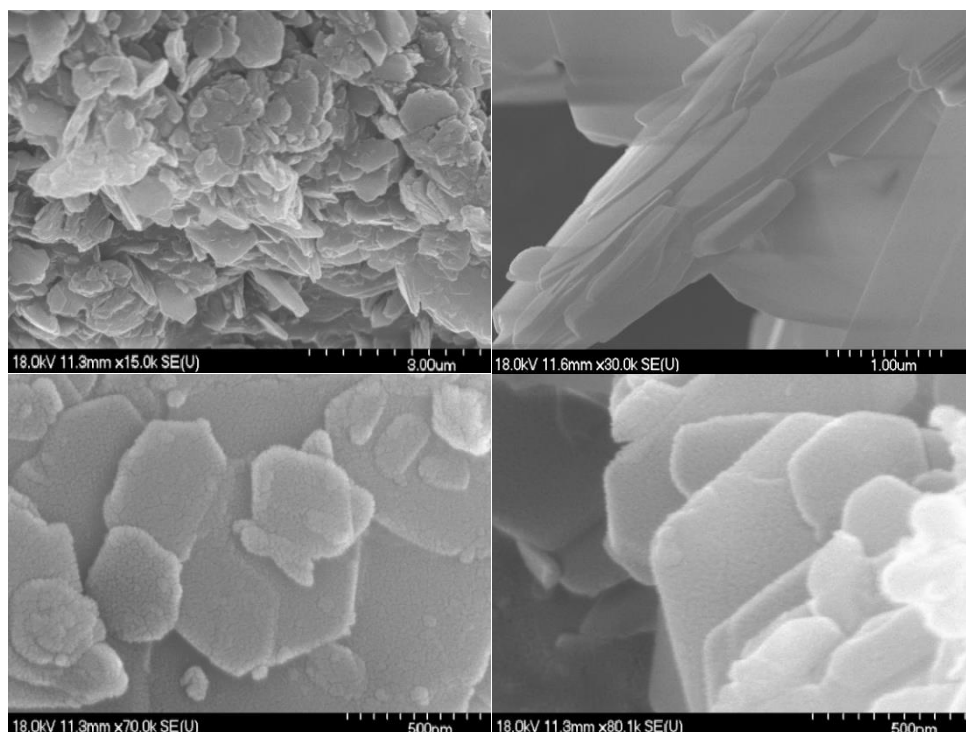


**50. ábra** A különböző keverési módszerekkel kapott CaAl-LDH diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldat, 40 °C).

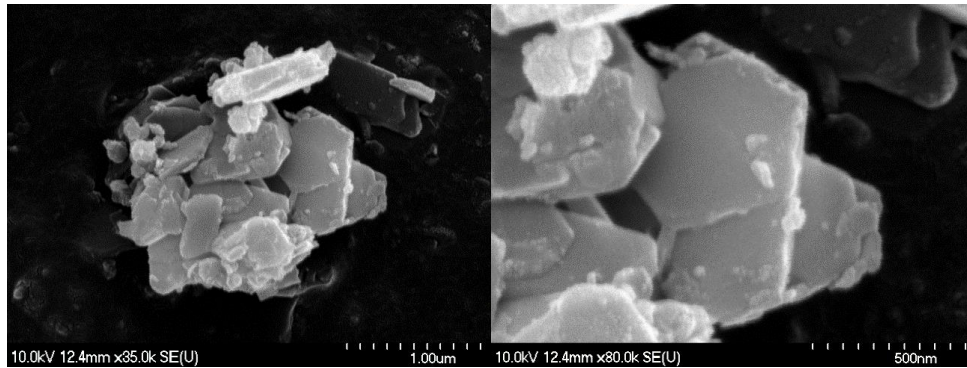
**5. táblázat** A különböző keverési módszerek okozta változások az átlagos részecskeátmérőkben.

	Ultrahangos keverés		Mechanikus keverés		Keverés nélkül	
	(001)	(002)	(001)	(002)	(001)	(002)
Reflexiók	(001)	(002)	(001)	(002)	(001)	(002)
FWHM	0,31	0,28	0,34	0,36	0,34	0,39
Átlagos részecskeátmérők	30 nm		26 nm		25 nm	

A röntgendiffraktometriás mérések az optimális körülmények között szintetizált LDH-król éles, kis félértékszélességgel rendelkező, intenzív reflexiókat adtak. A nagymérvű kristályosságot a SEM mérések is alátámasztották, jól fejlett nagy kristályok jelenlétét mutatták. A kalciumtartalmú LDH-knál minden esetben a rájuk jellemző hexagonális kristályokat láthattunk, szabályos, látványos alakban, többnyire hasonló méretekből, sőt némelyik felvételen a lamelláris elrendeződés is kivehető (51. és 52. ábrák).

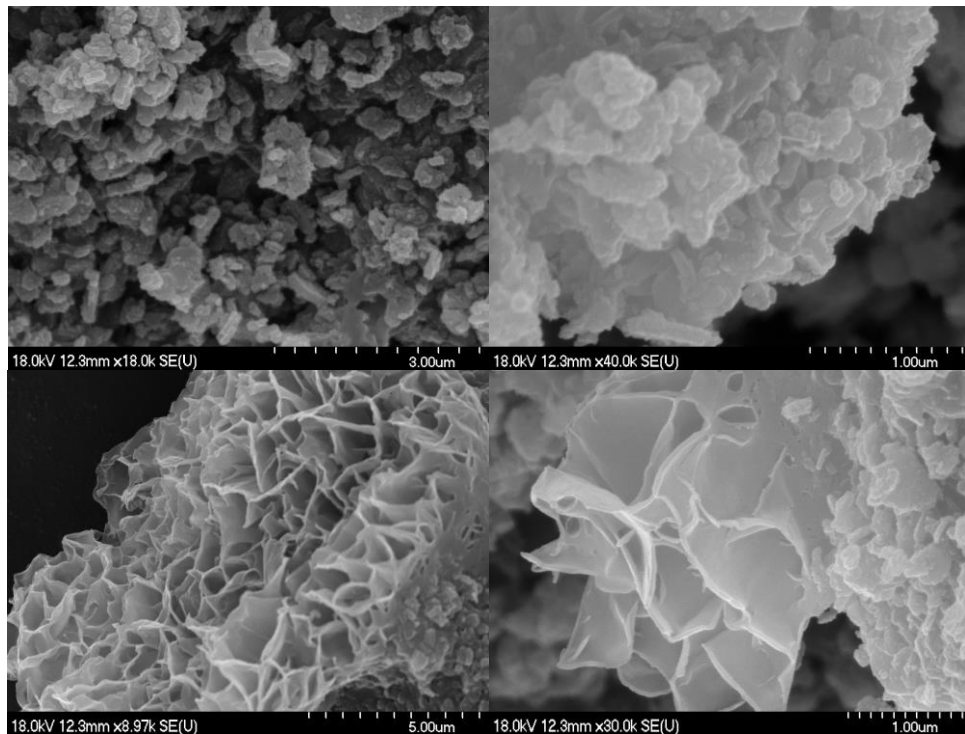


**51. ábra** Aranyréteggel bevont CaAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH mintáról készült SEM felvételek különböző mértékű nagyítások mellett.



**52. ábra** Aranyréteggel bevont  $\text{CaAlFe-CO}_3^{2-}$  mintáról készült SEM felvételek különböző mértékű nagyítások mellett.

A cinkszegény ZnAl-LDH-k SEM felvételei is az ilyen réteges kettős hidroxidokra jellemző morfológiát mutatták (53. ábra), egy különleges virágszirmokra emlékeztető szerkezettel együtt. Az ilyen képződmény ritka, de nem ismeretlen a ZnAl-LDH-k irodalmában [183].

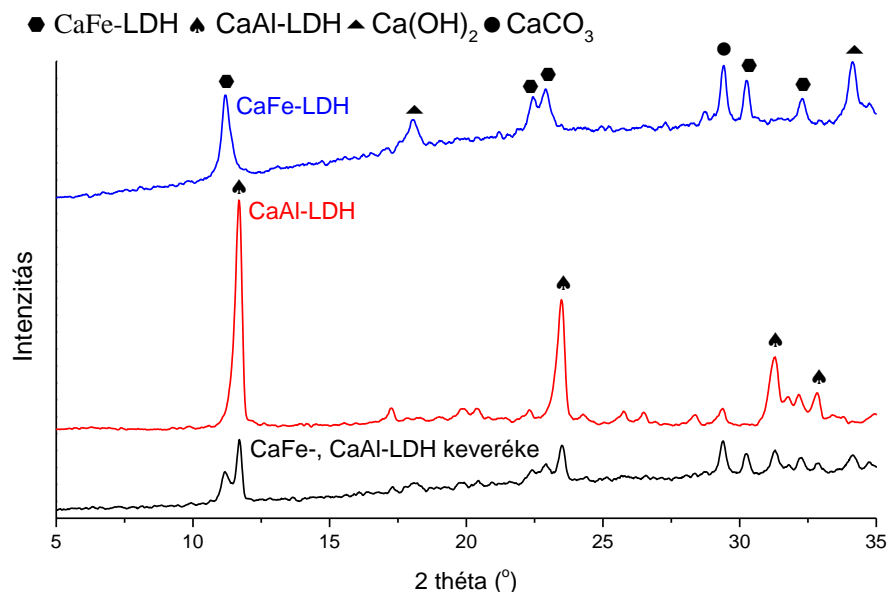


**53. ábra** Aranyréteggel bevont, 1:2  $\text{Zn}^{\text{II}}:\text{Al}^{\text{III}}$  arányú  $\text{ZnAl-CO}_3^{2-}$ -LDH mintáról készült SEM felvételek különböző mértékű nagyítások mellett.

#### 4.3 CaAlFe- és a CaFe-LDH rétegeinek szerkezetvizsgálata

A több  $\text{M}^{\text{III}}$  fémiont is tartalmazó CaAlFe-LDH-k szintézisénel kérdésként merült fel, hogy valóban egy LDH fázis keletkezett-e többféle fémionnal, vagy egy CaAl- és egy CaFe-LDH fázis keveréke. Ennek vizsgálatára ezeket az LDH-kat külön-külön is előállítottuk a CaAlFe-LDH-nál alkalmazott optimális körülményeket alkalmazva. A kiindulási fémion arány 2:1

Ca<sup>II</sup>:M<sup>III</sup> volt, 60 perces előőrlést, 4 órányi ultrahangos keverést és 5-5 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oldatot használtunk 75 °C-on. Az így kapott LDH-kat, a mosási és szárítási folyamatok után, finom porként 1:1 tömegarányban alaposan összekevertük, majd felvettük röntgendiffrakciós képüket (54. ábra).

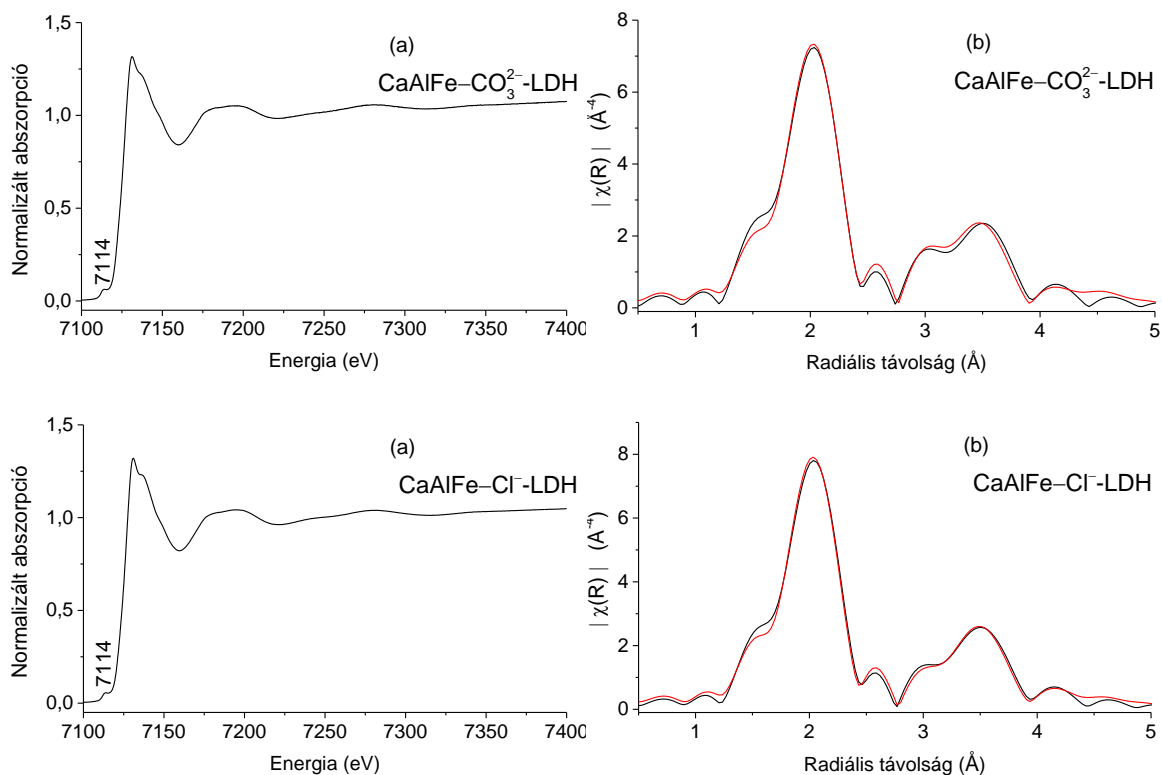


**54. ábra** A CaFe-, a CaAl-LDH és a fizikai keverékük diffraktogramjai.

A CaFe-LDH (JCPDS # 43-0480) és a CaAl-LDH (JCPDS # 41-0219) keveréke jellegzetes, a CaAlFe-LDH-kra nem jellemző jelegyüttest adott. 11,5° és 23° 2θ környékén egy kettő és egy hármas reflexióhalmaz jelentkezett, ami a CaAlFe-LDH mintáknál nem volt látható. Ezek alapján biztosan állíthatjuk, hogy az általunk szintetizálni kívánt LDH helyett nem CaAl- és CaFe-LDH-k fizikai keverékét állítottuk elő.

Röntgenabszorpciós spektroszkópiai vizsgálatokkal lehetőségünk nyílt a vastartalmú minták rétegeinek belső szerkezetét felderíteni, a tanulmányozott Fe(III)ionok közvetlen atomi környezetét megismerni. A CaAlFe-LDH-k XAS spektrumai, a Fourier-transzformált mért és illesztett görbéi az 55. ábrán láthatók. A XANES spektrumrészlet egy kis intenzitású csúcsot tartalmaz 7114 eV-nál, ami a Fe<sup>III</sup> ionok 1s → 3d elektronátmenetét jelzi, egy nagy spinszámú oktaéderes koordinációjú elektronkonfigurációval [184]. Az EXAFS spektrum illesztett görbéinek paramétereit a 6. táblázat mutatja be részletesen. Mindkét LDH esetén három koordinációs szférát tudtunk meghatározni, az elsőben 6 oxigén atomot írt le az illesztés 2 Å távolságban a vas atomok körül. A második szférában 6 kalcium ion, kettő közelebb (3,11 Å és 3,12 Å) és négy nagyobb távolságban (3,44 Å és 3,45 Å) az Fe(III) ionokhoz képest. A harmadik szféra újra 6 oxigén atomot jelzett több mint 4 Å-nyi távolságokban, amelyek feltehetően az említett kalcium ionokhoz vagy másik Fe(III) ionokhoz kapcsolódhattak. A két LDH esetén csak

minimális különbség adódott az illesztett paraméterekben, amiből arra lehet következtetni, hogy a rétegek közötti karbonát ion cserélése klorid ionra nem okozott jelentős változást a rétegek atomi elrendeződésében. Az illesztések jóságát jelző  $R$  faktor mindkét minta esetében igen jó értéknek adódott, az általunk használt Demeter programcsomag 0,02 alatti értékeket tekint elfogadható illesztésnek. Ennél mindig egy nagyságrenddel kisebb  $R$  értékeket tudtunk elérni.



**55. ábra** A CaAlFe-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> és a CaAlFe-Cl<sup>-</sup>-LDH minták mért XAS (a) és Fourier-transzformált valamint illesztett (b) görbéi. A fekete vonalak a mérésekből származnak, míg a pirosak a legjobb illesztés eredményei.

A kiindulási anyagok egymáshoz viszonyított fémarányának vizsgálatakor említettük, hogy az XRD mérések és a kalciumtartalmú LDH-kal kapcsolatos közlemények eredményei részben ellentmondásban vannak. A diffraktogramok 1,5:1 Ca<sup>II</sup>:M<sup>III</sup> kiindulási fémaránynál jelezték a legjobb kristályossággal kialakult mintákat a várt 2:1 arány helyett. Azonban a SEM és XAS mérések arra engedtek következtetni, hogy az LDH minták rétegei ezúttal is az egyetlen lehetséges 2:1 Ca<sup>II</sup>:M<sup>III</sup> aránnyal jöttek létre. Ugyanis 1,5:1 Ca<sup>II</sup>:M<sup>III</sup> arány esetén a rétegek kalciumtartalmának olyan mértékben kellene cserélődnie M<sup>III</sup> ionokra [185], hogy Fe-O-Fe vagy Fe-O-Al kapcsolódások jöjjenek létre, erre azonban a görbék illesztése során semmilyen jel nem utalt. Minden Fe(III) iont Ca(II) ion vett körbe, természetesen oxigénhíd közvetítésével, ami azonban azt is jelenti, hogy az M<sup>III</sup> ionok egy része nem épült be a rétegekbe és amorf fázist alkotva az LDH részecskék mellett maradtak. A SEM felvételek megerősítették ezt az

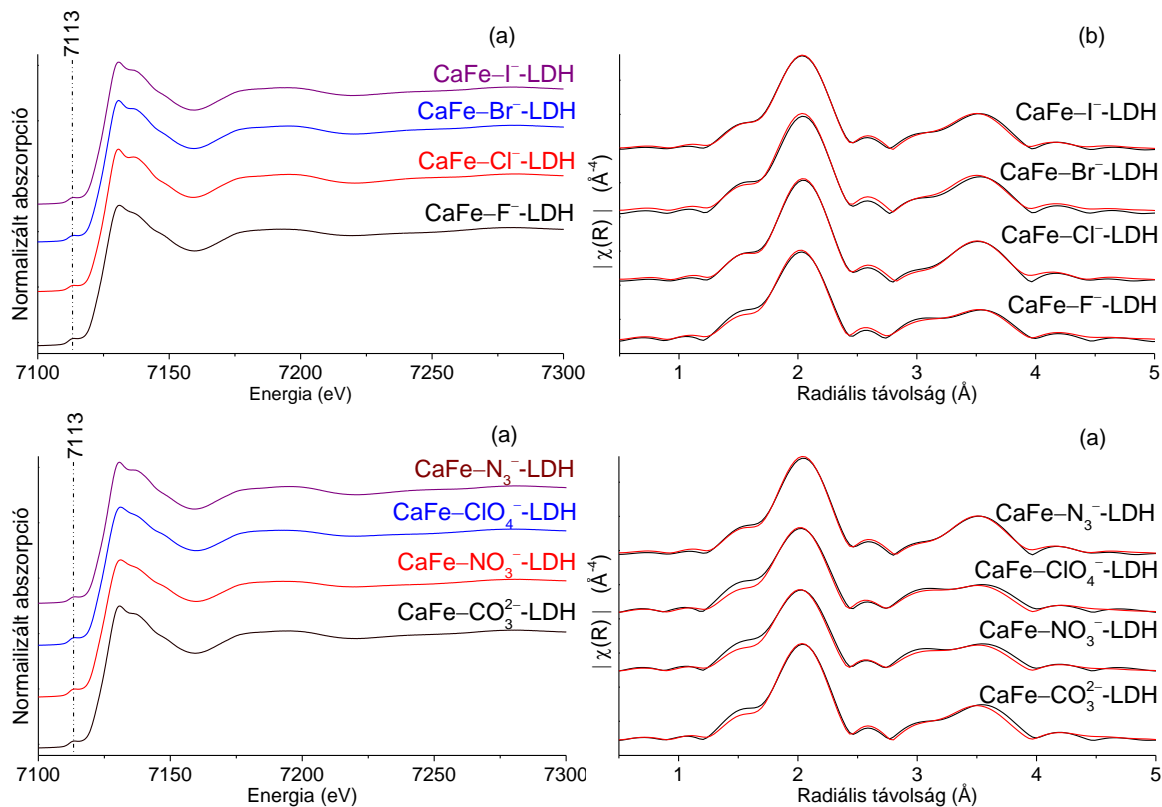
elképzelést és az LDH-któl könnyen megkülönböztethető morfológiával rendelkező részecskéket jeleztek a fázisztiszta LDH-eknek vélt mintákban.

**6. táblázat** Az EXAFS görbék illesztésénél alkalmazott paraméterek: ( $N$  – koordinációs szám,  $R$  – interatomos távolság,  $\sigma^2$  – Debye-Waller faktor,  $S_0^2$  – amplitúdó redukciós faktor,  $\Delta E_0$  – küszöbenergia,  $R$  faktor – az illesztés alkalmasságának számszerűsített értéke).

	(Fe–)X	$N$	$R$ (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$S_0^2$	$\Delta E_0$ (eV)	$R$ faktor
CaAlFe–CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O	6	1,99	0,0053	0,570	–3,96	0,00646
	Ca	2	3,11	0,0058			
	Ca	4	3,44	0,0095			
	O	6	4,48	0,0100			
CaAlFe–Cl <sup>-</sup>	O	6	2,00	0,0048	0,591	–4,14	0,00708
	Ca	2	3,12	0,0089			
	Ca	4	3,45	0,0074			
	O	6	4,48	0,0105			

A CaFe-LDH-k röntgenabszorpciós spektroszkópiai vizsgálatai során is kaptunk 7113 eV-nál gyenge csúcsokat a spektrum abszorpciós él előtti részén. A különböző anionokkal interkalált CaFe-LDH-k XAS spektrumait, a Fourier transzformált mért és illesztett görbékét az 56. ábrán, az illesztett paramétereket a 7. táblázatban tüntettük fel. Most is három koordinációs szférát vettünk figyelembe az illesztésnél. Az első szférában hat oxigénatom veszi körül a Fe(III) iont 2 Å távolságban. Azonban igen jelentős különbségeket találtunk a Ca(II) ionok térbeli eloszlásában a második koordinációs szféra vizsgálatokor. A fluorid-, nitrát- és perkloráttartalmú minták esetén három Ca(II) ion közelebb (3,13 Å körül), míg három távolabb (3,48 Å körül) foglalt helyet. A klorid-, bromid-, jodid-, karbonát- és azidtartalmú minták esetén az interatomos távolságértékek hasonlóak maradtak, de csak két Ca(II) ion került közelebb a Fe(III) ionhoz, és négy került hátrébb. Ezek, valamint a CaAlFe-LDH-k esetén az eredmények azt sugallják, hogy a liotróp sor elején álló, a rétegekhez erősen kötődő anionok, mint a karbonát, a klorid, a bromid, valamint eredményeink alapján az azid anion, képes ez utóbbi Ca(II) ion elrendeződés kialakítására. A gyengén koordinálódó nitrát és perklorát anion esetében pedig az előbbi, 3 – 3-as eloszlás alakul ki. Azonban a fluorid és a jodid anionoknál tapasztaltak ennek ellentmondtak, ami jelentheti, hogy esetükben valamilyen másik hatás is felléphetett, ami megváltoztatta a Ca(II) ionok elrendeződését, de természetesen azt is, hogy a liotróp sornak nincs köze a megfigyeltekhez. A harmadik koordinációs szférában ezúttal is oxid ionok, minden bizonnyal Ca(II) és Fe(III) ionokhoz kapcsolódva. Végül az  $R$  faktor számadatai ezúttal is egy nagyságrenddel jobbak voltak, mint a még elfogadható érték.





**56. ábra** A különböző anionokkal interkalált CaFe-LDH minták mért (a) és a Fourier-transzformált és illesztett (b) XAS görbéi. A fekete vonalak a mérésekből származnak, míg a pirosak a legjobb illesztés eredményei.

**7. táblázat** Az EXAFS görbék illesztésénél alkalmazott paraméterek: ( $N$  – koordinációs szám,  $R$  – interatomos távolság,  $\sigma^2$  – Debye-Waller faktor,  $S_0^2$  – amplitúdó redukciós faktor,  $\Delta E_0$  – küszöbenergia,  $R$  faktor – az illesztés alkalmasságának számszerűsített értéke).

	(Fe–)X	$N$	$R$ (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$S_0^2$	$\Delta E_0$ (eV)	$R$ faktor
CaFe–F <sup>–</sup>	O	6	2,00	0,0055	0,520	–3,729	0,00831
	Ca	3	3,13	0,0117			
	Ca	3	3,48	0,0048			
	O	6	4,48	0,0095			
CaFe–Cl <sup>–</sup>	O	6	2,01	0,0040	0,533	–4,016	0,00817
	Ca	2	3,15	0,0132			
	Ca	4	3,45	0,0044			
	O	6	4,50	0,0104			
CaFe–Br <sup>–</sup>	O	6	2,01	0,0047	0,539	–3,721	0,00757
	Ca	2	3,14	0,0096			
	Ca	4	3,46	0,0059			
	O	6	4,48	0,0104			
CaFe–I <sup>–</sup>	O	6	2,01	0,0050	0,538	–4,020	0,00672
	Ca	2	3,13	0,0082			
	Ca	4	3,47	0,0063			
	O	6	4,50	0,0105			



CaFe–CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O	6	2,00	0,0049	0,537	-3,272	0,00891
	Ca	2	3,12	0,0077			
	Ca	4	3,46	0,0068			
	O	6	4,47	0,0832			
CaFe–NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O	6	1,99	0,0057	0,482	-3,651	0,00883
	Ca	3	3,12	0,0108			
	Ca	3	3,47	0,0057			
	O	6	4,47	0,0096			
CaFe–ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	O	6	1,99	0,0057	0,493	-3,294	0,00927
	Ca	3	3,11	0,0105			
	Ca	3	3,47	0,0058			
	O	6	4,47	0,0087			
CaFe–N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O	6	2,01	0,0045	0,530	-3,692	0,00782
	Ca	2	3,14	0,0118			
	Ca	4	3,46	0,0049			
	O	6	4,49	0,0111			

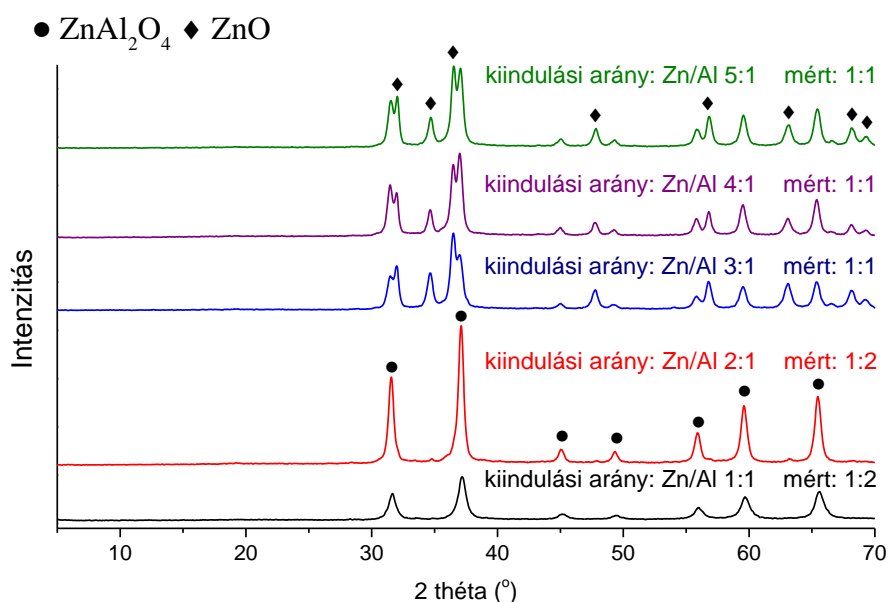
#### 4.4 Cinkspinellek képződésének vizsgálata ZnAl-LDH perkurzorból

A fázistiszta ZnAl minták előállítása lehetőséget adott azok rétegeiben kialakuló Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> molarány meghatározására. Ehhez SEM-EDX és, a minták savban való feloldása után, atomabszorpciós méréseket alkalmaztunk. A 3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> kiindulási moláris fémarányal szintetizált LDH-k rétegeiben 1:1 arányhoz közeli összetételt mértünk, ez arra készítetett minket, hogy a kiindulási fémarányok változtatásának hatásait is megvizsgáljuk. Az optimális paraméterek és ammóniás mosás alkalmazásával minden esetben képesek voltunk éles reflexiókkal rendelkező, fázistiszta ZnAl-LDH-kat előállítani, azonban a 2:1 és 1:1 kiindulási Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arányoknál megnövelt idejű előőrlésekre volt szükség (rendre 120 és 180 percre). A több mechanikai energia közlésére az Al(OH)<sub>3</sub> fázis mennyiségének megnövekedése miatt lehetett szükség. A kapott réteg összetételeket a 8. táblázat foglalja össze. Érdekes módon, a 3:1 kiindulási Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arányok felett mindig 1:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> aránnyal alakultak ki a rétegek, alatta pedig mindig 1:2 aránnyal. Utóbbi LDH-k jelentősége abban rejlik, hogy bennük a fém ionok aránya megegyezik a spinellekben találhatóival, így prekursorok lehetnek azok előállításában. Ennek lehetőségét megvizsgálva 900 °C-on kiégettük a különböző kiindulási aránnyal keletkezett LDH-kat. Ez a hőmérséklet elég magas volt ahhoz, hogy az LDH fázis biztosan elbomoljon, és a spinellek kialakulhassanak [89]. A kiégett mintákról készült röntgendiffraktometriás vizsgálatokkal kimutattuk (57. ábra), hogy az 1:1 és a 2:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> kiindulási aránnyal rendelkező LDH-k valóban alkalmasak fázistiszta cinkspinellek szintézisére. Az 1:1 aránnyal készített minta esetén 12 nm-es átlagos részecskeátmérőjű, míg a 2:1 arány

esetén 20 nm-es spinell részecskéket kaptunk. Magasabb kiindulási Zn:Al arányoknál is mindig képződtek spinellek, azonban azokat ZnO fázis szennyezte.

**8. táblázat** A kiindulási moláris fém arány hatása a keletkező LDH-k rétegösszetételére.

Kiindulási Zn <sup>II</sup> :Al <sup>III</sup> mólarány	Termékben a Zn <sup>II</sup> :Al <sup>III</sup> mólarány	Összegképlet
1:1	1:2	ZnAl <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> CO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O
2:1	1:2	ZnAl <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> CO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O
3:1	1:1	Zn <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> CO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O
4:1	1:1	Zn <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> CO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O
5:1	1:1	Zn <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> CO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O



**57. ábra** A különböző kiindulási moláris fémaránnyal szintetizált LDH-k hőkezeléssel kapott mintái.

#### 4.5 Az LDH-k képződési mechanizmusaira vonatkozó információk

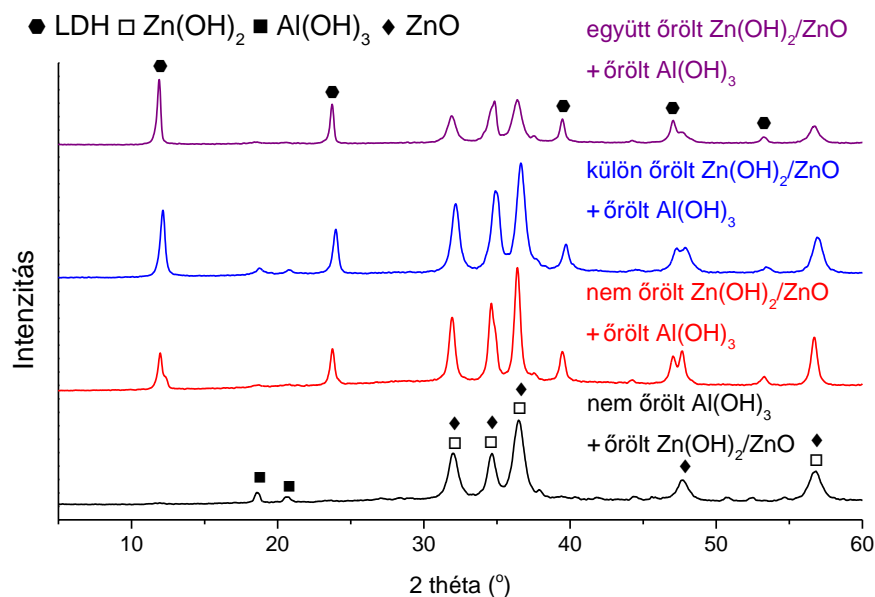
Ebben az alfejezetben azokat a kutatási tapasztalatainkat összegezzük, amelyek az LDH-k képződésével kapcsolatosan adtak értékes információkat. A disszertációnak nem ez volt a fő témája, és sajnos, kutatócsoport rendelkezésére álló műszerpark sem ennek a tanulmányozására volt a legalkalmasabb. Azonban fontosnak éreztük, hogy a vizsgált LDH-k képződési mechanizmusával kapcsolatos részleteket, mint egy kirakós játék darabkait összegyűjtsük, még ha tisztában is vagyunk azzal, hogy a teljes egész megismerésétől még távol vagyunk.

A mechano-hidrotermális szintézis bemutatásánál szó esett két lehetséges LDH képződési mechanizmusról. Az egyik szerint az előőrlés segíti a kiindulási anyagok feloldódását az alkalmazott magas hőmérsékletű vizes közegben, amiből így képessé válnak azok LDH-ként kiválni [93]. A másik elképzelés úgy írja le a száraz előőrlés hatását, mint ami lehetővé teszi azt, hogy az alapvázat adó fém-oxidok vagy hidroxidok részecskéibe bediffundálhassanak az oldatból az  $M^{III}$  ionok a felületi hibahelyek megnövekedése miatt [95]. Ennek fordítottja zajlott le akkor, amikor a mechanikailag aktivált felületű  $Al(OH)_3$ -ba építettek be a kutatók  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$  vagy  $Cu(II)$  ionokat, és LDH fázist kaptak [99]. Annak vizsgálatára, hogy esetünkben is hasonló folyamatok játszódnak-e le, örölt  $Al(OH)_3$  kiindulási anyaghoz adtunk  $ZnCl_2$ -oldatot. A kísérlet során 60 perces száraz őrlést, majd 4 órás ultrahangos kezelést alkalmaztunk. A mindvégig szobahőmérsékleten zajló munka során a  $Zn^{II}:Al^{III}$  arányt 3:1-re állítottuk. A várttól eltérően nem láttunk LDH keletkezésre utaló jeleket a röntgendiffraktogramon, csak a szilárd fázisként alkalmazott  $Al(OH)_3$  kiindulási anyag reflexiói jelentkeztek. Ez a kísérleti tapasztalat vagy azt jelenti, hogy az általunk alkalmazott malom nem tudta ugyanolyan hatékonysággal mechanikailag aktiválni az alumínium-hidroxidot, mint ahogyan a fentebb hivatkozott közleményben ez megtörtént, vagy pedig azt, hogy mindkét komponens, csak szilárd formában megvalósítható, mechanikai aktiválására szükség van a sikeres LDH szintézis érdekében az általunk alkalmazott módszer esetén.

A kalciumtartalmú mintáknál ezt a kísérletet nem tudtuk végrehajtani, mivel az alumínium és a vas vegyületek savas hidrolízise miatt az oldat pH-ja nem volt megfelelő az LDH-k kialakulásához. Azonban az utóbb leírt következtetést erősíti az a megfigyelés, hogy a hőmérséklet emelésével képesek voltunk megváltoztatni a mintákban a különböző fázisok eloszlásának mértékét. Magasabb hőmérsékleten a kalcium-hidroxid oldódásának visszaszorulásával több maradt szilárd formában, így a kalcit fázis keletkezésének mértéke csökkent, miközben az LDH fázisé nőtt. A  $CaAl$ - és a  $CaAlFe$ -LDH-k esetén a csökkenő intenzitású, majd el is tűnő  $Al(OH)_3$  reflexiók is erre utalnak (32. és a 34. ábra).

Tovább vizsgálva az őrlés alatt végbemenő folyamatokat vagy úgy hajtottuk végre a szintéziseket, hogy csak az egyik kiindulási anyagot aktiváltuk őrléssel, vagy úgy, hogy mindkettőt külön-külön előőröltük, és csak a nátrium-karbonát-oldat hozzáadása előtt kevertük össze őket a megfelelő arányban. Az őrlések paraméterei az LDH szintézisek alatt végzetekkel megegyeztek (11,6 Hz rázási frekvencia, 100-as golyó/minta tömegarány). A  $ZnAl$  mintáknál kapott diffraktogramokat az 58. ábra mutatja. Látható, hogy az alumínium-hidroxid őrlése nélkül egyáltalán nem keletkeztek LDH részecskék, csak a cink vegyületek mechanikai aktiválása nem volt elegendő. Azonban csak az alumínium-hidroxid őrlése sem bizonyult hatékonynak. A

legintenzívebb LDH reflexiókat akkor kaptuk, mikor mindkettő kiindulási anyag mechanikailag aktivált állapotban volt.

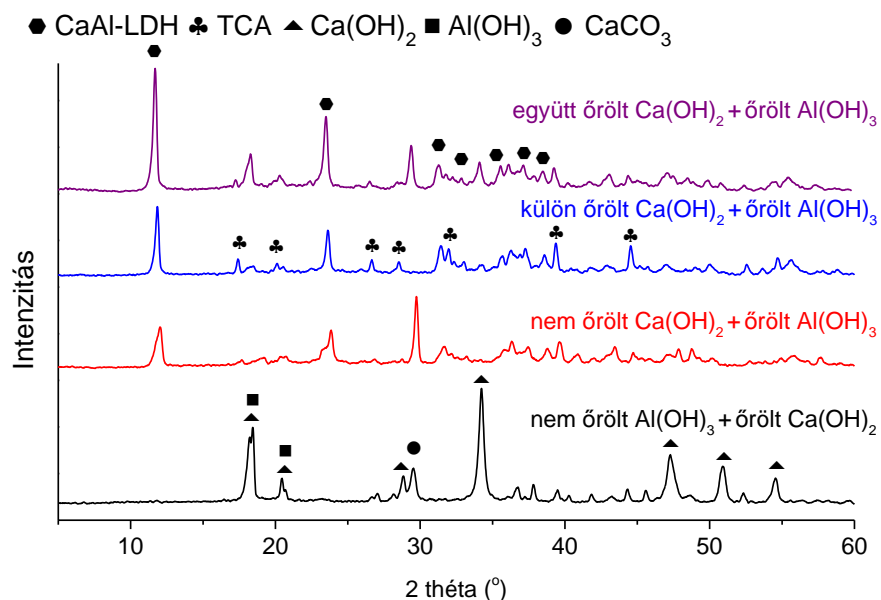


**58. ábra** A nem őrlött és őrlött, valamint a külön-külön és együtt őrlött kiindulási anyagokkal kapott ZnAl-LDH-k diffraktogramjai (3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 2 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oldat, 25 °C).

A CaAl-LDH esetén is hasonlókat tapasztaltunk (59. ábra). Az Al(OH)<sub>3</sub> őrlése nélkül ezúttal sem keletkeztek LDH-k, csak a kiindulási anyagok és a kalcit fázis jeleit láthattuk, de csak az alumínium-hidroxid őrlése itt sem volt elegendő jól fejlett LDH kristályok szintézisére. A hasonlóság igen meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a ZnAl-LDH-k keletkezésekor az alapréteget a gibbszit adta, így érthető, hogy annak mechanikai aktiválása kulcsfontosságú volt. Azonban a CaAl-LDH esetén az alapréteg a kalcium-hidroxid volt, mégis, ebben esetben is, az Al(OH)<sub>3</sub> előőrlése volt az előfeltétele az LDH-k keletkezésének. A legjobban kristályos minták készítéséhez itt is mindkét kiindulási hidroxid őrlésére szükség volt.

A legfontosabb megfigyelést a végére hagyva azt vettük észre, hogy akkor kaptuk a legintenzívebb és legélesebb reflexiókat, ha együtt őrlöttük a reagenseket. A ZnAl-LDH-nál az együttes őrlésnek betudhatóan csökkentek a Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO reflexiói az LDH jelekhez képest, sokkal nagyobb mértékben, mint amikor a fém-hidroxidokat külön-külön őrlöttük. A CaAl-LDH-nál nemcsak a reflexiók intenzitása nőtt, de külön-külön őrlés esetén a trikálcium-aluminátra jellemző reflexiók is megjelentek. Ezek a megfigyelések azt engedik sejtetni, hogy a száraz őrlés során nem csak a reagensek mechanikai aktiválása, hatékony elkeverése és fajlagos felületük növekedése történik. Olyan hatás is jelentkezik, mely külön őrlésnél nem léphet fel, melyhez kell mindegyik kiindulási anyag együttes jelenléte. Elképzelhető, hogy az őrlés alatt a kisebb darabokra tört fém-hidroxidok egy része összetapad és aggregátumokat hoz létre, melyekben a

különböző fémionok már egyenletesebben oszlanak el, különösen az összetapadt közös felületnél. Ilyen módon közelebb kerülve az LDH szerkezethez, annak kiindulási göcai lehetnek. Ezt erősítheti meg az a megfigyelés is, hogy az őrlési idő növelésével, amely a részecskék felaprózódásának majd összetapadásának kedvez, a kialakuló LDH részecskék átlagos mérete is nőtt (9. táblázat).



**59. ábra** A nem őrölt és őrölt, valamint a külön-külön és együtt őrölt kiindulási anyagokkal kapott CaAl-LDH-k diffraktogramjai (2:1 Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arány, 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos keverés, 2 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oldat, 40 °C).

**9. táblázat** Az őrlési idők növelésével együtt változó átlagos részecskeátmérők.

	ZnAl-LDH	CaAl-LDH	CaFe-LDH
30 perc	12 nm	16 nm	8 nm
60 perc	17 nm	20 nm	9 nm
90 perc	16 nm	25 nm	7 nm
120 perc	18 nm	24 nm	–
150 perc	21 nm	24 nm	14 nm
180 perc	–	25 nm	–

## 5. Összefoglalás

Az elmúlt években sokat tanulmányozott anyagokká váltak a réteges kettős hidroxidok. Széles körben felhasználhatók, mivel rétegeik közé sokféle anion interkalálható, illetve rétegeik összetétele is jól variálható. Alkalmazhatók katalizátorként, anioncserélőként, adszorberekként, a gyógyszeriparban savlekötőként, hatóanyag stabilizátorként és hordozóként vagy akár polimerekben adalékanyagokként. Előállításukra többféle módszert dolgoztak ki az évek alatt, melyek nagy részében folyadék fázist használnak, azonban akadnak szilárd fázisú mechanokémiai aktiválással végrehajtott szintézisek is. Munkánk során egy olyan technikával dolgoztunk, mely egyaránt tartalmaz szilárd és folyadék fázisban lejátszódó szintézislépéseket. A már ismert mechano-hidrotermális módszert fejlesztettük tovább ultrahang alkalmazásának a módszerbe integrálásával. Ezzel az újszerű technikával készítettünk Zn(II) ionokban szegény ZnAl-LDH-t, valamint CaAl-, CaFe- és CaAlFe-LDH-kat.

Az eljárás első lépésében a kiindulási fém-hidroxidok együttes, száraz őrlése történt egy rázómalomban, majd a finom porkeveréket üvegcsövekbe helyeztük, és vizes oldatot adva hozzájuk ultrahangos sugárzásnak tettük ki őket. Az alkalmazott oldat tartalmazta az LDH-k kialakulásához szükséges vízmolekulákat és a réteg közé beépülő anionokat, valamint lehetővé tette a kavitációs üregek létrejöttét, és így azt, hogy az ultrahanggal történő besugárzás kifejthesse sajátos hatásait az LDH-k képződésére. Sokféle, az eljárást befolyásoló körülményt tanulmányoztunk annak érdekében, hogy minél tisztább, csak LDH részecskéket tartalmazó terméket állíthassunk elő, minél jobban fejlett kristályokkal. A technika mélyebb megismerése érdekében különböző halogenid és oxo anionok rétegek közötti térbe beépítésének lehetőségét is vizsgáltuk. A kapott LDH-k szerkezetének felderítésében és a szintézisek sikerességének nyomon követésére leggyakrabban röntgendiffraktometriás és infravörös spektroszkópiás méréseket alkalmaztunk. A CaFe- és a CaAlFe-LDH mintákat termogravimetriás analízisnek is alávetettük, valamint lehetőségünk nyílt egy igen ritka módszerrel, a röntgenabszorpciós spektroszkópiával megvizsgálni a vas ionok lokális környezetét. Így részletesebb képet alkothattunk LDH-k rétegeinek finomszerkezetéről.

A szintézis körülményeinek megismerésére első lépésben a kiindulási anyagok egymáshoz viszonyított molarányát vizsgáltuk. A ZnAl-LDH-k esetén számos összetételt leírtak már az irodalomban; mi, kísérleteinkben 3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> arányt használtunk mindvégig, azonban az atomabszorpciós spektroszkópiás és energiadiszipatív röntgenspektrométeres analízis eredményei alapján ilyenkor mindig 1:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> aránnyal rendelkező rétegek alakultak ki. A kiindulási arány változtatásával, a bemért cink mennyiségének csökkentésével a kialakuló

rétegek összetétele is változott. Ezzel a technikával, 1:1 és 2:1  $Zn^{II}:Al^{III}$  arányból kiindulva, ki tudunk alakítani 1:2  $Zn^{II}:Al^{III}$  aránnyal rendelkező rétegeket. Az ilyen cink szegény LDH-knak nagy jelentőségük van, ugyanis hőkezeléssel fázistiszta cinkspinelleké alakíthatók.

A kalciumtartalmú mintáknál a szakirodalomban jól ismert, és egyetlen lehetőségként általánosan elismert, 2:1  $Ca^{II}:M^{III}$  aránnyal alakultak ki az LDH-k. Érdekes módon a CaAlFe-LDH esetén a feleslegben hozzáadott  $M^{III}$ -hidroxid tartalom segítette az LDH-k keletkezését, és az 1,5:1  $Ca^{II}:M^{III}$  aránynál kaptuk a legfejlettebb kristályokat. A röntgenabszorpciós vizsgálatok azonban kimutatták, hogy ebben az esetben is feltehetően 2:1 arány alakult ki, továbbá a pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételek amorf,  $M^{III}$ -tartalmú, feltehetően hidroxid és oxid-hidroxid részecskéket mutattak az LDH-k mellett.

A száraz előőrléseket mindegyik típusú LDH esetén kulcsfontosságúnak találtuk, nélkülük egyik esetben sem keletkeztek LDH részecskék, azonban már harminc perces előőrlés is elegendőnek bizonyult az LDH-k létrejöttéhez. Az előőrlés során a ZnAl- és a CaFe-LDH-k reflexióinak intenzitásai gyors ütemben nőttek, miközben a kiindulási anyagoké csökkentek 90 percig. Az őrlési idő további növelése már csak kisebb változásokat eredményezett, így ezeknél a rendszereknél a 90 perc hosszúságú előőrlés bizonyult optimálisnak. A CaAl-LDH szintézisének tanulmányozásakor változatos fázisokat sikerült előállítanunk az LDH mellett, az őrlési idő növelésével. 60 perc elteltével trikálcium-aluminát képződését, 120 perc után két különböző rétegtávolsággal rendelkező CaAl-LDH jeleit, végül 150 perc után egy újabb kalcium-alumínium-oxid-hidrát reflexióit azonosítottuk. Miután ezekre a fázisokra nem volt szükségünk, a CaAl- és a CaAlFe-LDH-ák további szintézisénel 60 perces előőrlést használtunk.

Az ultrahangos kezelés idejének vizsgálatakor, a CaFe-LDH kivételével, a 4 órás kezeléseket találtuk a leghatékonyabbnak. Hosszabb besugárzási idő esetén nem volt tapasztalható jelentős változás az LDH és a kiindulási anyagok reflexióinak egymáshoz viszonyított intenzitásváltozásában. A CaFe-LDH mintánál erre 12 óra volt szükséges. Meg kell jegyeznünk azt is, hogy CaAl-LDH esetében nagy mennyiségű trikálcium-aluminát keletkezését tapasztaltuk 4 óra után.

A szintézisek kezdeti szakaszában csak desztillált vizet adtunk a porkeverékekhez, ilyenkor a kialakuló rétegek közötti térbe főként hidroxid anionok és a desztillált vízbe beoldódott kis mennyiségű szén-dioxid, karbonát anion formájában épült be. Így kézenfekvő gondolat volt nagyobb mennyiségben is hidroxid és karbonát aniont adni az őrléményekhez. A ZnAl-LDH esetén, NaOH-oldatot használva, képesek voltunk élesebb és intenzívebb reflexiókkal előállítani az LDH-kat. Ehhez 0,01 M-os NaOH koncentráció alkalmazására volt szükség. A  $Na_2CO_3$ -oldatnál ez a koncentráció 0,2 M volt. Az ennél töményebb oldatok használata nem segítette az

LDH keletkezését, a megnövekedett pH hatására az amfoter jellegű fémösszetevők az oldatban maradtak. A nátrium-karbonát-oldat használatával képesek voltunk a kiindulási anyagok mennyiségét is csökkenteni és azokat LDH-vá alakítani. A CaAl-LDH-nál tapasztaltak alapján a nátrium-karbonát-oldat alkalmazása nemcsak növekvő mennyiségű, jól fejlett LDH kristályokat eredményezett, hanem a trikálcium-aluminát képződését is visszaszorította. Az optimális koncentráció ezúttal a 0,1 M-os volt, ez ugyanis elegendő volt ahhoz, hogy az addig képződő hemikarbonát helyett a monokarbonát forma keletkezzék. A koncentráció növelése a kalcit fázis keletkezésének kedvezett, illetve egy új fázis, egy hidratált trikálcium-aluminát forma reflexiói is megjelentek. Ezekre a fázisokra nem volt szükségünk, így a CaFe- és a CaAlFe-LDH szintézisének 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldatot használtunk.

A szintézis hőmérsékletének emelése folyamatosan növekvő átlagos részecskeátmérőket eredményeztek. A kalciumtartalmú mintáknál, 25 °C és 75 °C között, megduplázódtak ezek az értékek. Ez a nagy változás minden bizonnyal a kalcium-hidroxid exoterm oldódásához köthető, amely a hőmérséklet emelésével csökkenthető volt. Így több Ca(OH)<sub>2</sub> reagens maradt szilárd formában, és az alumínium-hidroxiddal reagálva LDH-t képezett. A CaAlFe- és a CaAl-LDH mintáknál kapott diffraktogramok is ezt jelezték, utóbbi esetén öt különböző fázis reflexiói is megjelentek. Vizsgáltuk tömeg%-os megoszlási hányadukat a mintákban, különböző hőmérsékleten. A kapott eredmények alapján 40 °C-ig lehetett látványosan növelni a keletkező LDH mennyiségét, a magasabb hőmérsékletek azonban a trikálcium-aluminát képződésének kedveztek. A vastartalmú LDH-k szintézisének a vas-hidroxid kiindulási anyag alacsony termikus stabilitása miatt csak 70-75 °C-ig lehetett emelni a hőmérsékletet. Magasabb hőmérsékleteken a vas-hidroxid dehidratálódott, és nem vett részt LDH képzésben.

A ZnAl-LDH mintákat karbonát és hidroxid anionokat tartalmazó rétegek közötti térrel szintetizáltuk. Kidolgoztunk továbbá egy olyan tisztítási eljárást, amely végén fázistiszta LDH-hoz jutottunk. Ehhez NH<sub>3</sub>-oldatot használtunk, amely a rétegekből nem, de az LDH részecskék mellől ki tudta oldani a felesleges cink vegyületeket tetraammin komplex formájában. A kalciumtartalmú minták esetén, a karbonát anion mellett, több különböző (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) egy negatív töltéssel rendelkező és így később könnyebben lecserélhető anion beépítését hajtottuk végre sikeresen. Infravörös spektroszkópiái és energiadiszperzív röntgenspektrométerrel végzett analízisek, a röntgendiffraktogramok adataival együtt bizonyították az interkaláció sikerességét. A képződő LDH-k reflexióinak élessége, és a részecskék átlagos átmérője jól követte az ismert liotróp sort. A vastartalmú mintákat termogravimetriás és röntgenabszorpciós vizsgálatoknak is alávetettük. Az utóbbi módszer eredményei alapján azt mondhatjuk, hogy a beépülő anionok kémiai minőségüktől függően



képesek voltak megváltoztatni a rétegekben a kalcium ionoknak a vas ionok körüli elhelyezkedését.

Vizsgáltuk az ultrahanggal történő besugárzás paramétereinek hatását is az LDH képződésre nézve. Ez a sugárzás többféle módon is képes volt segíteni az LDH-k keletkezését. A ZnAl-mintáknál láthattuk, hogy a kiindulási anyagok reakcióját gyorsította a mechanikus keverés és a keverésmentes állapothoz viszonyítva. A CaAl-LDH-k esetén az ultrahanggal kezelt minták reflexiói intenzívebbek és élesebbek lettek, a kiindulási anyagok és az ultrahangos kezelést nem kapott minták reflexióihoz képest. Az ultrahanggal történő besugárzás növelte a keletkező LDH részecskék átlagos átmérőjének értékét, így az ultrahangos kezelés használatát hasznosnak találtuk.

Végül kísérleteket végeztünk annak érdekében, hogy közelebb jussunk az LDH-k keletkezési mechanizmusának megismeréséhez. A kiindulási reagenseket külön-külön is megőröltük, és a csak a vizes fázis hozzáadása előtt kevertük össze őket a megfelelő arányban. Az így kapott minták diffraktogramjait összehasonlítva az együttesen őrltekével, arra a következtetésre jutottuk, hogy az őrlés során nemcsak az eddig általánosan feltételezett folyamatok mehetnek végbe. A reagensek mechanikai aktiválása, elkeverése és fajlagos felületük növekedése mellett van olyan, a sikeres szintézis szempontjából lényeges lépés, amelyhez mindkét kiindulási anyag együttes jelenléte szükséges. Sajnos, a lépés pontos mibenlétéhez nem jutottunk közelebb.

## 6. Summary

The family of layered double hydroxides (LDHs) received increased attention in the last decades due to their unique and easily variable structure. They are composed of positively charged metal hydroxide layers and to achieve charge neutrality, fully or partially hydrated anions sit between the layers. A wide range of the metal cations and the interlayered anions can form LDHs. The LDHs can be used as catalysts (as prepared or after calcination), they are efficient ab- and adsorbents, anion exchangers, polymer additives, they can act as antacids in healthcare, active agent transporters or stabilizers.

The most often applied methods to prepare them are solution based, but there are solid-state technics as well. In our work, we used and improved the mechano-hydrothermal method (which consists of one step in the solid and another in solution) *via* applying ultrasonic irradiation. Our purpose was the synthesis of ZnAl-, CaAl-, CaFe-, and CaAlFe-LDHs using this modified novel technics.

The first step of the mechano-hydrothermal method was the mechanical activation of the starting reagents in a mixer mill. In the second step, the milled powders were transferred into glass tubes and aqueous solution was added. Then, these tubes were treated by ultrasonic irradiation. The aqueous solution provided with the water molecules and interlayered anions for the generation of LDHs and the spreading of ultrasound, this way it could exhibit its own effect in the syntheses. For a deeper understanding samples were prepared with various oxo and halogenide counterions. The major methods of structural characterization were X-ray diffractometry (XRD) and infrared (IR) spectroscopy. In the case of iron-containing LDHs, thermogravimetric (TG) analysis and a rare technic, the X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements were also applied to learn about the fine structure of the LDH samples.

The scrutiny of the reaction parameters was started with investigating the effect of the molar ratio of the starting materials. For ZnAl-LDHs, 3:1 Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> ratio was used; however, the atomic absorption spectroscopic and the energy dispersive X-ray measurements (EDX) revealed Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> ion ratio of 1:1 in the generated layers. As the starting zinc content was decreased, the proportion of the ions in the layers formed were also decreased. This way, LDHs with Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> ratio of 1:2 could be prepared, whether the initial Zn<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup> molar ratios were 1:1 or 2:1. This material was used as precursor for zinc spinels.

For CaAl- and CaFe-LDHs, the initial Ca<sup>II</sup>:M<sup>III</sup> molar ratio of 2:1 was applied. The optimal Ca<sup>II</sup>:Al<sup>III</sup>:Fe<sup>III</sup> molar ratio was 3:1:1 for CaAlFe-LDH, which means 1.5:1 Ca<sup>II</sup>:M<sup>III</sup>. Crystals of the highest quality were obtained at this ratio. However, XAS measurements proved that the

ratio in the layers was presumably 2:1  $\text{Ca}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}}$ ; furthermore, SEM images showed amorphous metal-oxide, -hydroxide particles beside the LDHs crystals. The excess  $\text{M}^{\text{III}}$ -hydroxide helped the formation of the LDHs.

The pre-milling was found to be necessary, without it there was no LDH formation in any case. However, only 30 min pre-milling was enough to prepare LDH, and the optimal duration was 90 min for ZnAl- and CaFe-LDHs. Longer pre-milling did not provide with sharper and more intense reflections. For CaAl-LDH, longer pre-milling resulted in the generation of secondary phases beside the LDH phase. After 60 min, tricalcium aluminate, 120 min, two types of CaAl-LDH with different basal spacings, and after 150 min, hydrated calcium-aluminium oxide were formed. These phases were not wanted, therefore, 60 min pre-milling was used for the syntheses of CaAl- and CaAlFe-LDHs.

The duration of ultrasound irradiation was also studied. For the synthesis of CaFe-LDH, 12 h was needed; however, 4 h treatment was found to be sufficient for CaAl-LDH. After longer treatment, there were no signs of more efficient LDH formation, moreover, tricalcium aluminate phase was intensely generated.

At the beginning of the study, distilled water was only added to the milled powders, and the evolved interlayer anions were hydroxide ions and carbonate anions from the  $\text{CO}_2$ -containing air atmosphere. Later, our aim was to add aqueous solutions containing these anions. The optimal concentrations were 0.01 M for NaOH and 0.2 M for  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in preparing the ZnAl-LDH. Higher concentrations could not aid the synthesis, because of the increasing pH, which results in the dissolution of amphoteric starting materials. For CaAl-LDH, the generation of tricalcium aluminate was inhibited by raising the carbonate concentration. The 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution proved to be sufficient for the production of the monocarbonate form from the dehydrated hemcarbonate. As the concentration of the carbonate-containing solution was increased, the quantity of the calcite phase was increased, and a new hydrated tricalcium aluminate was formed. These phases were not wanted, therefore, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration was seen as optimal for the preparation of CaAl-, CaFe-, CaAlFe-LDHs.

The increase in the temperature of syntheses always resulted the increase in crystallite size. Between 25 °C and 75 °C, the average crystallite size was doubled for the calcium-containing LDHs. Presumably, due to the exothermic dissolution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , more calcium-containing starting reagents could remain as solid in the system, and could react with the  $\text{M}^{\text{III}}$ -hydroxides. These are reflected in the XRD traces of CaAl-, and CaAlFe-LDHs. The crystal phase distribution was examined in the samples. It was observed that the LDH formation was enhanced significantly until 40 °C. Higher temperature only helped the generation of tricalcium aluminate.

For the iron-containing LDHs, the maximum temperature was 70-75 °C, due to the weak thermal stability of Fe(OH)<sub>3</sub> starting reagent, which became dehydrated at higher temperature, and in the dehydrated form it did not take part in LDH formation.

ZnAl-LDH samples were prepared with hydroxide and carbonate interlayer anions, and a purification technique was developed: the solid phase was rinsed with aqueous NH<sub>3</sub> solution, which could remove excess zinc oxide and zinc hydroxide particles without dissolving the LDH phase. Into the calcium-containing LDHs several inorganic anions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) were built (intercalated) in the calcium-containing LDH samples. These anions are easily replaceable, because of their single charge, which property can be exploited in ion-exchange applications. The XRD, EDX and the IR spectroscopy proved the success of intercalation, and the changes in the reflections of LDHs followed the well-known anion-exchange ability sequence spectacularly. The CaFe- and the CaAlFe-LDHs were also studied by X-ray absorption spectroscopy, and the method revealed that the interlayered anions could modify the internal, fine structure of the layers.

The parameters of ultrasonic irradiation were also varied to optimize them in the generation of LDHs. For ZnAl-LDH, the ultrasonic treatment could enhance the reaction rate of the reactants relative to mechanical stirring or none-stirring. The reflections became sharper and more intense due to the ultrasonic irradiation, and the CaAl-LDH crystals generated were of larger crystallite size. Clearly, using ultrasonic treatment was beneficial in enhancing the efficiency of the mechano-hydrothermal method.

Finally, the possible mechanism of the LDH formation was explored. The starting materials were milled separately, and they were mixed right before the aqueous solution was added. We compared the diffractograms of these samples and those, when the starting materials were ground together. The results indicated that beside mechanical activation, homogenization and increase in the specific surface value of the starting materials, another factor had to take into account during the milling. This factor is related to the co-existence of the reagents in the mill; however, our deeper understanding of this factor is still missing.

## 7. Irodalomjegyzék

- [1] G.D. Evans, R.C.T. Slade, *Structural aspects of layered double hydroxides*, Struct. Bond. **119** (2006) 1–87.
- [2] C. Hochstetter, *Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien*, J. Prakt. Chem. **27** (1842) 375–378.
- [3] X. Duan, J. Lu, D.G. Evans, *Assembly chemistry of anion-intercalated layered materials*, Modern Inorganic Synthetic Chemistry **17** (2011) 375–404.
- [4] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, *Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis*, Powder Technol. **253** (2014) 41–45.
- [5] A.V. Besserguenev, A.M. Fogg, R.J. Francis, S.J. Price, D. O'Hare, V.P. Isupov, B. P. Tolochko, *Synthesis and structure of the gibbsite intercalation compounds  $[LiAl_2(OH)_6]X$   $\{X = Cl, Br, NO_3\}$  and  $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot H_2O$  using synchrotron x-ray and neutron powder diffraction*, Chem. Mater. **9** (1997) 241–247.
- [6] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého, *Layered double hydroxides*, Developments in Clay Science **1** (2006) 1021–1095.
- [7] S. Miyata, *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*, Clay. Clay Min. **31** (1983) 305–311.
- [8] S.M. Auerbach, K. Carrado and P.K. Dutta, *Chapter: Layered double hydroxides*, Handbook of layered materials, Marcel Dekker, Inc., New York (2004) 373–474.
- [9] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, *Preparation of layered double hydroxides*, Struct. Bond. **119** (2006) 89–119.
- [10] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, *Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides*, J. Brazil. Chem. Soc. **11** (2000) 64–70.
- [11] W.H.R. Shaw, J.J. Bordeaux, *The decomposition of urea in aqueous media*. J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 4729–4733.
- [12] M. Ogawa, H. Kaiho, *Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles*, Langmuir **18** (2002) 4240–4242.
- [13] J.-M. Oh, S.-H. Hwang, J.-H. Choy, *The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles*, Solid State Ionics **151** (2002) 285–291.
- [14] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse, *Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using urea hydrolysis reaction—control of size & morphology*, J. Mater. Chem. **13** (2003) 1988–1993.
- [15] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *A novel synthetic route to layered double hydroxides using hexamethylenetetramine*, Chem. Lett. **33** (2004) 1122–1123.
- [16] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, *Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps*, Chem. Mater. **14** (2002) 4286–4291.
- [17] T. Lopez, E. Ramos, P. Bosh, M. Asomoza, R. Gomez, *DTA and TGA characterization of sol-gel hydrotalcites*, Mater. Lett. **30** (1997) 279–282.
- [18] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, *Investigation of acid-base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides*, J. Phys. Chem. B **104** (2000) 11117–11126.

- [19] A. de Roy, C. Forano, M. El Malki, J.-P. Besse, *Chapter: Anionic clays: Trends in pillaring chemistry*, Synthesis of microporous materials, Expanded clays and other microporous solids, Van Nostrand Reinhold, New York (1992) 108–170.
- [20] H.P. Boehm, J. Steinle, C. Wieweger,  $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot 2H_2O$ , *new layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling*, *Angew. Chem. Int. Edit.* **16** (1977) 265–266.
- [21] K. El Malki, A. de Roy, J.P. Besse, *New CuCr layered double hydroxide compound: Discussion of pillaring with intercalated tetrahedral anions*, *Eur. J. Sol. State Inor.* **26** (1989) 339–351.
- [22] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.-M.R. Génin, *Electrochemical formation of a new Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: Characterisation and morphology*, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1815–1822.
- [23] H.C. Zeng, Z.P. Xu, M. Qian, *Synthesis of non-Al-containing hydrotalcite-like compound  $Mg_{0.3}Co^{II}_{0.6}Co^{III}_{0.2}(OH)_2(NO_3)_{0.2} \cdot H_2O$* , *Chem. Mater.* **10** (1998) 2277–2283.
- [24] H.C.B. Hansen, R.M. Taylor, *Formation of synthetic analogues of double metal-hydroxy carbonate minerals under controlled pH conditions: The syntheses of desautelsite*, *Clay Miner.* **26** (1991) 507–525.
- [25] S.P. Newman, W. Jones, *Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests*, *New J. Chem.* **22** (1998) 417–419.
- [26] Y. Xing, D.-Q. Li, L.-L. Ren, D.G. Evans, X. Duan, *Assembly and structural characteristics of supramolecular salicylate-pillared hydrotalcites*, *Acta Chim. Sinica* **61** (2003) 267–272.
- [27] W.Y. Tseng, J.T. Lin, C.Y. Mou, S. Cheng, S.B. Liu, P.P. Chu, H.W. Liu, *Incorporation of  $C_{60}$  in layered double hydroxide*, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 4411–4418.
- [28] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, *A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides*, *Chem. Commun.* **Issue 2** (1999) 155–156.
- [29] E.D. Dimotakis, T.J. Pinnavaia, *New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: Precursors to polyoxometalate-pillared derivatives*, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2393–2394.
- [30] S. Miyata, *Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition*, *Clay. Clay Miner.* **28** (1980) 50–56.
- [31] L. Latterini, F. Elisei, G.G. Aloisi, U. Costantino, M. Nocchetti, *Space-resolved fluorescence properties of phenolphthalein-hydrotalcite nanocomposites*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 2792–2798.
- [32] F. Kooli, V. Rives, M.A. Ulibarri, *Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 1. Samples containing nickel-aluminum prepared by anionic exchange and reconstruction*, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5114–5121.
- [33] J.M. Fernandez, C. Barriga, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, *New hydrotalcite-like compounds containing Yttrium*, *Chem. Mater.* **9** (1997) 312–318.
- [34] F. Kooli, C. Depége, A. Ennaqadi, A. de Roy, J.-P. Besse, *Rehydration of Zn–Al layered double hydroxide*, *Clay. Clay Miner.* **45** (1997) 92–98.

- [35] A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides*, *Appl. Clay Sci.* **13** (1998) 35–48.
- [36] T. Hibino, A. Tsunashima, *Characterization of repeatedly reconstructed Mg–Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure*, *Chem. Mater.* **10** (1998) 4055–4061.
- [37] L.L. Ren, J. He, S.C. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, *Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions*, *J. Mol. Catal. B* **8** (2002) 3–11.
- [38] J. Zhang, F. Zhang, L.L. Ren, D.G. Evans, X. Duan, *Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions*, *Mater. Chem. Phys.* **85** (2004) 207–214.
- [39] G. Fetter, A. Botello, V.H. Lara, P. Bosch, *Detrital Mg(OH)<sub>2</sub> and Al(OH)<sub>3</sub> in microwaved hydrotalcites*, *J. Porous Mat.* **8** (2001) 227–232.
- [40] G. Renaudin, M. Francois, O. Evrard, *Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound*, *Cement Concrete Res.* **29** (1999) 63–69.
- [41] J. Qu, Q. Zhang, X. Li, X. He, S. Song, *Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: A review*, *Appl. Clay Sci.* **119** (2016) 185–192.
- [42] P. Baláz, *Mechanochemistry and nanoscience*, *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2008) 1–102.
- [43] F. Bowden, A. Yoffe, *Chapter: Initiation of explosion by friction*, *Initiation and growth of explosion in liquids and solids*, Cambridge University Press, Cambridge (1952) 12–28.
- [44] P.G. Fox, J. Soria-Ruiz, *Fracture-induced thermal decomposition in brittle crystalline solids*, *P. Roy. Soc. A-math. Phys.* **317** (1970) 79–90.
- [45] V.V. Boldyrev, N. Lyakhov, Y. Pavlyuchin, E. Boldyreva, E. Ivanov, E.G. Avvakumov, *Achievements and prospects in mechanochemistry*, *Russ. Chem. Rev.* **14** (1990) 105–161.
- [46] P.A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, *Grundlagen der Tribochemie*, Akademie Verlag, Berlin (1967) 1–194.
- [47] G. Heinicke, *Recent Advances in Tribochemistry*, *Proceedings of international symposium on powder technology '81*, Society of powder technology, Kyoto (1982) 354–364.
- [48] H. Heegn, *On the connection between ultrafine grinding and mechanical activation of minerals*, *Aufbereitungs-Technik* **30** (1989) 635–642.
- [49] V.V. Boldyrev, *Mechanochemistry of inorganic solids*, *Thermochim. Acta* **110** (1987) 303–317.
- [50] K. Tkacova, G. Paholic, V. Sepelak, F. Sekula, *Simple model of mechanical activation of solids*, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> international symposium, Theoretical and technological aspects of disintegration and mechanical activation*, Tatranská Lomnica (1988) 70–79.
- [51] A. Smékal, *Ritzvorgang und molekulare Festigkeit*, *Naturwissenschaften* **30** (1942) 224–225.
- [52] P.Y. Butyagin, *Structural disorder and mechanochemical reactions in solids*, *Usp. Khim.* **53** (1984) 1769–1789.
- [53] A.Z. Juhász, B. Kolláth, *Mechanochemical reactions of OH-containing crystals*, *Acta Chim. Hung.* **130** (1993) 725–735.

- [54] V.V. Boldyrev, K. Tkáčová, *Mechanochemistry of solids: Past, present and prospects*, J. Mater. Synth. Proces. **8** (2000) 121–132.
- [55] A.Z. Juhász, *Colloid-chemical aspects of mechanical activation*. Particul. Sci. Technol. **16** (1998) 145–161.
- [56] P.W. Atkins, *Fejezet: A termodinamika második főtétele*, Fizikai kémia I. Egyensúly, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (2002) 125–160.
- [57] P.A. Thiessen, G. Heinicke, E. Schober, *Zur tribochemischen Umsetzung von Gold und CO<sub>2</sub> mit Hilfe radioaktiver Markierung*, Z. Anorg. Allg. Chem. **377** (1970) 20–28.
- [58] G. Heinicke, K. Sigrist, *Zur Thermodynamik tribochemischer Reaktionen*, Z. Chem. **11** (1971) 226–235.
- [59] G. Heinicke, H.-P. Hennig, E. Linke, U. Steinike, K.-P. Thiessen, K. Meyer, *Tribochemistry*, Akademie Verlag, Berlin (1984) 1–495.
- [60] E.G. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, *Chapter: Some theoretical aspects of mechanochemical reactions*, Soft mechanochemical synthesis – A basis for new chemical technologies, Kluwer Academic Publishers, Boston (2001) 39–58.
- [61] Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B. Nagy, A.A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L.P. Biró, I. Kiricsi, *Large scale production of short functionalized carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 429–435.
- [62] G.D. Johnson, N. Streltsova, *Method for the processing of copper minerals*, Patent US 5917116 A (1999).
- [63] I.J. Corrans, J.E. Angove, *Ultra fine milling for the recovery of refractory gold* Miner. Eng. **4** (1991) 763–776.
- [64] C. Suryanarayana, *Chapter: Mechanical alloying*, Non-equilibrium Processing of Materials, Pergamon Press, Oxford (1999) 49–89.
- [65] G. Kaupp, *Organic solid-state reactions with 100% yield, organic solid state reactions*, Top. Curr. Chem. **254** (2005) 95–183.
- [66] A.V. Dushkin, *Potential of mechanochemical technology in organic synthesis and synthesis of new materials*, Chem. Sustain. Dev. **12** (2004) 251–273.
- [67] M. Bisrat, C. Nyström, *Physicochemical aspects of drug release. VIII. The relation between particle size and surface specific dissolution rate in agitated suspensions*, Int. J. Pharm. **47** (1988) 223–231.
- [68] F.N. Bushrab, R.H. Müller, *Nanocrystals of poorly soluble drugs for oral administration*, New Drugs **5** (2003) 20–23.
- [70] A.N. Ay, B. Zümreoglu-Karan, L. Mafra, *A simple mechanochemical route to layered double hydroxides: Synthesis of hydrotalcite-like Mg–Al–NO<sub>3</sub> LDH by manual grinding in a mortar*, Z. Anorg. Allg. Chem. **635** (2009) 1470–1475.
- [71] V.R. Khusnutdinov, V.P. Isupov, *Mechanochemical synthesis of layered double Mg–Al hydroxides*, Chem. Sustain. Dev. **15** (2007) 367–372.
- [72] V.P. Khusnutdinov, V.P. Isupov, *Mechanochemical synthesis of a hydroxycarbonate form of layered magnesium aluminum hydroxides*, Inorg. Mater. **44** (2008) 315–319.
- [73] C. Jia, X. Zhang, S. Li, *Studies on mechanochemical method to synthesize LDH nanoparticles*, Chinese J. Chem. **30** (2012) 277–282.



- [74] T. Iwasaki, H. Yoshii, H. Nakamura, S. Watano, *Simple and rapid synthesis of Ni–Fe layered double hydroxide by a new mechanochemical method*, Appl. Clay Sci. **58** (2012) 120–124.
- [75] T. Iwasaki, K. Shimizu, H. Nakamura, S. Watano, *Novel mechanochemical process for facile and rapid synthesis of a Co–Fe layered double hydroxide*, Mater. Lett. **68** (2012) 406–408.
- [76] W. Tongamp, Q.W. Zhang, F. Saito, *Preparation of meixnerite (Mg–Al–OH) type layered double hydroxide by a mechanochemical route*, J. Mater. Sci. **42** (2007) 9210–9215.
- [77] W. Tongamp, Q.W. Zhang, F. Saito, *Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide*, Powder Technol. **185** (2008) 43–48.
- [78] Q.H. Guo, E.J. Reardon, *Fluoride removal from water by meixnerite and its calcination product*, Appl. Clay Sci. **56** (2012) 7–15.
- [79] F.R. Zhang, N. Du, R.J. Zhang, W.G. Hou, *Mechanochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@(Mg–Al–OH LDH) magnetic composite*, Powder Technol. **228** (2012) 250–253.
- [80] Jun Qua, L. Zhong, Z. Li, M. Chen, Q. Zhang, X. Liu, *Effect of anion addition on the syntheses of Ca–Al layered double hydroxide via a two-step mechanochemical process*, Appl. Clay Sci. **124–125** (2016) 267–270.
- [81] Z. Ferencz, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Optimisation of the synthesis parameters of mechanochemically prepared CaAl-layered double hydroxide*, Appl. Clay Sci. **112–113** (2015) 94–99.
- [82] Z. Ferencz, M. Szabados, G. Varga, Z. Csendes, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. Carlson, P. Sipos, I. Pálinkó, *Mechanochemical synthesis and intercalation of Ca(II)Fe(III)-layered double hydroxides*, J. Solid State Chem. **233** (2016) 236–243.
- [83] Z. Ferencz, M. Szabados, M.A. Sipiczki, A. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Mechanochemically assisted synthesis of pristine Ca(II)Sn(IV)-layered double hydroxides and their amino acid intercalated nanocomposites*, J. Mater. Sci. **49** (2014) 8478–8486.
- [84] G. Renaudin, F. Kubel, J.-P. Rivera, M. Francois, *Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O*, Cement Concrete Res. **29** (1999) 1937–1942.
- [85] I. Rousselot, C.T. Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.-P. Besse, *Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series Ca<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>(OH)<sub>6</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup>: Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Sc<sup>3+</sup>) by X-ray powder diffraction*, J. Solid State Chem. **167** (2002) 137–144.
- [86] O.B. Belskaya, O.N. Baklanova, N.N. Leont'eva, T.I. Gulyaeva, V.A. Likholobov, *Mechanochemical synthesis of LiAl-layered hydroxides, precursors of oxidic supports and catalysts of the basic type*, Procedia Engineering **113** (2015) 91–97.
- [87] J. Qu, X. He, B. Wang, L. Zhong, L. Wan, X. Li, S. Song, Q. Zhang, *Synthesis of Li–Al layered double hydroxides via a mechanochemical route*, Appl. Clay Sci. **120** (2016) 24–27.
- [88] G. Sun, L. Sun, H. Wen, Z. Jia, K. Huang, C. Hu, *From layered double hydroxide to spinel nanostructures: Facile synthesis and characterization of nanoplatelets and nanorods*, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 13375–13380.
- [89] J. Song, M. Leng, X. Fu, J. Liu, *Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn–Al layered double hydroxide precursor*, J. Alloy. Compd. **543** (2012) 142–146.

- [90] X.Q. Zhang, F.L. Qi, S.P. Li, S.H. Wei, J.H. Zhou, *A mechanochemical approach to get stunningly uniform particles of magnesium–aluminum-layered double hydroxides*, Appl. Surf. Sci. **259** (2012) 245–251.
- [91] X.Q. Zhang, S.P. Li, *Mechanochemical approach for synthesis of layered double hydroxides*, Appl. Surf. Sci. **274** (2013) 158–163.
- [92] M.G. Zeng, X.L. Huo, S.Q. Liu, S.P. Li, X.D. Li, *Mechanochemical approach to get layered double hydroxides: Mechanism explore on crystallite growth*, Appl. Surf. Sci. **292** (2014) 1059–1066.
- [93] F.R. Zhang, N. Du, S. Song, J.Q. Liu, W. Hou, *Mechano-hydrothermal synthesis of Mg<sub>2</sub>Al–NO<sub>3</sub> layered double hydroxides*, J. Solid State Chem. **206** (2013) 45–50.
- [94] F.R. Zhang, N. Du, H.P. Li, J.Q. Liu, W.G. Hou, *Synthesis of Mg–Al–Fe–NO<sub>3</sub> layered double hydroxides via a mechano-hydrothermal route*, Solid State Sci. **32** (2014) 41–47.
- [95] Z.P. Xu, G.Q. Lu, *Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDH) from mixed MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: LDH formation mechanism*, Chem. Mater. **17** (2005) 1055–1062.
- [96] V.P. Isupov, L.E. Chupakhina, I.M. Belozarov, A.B. Aleksandrov, *Exchange of lithium isotopes in the system aqueous lithium chloride solution lithium and aluminum double hydroxide*, Chem. Sustain. Dev. **20** (2012) 49–53.
- [97] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, *A solvent-free synthesis of Zn–Al layered double hydroxides*, Chem. Lett. **36** (2007) 446–447.
- [98] F. Zhang, Y. Song, S. Song, R. Zhang, W. Hou, *Synthesis of magnetite–graphene oxide-layered double hydroxide composites and applications for the removal of Pb(II) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions*, ACS Appl. Mater. Interfaces **7** (2015) 7251–7263.
- [99] A.M. Fogg, G.R. Williams, R. Chester, D. O’Hare, *A novel family of layered double hydroxides — [MAl<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (M = Co, Ni, Cu, Zn)*, J. Mater. Chem. **14** (2004) 2369–2371.
- [100] J. Qu, X. Li, Z. Lei, Z. Li, M. Chen, Q. Zhang, *Mechano-hydrothermal synthesis of tetraborate pillared Li–Al layered double hydroxides*, J. Am. Ceram. Soc. **99** (2016) 1151–1154.
- [101] M. Milanese, E. Conterposito, D. Viterbo, L. Perioli, G. Croce, *New efficient intercalation of bioactive molecules into layered double hydroxide materials by solid-state exchange: An in situ XRPD study*, Cryst. Growth Des. **10** (2010) 4710–4712.
- [102] E. Conterposito, W.V. Beek, L. Palin, G. Croce, L. Perioli, D. Viterbo, G. Gatti, M. Milanese, *Development of a fast and clean intercalation method for organic molecules into layered double hydroxides*, Cryst. Growth Des. **13** (2013) 1162–1169.
- [103] F.G. Qi, X.Q. Zhang, S.Q. Li, *A novel method to get methotrexatum/layered double hydroxides intercalation compounds and their release properties*, J. Phys. Chem. Solids **74** (2013) 1101–1108.
- [104] X.F. Wang, S.Q. Liu, S.P. Li, *Methotrexatum intercalated layered double hydroxides: Statistical design, mechanism explore and bioassay study*, Mater. Sci. Eng. C, **49** (2015) 330–337.
- [105] F.R. Zhang, N. Du, S. Song, W.G. Hou, *Mechano-hydrothermal synthesis of SDS intercalated LDH nanohybrids and their removal efficiency for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution*, Mater. Chem. Phys. **152** (2015) 95–103.

- [106] Y. Wang, S. Luo, Z. Wang, Y. Fu, *Structural and textural evolution of nanocrystalline Mg–Al layered double hydroxides during mechanical treatment*, Appl. Clay Sci. **80–81** (2013) 334–339.
- [107] J. Bonifacio-Martinez, J. Serrano-Gomez, M.D. Lopez-Reyes, F. Granados-Correa, *Mechano-chemical effects on surface properties and molybdate exchange on hydrotalcite*, Clay. Miner. **44** (2009) 311–317.
- [108] V.V. Boldyrev, *Mechanochemistry and sonochemistry*, Ultrason. Sonochem. **2** (1995) S143–S145.
- [109] E. Ivanov, T. Grigorieva, G. Golubkova, V.V. Boldyrev, A.B. Fasman, S.D. Mikhailenko, O.T. Kalinina, *Raney nickel catalysts from mechanical Ni–Al alloys*, Mater. Lett. **7** (1988) 55–56.
- [110] E.A. Cioffi, J.H. Prestegard, *Deuterium labelling of a glycosphingolipid using an ultrasonicated nickel catalyst*, Tetrahedron Lett. **27** (1986) 415–418.
- [111] M.H. Santos, C. Lodeiro, J.-L. Capelo-Martínez, *Chapter: The power of ultrasound*, Ultrasound in chemistry: analytical applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009) 1–16.
- [112] D. Sunartio, M. Ashokkumar, F. Grieser, *The influence of acoustic power on multibubble sonoluminescence in aqueous solution containing organic solutes*, J. Phys. Chem. B **109** (2005) 20044–20050.
- [113] P.W. Atkins, *Fejezet: Tiszta anyagok fizikai átalakulásai*, Fizikai kémia I. Egyensúly, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (2002) 181–208.
- [114] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: Science and engineering*, Ind. Eng. Chem. Res. **38** (1999) 1215–1249.
- [115] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Chapter: Introduction to applied ultrasonics*, Applied sonochemistry: Uses of power ultrasound in chemistry and processing, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2002) 1–24.
- [116] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, *Energy analysis during acoustic bubble oscillations: Relationship between bubble energy and sonochemical parameters*, Ultrasonics **54** (2014) 227–232.
- [117] R. Rial-Otero, E.M. Gaspar, I. Moura, J.L. Capelo, *Gas chromatography mass spectrometry determination of acaricides from honey after a new fast ultrasonic-based solid phase micro-extraction sample treatment*, Talanta **71** (2007) 1906–1914.
- [118] J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, *Ultrasound-assisted extraction of cadmium from slurried biological samples for electrothermal atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **13** (1998) 1285–1290.
- [119] É.C. Lima, F. Barbosa, F.J. Krug, M.M. Silva, M.G.R. Vale, *Comparison of ultrasound-assisted extraction, slurry sampling and microwave-assisted digestion for cadmium, copper and lead determination in biological and sediment samples by electrothermal atomic absorption spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **15** (2000) 995–1000.
- [120] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Sonoluminescence, sonochemistry (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects*, Ultrason. Sonochem. **15** (2008) 143–150.
- [121] T.J. Mason, *Practical sonochemistry: User's guide to applications in chemistry and chemical engineering*, Ellis Horwood Ltd., New York (1992) 1–186.

- [122] A. Henglein, A. Gutierrez, *Sonochemistry and sonoluminescence: Effects of external pressure*, J. Phys. Chem. **97** (1993) 158–162.
- [123] Y. Seida, Y. Nakano, Y. Nakamura, *Crystallization of layered double hydroxides by ultrasound and the effect of crystal quality on their surface properties*, Clay. Clay Miner **50** (2002) 525–532.
- [124] J. Granados-Reyes, P. Salagre, Y. Cesteros, *Effect of microwaves, ultrasounds and interlayer anion on the hydrocalumites synthesis*, Micropor. Mesopor. Mat. **199** (2014) 117–124.
- [125] Y. Zhong, Q. Yang, K. Luo, X. Wu, X. Li, Y. Liu, W. Tang, G. Zeng, B. Peng, *Fe(II)–Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate*, J. Hazard. Mater. **250–251** (2013) 345–353.
- [126] E. Pérez-Barrado, P. Salagre, L.F. Marsal, M. Aguiló, Y. Cesteros, F. Díaz, J. Pallarès, F. Cucinotta, L. Marchese, M.C. Pujol, *Ultrasound-assisted reconstruction and delamination studies on CaAl layered double hydroxides*, Appl. Clay Sci. **118** (2015) 116–123.
- [127] S.P. Paredes, M.A. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, *TiO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation*, J. Phys. Chem. Solids. **72** (2011) 914–919.
- [128] R.J. Chimentão, S. Abelló, F. Medina, J. Llorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, *Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions*, J. Catal. **252** (2007) 249–257.
- [129] M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, N. Barrabés, N. Föttinger, F. Gispert-Girado, E. Kleymenov, D. Tichit, F. Medina, *Structure evolution of layered double hydroxide activated by ultrasound induced reconstruction*, Appl. Clay Sci. **83–84** (2013) 1–11.
- [130] J. Qin, P. Xie, Y. Tian, H. Zhang, J. Yu, *Preparation and characterisation of ammonium polyphosphate intercalated layered double hydroxides composite by joint method with or without sonochemical technique*, J. Therm. Anal. Calorim. **110** (2012) 1193–1198.
- [131] F. Kooli, W. Jones, V. Rives, M.A. Ulibarri, *An alternative route to polyoxometalate-exchanged layered double hydroxides: The use of ultrasound*, J. Matter. Sci. Lett. **16** (1997) 27–29.
- [132] J.H. Lee, Y.S. Lee, H. Kim, D.Y. Jung, *Ultrasound-induced rapid intercalation of biselenite in layered double hydroxides*, Eur. J. Inorg. Chem. **2011** (2011) 3334–3339.
- [133] Y. You, G.F. Vance, H. Zhao, *Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides*, Appl. Clay Sci. **20** (2001) 13–25.
- [134] N.K. Lazaridis, T.A. Pandi, K.A. Matis, *Chromium(VI) removal from aqueous solutions by Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite: Sorption–desorption kinetic and equilibrium studies*, Ind. Eng. Chem. Res. **43** (2004) 2209–2215.
- [135] H. Abdolmohammad-Zadeh, A. Jouyban, R. Amini, *Ultratrace determination of arsenic in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pre-concentration with Mg–Al–Fe ternary layered double hydroxide nano-sorbent*, Talanta **116** (2013) 604–610.
- [136] Y. Seida, Y. Nakano, *Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron*, Water Res. **36** (2002) 1306–1312.
- [137] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, *Removal of boron species by layered double hydroxides: A review*, J. Colloid Interf. Sci. **402** (2013) 114–121.

- [138] Y. Ding, E. Alpay, *High temperature recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases using hydrotalcite adsorbent*, *Process. Saf. Environ. Sci.* **79** (2001) 45–51.
- [139] A. Corma, A.E. Palomares, F. Rey, F. Marquez, *Simultaneous catalytic removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units*, *J. Catal.* **170** (1997) 140–149.
- [140] A.E. Palomares, J.M. Lopez-Nieto, F.J. Lazaro, A. Lopez, A. Corma, *Reactivity in the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites*, *Appl. Catal. B. Environ.* **20** (1999) 257–266.
- [141] C. Del Hoyo, *Layered double hydroxides and human health: An overview*, *Appl. Clay Sci.* **36** (2007) 103–121.
- [142] S.S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1539–1641.
- [143] X. Zhang, L. Zhou, H. Pi, S. Guo, J. Fu, *Performance of layered double hydroxides intercalated by a UV stabilizer in accelerated weathering and thermal stabilization of PVC*, *Polym. Degrad. Stabil.* **102** (2014) 204–211.
- [144] B.M. Choudary, M.L. Kantam, C.R.V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *The first example of Michael addition catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite*, *J. Mol. Catal. A Chem.* **146** (1999) 279–284.
- [145] D Tichit, M Naciri Bennani, F Figueras, R Tessier, J Kervennal, *Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type*, *Appl. Clay Sci.* **13** (1998) 401–415.
- [146] S. Ueno, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Hydrotalcite catalysis: heterogeneous epoxidation of olefins using hydrogen peroxide in the presence of nitriles*, *Chem. Commun.* (1998) 295–296.
- [147] B.M Choudary, M.L. Kantam, C.V. Reddy, S. Aranganathan, P.L. Santhi, F. Figueras, *Mg–Al–O–*t*-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification*, *J. Mol. Catal. A Chem.* **159** (2000) 411–416.
- [148] K. Zhu, C. Liu, X. Ye, Y. Wu, *Catalysis of hydrotalcite-like compounds in liquid phase oxidation: (I) phenol hydroxylation*, *Appl. Catal. A Gen.* **168** (1998) 365–372.
- [149] W. Xu, X. Liu, J. Ren, H. Liu, Y. Ma, Y. Wang, G. Lu, *Synthesis of nanosized mesoporous Co–Al spinel and its application as solid base catalyst*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **142** (2011) 251–257.
- [150] T.P. Sulmonetti, S.H. Pang, M.T. Claire, S. Lee, D.A. Cullen, P.K. Agrawal, C.W. Jones, *Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides*, *Appl. Catal. A Gen.* **517** (2016) 187–195.
- [151] W. Trakarnpruk, W. Kanjina, *Selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone catalyzed by mixed oxide spinels derived from layered double hydroxides*, *Mendelev Comm. Commun.* **22** (2012) 275–277.
- [152] J. Santhanalakshmi, T. Raja, *Selective N-methylation of aniline by calcined Mg<sup>II</sup>–Al<sup>III</sup> layered double hydroxides*, *Appl. Catal. A Gen.* **147** (1996) 69–80.
- [153] K.M. Parida, L. Mohapatra, *Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes*, *Chem. Eng. J.* **179** (2012) 131–139.

- [154] X.F. Zhao, L. Wang, X. Xu, X. Lei, S. Xu, F. Zhang, *Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite with ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dispersed inside ZnO network*, *Aiche J.* **58** (2012) 573–582.
- [155] R. Dula, K. Wcislo, J. Stoch, B. Grzybowska, E.M. Serwicka, F. Kooli, K. Bahranowski, A. Gawel, *Layered double hydroxide-derived vanadium catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Influence of interlayer-doping versus layer-doping*, *Appl. Catal. A* **230** (2002) 281–291.
- [156] C. Zhao, L. Liu, G. Rao, H. Zhao, L. Wang, J. Xu, Y. Li, *Synthesis of novel MgAl layered double oxide grafted TiO<sub>2</sub> cuboids and their photocatalytic activity on CO<sub>2</sub> reduction with water vapor*, *Catal. Sci. Tech.* **5** (2015) 3288–3295.
- [157] G.S. Macala, A.W. Robertson, C.L. Johnson, Z.B. Day, R.S. Lewis, M.G. White, A.V. Iretskii, P.C. Ford, *Transesterification catalysts from iron doped hydrotalcite-like precursors: Solid bases for biodiesel production*, *Catal. Lett.* **122** (2012) 205–209.
- [158] F. Kovanda, K. Jiráťová, J. Ludvíková, H. Raabová, *Co–Mn–Al mixed oxides on anodized aluminum supports and their use as catalysts in the total oxidation of ethanol*, *Appl. Catal. A* **464–465** (2013) 181–190.
- [159] Y. Wang, D. Zhang, D. Lv, Y. Sun, *Mg–Al mixed metal oxide film derived from layered double hydroxide precursor film: Fabrication and antibacterial properties*, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **57** (2015) 160–166.
- [160] W. Onishi, S. Takeshita, Y. Iso, T. Isobe, *Photoluminescence and photostability of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticle/layered double hydroxide multilayer films prepared via layer-by-layer assembly*, *J. Lumin.* **175** (2016) 71–77.
- [161] A. Csanády, E. Kálmán, G. Konczos, *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest (2009) 1–304.
- [162] J.C.A.A. Roelofs, J.A. van Bokhoven, A.J. van Dillen, J.W. Geus, K.P. de Jong, *The thermal decomposition of Mg–Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure*, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 5571–5579.
- [163] G. Galbács, I. Ilisz, A. Felinger, B. Csóka, *Fejezet: Röntgen abszorpciós spektroszkópia (EXAFS, XANES)*, Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához, Szegedi Tudományegyetem, Pécsi Tudományegyetem, (2013) 104–106.
- [164] B. Ravel, M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, *J. Synchrotron Radiat.* **12** (2005) 537–541.
- [165] S.P. Rosenberg, D.J. Wilson, C.A. Heath, *Some aspects of calcium chemistry in the Bayer process*, *Light Metals* (2001) 19–25.
- [166] R. Salimi, J. Vaughan, H. Peng, *Solubility of tricalcium aluminate in synthetic spent Bayer liquor*, *Ind. Eng. Chem.* **53** (2014) 17499–17505.
- [167] W.R. Fischer, U. Schwertman, *The formation of hematite from amorphous iron(III)hydroxide*, *Clay. Clay Miner.* **23** (1975) 33–37.
- [168] C.R. Hubbard, E.H. Evans, D.K. Smith, *The reference intensity ratio, I/I<sub>c</sub>, for computer simulated powder patterns*, *J. Appl. Crystallogr.* **9** (1976) 169–174.
- [169] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, *The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion*, *Appl. Clay Sci.* **51** (2011) 452–459.

- [170] M. Mora, M.I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, *Near- and mid-infrared spectroscopy study of synthetic hydrocalumites*, *Solid State Sci.* **13** (2011) 101–105.
- [171] Y. Wu, Y. Yu, J.Z. Zhou, J. Liu, Y. Chi, Z.P. Xu, G. Qian, *Effective removal of pyrophosphate by Ca–Fe–LDH and its mechanism*, *Chem. Eng. J.* **179** (2012) 72–79.
- [172] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, *Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure*, *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 892–899.
- [173] J.D. Phillips, L.J. Vandeperre, *Anion capture with calcium, aluminium and iron containing layered double hydroxides*, *J. Nucl. Mater.* **416** (2011) 225–229.
- [174] Y. Lu, Z. Zhang, Y. Xu, Q. Liu, G. Qian, *CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel*, *Bioresource Technol.* **190** (2015) 438–441.
- [175] J.F. Ackerman, *The preparation and structures of the alkaline earth iron oxyhalides*, *J. Solid State Chem.* **92** (1991) 496–513.
- [176] C. Ma, H.C. Connolly Jr., J.R. Beckett, O. Tschauer, G.R. Rossman, A.R. Kampf, T.J. Zega, S.A.S. Smith, D.L. Schrader, *Brearleyite, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>, a new alteration mineral from the NWA 1934 meteorite*, *Am. Mineral.* **96** (2011) 1199–1206.
- [177] L.G. Bach, Md.R. Islam, X.T. Cao, J. M. Park, K.T. Lim, *A novel photoluminescent nanohybrid of poly( $\epsilon$ -caprolactone) grafted Mg/Al layered double hydroxides and Tb<sup>3+</sup> ions: Synthesis and characterization*, *J. Alloy. Compd.* **582** (2014) 22–28.
- [178] M. Al-Jaberi, S. Naille, M. Dossot, C. Ruby, *Interlayer interaction in Ca–Fe layered double hydroxides intercalated with nitrate and chloride species*, *J. Mol. Struct.* **1102** (2015) 253–260.
- [179] S. Miyata, *The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: The systems Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> and Zn<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>*, *Clay. Clay Min.* **23** (1975) 369–375.
- [180] E. Lieber, C.N.R. Rao, T.S. Chao, C.W.W. Hoffman, *Infrared spectra of organic azides*, *Anal. Chem.* **29** (1957) 916–918.
- [181] V. Bugris, M. Ádok-Sipiczki, T. Anitics, E. Kuzmann, Z. Homonnay, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálkó, *Thermal decomposition and reconstruction of CaFe-layered double hydroxide studied by X-ray diffractometry and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy*, *J. Mol. Struct.* **1090** (2015) 19–24.
- [182] F.C. Tompkins, D.A. Young, *Decomposition of calcium azide*, *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1470–1480.
- [183] Z.P. Xu, P.S. Braterman, *Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs*, *Appl. Clay Sci.* **48** (2010) 235–242.
- [184] T.E. Westre, P. Kennepohl, J.G. DeWitt, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, *A multiplet analysis of Fe K-edge 1s → 3d pre-edge features of iron complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6297–6314.
- [185] S. Gago, M. Pillinger, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, I.S. Goncalves, *Immobilization of oxomolybdenum species in a layered double hydroxide pillared by 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate anions*, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 5422–5431.

## **8. Köszönetnyilvánítás**

Megköszönöm Dr. Pálinkó István egyetemi tanárnak és Dr. Sipos Pál egyetemi tanárnak, hogy a Szerves Kémiai és a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékeken lehetővé tették doktori munkám elkészítését.

Köszönetet mondok az Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, valamint a Szerves Kémiai és Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék összes többi dolgozójának és hallgatójának, hogy segítségük mellett sikerült megoldani a felmerülő problémákat, és akik munkám során értékes tanácsokkal láttak el, valamint családomnak és barátaimnak akik végig mellettem álltak a Ph.D. éveim alatt.