



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

Tudományos diákköri dolgozat

**Biomimetikus elektrontranszfer katalizátorok
előállítása réteges kettős hidroxidok segítségével**

KÉSZÍTETTE:

Hancsákné Dudás Csilla

Vegyész MSc II.

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Pálinkó István, egyetemi docens

Dr. Ádok Mónika, tudományos munkatárs

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1. Tartalmi összefoglaló.....	3
2. Alkalmazott rövidítések.....	4
3. Bevezetés és irodalmi áttekintés	5
3.1. A réteges kettős hidroxidok általános jellemzése	5
3.2. Az LDH-k előállítási lehetőségei.....	7
3.2.1. Együttes lecsapás (koprecipitáció).....	7
3.2.2. Direkt anioncsere	7
3.2.3. Dehidratáció-rehidratáció	7
3.2.4. Mechanokémiai módszer	8
3.3. A réteges kettős hidroxidok vizsgálati módszerei	9
3.3.1. Röntgen diffraktometria.....	9
3.3.2. Infravörös spektrometria.....	10
3.3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia, energiadiszperzív röntgenmikroanalízis ...	10
3.3.4. Termogravimetria	11
3.4. A NAD ⁺ koenzim.....	11
4. Célkitűzés.....	13
5. Kísérleti munka.....	14
5.1. Felhasznált anyagok.....	14
5.2. A réteges kettős hidroxidok előállítása.....	14
5.3. Interkalálás az LDH rétegei közé.....	15
5.4. Röntgen-diffraktometria	16
5.5. Közép-infravörös spektroszkópia	16
5.6. Pásztázó elektronmikroszkópia, energiadiszperzív röntgenanalízis.....	16
5.7. Számítógépes modellezés	16
6. Eredmények és értékelésük.....	17
6.1. A Ca-tartalmú réteges kettős hidroxidok jellemzése	17
6.2. A Mg-tartalmú LDH-k jellemzése	35
7. Összefoglalás	48
8. Irodalomjegyzék	49

1. Tartalmi összefoglaló

A feladatom olyan elektrontranszfer katalizátorok előállítása volt, melyekben a katalitikus hatást kifejtő vegyület egy réteges kettős hidroxid rétegei között, illetve a réteges kettős hidroxid lamelláin található meg. A kiválasztott katalizátor a nikotinsavamid-adenin-dinukleotid (a továbbiakban NAD^+) koenzim volt, a hordozó pedig kalcium-alumínium és magnézium-alumínium réteges kettős hidroxid.

Első lépésként előállítottam a megfelelő réteges kettős hidroxidokat, majd előkísérleteket végeztem a NAD^+ egyik komponenséhez hasonló vegyületnek, a nikotinsavnak a réteges kettős hidroxid rétegei közé juttatására. Vizsgáltam különböző módszerekkel, különböző oldószerekben előállított kompozitok szerkezetét, és a legígéretesebbnek bizonyult kísérleti körülményeket reprodukálva állítottam elő a NAD^+ -t tartalmazó mintákat.

Az elkészített minták szerkezetét és összetételét röntgen diffraktometria, közép IR spektroszkópia, termogravimetria, valamint pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenmikroanalízis segítségével vizsgáltam.

2. Alkalmazott rövidítések

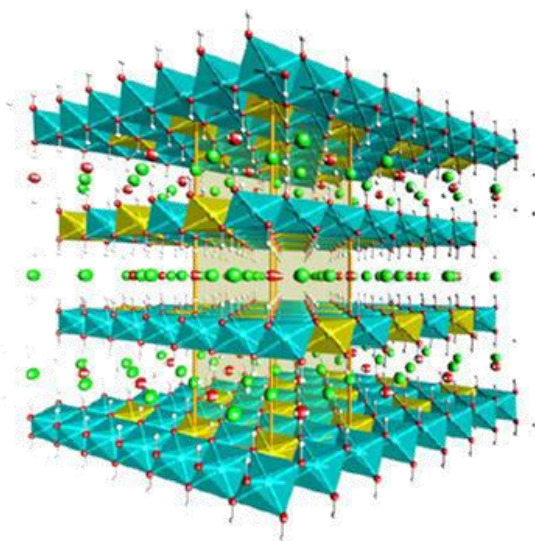
LDH	réteges kettős hidroxid (<i>layered double hydroxide</i>)
NA	nikotinsav anionja (nikotinát ion)
NAD	nikotinsavamid-adenin-dinukleotid anionja
XRD	röntgendiffraktometria
IR	(közép)infravörös spektroszkópia
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
EDX	energiadiszperzív röntgenmikroanalízis
TG	termogravimetria
co	együttes lecsapásos módszer (<i>coprecipitation</i>)
da	direkt anioncserés módszer
dr	dehidratációs-rehidratációs módszer
EtOH	etil-alkohol
PrOH	propil-alkohol
DMF	N,N-dimetil-formamid

3. Bevezetés és irodalmi áttekintés

3.1. A réteges kettős hidroxidok általános jellemzése

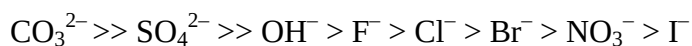
A réteges kettős hidroxidok, vagy LDH-k olyan réteges szerkezetű anyagok, melyek két- és háromértékű fémhidroxidok alkotta pozitív töltésű rétegekből állnak, amely pozitív töltést a rétegek közötti anionok kompenzálnak. A réteges kettős hidroxidok alapképviselője a hidrotalcit, amely $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ből (brucitból) származtatható: a $\text{Mg}(\text{II})$ -ionok egy részét izomorf módon $\text{Al}(\text{III})$ -ionok helyettesítik. Ettől a réteges szerkezet nem sérül, azonban a rétegek pozitív töltésűek lesznek. Ezt a pozitív töltést a rétegek között elhelyezkedő (interkalálódott) anionok kompenzálják.

Az LDH-k az $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{m-}_{x/m} \times n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ ($0 < x < 1$) általános képlettel írhatók le, ahol $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}$ a rétegeket, $[\text{A}^{m-}_{x/m} \times n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ pedig a rétegek közötti anionokat jelöli. Az 1. ábrán látható egy LDH sematikus felépítése. A réteget alkotó fémionok oktaédes koordinációjúak.



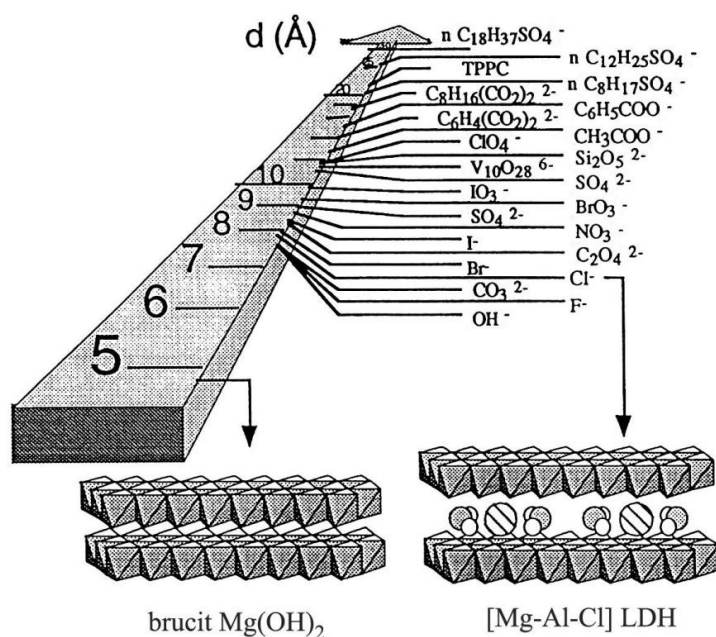
1. ábra Egy réteges kettős hidroxid sematikus felépítése^[1]

Az LDH-k egyik legfontosabb tulajdonsága az interkaláció lejátszódásának lehetősége: a rétegek közötti anionok sokféle más anionra (szerves vagy szervetlen, egyszerű vagy összetett anionokra, polioxometallátokra, anionos komplex vegyületekre, anionos polimerekre stb.) cserélhetők. A leggyakrabban interkalált anionok ún. liotróp sorba rendezhetők, mely azt jellemzi, hogy mennyire hajlamosak a rétegek között megkötődni.



Általánosan elmondható, hogy a kétszeresen negatív töltésű anionok az egyszeresen negatív töltésűeknél erősebben kötöttek. A rétegek közé a karbonátion kötődik legerősebben, ezért ha a réteges kettős hidroxidok anioncserélő tulajdonságát szeretnénk kihasználni, akkor a szintézis során ki kell zárni a légköri CO_2 -ot, mivel a karbonátionok közvetlen lecserélése más anionokra gyakorlatilag lehetetlen.

Egy LDH rétegtávolságán (d) egy réteg vastagságának és két réteg közötti tér távolságának összegét értjük. Kisméretű, szervetlen interkalált anionok esetén ez az érték $d = 6\text{--}10 \text{ \AA}$ közötti, de nagyméretű, főleg szerves anionok interkalálásával a rétegtávolság nagymértékben megnövelhető. A 2. ábrán különböző anionok interkalálásával kapott rétegtávolságok láthatók. Megjegyzendő, hogy a rétegtávolság az anion méretén kívül attól is függ, hogy milyen módon, a rétegekhez képest milyen orientációban helyezkedik el. Egy viszonylag nagyméretű, de síkalkatú ion (pl. a nikotinát ion) a rétegekkel párhuzamosan elhelyezkedve nem növeli meg számottevően a rétegtávolságot.



2. ábra Az LDH rétegtávolsága különböző anionok interkalálása esetén^[2]

A réteges kettős hidroxidok felhasználása anioncserélő képességük révén rendkívül széleskörű lehet. Alkalmazhatók például katalizátorhordozóként, adszorbensként, polimer stabilizátorként, tűzálló hatású anyagokként, anioncserélőként, gyógyhatású anyagok hordozójaként. Emellett a rétegek közötti korlátozott méretű tér „nanoreaktorként” működhet.^[1-8]

3.2 Az LDH-k előállítási lehetőségei

3.2.1. Együttes lecsapás (koprecipitáció)

Az együttes lecsapás az LDH-k legközismertebb előállítási módja. Egy kétértékű és egy háromértékű fémiont megfelelő arányban tartalmazó oldatot csepegtetünk lúgoldathoz. A lúgoldat koncentrációját és mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy a koprecipitáció megfelelő pH-n játszódjon le. Ha a rendszer egyéb anionokat nem tartalmaz, akkor a rétegek közé a fémionok ellenionja és hidroxidion fog beépülni. Ha a lúgoldathoz előzetesen hozzáadjuk az általunk interkalálni kívánt aniont, akkor az képes lesz beépülni a rétegek közé. Ez a módszer szerves anionok interkalálására gyakran alkalmazott technika, azonban nagyméretű anion esetén legtöbbször nem alkalmazható.^[1,1,4,6]

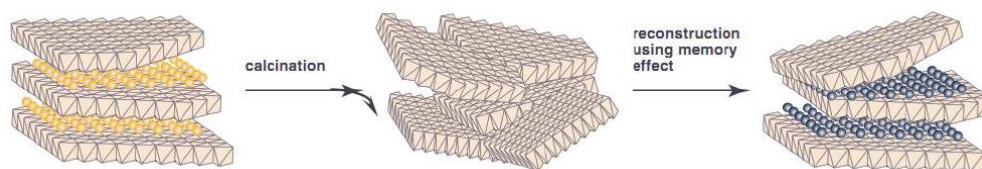
3.2.2. Direkt anioncsere

A direkt anioncsere módszer a réteges kettős hidroxidok anioncserélő tulajdonságán alapul. Az anionok fentebb említett liotróp sora alapján megállapítható, hogy a nitrát- és kloridtartalmú LDH-k a leginkább alkalmasak anioncsere reakciókra, hiszen ezek az anionok hajlamosak leginkább lecserélődni. Az interkalálándó anion annál könnyebben képes bejutni a rétegek közé, minél kisebb a mérete és nagyobb a töltése. Az oldószer nagymértékben befolyásolhatja az anioncsere hatékonyságát. N,N-dimetil-formamiddal a rétegek delaminálhatók, ekkor az eredeti struktúra szétesik, és az egyedülálló, továbbra is pozitívan töltött rétegek rendezetlen rendszert alkotnak. A rétegek ezután újraprendezhetők („restacking”). Delaminálással nagyméretű anionoknak a rétegek közé juttatása is megvalósítható.^[1,1,9,10,13]

3.2.3. Dehidratáció-rehidratáció

Az LDH-k réteges szerkezete hőkezelés hatására lépcsős, fokozatos vízvesztés mellett egy meghatározott hőmérsékleten szétesik, és sok hibahellyel rendelkező, katalitikus tulajdonságú amorf keverékké alakul. Újrahidratálás során az eredeti szerkezet többé-kevésbé, avagy teljesen helyreáll, az anyag visszanyeri a kalcinálás

előtti szerkezetét. Emiatt a réteges kettős hidroxidokat „emlékező szerkezeteknek” nevezik, a folyamatot pedig memóriaeffektusnak hívják. A 3. ábrán látható a folyamat sematikus modellje.



3. ábra A kalcinálás és a szerkezet újraépülése^[1]

A kalcinálás folyamata három fő lépésből áll. Legalacsonyabb hőmérsékleten a felszíni, tapadó nedvesség távozik (fiziszorbeált víz). Ezután a rétegekhez elektrosztatikusan koordinált, úgynevezett rétegeközi víz hagyja el a rendszert. Végül a szerkezeti víz távozásával kettős oxiddá alakul az anyag. Ennél magasabb hőmérsékleten lejátszódik egy negyedik folyamat is, amely a szerkezet teljes összeomlásával jár és már nem képes visszaalakulni.

Az újr hidratácókor a rétegek újrendeződése során az interkalálándó anion beépíthető a rétegek közé.^[11]

3.2.4. Mechanokémiai módszer

LDH-k előállítására az utóbbi pár évben dolgoztak ki egy új módszert, a mechanokémiai úton történő előállítást, amely azon az elven alapul, hogy a reaktánsokat oldószer nélkül keverjük össze, majd a mechanikai energia hatására lokálisan fellépő magas hőmérséklet és nyomás hatására játszadjuk le a reakciót. A folyamat két fő lépésből áll: egy szárazörlési és egy nedves örlési folyamatból. Először a két- és háromértékű fém sóját 1 órán keresztül golyós malomban kevertetjük (száraz örlés), majd az interkalálándó komponens és pontosan meghatározott, kis mennyiségű nátrium-hidroxid oldat hozzáadásával újabb 2 órán keresztül örljük (nedves örlés). A lúgoldatból származnak a rétegeket alkotó hidroxidionok, így sztöchiometrikus mennyiségben adjuk a rendszerhez. Ezáltal a többi módszernél lényegesen rövidebb idő alatt előállítható a kívánt kompozit. A karbonátosodás elkerülése végett minden műveletet inert (N_2) atmoszféra alatt, glove boxban érdemes végezni.^[12]

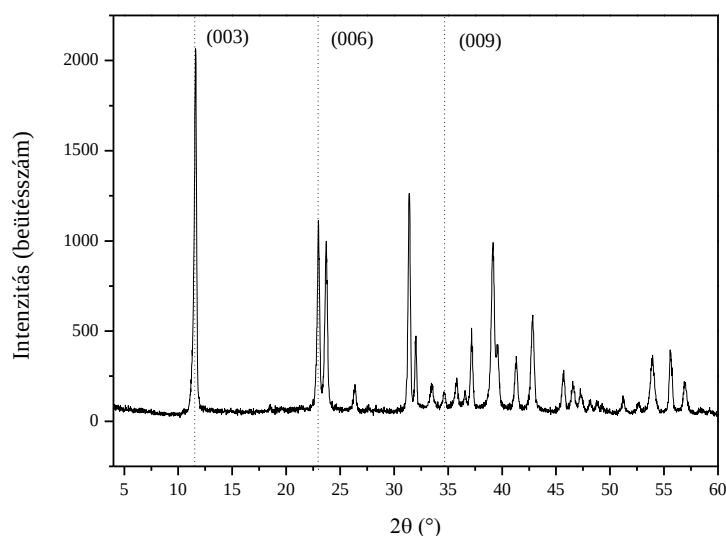
3.3. A réteges kettős hidroxidok vizsgálati módszerei

3.3.1. Röntgen diffraktometria

A porröntgen diffraktometria a réteges kettős hidroxidok alapvető és elsődleges vizsgálati módszere. Diffrakciós célokra rövid, kb. 10^{-10} m hullámhosszú sugárzást alkalmaznak. Ebbe a nagyságrendbe esik a kristályos anyagok rácsállandója is, így a módszer alkalmas a krisztallitokon való elhajlási jelenségek előidézésére.

A röntgensugarak az atomok elektronjairól (azaz a kristállysíkokról) szétszóródnak, és a különböző rácssíkokról visszaverődő sugárzások között erősítő interferencia lép fel, ha útkülönbségük a hullámhossz egész számú többszöröse. A diffraktogramokon a sugarak intenzitását ábrázoljuk az úgynevezett 2θ szög függvényében, ahol θ a beeső sugárzás és a kristállysíkok által bezárt szög.

Egy LDH röntgen diffraktogramjának legfőbb jellegzetessége a (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése (4. ábra).



4. ábra CaAl-LDH röntgendiffraktogramja a jellegzetes reflexiók megjelölésével

A (003) reflexióhoz tartozó 2θ szög ismeretében a Bragg-egyenlet (1. egyenlet) segítségével meghatározható a réteges kettős hidroxid rétegtávolsága:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

ahol λ a diffraktálódó röntgensugár hullámhossza, d a rácssíkok közötti távolság, $n = 1, 2, 3, \dots$ kis egész szám.

A Scherrer-egyenlet (2. egyenlet) alkalmazásával a (003) reflexióhoz tartozó 2θ szög és a csúcs félértékszélességének ismeretében pedig egy részecske átlagos rétegvastagsága határozható meg:

$$D = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

ahol B alaki faktor (LDH-k esetén $B = 0,89^{[14,15]}$), λ a diffraktálódó röntgensugár hullámhossza, β a csúcs félértékszélessége.

A két érték hányadosa megadja, hogy egy LDH részecske átlagosan hány rétegből áll. Ez az érték természetesen csak tájékoztató jellegű, hiszen átlagos részecskeméretet tudunk csak számolni a Scherrer-egyenlet segítségével.

3.3.2. Infravörös spektrometria

Az elektromágneses sugárzás infravörös tartománya $14000\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ -ig terjed. Analitikai kémiai szempontból a $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ tartomány a legfontosabb, ebbe az energiatartományba esnek a molekulák rezgési átmenetei. Az infravörös sugárzás elnyelésének két feltétele van: a sugárzás rezonáns legyen, azaz energiája egyezzen meg a megfelelő rezgési átmenet alap- és gerjesztett állapota közötti energiakülönbséggel; valamint a rezgés során változzon meg a molekula elektromos dipólusmomentuma. Az infravörös spektrum a vizsgált vegyületek kötéseire, atomcsoportjaira jellemző abszorpciós sávokat tartalmaz. Ezek egy része a molekula egyéb részeinek hatását csak kevésbé tükrözi, vagyis ugyanaz a csoport különböző kémiai környezetben is közel azonos frekvenciatartományban jelenik meg.

Az IR spektroszkópia a réteges kettős hidroxidok vizsgálatára gyakran alkalmazott módszer. Az interkalálódó anion jelenléte bizonyítható, ha a spektrumon olyan csúcsok is megjelennek, amelyek a kiindulási LDH spektrumán nem jelentkeznek.

3.3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia, energiadiszperzív röntgenmikroanalízis

A pásztázó elektronmikroszkóp a nagyvákuumban levő minta felszínét egy jól fókuszált elektronnyalábbal pásztázza végig. Az elektronok becsapódásakor a K-héjról egy másodlagos (szekunder) elektron lökődik ki. Ezeket a szekunder elektronokat egy szcintillációs detektorral detektáljuk. Ezzel a módszerrel a vizsgált anyagok felszínének

alaki tulajdonságairól, morfológiájáról nagy nagyítású, nagy felbontású, emellett nagy mélységélességű képet kaphatunk.

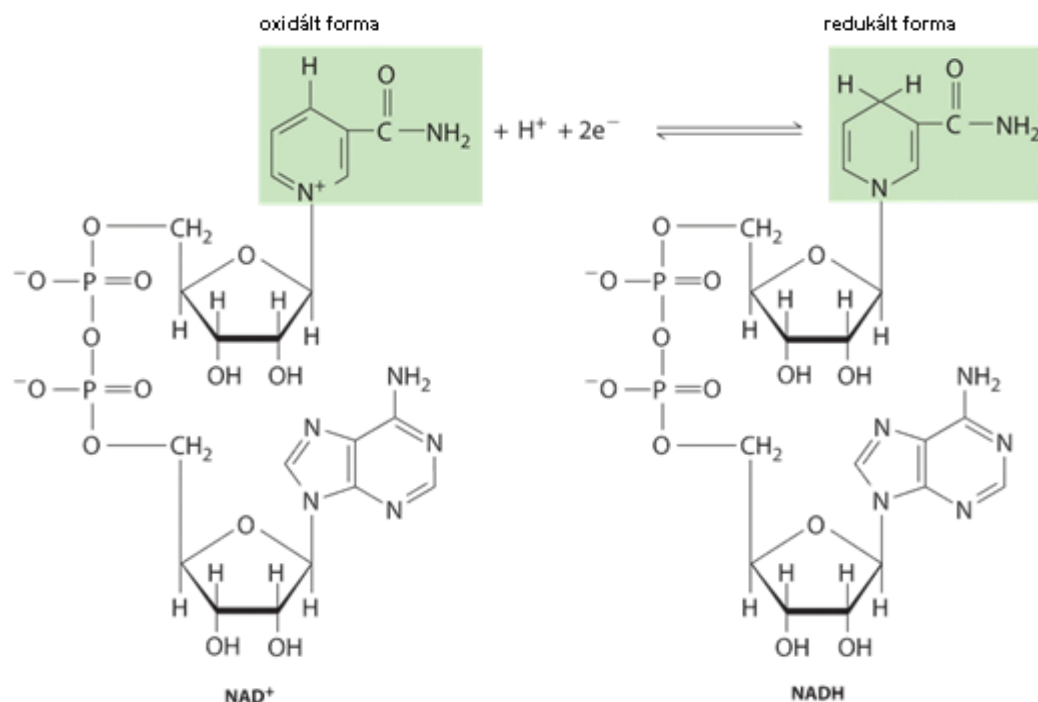
A K-héjról kilökődő elektronok helyére az alacsonyabb energiájú pályák valamelyikéről egy elektron kerül, és a két pálya közti energiakülönbség egy röntgen foton formájában hagyja el a mintát. Ez a röntgen foton karakterisztikus, tehát a röntgen fotonok detektálásával a minta elemösszetétele meghatározható, ezt nevezzük energiadiszipatív röntgenmikroanalízisnek.

3.3.4. Termogravimetria

A termogravimetria egy egyszerű termoanalitikai módszer, melynek során a mintában hőmérsékletemeléssel hatására végbemenő tömegváltozásokat vizsgáljuk. A termogravimetriás görbéken az LDH-kra jellemző lépcsőzetes vízvesztés kitűnően megfigyelhető. Emellett akár egy interkalált szerves anion jelenléte is bizonyítható, ha a görbén a réteges kettős hidroxidra jellemző tömegcsökkenés mellett más hőmérsékleten is tapasztalunk tömegváltozást, leggyakrabban a szerves anyag bomlásából származó CO₂ eltávozását.

3.4. A NAD⁺ koenzim

A nikotinsavamid-adenin-dinukleotid (NAD⁺) a dehidrogenázok jellegzetes koenzimje. A NAD⁺ felépítésében az egyik bázis a B₃-vitamin (nikotinsavamid, niacin), a másik az adenin. A két nukleotid egység egymással foszforsavanhidrid-kötés (5',5'-pirofoszfát) útján kapcsolódnak. A redoxireakció a piridingyűrűn játszódik le. A NAD⁺ két elektront és egy protont képes felvenni, miközben NADH-vá alakul. Hidrogén felvételekor az egyik hidrogén (hidridanion formában) a piridingyűrű 4-es helyzetű szénatomjára kerül, amelynek eredményeképpen megszűnik az aromás jelleg és kinoidális szerkezet alakul ki (5. ábra). A másik hidrogén protonként oldatban marad. A NADH 4-es helyzetű szénatomjához kapcsolódó hidrogének nem ekvivalensek, hanem enantiotópok, így válik lehetővé sztereospecifikus reakció végbemenetele is.



5. ábra A NAD⁺ szerkezete és működése

A piridingyűrű redukciója jelentősen megváltoztatja a molekula fényelnyelési tulajdonságait. A NADH 340 nm-en elnyelési maximumot mutat, míg a NAD⁺ fényelnyelése ezen a hullámhosszon jelentéktelen. Ezen a tulajdonságon alapszik néhány NAD⁺ koenzimmel működő enzim által katalizált reakció spektrofotometriás mérési módszere.

A NAD⁺ koenzim legtöbbször olyan, a szervezetben lejátszódó reakciókban vesz részt, amelyek során a felszabaduló energia ATP szintézisére fordítódik.^[16,17]

4. Célkitűzés

Munkám során olyan elektrontranszfer katalizátorok előállítása volt a célom, melyekben a katalitikus hatást kifejtő vegyület egy réteges kettős hidroxid rétegei között, illetve a réteges kettős hidroxid lapkáin található meg. A kiválasztott katalizátor a NAD^+ koenzim volt, a hordozó pedig kalcium-alumínium és magnézium-alumínium réteges kettős hidroxid.

Az alábbi feladatokat kellett megoldanom:

- CaAl-LDH és MgAl-LDH előállítása
- Előkísérletekként a nikotinsav anionjának (nikotinát) interkalálása az LDH rétegei közé, a kísérleti körülmények optimalizálása
- A NAD-LDH kompozit előállítása
- A kapott minták szerkezetvizsgálata röntgen diffraktometria, IR spektroszkópia, termogravimetria, pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenmikroanalízis segítségével

5. Kísérleti munka

5.1. Felhasznált anyagok

Az összes alkalmazott vegyszer a gyártó által küldött formában, további tisztítás nélkül került felhasználásra. Az anyagok felsorolása az 1. táblázatban látható.

Név	Képlet	Gyártó	Tisztaság
Kalcium-klorid	CaCl_2	Sigma-Aldrich	$\geq 93,0 \%$
Magnézium-klorid hexahidrát	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Molar Chemicals	$\geq 99,0 \%$
Alumínium-klorid hexahidrát	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0 \%$
Nikotinsav	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Sigma-Aldrich	$\geq 98 \%$
β -Nikotinamid-adenin-dinukleotid hidrát	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_{14}\text{P}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 96,5 \%$
Nátrium-hidroxid pasztilla	NaOH	VWR Chemicals	Ph. Eur.
Etil-alkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	VWR Chemicals	a.r.
Propán-1-ol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Reanal	a.r.
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Molar Chemicals	a.r.
N,N-dimetil-formamid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Reanal	a.r.

1. táblázat A felhasznált vegyszerek listája

A felhasznált 3 mol/dm^3 -es nátrium-hidroxid oldatot a Sørensen-féle eljárással állítottam elő. Szilárd NaOH -ból tömény (20 mol/dm^3 -es) oldatot készítettem, amelyet szűrés után azonnal hígítottam, az elkarbonátosodás elkerülése végett.^[18,19]

5.2. A réteges kettős hidroxidok előállítása

A CaAl-LDH -t és MgAl-LDH -t az együttes lecsapás módszerével állítottam elő. Ca^{2+} és Al^{3+} , valamint Mg^{2+} és Al^{3+} ionokat 2:1 arányban tartalmazó oldatokat csepegtettem NaOH -oldathoz N_2 -atmoszféra alatt, majd 24 óráig kevertettem a rendszert. A csapadékokat minden esetben 13-as pH-n választottam le. A keletkezett csapadékot szűrtem, mostam, majd szárítottam.

5.3. Interkalálás az LDH rétegei közé

5.3.1. Együttes lecsapás (koprecipitáció)

A kalcium és alumínium, valamint magnézium és alumínium ionok oldatát egy olyan lúgoldathoz csepegtettem, amelyben előzőleg feloldottam az interkalálándó vegyületet, így az tartalmazta az interkalálni kívánt aniont. Az így összeállított rendszert 1 hétig kevertettem N_2 -atmoszféra alatt. A keletkezett csapadékot szűrtem, mostam, majd szárítottam.

5.3.2. Direkt anioncsere

Az előzőleg előállított LDH-t együtt kevertettem az interkalálándó anionnal NaOH–szerves oldószer–víz 1:5:1 arányú elegyében 1 héten keresztül inert atmoszféra alatt. A szerves oldószer etil-alkohol, propil-alkohol, aceton és N,N-dimetil-formamid volt. A folyamat során az LDH rétegei között eredetileg megtalálható Cl^- és OH^- ionok egy része lecserélődött az interkalálándó anionra. Az így kapott csapadékot szűrtem, mostam, majd szárítottam.

5.3.3. Dehidratációs-rehidratációs módszer

Az előzőleg előállított LDH-t $500^\circ C$ -on, 5 órán át N_2 -atmoszférában hevítettem. Az így kapott oxidkeveréket NaOH–szerves oldószer–víz 1:5:1 arányú elegyében együtt kevertettem az interkalálándó anionnal 1 hétig inert atmoszféra alatt. Az LDH emlékező képessége révén a réteges szerkezet helyreállt, a rétegek közé beépült az interkalálándó anion.

5.3.4. Mechanokémiai módszer

Golyós malomban először 1 órán át őröltem $Ca(OH)_2$ és $Al(OH)_3$, valamint $Mg(OH)_2$ és $Al(OH)_3$ 2:1 molarányú keverékét (száraz őrlési szakasz). Ezután a kalciumtartalmú mintához 125 μl , a magnéziumtartalmú mintához 35 μl 0,1M NaOH-oldatot adtam, emellett annyi interkalálándó vegyületet, hogy az Al^{3+} :interkalálándó anion molarány 1:1 legyen, és újabb 2 órán át őröltem (nedves őrlési szakasz). A golyó:minta tömegarány 100:1 volt. Az őrlést minden esetben 11,6 Hz-en végeztem. A kísérleti körülményeket a kutatócsoportban a réteges kettős hidroxidok interkalálására vonatkozó korábbi tapasztalatok alapján választottam meg.^[20]

5.4. Röntgen-diffraktometria

A minták röntgen diffraktogramjait egy Philips PW1710 műszerrel vettem fel $\text{Cu}_{K\alpha}$ sugárzást ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) használva, $4^\circ/\text{perc}$ szkennelési sebességgel, $2\theta = 3-60^\circ$ tartományban. A reflexiók helyeit Gauss-típusú függvények számítógépes illesztésével határoztam meg. Erre a $d(003)$ pontos meghatározása miatt volt szükség, mivel ebből számítjuk ki a rétegtávolságot. A (003) , (006) és (009) reflexiók megjelenése jelzi a vizsgált minta réteges szerkezetét.

5.5. Közép-infravörös spektroszkópia

A mintaelőkészítés során 30 mg mintát 300 mg KBr-dal porítottam el. A spektrumokat egy Bio-Rad Digilab Division FTS-65 A/869 „stepscanning” FT-IR spektrométerrel vettem fel, 4 cm^{-1} felbontással. A mérésekhez egy Bio-Rad Univerzális Reflexiós Feltétet használtam diffúz reflexiós (45°) üzemmódban. Egy spektrum felvétele során 256 interferogramot gyűjtöttem. A spektrumok kiértékelését a $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban végeztem. A színeképeken alapvonal-korrekciót végeztem, és szükség esetén simítottam a spektrumokat.

5.6. Pásztázó elektronmikroszkópia, energiadiszperzív röntgenanalízis

Az előállított anyagokat egy Hitachi S-4700 SEM berendezéssel vizsgáltuk, az elemösszetételt és az elemtérképet pedig a mikroszkóphoz csatolt Röntec QX2 energiadiszperzív mikroanalitikai rendszerrel kaptuk meg. Mivel a módszer elektromosan vezető mintát igényel, vezető réteg gyanánt az elkészített preparátumokat a mérés kivitelezése előtt vékony aranyréteggel vontuk be.

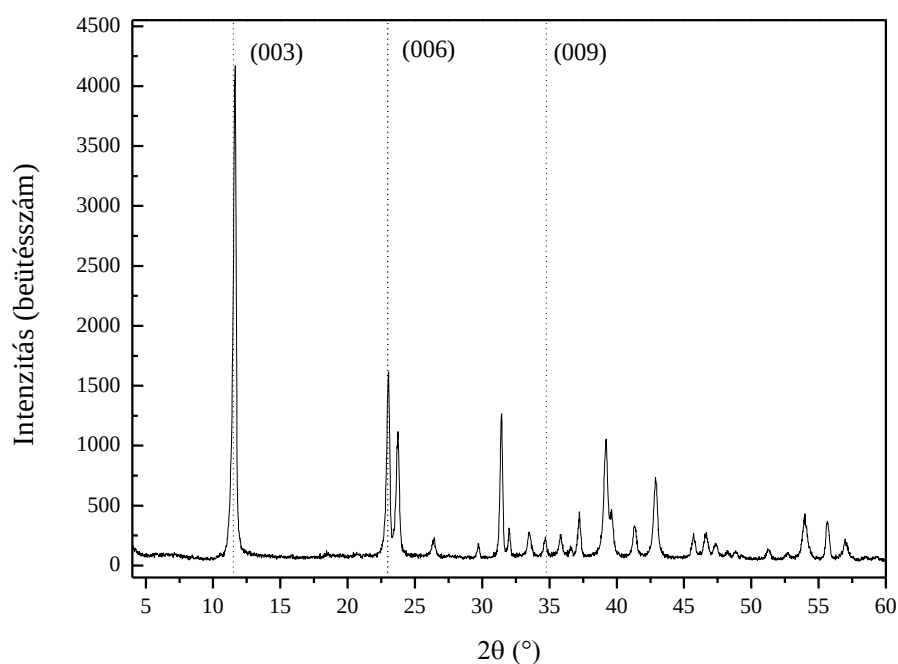
5.7. Számítógépes modellezés

Az interkalálандó anionok méretének meghatározásához geometriai modellezést végeztünk a Hyperchem 8.0 programcsomaggal^[21]. A geometriai optimalizálást PM3 szemiempirikus kvantumkémiail módszerrel hajtottuk végre, $0,1$ gradiensnorma eléréséig. A szemiempirikus módszer alkalmazásával nyert eredmények számunkra megfelelő pontosságúak, mivel elsősorban a molekula méreteire volt szükségünk, a kötéstávolságokra nem, ezért nem volt szükség magasabb bázison (pl. *ab initio* számításokkal) végrehajtani a modellezést.

6. Eredmények és értékelésük

6.1. A Ca-tartalmú réteges kettős hidroxidok jellemzése

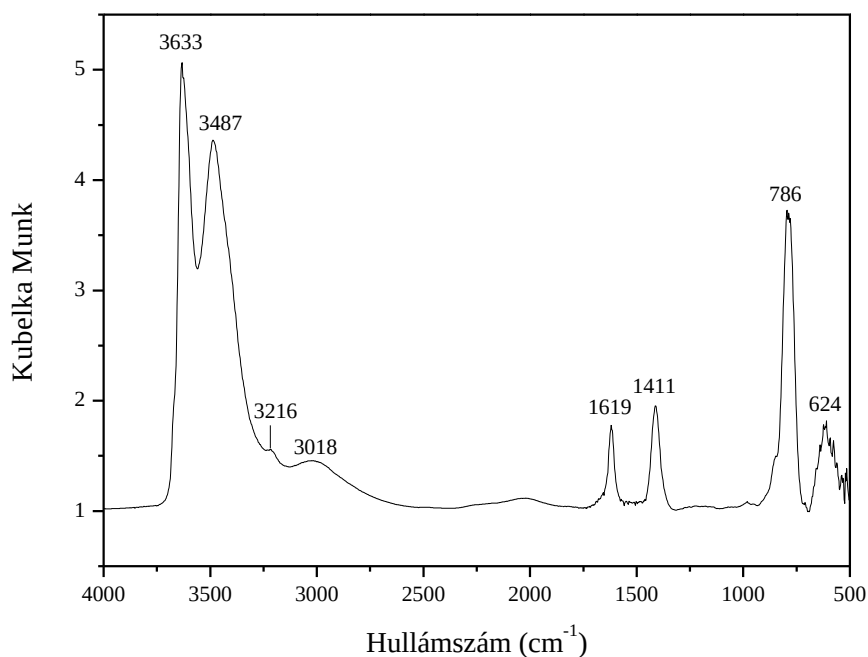
A kutatócsoportunkban végzett korábbi kísérletek alapján megállapítottuk, hogy $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}] = 2:1$ arány esetén képződik a legkevesebb mellékterméket tartalmazó LDH, ezért minden esetben ilyen arányt alkalmazva állítottam elő a réteges kettős hidroxidokat. Az előállított $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ röntgendiffraktogramja a 6. ábrán látható.



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

Az LDH-kra jellemző (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése bizonyítja a szintézis sikerességét. A (003) reflexióhoz tartozó 2θ értéket felhasználva a Bragg-egyenletből számított rétegtávolság 7,63 Å-nek adódott.

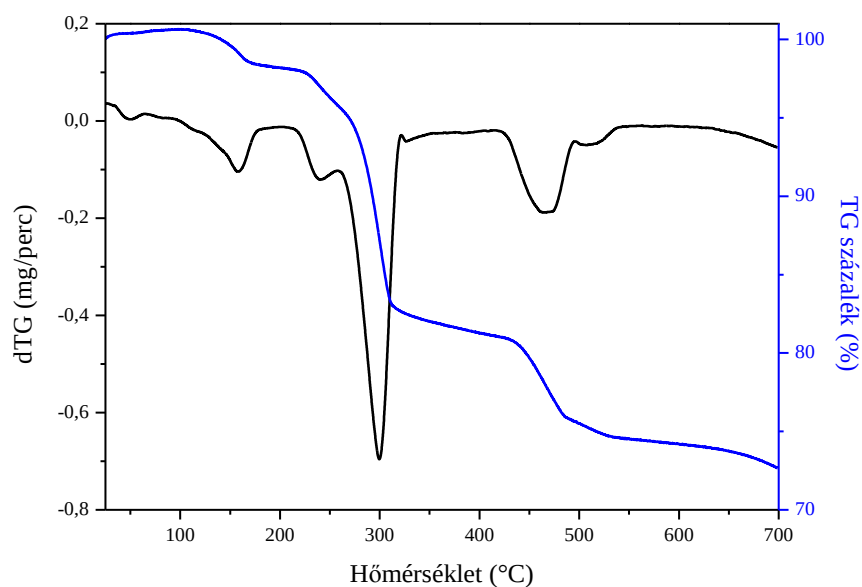
A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ IR spektrumát a 7. ábrán mutatom be.



7. ábra A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ IR spektruma

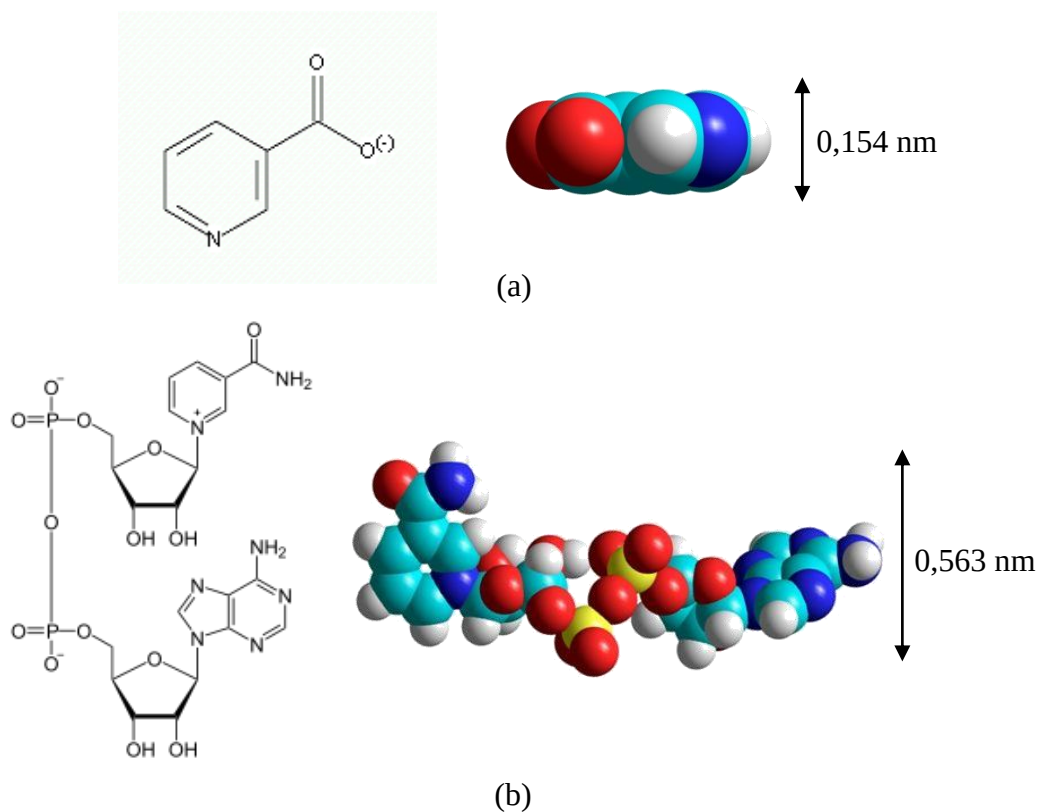
A 3633 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs izolált, míg a 3487 cm^{-1} -nél jelentkező sáv hidrogénhid-kötéses rendszerben található OH-csoportok jelenlétét jelzi. Ezt a hidrogénkötéses rendszert a felszínen és a rétegek között egyaránt megtalálható OH-csoportok és vízmolekulák együttesen hozzák létre. Az 1619 cm^{-1} -nél található csúcs a rétegek között gyengén kötött vízmolekulák H–O–H deformációs rezgéséhez rendelhető. Az 1411 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs az LDH felületén állás közben reverzibilisen megkötődött, monodentát karbonátionoktól (CO_2 -tól) származik. A 786 és 624 cm^{-1} -nél jelentkező csúcsok a fémion–OH nyújtó- és deformációs rezgéseinek eredménye. A rétegek között megkötött CO_3^{2-} -ionra jellemző 1360 cm^{-1} körüli aszimmetrikus nyújtórezgés nem található a spektrumon, ami azt jelenti, hogy a szintézis során sikerült a CO_2 jelenlétét kizárni, a minta nem tartalmaz számottevő mennyiségben karbonátionokat, a rétegek között tehát OH^- és Cl^- -ionok találhatók.^[22,23,24]

A 8. ábrán a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ TG és dTG görbéje látható. Jól megfigyelhető a kalcinálást kísérő lépcsőzetes vízvesztés: a fizissorbeált víz $50\text{ }^\circ\text{C}$ körül távozott, míg a rétegek közötti víz két lépésben párolgott el, $175\text{ }^\circ\text{C}$ és $300\text{ }^\circ\text{C}$ környékén. A szerkezeti víz $475\text{ }^\circ\text{C}$ -on távozott.



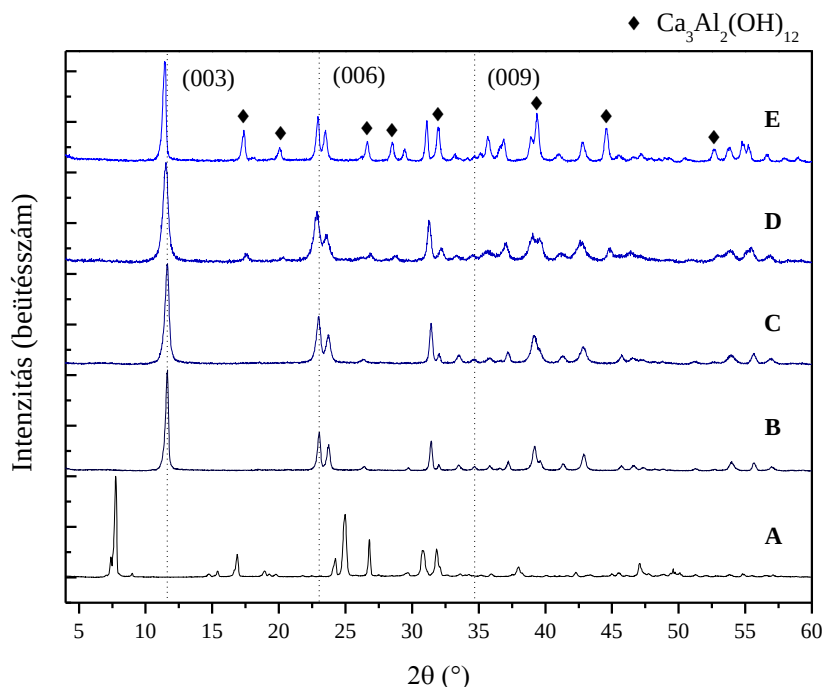
8. ábra A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ TG és dTG görbéje

A továbbiakban a nikotinátot, ill. a NAD^+ anionját tartalmazó LDH-kra kapott eredményeket mutatom be. A két anion szerkezeti képlete, és modellezet geometriája a 9. ábrán látható.



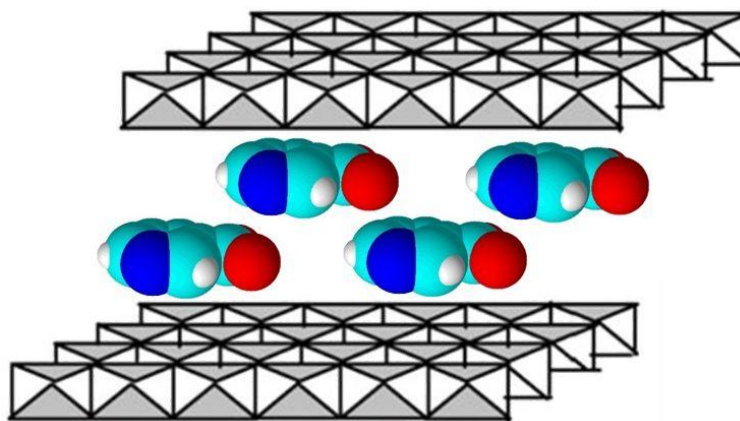
9. ábra A nikotinátiónnak (a) és a NAD^+ anionjának (b) szerkezeti képlete és geometriája

A 10. ábrán az NA-Ca₂Al-LDH-co (azaz a nikotinátiont tartalmazó, együttes lecsapással készített Ca₂Al-LDH), a NA-Ca₂Al-LDH-dr-EtOH, NA-Ca₂Al-LDH-dr-aceton, a tiszta Ca₂Al-LDH, és a Na-nikotinát röntgendiffraktogramja látható.



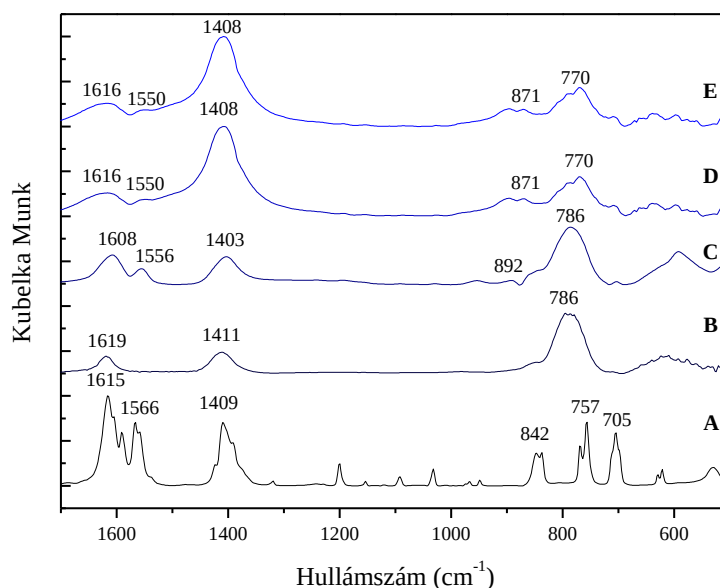
10. ábra A Na-nikotinát (A), Ca₂Al-LDH (B), NA-Ca₂Al-LDH-co (C), NA-Ca₂Al-LDH-dr-EtOH (D) és NA-Ca₂Al-LDH-dr-aceton (E) röntgendiffraktogramja

Minden nikotinátot tartalmazó LDH diffraktogramján megfigyelhetők a réteges szerkezetre jellemző (003), (006) és (009) reflexiók, ami azt bizonyítja, hogy minden esetben sikerült réteges kettős hidroxidot előállítani. Az NA-Ca₂Al-LDH-dr-aceton diffraktogramján megfigyelhetők a kalcium-alumínium-hidroxidra (Ca₃Al₂(OH)₁₂) jellemző reflexiók is^[25], ami a réteges kettős hidroxid acetonban történő részleges szétesését jelzi a kompozitban. Megjegyzendő, hogy egy nagyméretű anion interkalálása során az LDH rétegtávolsága megnőhet. Ezen minták esetén a (003) reflexiókból kiszámított rétegtávolság nem változott meg számottevően az interkaláció során (2. táblázat, 35. oldal), de ez nem feltétlenül jelenti azt, hogy az interkaláció nem volt sikeres, hiszen a nikotinsav síkalkatú, ezért elképzelhető, hogy a molekula a rétegekkel párhuzamosan épült be a rétegek közé (11. ábra).



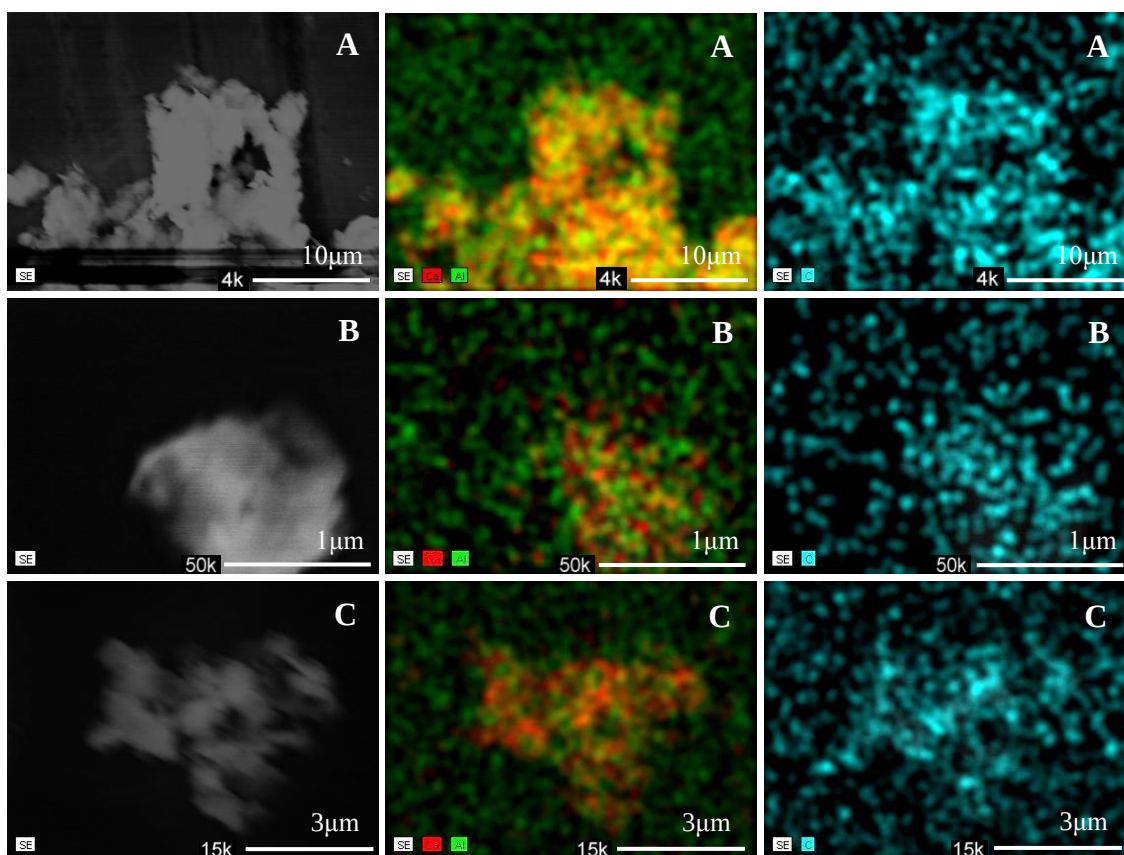
11. ábra A nikotinát ionok lehetséges elrendeződése az LDH rétegei között

A 12. ábrán ugyanezen kompozitok IR spektruma látható. A nikotináttal kezelt LDH-k spektrumán olyan csúcsokat kerestem, amelyek megtalálhatók a Na-nikotinát spektrumában, de a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ színeképén nem jelentkeznek. Ilyenek az $\text{NA-Ca}_2\text{Al-LDH-co}$ spektrumán 1556 és 892 cm^{-1} -nél, valamint az $\text{NA-Ca}_2\text{Al-LDH-dr-EtOH}$ és $\text{NA-Ca}_2\text{Al-LDH-dr-aceton}$ spektrumán 1550 és 871 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsok, melyek a só színeképén 1566 és 842 cm^{-1} -nél találhatók. Ezeknek a csúcsoknak a megjelenése bizonyítja, hogy az előállított anyag tartalmaz nikotinátot. 850 cm^{-1} körül jelenik meg a C–O nyújtórezgés, míg 1560 cm^{-1} -nél valószínűleg a C–N nyújtórezgésekből és a C–C, illetve C–H síkbeli hajlítórezgéseiből közösen származó csúcsot látjuk.^[26]



12. ábra A Na-nikotinát (A), $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B), $\text{NA-Ca}_2\text{Al-LDH-co}$ (C), $\text{NA-Ca}_2\text{Al-LDH-dr-EtOH}$ (D) és $\text{NA-Ca}_2\text{Al-LDH-dr-aceton}$ (E) FTIR spektruma

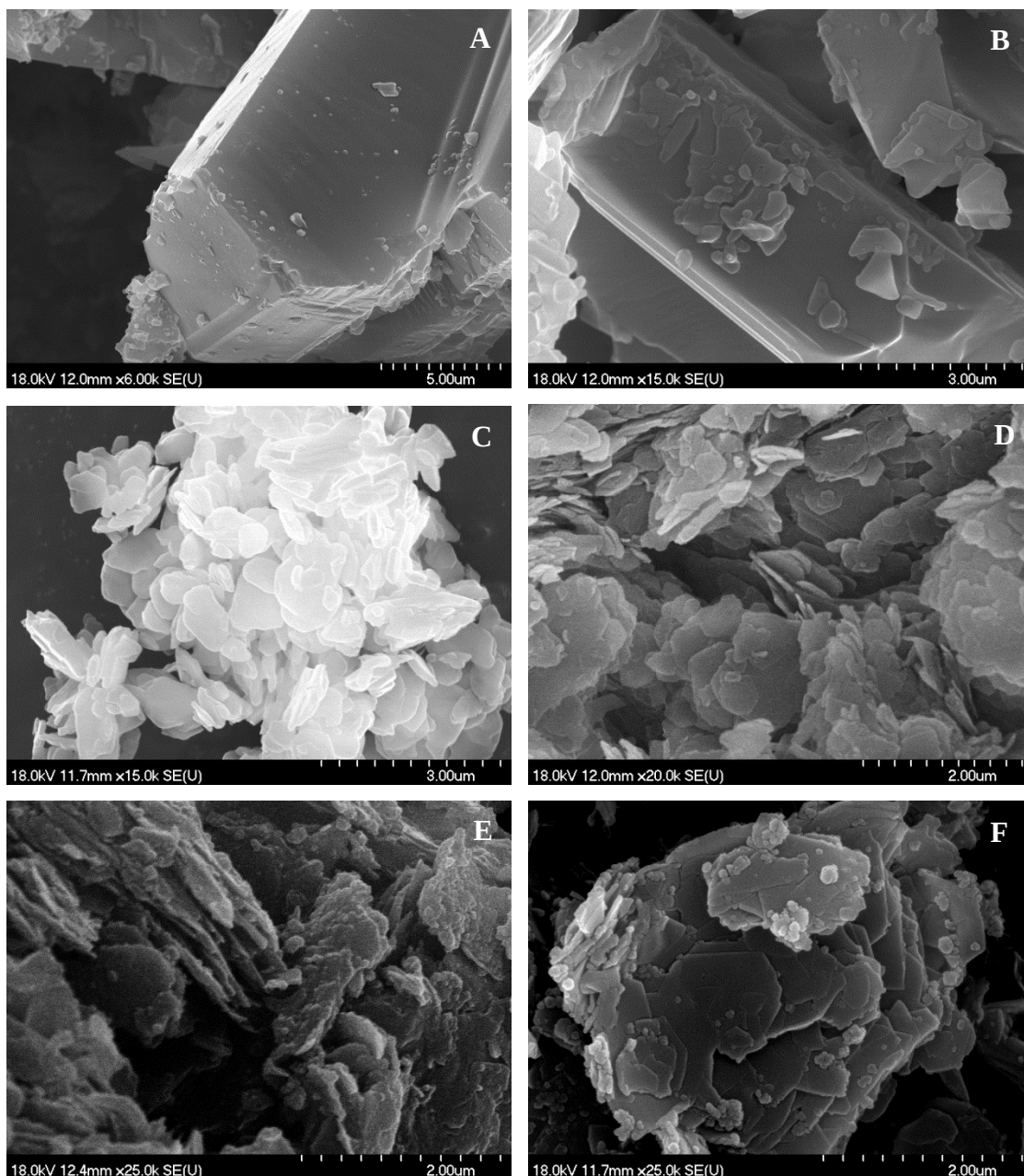
A nikotinát jelenlétének egy további bizonyítéka lehet a mintákról készített SEM-EDX elemtérkép (13. ábra).



13. ábra Az NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-co}$ (A), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-dr-EtOH}$ (B) és NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-dr-aceton}$ (C) mintákról készített elemtérképek

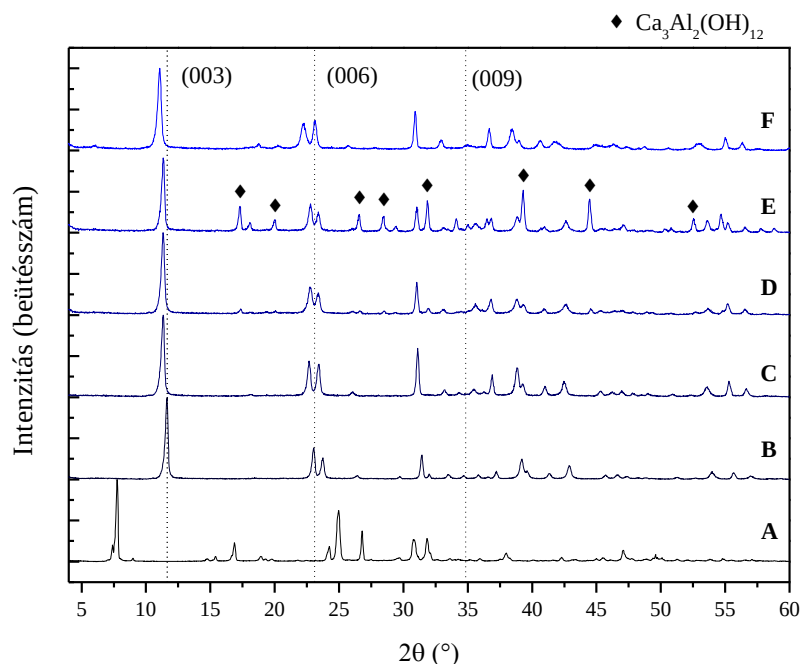
Az eddig bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy az előállított anyagok réteges szerkezetűek, és tartalmazzák a nikotinsav anionját. Ezek alapján azonban azt még nem tudjuk megmondani, hogy a nikotinát ion a rétegek között, vagy az LDH felületén található meg. Ennek felderítésére készítettünk a mintákról SEM felvételeket (14. ábra).

Jól látható, hogy míg a só nagy, sima felületű kristályokat alkot (13. ábra A, B), a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ kisebb, közel hatszög alakú kristályokat képez (13. ábra C). Megfigyelhető, hogy a nikotinát-LDH kompozitok (13. ábra D, E, F) morfológiája a tiszta $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ morfológiájára hasonlít, és teljesen eltér a Na-nikotinát morfológiájától. Ez azt bizonyítja, hogy a szerves anion tényelegetesen az LDH rétegei között található meg, nem pedig a felületen megkötődve.



14. ábra A Na-nikotinát (A, B), $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (C), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-co}$ (D), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-dr-EtOH}$ (E), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-dr-aceton}$ (F) SEM felvételei

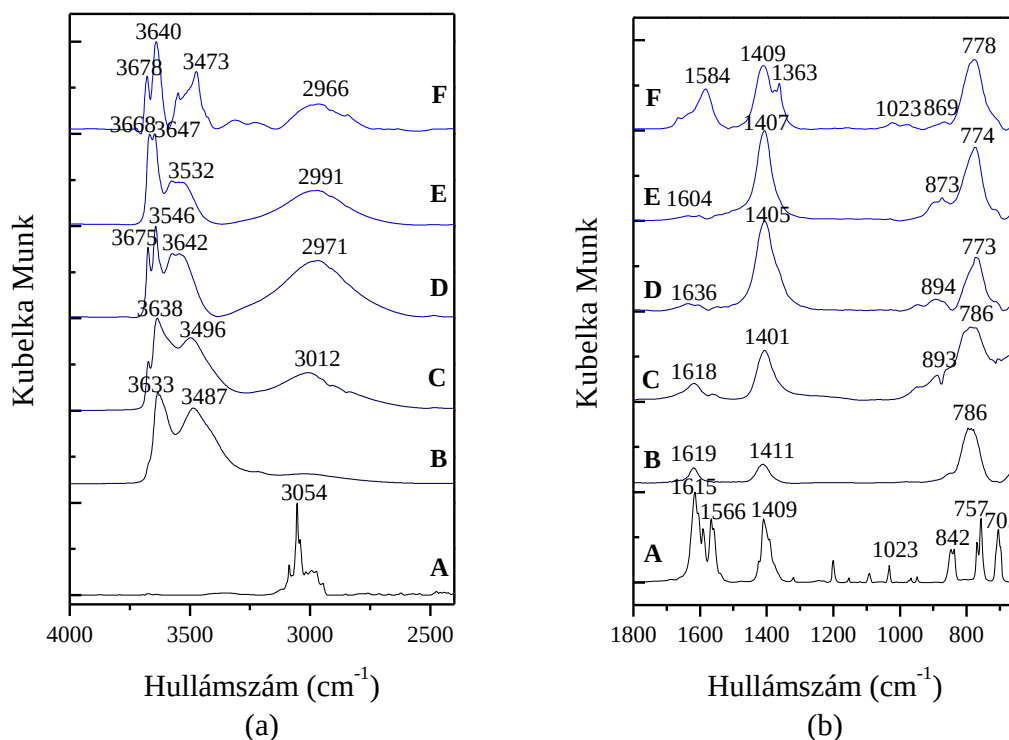
A 15. ábrán a nikotináttal interkalált, direkt anioncserés módszerrel, különböző oldószerekben előállított LDH-k röntgendiffraktogramja látható a tiszta $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ és a Na-nikotinát diffraktogramja mellett.



15. ábra A Na-nikotinát (A), $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-EtOH}$ (C), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-PrOH}$ (D), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-aceton}$ (E), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-DMF}$ (F) röntgendiffraktogramja

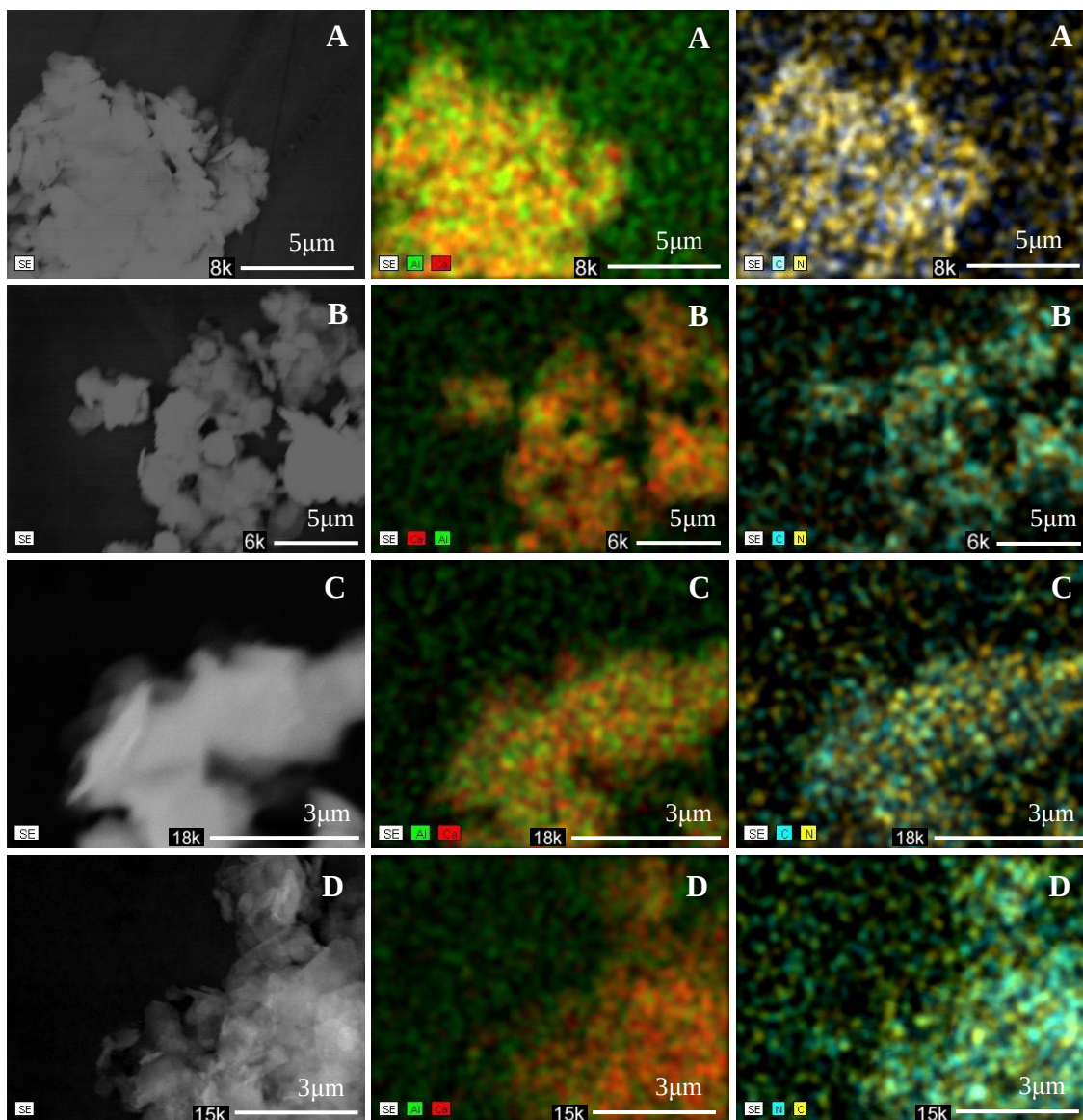
A (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése alapján megállapítható, hogy ezzel a módszerrel is sikerült réteges kettős hidroxidot előállítani. A rétegtávolság ebben az esetben sem nőtt meg számottevően. Legnagyobb mértékben a DMF-ben szintetizált kompozit rétegtávolsága változott meg: 0,76 nm-ről 0,80 nm-re nőtt. Az acetonban szintetizált minta esetén ebben az esetben is megjelennek a $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ -ra jellemző reflexiók, ami ebben az esetben is az LDH részleges szétesését jelzi a kompozitban.

A 16. ábrán ugyanezen minták IR spektruma látható. A 16. (a) ábrán a C, D, E és F spektrumokon egyaránt található 3000 cm^{-1} környékén egy széles csúcs, ami a Na-nikotinát szinképén 3054 cm^{-1} -nél jelentkező csúcsához rendelhető, ez valószínűleg a gyűrűben található C–H nyújtórezgések eredménye. A 16. (b) ábrán a C és D spektrumon 890 cm^{-1} körül, az E és F spektrumon 870 cm^{-1} körül megjelenik egy csúcs, ami a tiszta $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ szinképén nem látható. Ez valószínűleg a Na-nikotinát 842 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsától származik. Továbbá a Na-nikotinát szinképén 1023 cm^{-1} -nél megfigyelhető csúcs megtalálható az F spektrumon (a DMF-ben szintetizált minta) is. Mindezek alapján az a következtetés vonható le, hogy a direkt anioncserés módszerrel minden alkalmazott oldószer esetén sikerült nikotinátot tartalmazó LDH-t előállítani.



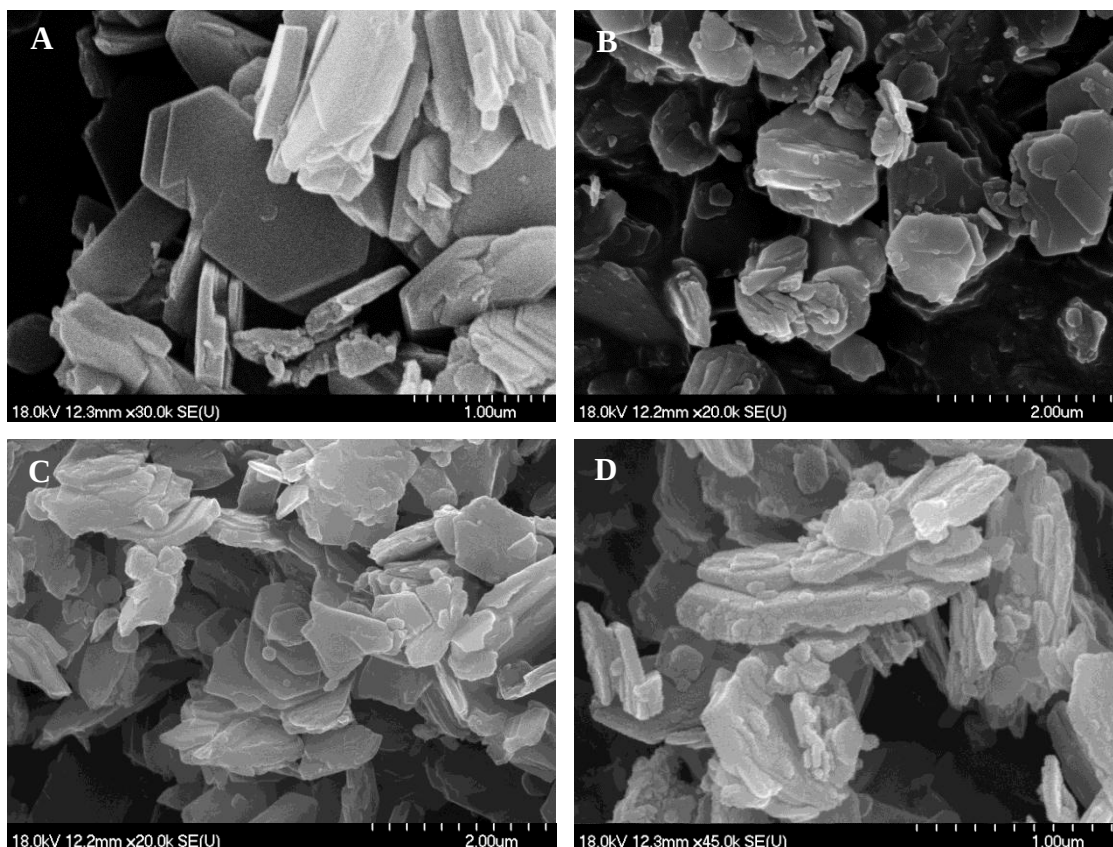
16. ábra A Na-nikotinát (A), A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-EtOH}$ (C), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-PrOH}$ (D), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-aceton}$ (E), NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-DMF}$ (F) FTIR spektruma

A 17. ábrán a mintákról készített elemtérképek láthatók. Látható, hogy a Ca és Al atomok eloszlása minden esetben egyenletes, tehát valóban réteges kettős hidroxidot sikerült előállítani. Emellett minden mintában van C és N, ami azt jelenti, hogy mindegyik minta tartalmaz nikotinát iont. Megjegyzendő, hogy egyik mintában sem volt megtalálható Na, ami azt jelenti, hogy a nikotinátion nem Na-só formájában található meg az LDH felületén megkötődve, hanem a rétegek között helyezkedik el.



17. ábra Az $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-EtOH}$ (A), $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-PrOH}$ (B), $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-aceton}$ (C), $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-DMF}$ (D) mintákról készített elemtérképek

A 18. ábrán ugyanezen mintákról készített SEM felvételek láthatók. Megállapítható, hogy mindegyik anyag morfológiája a kiindulási $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ morfológiájára (14. C ábra) hasonlít, a nikotinsav nátriumsójától (14. A, B ábra) teljesen eltér. Ez is azt bizonyítja, hogy a nikotinátion ténylegesen a rétegek közé beépülve található meg.

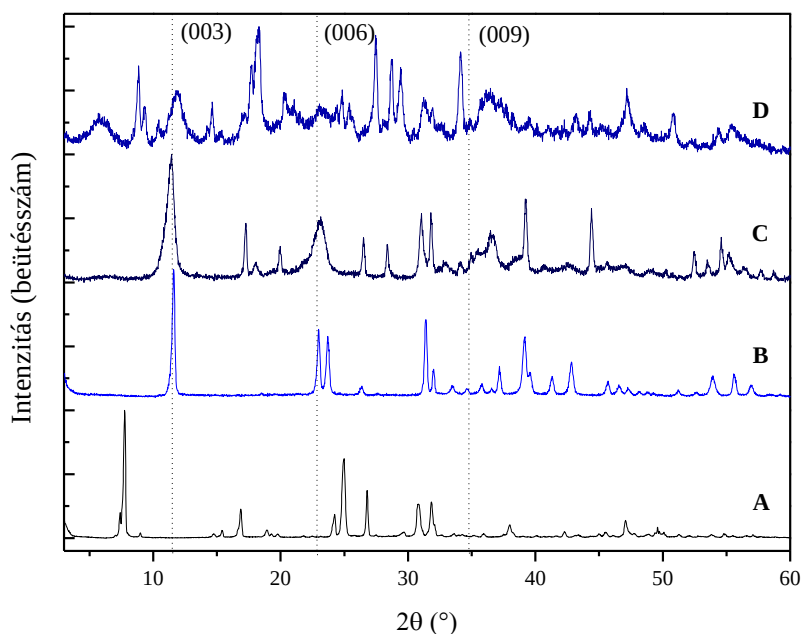


18. ábra Az $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-EtOH}$ (A), $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-PrOH}$ (B), $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-aceton}$ (C), $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH-da-DMF}$ (D) mintákról készített SEM felvételek

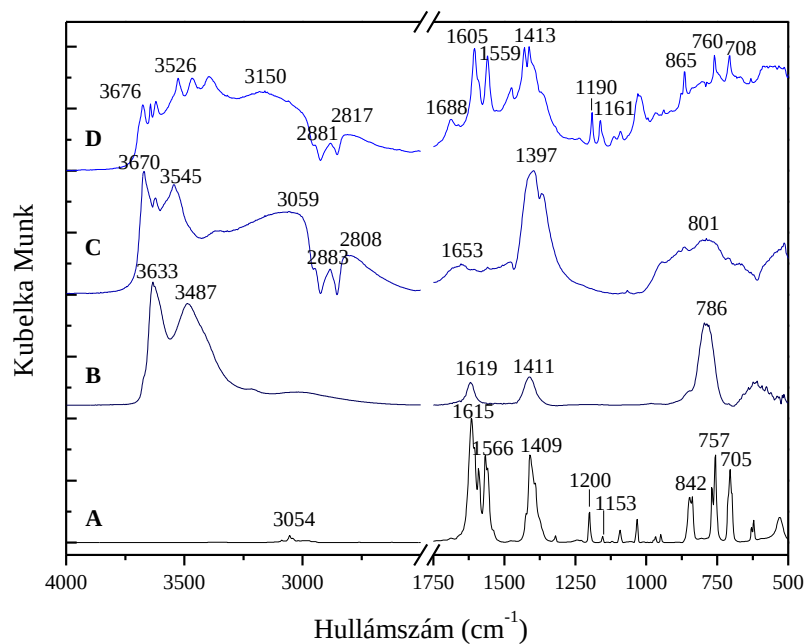
A mechanokémiai úton, golyós malomban előállított $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -malom és $\text{Na-Ca}_2\text{Al-LDH}$ -malom röntgendiffraktogramja a 19. C és D ábrán látható, összehasonlítva az együttes lecsapással előállított $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B) és a Na-nikotinát (A) diffraktogramjával. A diffraktogramok azt mutatják, hogy egyik esetben sem sikerült tiszta anyagot előállítani, melléktermékekre utaló reflexiók láthatók, emellett a nikotináttal kezelt LDH esetén a nikotinácion nagy valószínűséggel külön fázist képezve, Na-só formájában található meg a mintában.

Ugyanezen minták IR spektruma a 20. ábrán látható. A golyós malomban előállított $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ színeképe (C spektrum) nem egyezik meg az együttes lecsapásos módszerrel előállított $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ spektrumával, ami alátámasztja az XRD adatokból levont következtetéseket, hogy nem sikerült tiszta LDH-t előállítani. A nikotinátot is tartalmazó kompozit színeképén (D spektrum) megjelennek a Na-nikotinátra jellemző csúcsok (A spektrum): az 1605 és 1559 cm^{-1} -nél jelentkező dupla csúcs, ill. az 1190 , 1161 , 865 , 760 és 708 cm^{-1} -nél található csúcsok. Ezek azt mutatják, hogy a nikotinát ion megtalálható a rendszerben, azonban mivel az alsó hullámhossztartomány nagyon

jól strukturált és csúcsokban gazdag, akárcsak a só spektruma, valószínűleg a nikotinát ion nem interkalálódott a rétegek közé, hanem külön fázisként, Na-nikotinát formájában van jelen a mintában.



19. ábra A Na-nikotinát (A), Ca₂Al-LDH (B), Ca₂Al-LDH-malom (C), NA-Ca₂Al-LDH-malom röntgendiffraktogramja

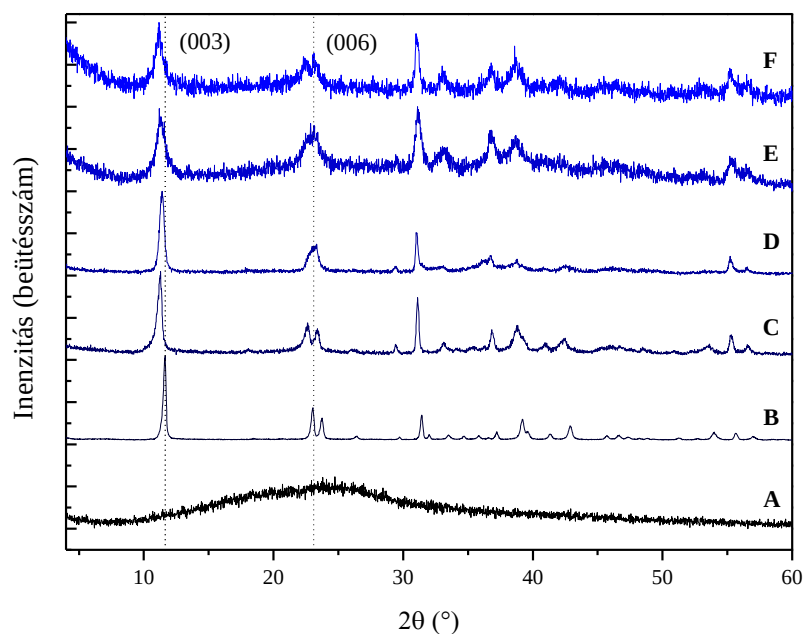


20. ábra A Na-nikotinát (A), Ca₂Al-LDH (B), Ca₂Al-LDH-malom (C), NA-Ca₂Al-LDH-malom FTIR spektruma

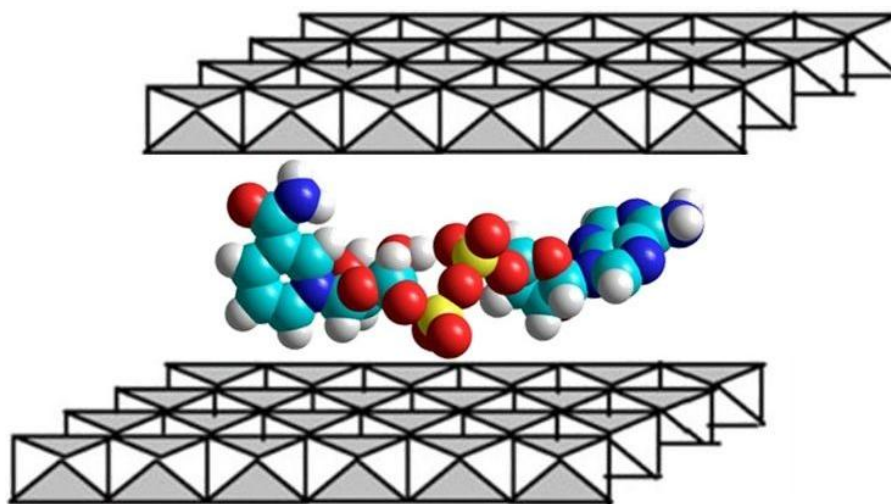
Az eddigi eredményeket összevetve a szintézis sikeressége és egyéb empirikus szempontok (pl. szűrés megvalósíthatósága) alapján kiválasztottam azokat a módszereket és kísérleti körülményeket, amelyekkel a további kísérleteket végeztem a NAD anionjának interkalálására. A direkt anioncserés módszerrel aceton és DMF oldószerekben, a dehidratációs-rehidratációs módszerrel pedig aceton és etil-alkohol oldószerekben hajtottam végre a további szintéziseket. Együttes lecsapásos módszerrel nem kísérleteztem a NAD esetében, mert a nagyméretű szerves anionok ezzel a módszerrel legtöbbször nem képesek bejutni a rétegek közé. A mechanokémiai eljárásnál mutatkozott problémák miatt a NAD interkalálására ezt a módszert sem alkalmaztam.

A továbbiakban a NAD-ot tartalmazó kompozitokra kapott eredményeket mutatom be. Az egyszerűség kedvéért csak NAD-ként utalok a kompozitokban jelen levő részecskére, azonban a rétegek közé természetesen mindig az anion jut be, nem a semleges molekula.

A 21. ábrán a NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -da-aceton (C), és NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -da-DMF (D) röntgendiffraktogramja látható a tiszta $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B) és a NAD Na-sója (A) mellett. A (003) és (006) reflexiók megjelenése azt jelzi, hogy minden esetben réteges szerkezetű anyag keletkezett. A dehidratációs-rehidratációs módszerrel előállított anyagok (E és F) diffraktogramja jóval zajosabb a többinél, a reflexiók kevésbé élesek. Ez azért lehet, mert lehetséges, hogy a kalcinálás után nem tudott tökéletesen helyreállni a réteges szerkezet és kisebb kristályossági fokú termék alakult ki, de a (003) és (006) reflexiók megléte egyértelműen jelzi, hogy kialakult a réteges kettős hidroxid. Érdeemes megjegyezni, hogy az acetonban szintetizált, nikotináttal interkalált mintákkal szemben a NAD-ot tartalmazó acetonos minta röntgendiffraktogramján (C) nem található meg a $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ -ra jellemző reflexiók, azaz tisztább termék keletkezett. A rétegtávolság egyik esetben sem nőtt meg számottevően, azonban méretéből adódóan a NAD is képes lehet a rétegek közé beépülni a rétegtávolság megnövelése nélkül (22. ábra), így ez nem jelenti azt, hogy nem sikerült bejuttatni a rétegek közé.



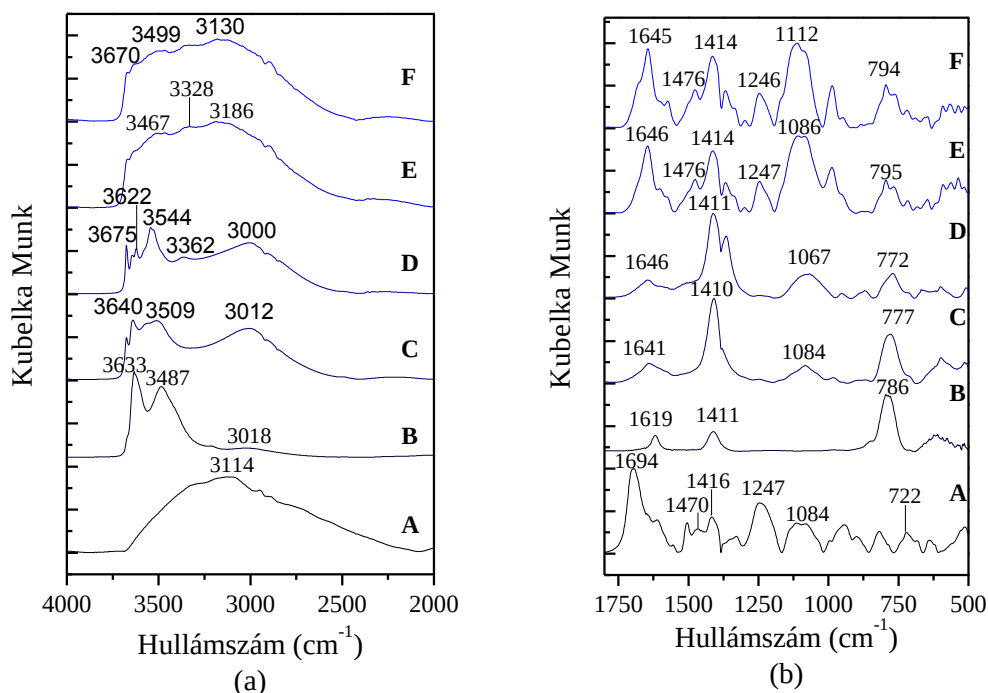
21. ábra A NAD Na-só (A), $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B), NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-aceton}$ (C), NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-da-DMF}$ (D), NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-dr-EtOH}$ (E) és NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH-dr-aceton}$ (F) röntgendiffraktogramja



22. ábra A NAD lehetséges elrendeződése az LDH rétegei között

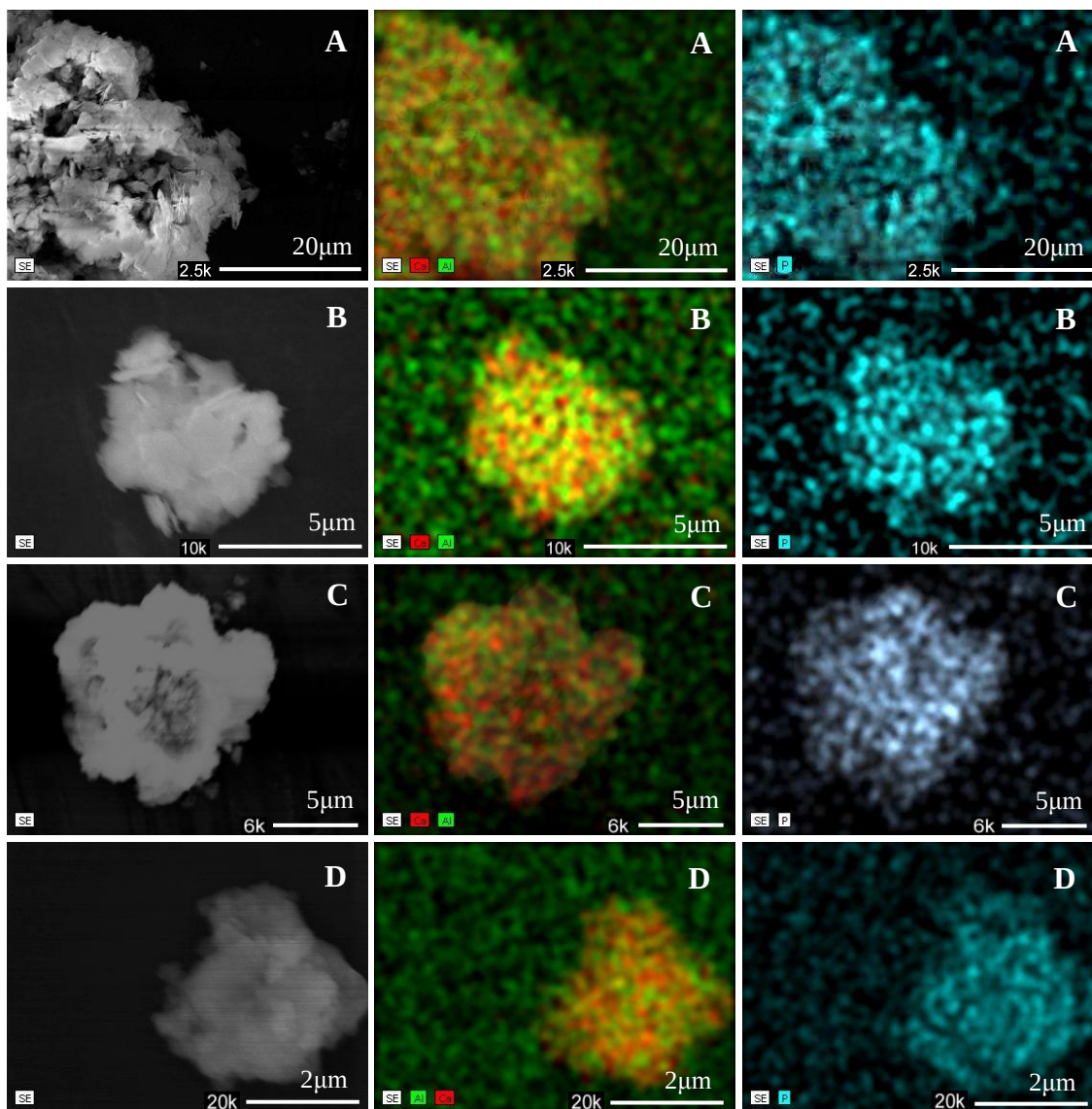
A 23. ábrán ugyanezen minták IR spektruma látható. Megfigyelhető, hogy a direkt anioncserés és a dehidratációs-rehidratációs módszerrel előállított minták spektrumai páronként nagyon hasonlóak. Minden NAD-dal kezelt LDH spektrumán láthatunk a NAD Na-sójára jellemző csúcsokat. Az (a) ábrán látható, hogy C, D, E és F spektrumokon megjelenik egy a NAD spektrumán is megfigyelhető széles sáv 3000-

3100 cm^{-1} körüli maximummal. A (b) ábrán a C spektrumon az 1084, a D spektrumon az 1067 cm^{-1} -nél található csúcsok jelzik a NAD jelenlétét. Az E színekén 1476, 1247, 1086, cm^{-1} -nél, az F színekén 1476, 1246 és 1112 cm^{-1} -nél láthatók a NAD-ra jellemző csúcsok. Mindezek alapján megállapítható, hogy minden minta tartalmaz NAD-ot.



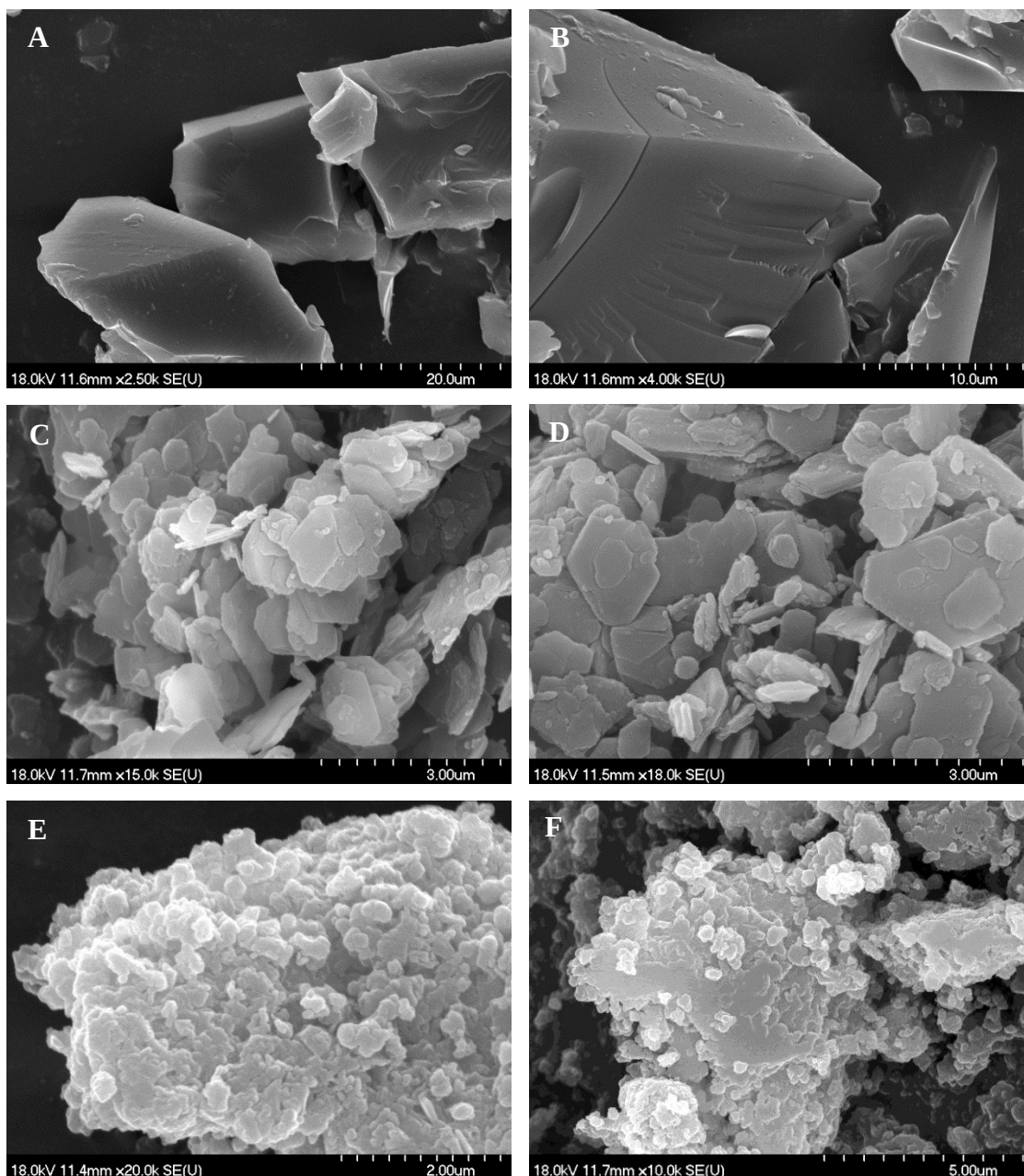
23. ábra A NAD (A), $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B), $\text{NAD-Ca}_2\text{Al-LDH-da-aceton}$ (C), $\text{NAD-Ca}_2\text{Al-LDH-da-DMF}$ (D), $\text{NAD-Ca}_2\text{Al-LDH-dr-EtOH}$ (E) és $\text{NAD-Ca}_2\text{Al-LDH-dr-aceton}$ (F) FTIR spektruma

A 24. ábrán a mintákról készített elemterképek láthatók. A Ca és Al atomok eloszlása minden minta esetén egyenletes volt, ami alátámasztja az XRD adatokból levont következtetést, hogy ténylegesen réteges kettős hidroxid alakult ki. A kompozitokban a NAD-ban megtalálható foszforatomok jelenlétét kerestem. Megfigyelhető, hogy minden minta tartalmazott P-t, ami egy újabb bizonyítéka annak, hogy a kompozitokban jelen van a NAD, és nem bomlott el a szintézis körülményei között alkotóira. Na-ot egyik mintában sem tudtunk kimutatni, ami azt jelzi, hogy a NAD a rétegek között található meg, nem pedig Na-só formájában külön fázist képezve.



24. ábra EDX elemtérképek A *NAD-Ca₂Al-LDH-da-aceton* (A), *NAD-Ca₂Al-LDH-da-DMF* (B), *NAD-Ca₂Al-LDH-dr-EtOH* (C) és *NAD-Ca₂Al-LDH-dr-aceton* (D) mintákról készített elemtérképek

A 25. ábrán ugyanezen mintákról készített SEM felvételek láthatók a NAD Na-sója mellett. Megfigyelhető, hogy míg a NAD Na-sója nagy, sima felületű kristályokat képez (A és B), a NAD-ot tartalmazó minták (C, D, E és F) morfológiája a tiszta Ca₂Al-LDH morfológiájára hasonlít (14. C ábra), ami azt bizonyítja, hogy a NAD ténylegesen beépült a rétegek közé.



25. ábra A NAD Na-só (A, B), NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -da-aceton (C), NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -da-DMF (D), NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -dr-EtOH (E) és NAD- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -dr-aceton (F) mintákról készített SEM felvételek

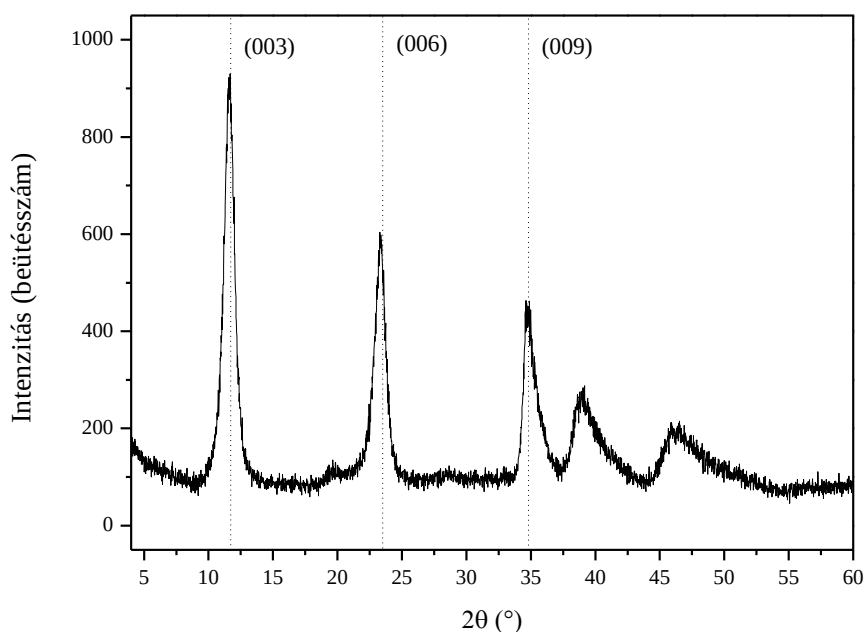
Az előállított CaAl-LDH -k (003) reflexiójából a Bragg-egyenlet segítségével kapott d rétegtávolságokat és a Scherrer-egyenlet alapján kapott D részecskevastagságokat a 3. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban szereplő $FWHM$ a csúcs félértékszélességét, m pedig az egy részecskét átlagosan alkotó rétegek számát jelöli.

Az előállított kompozit	$2\theta_{(003)}$ (°)	FWHM (°)	d (nm)	D (nm)	m
Ca ₂ Al-LDH	11,60	0,29	0,76	55	73
NA-Ca ₂ Al-LDH-co	11,61	0,41	0,76	39	51
NA-Ca ₂ Al-LDH-da-EtOH	11,31	0,32	0,78	50	63
NA-Ca ₂ Al-LDH-da-DMF	11,04	0,39	0,80	41	52
NA-Ca ₂ Al-LDH-da-aceton	11,32	0,32	0,78	50	64
NA-Ca ₂ Al-LDH-da-propanol	11,31	0,33	0,78	48	61
NA-Ca ₂ Al-LDH-dr-EtOH	11,52	0,52	0,77	31	40
NA-Ca ₂ Al-LDH-dr-aceton	11,41	0,31	0,78	51	66
NAD-Ca ₂ Al-LDH-da-aceton	11,21	0,52	0,79	31	39
NAD-Ca ₂ Al-LDH-da-DMF	11,40	0,39	0,78	41	53
NAD-Ca ₂ Al-LDH-dr-EtOH	11,28	0,59	0,79	27	35

2. táblázat A szintetizált LDH-k (003) reflexiójához tartozó 2θ szög, az ehhez a csúcshoz tartozó félértékszélesség (FWHM), és az ezekből számított rétegtávolság (d), részecskevastagság (D) és a részecskéket alkotó rétegek száma (m)

6.2. A Mg-tartalmú LDH-k jellemzése

A MgAl-LDH-kat az Ca-tartalmúakhoz hasonlóan minden esetben $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}] = 2:1$ molarányt alkalmazva állítottam elő. A Mg_2Al -LDH röntgendiffraktogramja a 26. ábrán látható.

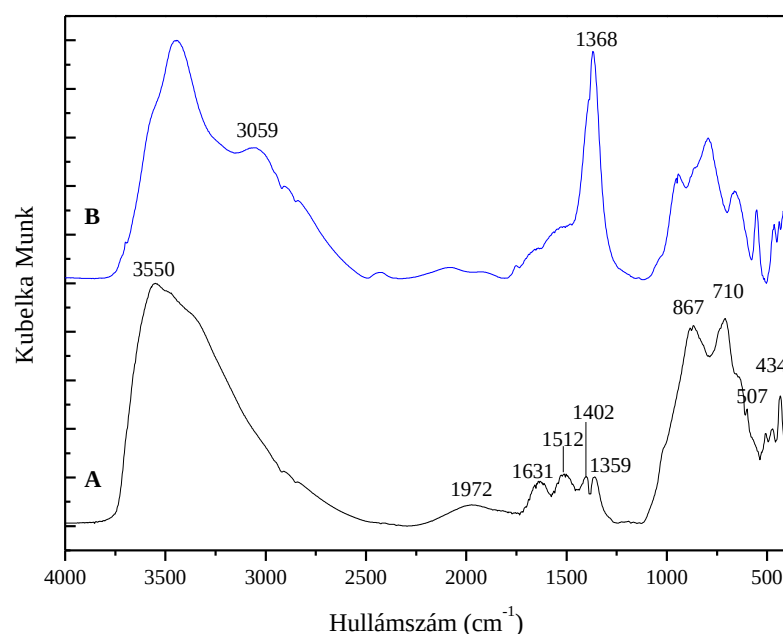


26. ábra A Mg_2Al -LDH röntgendiffraktogramja

A réteges kettős hidroxidokra jellemző (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése bizonyítja a szintézis sikerességét. A (003) reflexióhoz tartozó 2θ értéket felhasználva a Bragg-egyenletből számított rétegtávolság $7,58 \text{ \AA}$ -nek adódott.

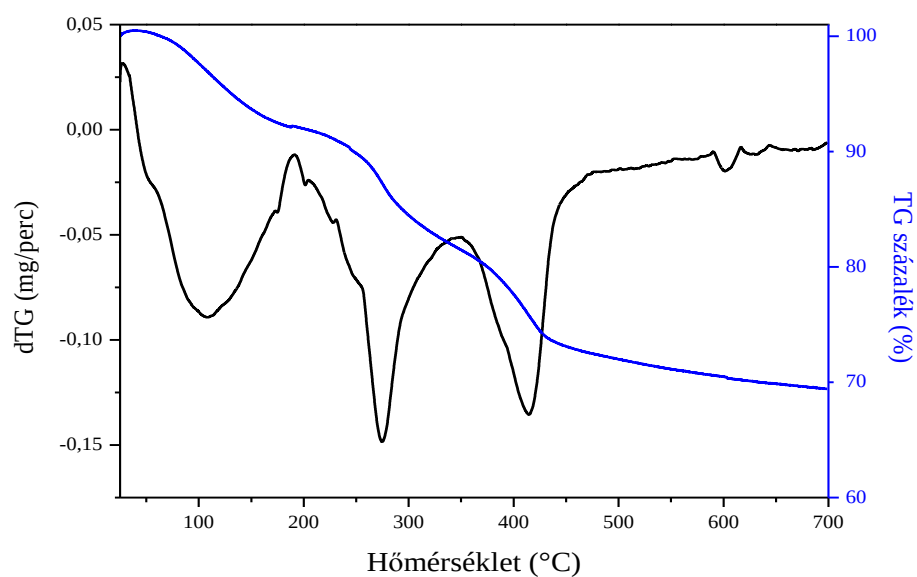
A 27. ábrán egy karbonátmentes és egy karbonátot kis mennyiségben tartalmazó Mg_2Al -LDH IR spektrumát mutatom be. A 3550 cm^{-1} -nél megjelenő széles sáv izolált, és H-kötésben levő O–H nyújtórezgésekhez rendelhető. Ez a sáv jóval szélesebb, mint a Ca_2Al -LDH esetén (7. ábra), ami kiterjedtebb H-kötéses rendszerre utal. Az 1631 cm^{-1} -nél található csúcs a rétegek között gyengén kötött vízmolekulák H–O–H deformációs rezgéséhez rendelhető. Az $507\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$ tartományon jelentkező csúcsok a fémion–OH rezgéseknek tulajdoníthatóak. Az 1512 cm^{-1} -nél jelentkező csúcs az LDH felületén állás közben megkötődött, monodentát CO_3^{2-} -ionok (CO_2) aszimmetrikus hajlítórezgéséhez rendelhető. Megjelenik egy csúcs 1359 cm^{-1} -nél is, ez a rétegek között jelen levő, bidentát CO_3^{2-} -ionok jelenlétére utal, azonban elmondható, hogy ez nagyon kis

menyiségű karbonátiót jelent. A 27. B ábrán egy karbonátionokat is tartalmazó $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ spektruma látható. Ez a minta is N_2 -atmoszférában készült, karbonátion egyedül az alkalmazott NaOH oldatból kerülhetett a rendszerbe. Már ez a kis mennyiségű CO_3^{2-} -ion is egy nagyon intenzív csúcsot eredményez 1368 cm^{-1} -nél az IR spektrumon. Emellett megjelenik egy sáv 3059 cm^{-1} -nél is, ami a rétegek közötti vízmolekulákhoz H-hidasan kötött karbonátionokhoz rendelhető. Ugyan a rétegek között jelen levő karbonátionokat nem tudjuk másik anionra lecserélni (lásd anionok liotróp sora), azonban az interkaláció sosem játszódik le 100 %-ban, maximum 30-40 %-os lecserélődés érhető el, így kis mennyiségű karbonátion jelenléte a rétegek között nem akadályozza meg, hogy az interkaláció lejátszódjon.^[22,27]



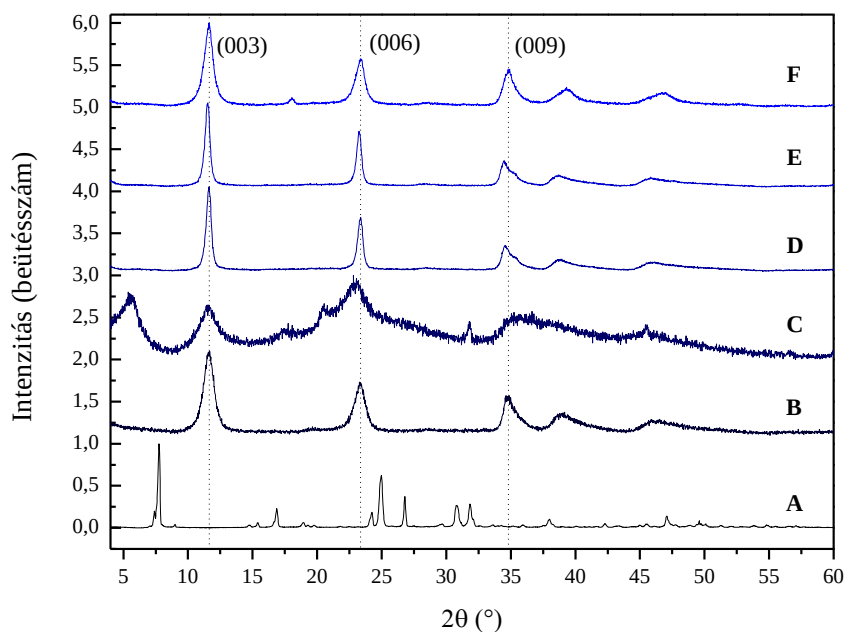
27. ábra A karbonátmentes (A) és karbonátos (B) $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ FTIR spektruma

Az 28. ábrán bemutatott TG és dTG görbén jól látszik a lépcsőzetes vízvesztés: a fiziszorbeált víz széles hőmérséklet tartományban párologott el ($50\text{ }^\circ\text{C} - 150\text{ }^\circ\text{C}$), a rétegek közötti víz $250\text{ }^\circ\text{C} - 330\text{ }^\circ\text{C}$ között távozott, végül a szerkezeti víz $350\text{ }^\circ\text{C} - 450\text{ }^\circ\text{C}$ között távozott.



28. ábra A Mg_2Al -LDH TG és dTG görbéje

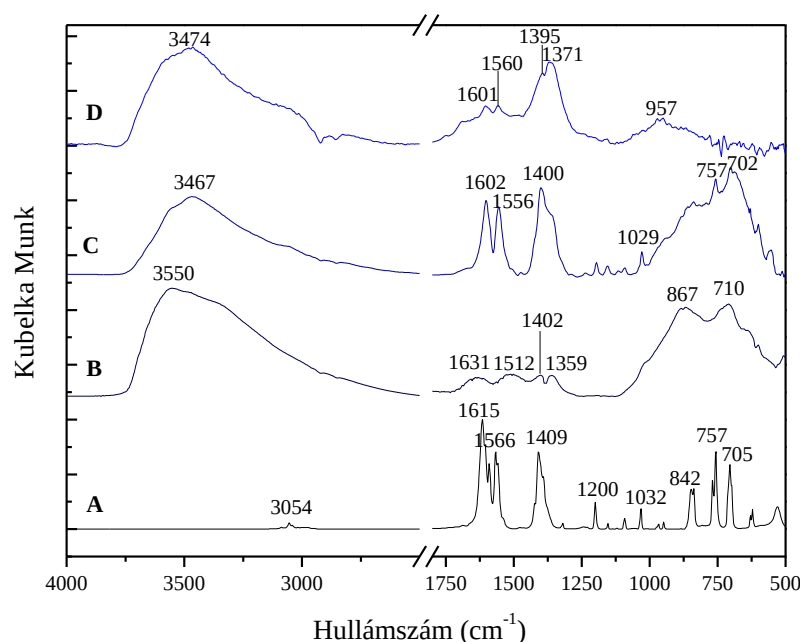
A 29. ábrán a Na-nikotinát, Mg_2Al -LDH, és a különböző módszerekkel és oldószerekben előállított, nikotináttal kezelt Mg_2Al -LDH röntgendiffraktogramja látható.



29. ábra A Na-nikotinát (A), Mg_2Al -LDH (B), $NA-Mg_2Al$ -LDH-co (C), $NA-Mg_2Al$ -LDH-da-EtOH (D), $NA-Mg_2Al$ -LDH-da-DMF (E) és $NA-Mg_2Al$ -LDH-dr-aceton (F) röntgendiffraktogramja

A (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése minden esetben jelzi, hogy réteges szerkezetű anyag alakult ki. Az NA-Mg₂Al-LDH-co esetén (C diffraktogram) a Na-nikotinátra jellemző reflexiók is megjelennek, emellett látható, hogy a reflexiók kevésbé élesek, mint a többi esetben. Mivel a (003) reflexiók gyakorlatilag ugyanannál a 2θ értéknél jelentkeznek, ez azt jelenti, hogy egyik nikotináttal kezelt LDH rétegtávolsága sem nőtt meg a tiszta Mg₂Al-LDH-hoz képest, azonban ahogy már korábban említettem, ez nem jelenti azt, hogy az interkaláció nem volt sikeres, hiszen a nikotináció a rétegekkel párhuzamosan is képes beépülni a rétegek közé.

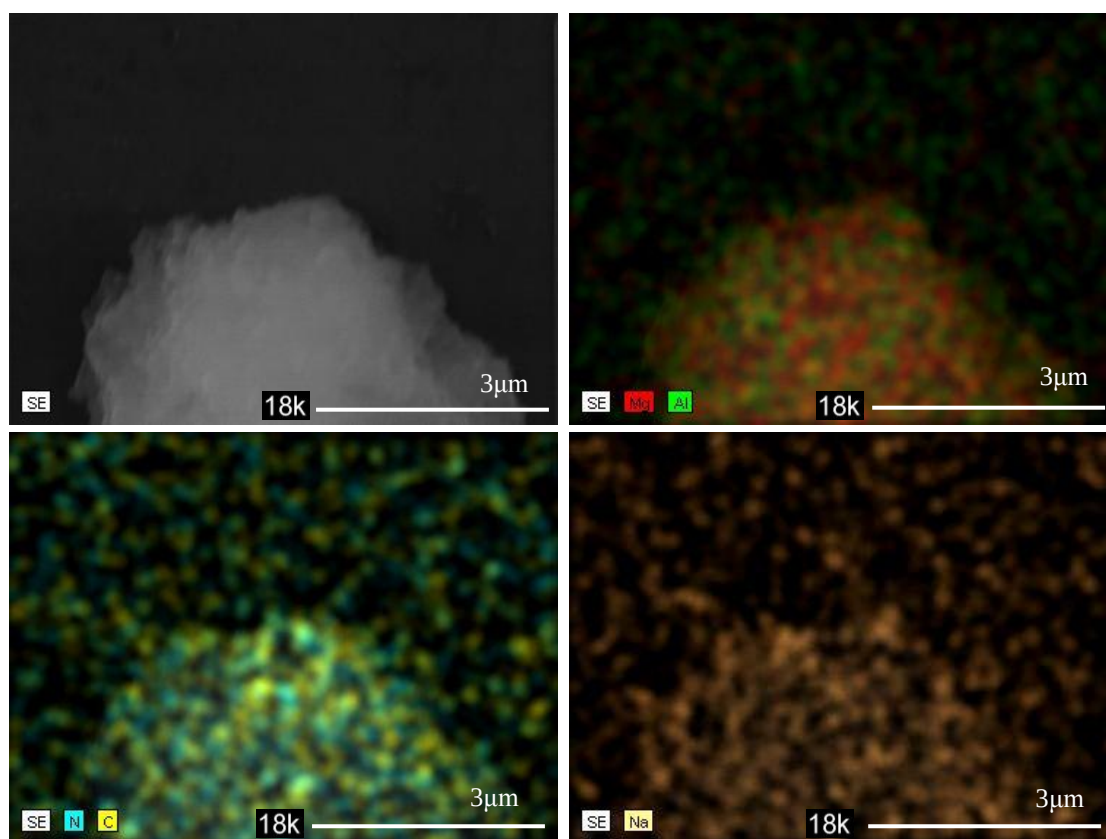
A 30. ábrán a Na-nikotinát, Mg₂Al-LDH, NA-Mg₂Al-LDH-co és NA-Mg₂Al-LDH-dr-aceton IR spektruma látható.



30. ábra A Na-nikotinát (A), Mg₂Al-LDH (B), NA-Mg₂Al-LDH-co (C) és NA-Mg₂Al-LDH-dr-aceton (D) FTIR spektruma

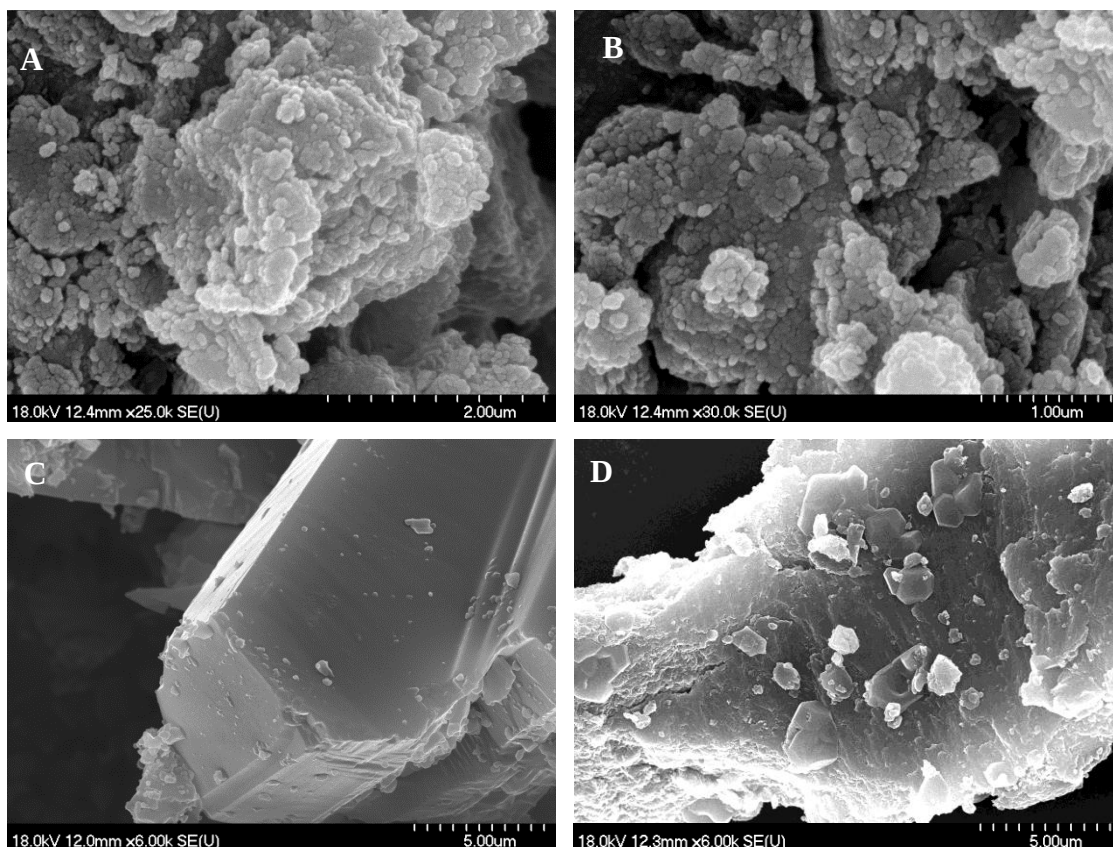
Az NA-Mg₂Al-LDH-co színeképén számos Na-nikotinátra jellemző csúcs megtalálható: 1605, 1556, 1400, 1029, 757, 702 cm⁻¹. Ezek egyértelműen a nikotináció jelenlétét jelzik a mintában. Emellett megjelennek az LDH-ra jellemző O–H (~3500 cm⁻¹) és fémion–OH (~1000-550 cm⁻¹) rezgések is. Az NA-Mg₂Al-LDH-dr-aceton spektrumán az 1601, 1560 és 1395 cm⁻¹-nél található csúcsok jelzik a nikotinát jelenlétét, ezek a csúcsok a Na-nikotinát színeképén 1615, 1566, és 1409 cm⁻¹-nél jelentkeznek.

A nikotinációnak a kompozitokban való jelenlétét az EDX elemtérképek is megerősítik. A 31. ábrán az NA-Mg₂Al-LDH-co mintáról 18000-szeres nagyításnál készített elemtérképek láthatók. Megfigyelhető, hogy a minta tartalmaz C-t és N-t, azonban számottevő mennyiségben tartalmaz Na-t is, ami azt jelzi, hogy a nikotináció valószínűleg nem épült be a rétegek közé, hanem Na-só formájában található meg az LDH felületén (valójában nem a só van az LDH felületén, hanem pont fordítva, hiszen a só az LDH lamelláinál sokkal nagyobb kristályokat képez, ezért a réteges kettős hidroxid lamellái tudnak megkötődni a só felületén).



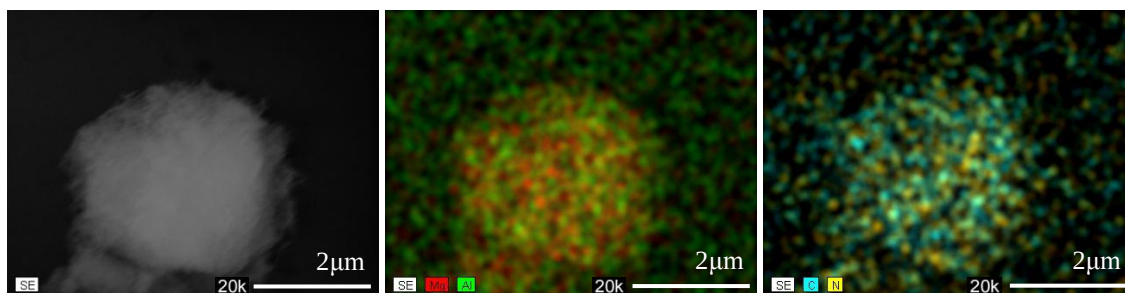
31. ábra Az NA-Mg₂Al-LDH-co mintáról készített elemtérképek 18000-szeres nagyításnál

Ezt alátámasztja a mintáról készített 32. D ábrán látható SEM felvétel is. Jól látható, hogy a keletkezett anyag morfológiája a Na-nikotinát (C ábra) morfológiájára hasonlít: egy nagy sókristály felületén helyezkednek el az apró LDH lapkák.



32. ábra A Mg_2Al -LDH (A, B), Na-nikotinát (C) és NA- Mg_2Al -LDH-co (D) mintákról készített SEM felvételek

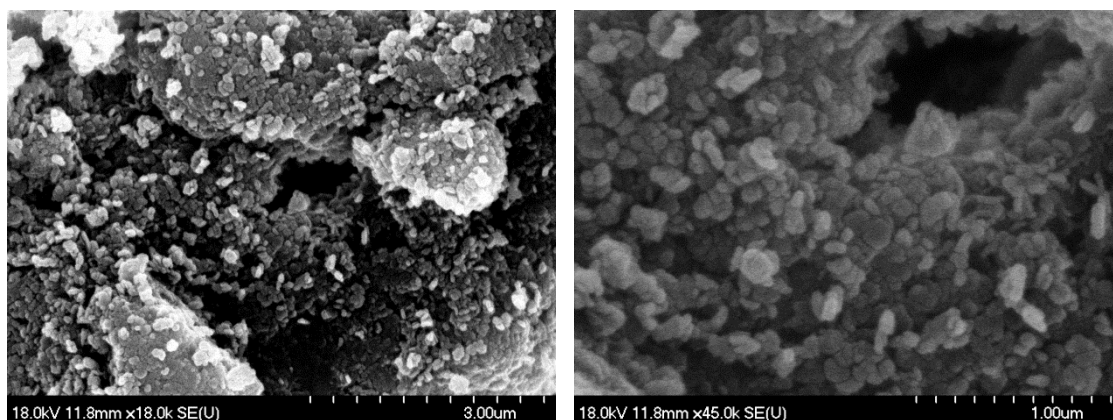
A 33. ábrán a NA- Mg_2Al -LDH-dr-aceton mintáról 20000-szeres nagyításnál készített elemtérképek szerepelnek. Látható, hogy a minta tartalmaz C-t és N-t, Na-ot azonban ebben az esetben nem láttunk, így a nikotínátion biztosan a rétegek között helyezkedik el.



33. ábra Az NA- Mg_2Al -LDH-dr-acetonról készített elemtérképek 20000-szeres nagyításnál

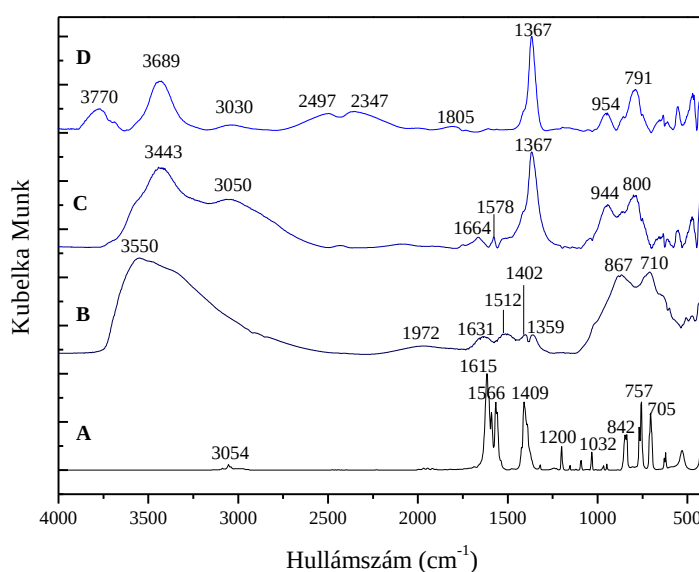
A 34. ábrán bemutatott SEM felvételeken látható, hogy az NA- Mg_2Al -LDH-dr-aceton minta morfológiája a tiszta Mg_2Al -LDH-éra hasonlít, a Na-nikotinátétól eltér,

ami egy újabb bizonyítéka annak, hogy a nikotinátion ténylegesen a rétegek közé épült be, és nem Na-só formájában van jelen a mintában.



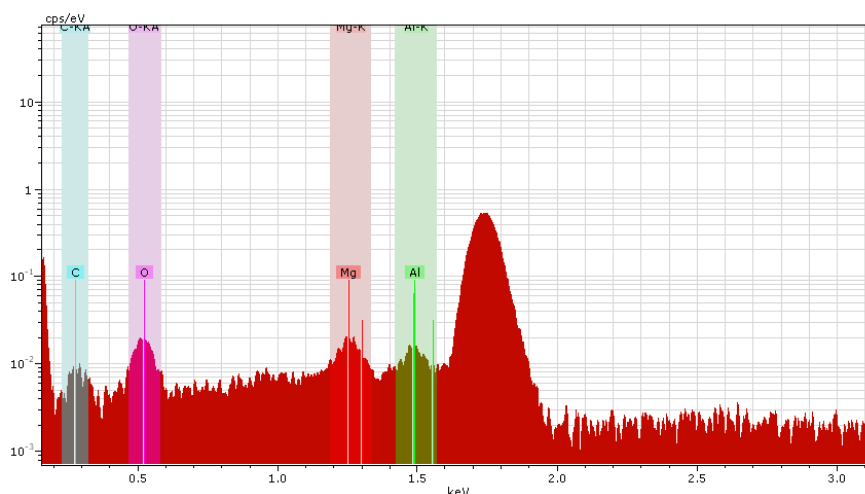
34. ábra Az NA-Mg₂Al-LDH-dr-acetonról készített SEM felvételek 18000-szeres és 45000-szeres nagyításnál

A 35. ábrán a Na-nikotinát (A), Mg₂Al-LDH (B), NA-Mg₂Al-LDH-da-EtOH (C) és NA-Mg₂Al-LDH-da-DMF (D) IR spektruma látható. A C és D spektrumon nem lehet egyértelműen a Na-nikotináttól származó csúcsokat találni. Mindkét nikotináttal kezelt LDH spektrumán megfigyelhető egy intenzív csúcs 1367 cm⁻¹-nél, ami karbonátionok jelenlétét jelzi a rétegek között. A 3050 ill. 3030 cm⁻¹-nél jelentkező sávok ugyancsak a karbonátionoktól származnak. Ezek alapján elmondható, hogy az IR spektrumok alapján nem tudjuk megállapítani, hogy a minták tartalmazznak-e nikotinátot, vagy sem.



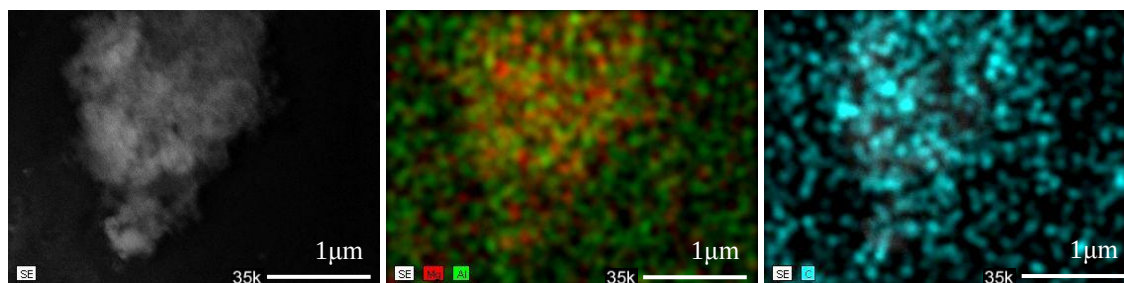
35. ábra A Na-nikotinát (A), Mg₂Al-LDH (B), NA-Mg₂Al-LDH-da-EtOH (C) és NA-Mg₂Al-LDH-da-DMF (D) FTIR spektruma

A 36. ábrán az NA-Mg₂Al-LDH-da-EtOH energiadisperzív röntgenspektruma (EDS) látható. A spektrumon látható egy C-csúcs, ami akár a nikotínát ionoktól is származhat, azonban valószínűbb, hogy a szintézis közben karbonát került a rendszerbe és a karbonát-ionoktól származik a C jele. Megfigyelhető továbbá, hogy nincsen a Na-ra jellemző, ~1,04 keV-nél jelentkező csúcs, ami azt jelenti, hogy a nikotínátion nem Na-só formájában van jelen. Mindezek alapján nem zárható ki teljességgel a nikotínátion beépülése, azonban nem valószínű: amennyiben be is épült, csak nagyon kis mennyiségben van jelen a rétegek között.



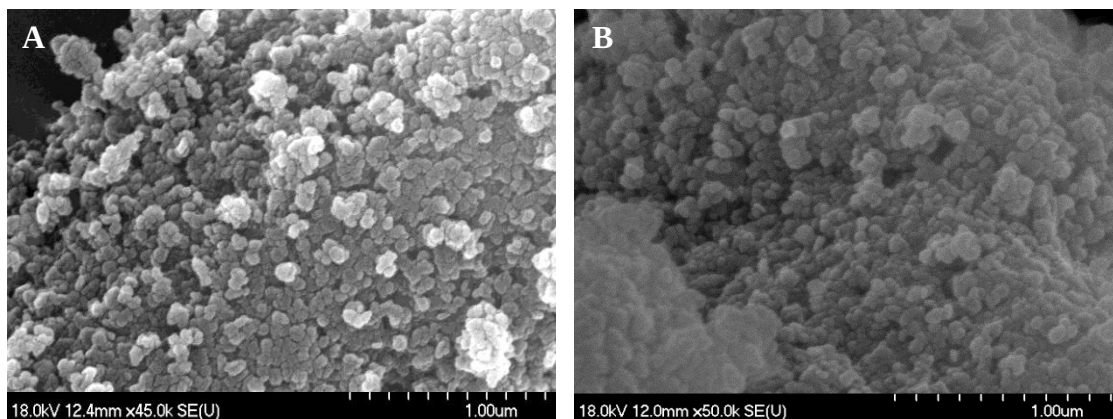
36. ábra Az NA-Mg₂Al-LDH-da-EtOH minta energiadisperzív röntgenspektruma

A 37. ábrán az NA-Mg₂Al-LDH-da-DMF mintáról készített elemtérképeket mutatom be. Látható, hogy a minta tartalmaz C-t, ami azt jelenti, hogy a minta tartalmaz nikotínátot. Na-ot ebben az esetben sem láttunk, tehát a nikotínátion nem Na-sóként van jelen.



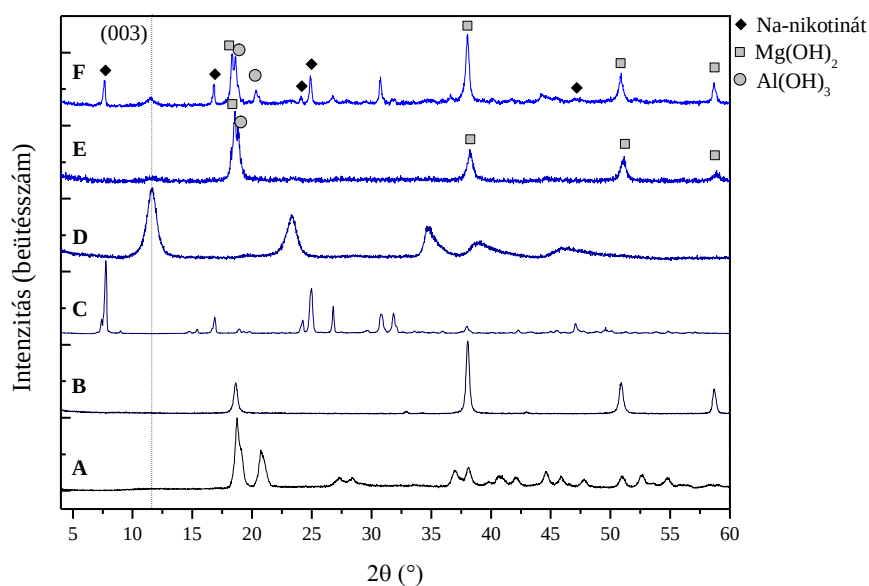
37. ábra Az NA-Mg₂Al-LDH-da-DMF mintáról készített elemtérképek (35000-szeres nagyítás)

A 38. ábrán az előző két mintáról készített SEM felvételek láthatók. Mindkét anyag morfológiája a tiszta $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ morfológiájára hasonlít, ami azt igazolja, hogy a nikotináció nincsen jelen Na-nikotinát formában.



38. ábra Az $\text{NA-Mg}_2\text{Al-LDH-da-EtOH}$ (A) és $\text{NA-Mg}_2\text{Al-LDH-da-DMF}$ (B) mintáról készített SEM felvételek

Mechanokémiai úton, golyós malomban is megkíséreltem MgAl-LDH -t és nikotinnal interkalált MgAl-LDH -t előállítani. A kapott anyagok röntgendiffraktogramját a 39. ábrán mutatom be (E és F diffraktogram) az Al(OH)_3 (A), Mg(OH)_2 (B), Na-nikotinát (C), és együttes lecsapással előállított $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ (D) diffraktogramjaival összehasonlítva.

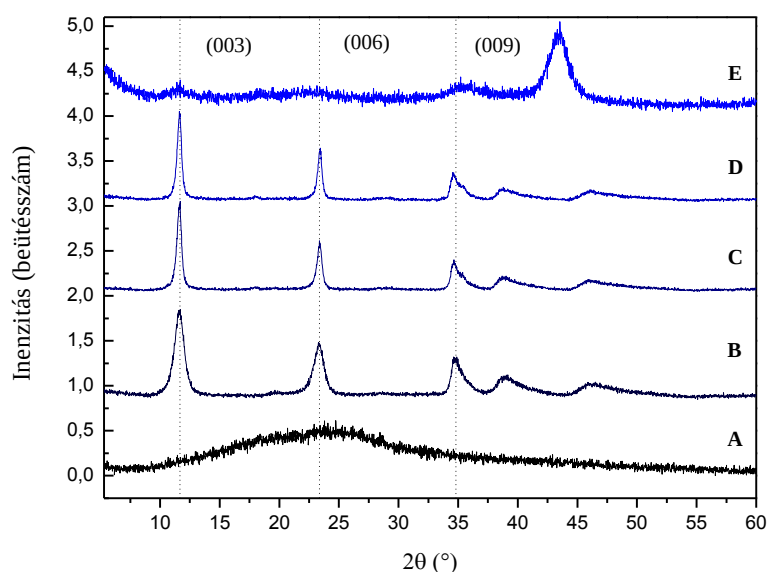


39. ábra Az Al(OH)_3 (A), Mg(OH)_2 (B), Na-nikotinát (C), $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ (D), $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -malom (E) és $\text{NA-Mg}_2\text{Al-LDH}$ -malom röntgendiffraktogramja

Jól látható, hogy a $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -malom diffraktogramján (E) a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ra és $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ra jellemző reflexiók jelennek meg, ami azt mutatja, hogy nem sikerült réteges kettős hidroxidot előállítani. Ugyan megjelenik a $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -ra jellemző, nagyon kis intenzitású (003) reflexió $2\theta = 11,7^\circ$ környékén, ami kis mennyiségű LDH kialakulását jelzi, ez azonban elhanyagolható mennyiséget jelent a melléktermékekhez képest. Hasonlókat figyelhetünk meg a nikotinátot tartalmazó anyag esetében is, amellet, hogy itt a Na-nikotinátra jellemző reflexiók is megjelennek. Mindezek alapján az a következtetés vonható le, hogy golyós malomban a MgAl-LDH szintézise sikertelen volt.

A fenti eredményeket figyelembe véve a szintézis sikeressége és empirikus tapasztalatok alapján kiválasztottam azokat a módszereket és kísérleti körülményeket, amelyekkel a további kísérleteket végeztem a NAD anionjának interkalálására. A direkt anioncserés módszerrel etanol és DMF oldószerekben, a dehidratációs-rehidratációs módszerrel pedig acetonban hajtottam végre a további szintéziseket. Együttes lecsapásos módszerrel ebben az esetben sem kísérleteztem a NAD esetében, mert a nagyméretű szerves anionok ezzel a módszerrel legtöbbször nem képesek bejutni a rétegek közé. A mechanokémiai eljárás sikertelensége miatt a NAD interkalálására ezt a módszert Mg -tartalmú réteges kettős hidroxidok esetén sem alkalmaztam.

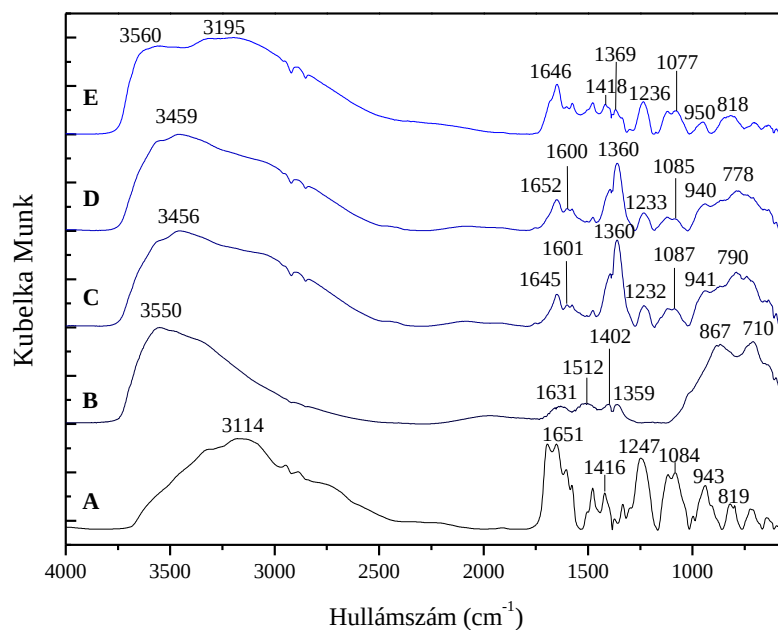
A 40. ábrán a NAD-dal kezelt MgAl-LDH -k röntgendiffraktogramja látható a NAD Na-sója és a tiszta $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ diffraktogramja mellett.



40. ábra A NAD Na-só (A), $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ (B), NAD- $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -da-EtOH (C), NAD- $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -da-DMF (D) és NAD- $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -dr-aceton (E) röntgendiffraktogramja

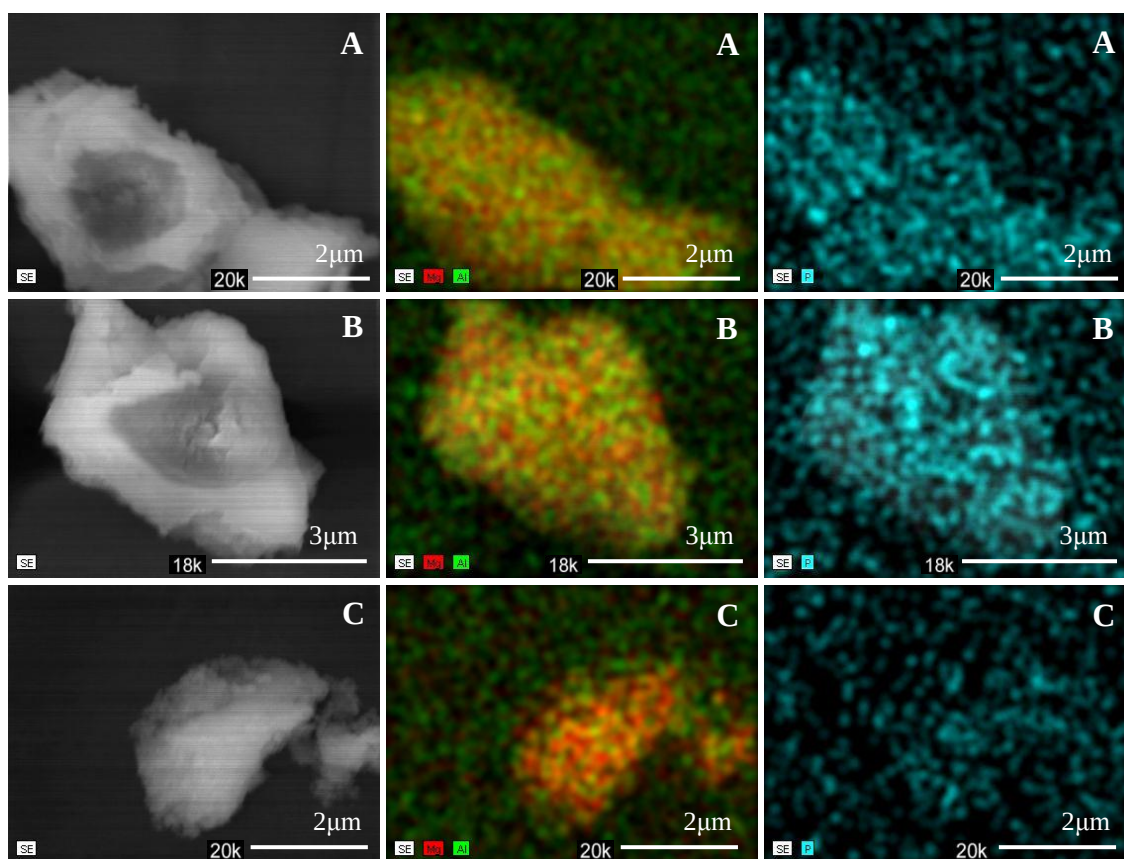
Látható, hogy a NAD-Mg₂Al-LDH-da-EtOH és a NAD-Mg₂Al-LDH-da-DMF diffraktogramján megjelennek a (003), (006) és (009) reflexiók, ami a szintézis sikerességét jelzi. A NAD-Mg₂Al-LDH-dr-aceton szintézise azonban nem mondható sikeresnek. Ugyan nagyon kis intenzitással megjelennek a jellegzetes reflexiók, a képződő LDH mennyisége elhanyagolható. A $2\theta = 43,5$ -nél jelentkező reflexió feltehetően MgO-hoz rendelhető.^[28] Mivel ez egy dehidratációs-rehidratációs módszerrel előállított minta, valószínűleg a kalcinálás után nem tudott teljesen újrahidratálódni a rendszer, ezért maradhatott vissza MgO.

Ugyanezen minták IR spektrumát a 41. ábrán mutatom be. A direkt anioncserés módszerrel előállított minták színeke (C és D) nagyon hasonló, számos NAD-ra jellemző csúcs figyelhető meg: az 1232 és 1233, 1087 és 1085, 941 és 940 cm⁻¹-nél jelentkező csúcsok a NAD 1247, 1084 és 943 cm⁻¹-nél megjelenő csúcsaihoz rendelhető. Ezek alapján megállapítható, hogy a kompozitok tartalmaznak NAD-ot. A NAD-Mg₂Al-LDH-dr-aceton spektrumának (E) alsó hullámhossztartománya nagyon jól strukturált és csúcsokban gazdag, akárcsak a só spektruma. Ez azt jelzi, hogy a NAD valószínűleg Na-só formájában található meg külön fázist képezve.



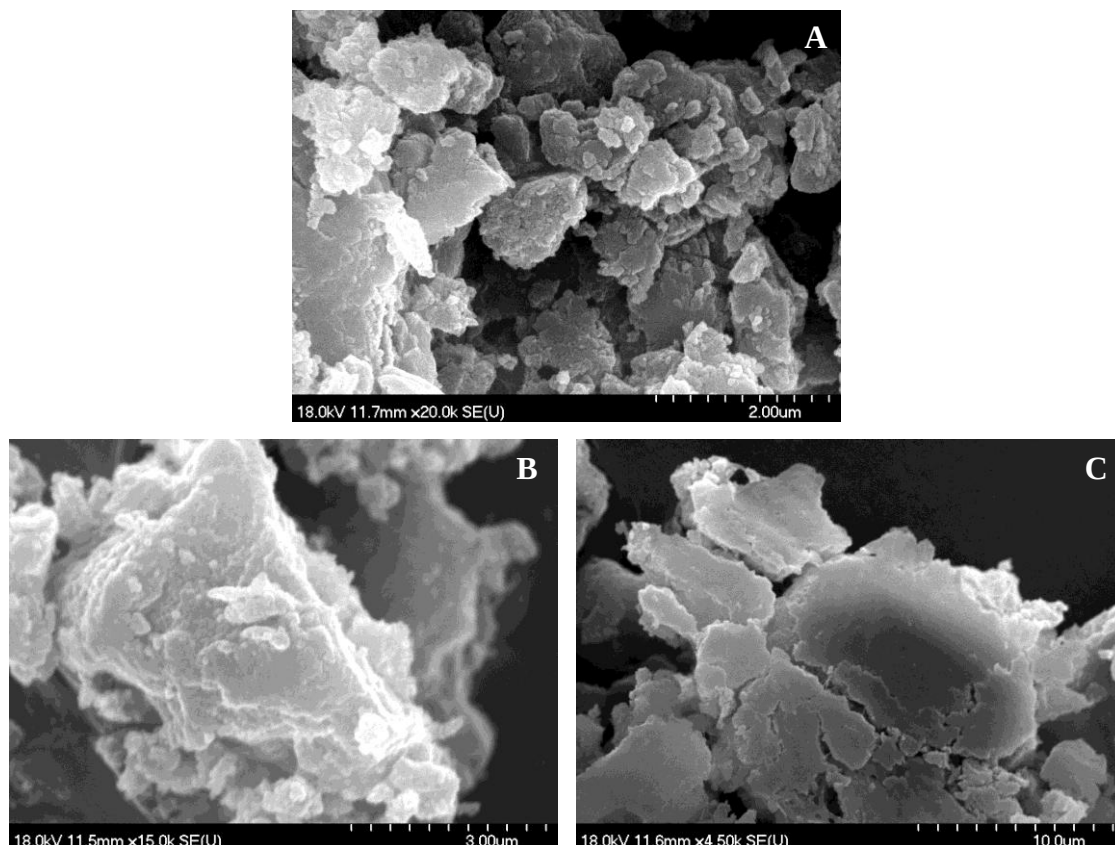
41. ábra A NAD (A), Mg₂Al-LDH (B), NAD-Mg₂Al-LDH-da-EtOH (C), NAD-Mg₂Al-LDH-da-DMF (D) és NAD-Mg₂Al-LDH-dr-aceton (E) FTIR spektruma

A 42. ábrán ugyanezen mintákról készített EDX elemtérképek láthatók. Látható, hogy a NAD-Mg₂Al-LDH-da-EtOH (A) és NAD-Mg₂Al-LDH-da-DMF (B) esetén a Mg és Al atomok eloszlása egyenletes, emellett mindkét minta tartalmaz P-t, ami azt jelenti, hogy a NAD megtalálható a rendszerben. A NAD-Mg₂Al-LDH-dr-aceton esetén azonban nem látunk P-t a mintában, ami azt jelenti, hogy ebben a részecskében nem található meg a NAD. Ugyan az IR spektrumon egyértelműen látszott a NAD jelenléte, feltehetően külön fázisként Na-só formában van jelen, a vizsgált részecske pedig egy Mg(II)-Al(III) keverék oxi-hidroxid lehet.



42. ábra A NAD-Mg₂Al-LDH-da-EtOH (A), NAD-Mg₂Al-LDH-da-DMF (B) és NAD-Mg₂Al-LDH-dr-aceton (C) mintákról készített elemtérképek

A 43. ábrán a mintákról készített SEM felvételek láthatók. A NAD-Mg₂Al-LDH-da-EtOH (A) és NAD-Mg₂Al-LDH-da-DMF (B) morfológiája a kiindulási MgAl-LDH morfológiájához hasonlít, a sóétól eltér. A NAD-Mg₂Al-LDH-dr-acetonról készített felvételen (C) azonban nagy, sima felületű kristályokat látunk, ami azt mutatja, hogy a NAD Na-só formában külön fázisként kristályosodott ki.



43. ábra A *NAD-Mg₂Al-LDH-da-EtOH* (A), *NAD-Mg₂Al-LDH-da-DMF* (B) és *NAD-Mg₂Al-LDH-dr-aceton* (C) mintákról készített SEM felvételek

Az előállított MgAl-LDH-k (003) reflexiójából a Bragg-egyenlet segítségével kapott d rétegtávolságokat és a Scherrer-egyenlet alapján kapott D részecskevastagságokat a 3. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban szereplő $FWHM$ a csúcs félértékszélességét, m pedig az egy részecskét átlagosan alkotó rétegek számát jelöli.

Az előállított kompozit	$2\theta_{(003)}$ (°)	$FWHM$ (°)	d (nm)	D (nm)	m
Mg ₂ Al-LDH	11,73	0,47	0,754	34	45
NA-Mg ₂ Al-LDH-co	11,44	0,40	0,773	40	51
NA-Mg ₂ Al-LDH-da-DMF	11,52	0,53	0,768	30	39
NA-Mg ₂ Al-LDH-da-EtOH	11,61	0,52	0,762	31	40
NA-Mg ₂ Al-LDH-dr-aceton	11,62	0,75	0,761	21	28
NAD-Mg ₂ Al-LDH-da-DMF	11,62	0,43	0,762	37	48
NAD-Mg ₂ Al-LDH-da-EtOH	11,62	0,40	0,761	40	53

3. táblázat A szintetizált LDH-k (003) reflexiójához tartozó 2θ szög, az ehhez a csúcshoz tartozó félértékszélesség ($FWHM$), és az ezekből számított rétegtávolság (d), részecskevastagság (D) és a részecskéket alkotó rétegek száma (m)

7. Összefoglalás

A feladatom olyan elektrontranszfer katalizátorok előállítása volt, melyek a katalitikus hatást kifejtő komponenst egy réteges kettős hidroxid rétegei között tartalmazzák. A katalizátor a NAD^+ koenzim volt, a hordozó pedig CaAl-LDH és MgAl-LDH. Első lépésként a nikotinát ionnak az LDH rétegei közé juttatását kíséreltem meg. A többféle szintézismódszer és alkalmazott oldószer közül sikeresen interkaláltam a nikotinát iont CaAl-LDH rétegei közé együttes lecsapással, direkt anioncserés módszerrel etanol, propanol, aceton és DMF oldószerekben, valamint a dehidratációs-rehidratációs módszerrel etanol és aceton oldószerekben. MgAl-LDH rétegei közé sikeresen juttattam be a nikotinát iont együttes lecsapással, direkt anioncserével DMF oldószerben, valamint dehidratációs-rehidratációs módszerrel acetonban. A mechanokémiai úton, golyósmalomban történő szintézis során minden esetben melléktermékek keletkeztek. Az előkísérletek után a NAD-LDH kompozitok előállítása volt a cél. Sikeresen interkaláltam a NAD-ot CaAl-LDH rétegei közé direkt anioncserével aceton és DMF oldószerekben, valamint dehidratációs-rehidratációs módszerrel etanolban és acetonban. MgAl-LDH rétegei közé direkt anioncserével etanol és DMF oldószerek alkalmazásával sikerült bejuttatnom a NAD-ot. A dehidratációs-rehidratációs módszer a MgAl-LDH esetén nem vezetett a kívánt eredményre.

Minden előállított minta szerkezetét és összetételét vizsgáltam röntgen diffraktometria, közép IR spektroszkópia, valamint pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenmikroanalízis segítségével.

Az interkalálándó anionoknak a pontos méretük megismerése érdekében meghatároztam a geometriáját is.

A távlati céljaim közt szerepel ezen kompozitok alkalmazása elektrontranszfer katalizátorként egy kiválasztott redoxi reakcióban.

8. Irodalomjegyzék

1. M. Sipiczki, *Functional Materials – Syntheses, Characterisation and Catalytic Applications*, Doktori disszertáció, SZTE (2013)
2. A. de Roy *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 311 (1998) 173
3. Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, *Appl. Caly. Sci.* 53, 139 (2011)
4. V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publisher, New York (2001)
5. I. Pálkó, *Nanopages* 1, 295 (2006)
6. C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého: *Layered Double Hydroxides in Handbook of Clay Science*, Elsevier Ltd. (2006)
7. I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J-P. Besse *J. Solid State Chem.* 167, 137 (2002)
8. L. Vieille, E. M. Moujahid, C. Taviot-Guého, J. Cellier, J-P. Besse, F. Leroux *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 385
9. Q.Wu, A.Olafsen, O.B.Vistad, J.Roots, P.Norby, *J. Mater. Chem.* 15, 4695 (2005)
10. T. Hibino, W. Jones, *J. Mater. Chem.* 11, 1321 (2001)
11. K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, *Catal. Commun.* 5, 209 (2004)
12. E. Conterosito, W.V. Beek, L. Palin, G. Croce, L. Perioli, D. Viterbo, G. Gatti, M. Milanesio, *Cryst Groth Des.* 13, 1162 (2013)
13. W. Tongamp, Q. Zhang, F. Saito, *J. Mater. Sci.* 42, 9210 (2007)
14. B. Li, J. He, D. G. Evans, X. Duan *J. Phys. Cehm. Solids* 67, 1067 (2006)
15. Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan *Polym. Degrad. Stab.* 91, 789 (2006)
16. L. Sarkadi, *Biokémia mérnöki szemmel*, Typotex Elektronikus Kiadó Kft., p. 90. (2007)
17. E.L. Smith, R.L. Hill, I.R. Lehman, R.J. Lefkowitz, P. Handler, A. White, *Principles of biochemistry*, McGraw-Hill Book Company, p.317. (1983)
18. P. Sipos, G. Hefter, P. M. May *J. Chem. Eng. Data* 45, 613 (2000)
19. P. Sipos, P. M. May, G. T. Hefter *Analyst* 125, 955 (2000)
20. Zs. Ferencz, M. Szabados, P. Sipos, I. Pálkó, XXXVI. KEN Összefoglaló p.83 (2013)
21. Hyperchem 8.0, *Hypercube*, Gainesville, Florida, (2007)
22. M. Mora, M. I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz *J. Porous. Mater.* 20, 351 (2013)
23. P. Zhang, G. Qian, H. Shi, X. Ruan, J. Yang, R. L. Frost *J. Colloid Interface Sci.* 365, 110 (2012)
24. S. Li, F. Wang, X. Jing, J. Wang, J. Saba, Q. Liu, L. Ge, D. Song, M. Zhang *Mater. Chem. Phys.* 132, 39 (2012)
25. S. H. Oh, R. Finones, S. Jin, S. Y. Choi, K. N. Kim *J. Mater. Res.* 19, 1062 (2004)
26. P. B. Nagabalasubramanian, M. Karabacak, S. Periandy *J. Mol. Struct.* 1017, 1 (2012)
27. N. Chubar, V. Gerda, O. Megantari, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard *Chem. Eng. J.* 234, 284 (2013)
28. S. Young, C-G. Lee, A. J. Shapiro, W. F. Egelhoff, M. D. Vaudin, J. L. Rugolovsky, J. Mallett, P. W. Pong *J. Appl. Phys.* 920, 103 (2008)