

MÁGNESES NANORÉSZECSKÉK ALKALMAZÁSI
LEHETŐSÉGEI A KATALIZÁTORFEJLESZTÉSTŐL AZ ORVOSI
DIAGNOSZTIKÁIG

Habilitációs téziszfüzet

Pályázó: Vanyorek László



MISKOLCI
EGYETEM

Miskolc, 2025

BEVEZETÉS

A mágneses nanorészecskék, amelyek mérettartománya definíció szerint 1 nm és 100 nm közé esik számos területen felhasználhatók. A mágneses tulajdonsággal rendelkező nanoanyagok alkalmazási lehetőségei rendkívül szerteágazók, az elektronikai felhasználástól, a katalízisen át egészen a nanomedicináig számos lehetőséget kínálnak az anyagfejlesztés területén. Felhasználhatók mágneses adattárolás területén, mágneses folyadékok, és mágneses tonerek előállítására [1–3]. Továbbá mágneses nanorészecskékkel készíthetők különböző nagy érzékenységgel rendelkező szenzorok, amelyek alkalmasak többek között hidrogén-peroxid nem enzimikus monitorozása gyümölcslevekből, rifamicin antibiotikum kimutatására biológiai és gyógyszerészeti mintákban [4,5].

A katalízis területén a magnetit felhasználására is találunk számos példát, alkalmazzák sok, iparilag fontos reakció katalizátoraként, többek között ammónia előállítására, földgáz kéntelenítésére. Továbbá katalizálja a magas hőmérsékletű víz-gáz reakciót, a Fisher-Tropsch szintézist, jól használható furán-aldehid, furfuril alkohollá történő hidrogénezésére, valamint alkoholok oxidációjára [6–10]. Alkalmazzák oxidatív szennyvízkezelés során katalizátorként szerves szennyezők (fenol, szulfametazin) vagy patogén mikroorganizmusok Fenton reakcióval történő lebontására [11–13]. Szennyvízkezelés területén ígéretes mágnesesen szeparálható adszorbensnek mutatkozik, hatékony nehézfémionok, baktériumok, szerves vegyületek eltávolításában [14–16]. Biológiai és mérés-technikai előkészítési folyamatokban szintén jól használhatók a mágneses nanorészecskék, segítségükkel mágneses szeparáció útján kinyerhetők olyan fontos komponensek biológiai mintákból, mint DNS, RNS, antitestek, fehérjék, vírusok, baktériumok, sejtek, peptidek, poliszacharidok [17–23]. Az orvosi alkalmazások széles körét fel tudjuk sorolni, ahol jelentős szerepet kapnak mágneses nanoanyagok. Daganatterápiás kezeléseknél során fel lehet használni őket a daganatos sejtek elpusztítására, vagy kemoterápiás kezeléseknél, oly módon, hogy doxorubicint kötnek a részecskékhez [24,25]. A sugárterápia hatékonyságát is képesek növelni a mágneses vas-oxidok annak köszönhetően, hogy érzékenyítik a daganatos sejteket azáltal, hogy a vastúlterhelés miatt reaktív oxigén gyökök (ROS) szabadulnak fel [26]. A génterápiával történő daganatkezelésben is jelentős szerephez jutnak a mágneses részecskék, erre kiváló példa a Magnetovax elnevezésű módszer. A Magnetovax kezelés során a genetikai anyagot kötnek magnetit részecskékhez és közvetlenül a tumorba injektálják, majd egy egyszerű mágnes felragasztásával, a tumorban tartják a génterápiás készítményt, ahol kifejtetheti hatását [27]. Génterápiás hatóanyagok, mágneses részecskékkel megvalósított célzott alkalmazására nyújtanak innovatív megoldást a

foszfolipid micelákból, a hatóanyagból és mágneses részecskékből felépülő „mikrobuborékok”, amelyek mágneses térrel rögzíthetők a kívánt szövetekben, ahol ultrahanggal végzett besugárzásra a „mikrobuorékok” felnyílnak és a hatóanyag kiszabadul [28]. A felsorolt kezelések monitorozására különböző képalkotó diagnosztikai módszerekkel oldható meg, ezek közül is az mágneses rezonancia képalkotás (MRI) az egyik legfontosabb eljárás. Az MRI vizsgálatok során a szövetek, illetve az azokon belül előforduló elváltozások kontrasztanyagok segítségével tehetők jól láthatóvá. A kontrasztanyagok egyik csoportját a mágneses nanorészecskék alkotják, ezek legtöbb esetben olyan magnetit nanorészecskék, amelyek felületén szilícium-dioxid, vagy dexrán réteg van, ezek Feridex[®], Endorem[®], Ciavist[™], Resovist[®] márkanéven kerülnek kereskedelmi forgalomba és klinikai felhasználásra [29,30]. Az elmúlt években számos olyan mágneses nanorészecske került kipróbálásra MRI vizsgálatokban, egyenlőre állatkísérletek szintjén, amelyek a ferritek (MFe₂O₄) közé sorolandók, többek között kobalt-ferrit, mangán-ferrit és nikkelferrit [31–33].

Amint látjuk a fent részletezett felhasználási területekből, a mágneses nanorészecskék számos lehetőséget rejtenek a kutatás-fejlesztés tekintetében, ezeket a lehetőségeket próbáltuk megragadni. A mágneses nanorészecskékkel kapcsolatos kutatásinkat a magnetit és maghemit részecskékkel kezdtük el, amelyeket mágnesesen elválasztható katalizátorhordozóként teszteltük aromás nitrovegyületek (2,4-DNT és nitrobenzol) aminokká történő hidrogénezésében [34,35]. A Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportban katalizátorfejlesztés során számos különböző összetétellel rendelkező átmentifém-ferrit hordozós hidrogénező katalizátort fejlesztettünk ki, a kutatómunka eredményei pályázatban is hasznosultak, továbbá azokból több mint tizenöt nemzetközileg referált folyóiratcikk került közlésre, továbbá doktori értekezések, diplomamunkák és TDK dolgozatok készültek. Az évek elteltével a Kémiai Intézet egy olyan interdiszciplináris tudományos műhellyé vált, ahol jelen van mind az a szakmai felkészültség és innovatív gondolkodás a biológus, biofizikus, biomérnök, anyagmérnök és vegyész kollégák részéről, amelynek köszönhetően szélesíteni és diverzifikálni tudtuk a mágneses nanoanyagok kutatását. A mágneses nanorészecskékkel kapcsolatos eredményeinket nem csak a katalizátorfejlesztés területén tudtuk kamatoztatni, hanem az Intézetben működő Molekuláris és Mikrobiológiai Kutatócsoport biológus kollégáival együttműködve újabb DNS tisztítási protokollok kerültek kidolgozására. Az említett biológiai elválasztási eljárások hasznosultak egy újabb eredményesen teljesített pályázat keretein belül, majd doktori értekezések témájává váltak és több publikációban kerültek közlésre [36–38]. A Molekuláris Bioanalitika Kutatócsoporttal kialakított eredményes kutatási együttműködés során, olyan mágneses nanorészecskéket állítottunk elő, amelyet a kollégák sikeresen tudtak alkalmazni glikánok

vérszérumból történő kinyerésére, majd azok minőségi és mennyiségi meghatározására [39,40]. Fentebb említésre került, hogy a különböző átmenetifém-ferritek (NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_3) felhasználhatók MRI kontrasztanyagként. Azonban a képalkotás során kapott megfelelő válaszjelen kívül, a mágneses nanoanyagok toxicitását is csökkenteni kell. A Semmelweis Egyetem, Sugárbiológiai és Biofizikai intézetével és az Állatorvostudományi Egyetem Patológiai tanszékével együttműködésben, olyan átmenetifém-ferrit alapú kontrasztanyagok fejlesztését végezzük, amelyek esetében a toxikus hatás elkerülhető vagy mérsékelhető. A kutatás eredményei doktori disszertációk és publikációk formájában kerülnek bemutatásra [41–43].

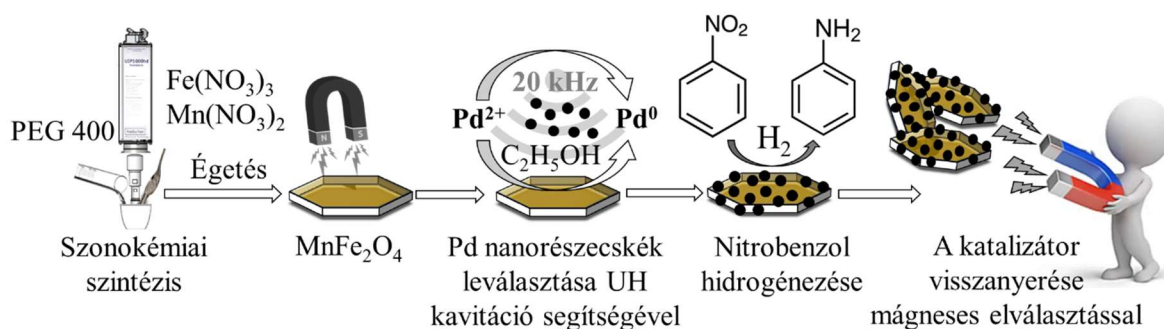
A HABILITÁCIÓS TÉZISPONTOK ÉS AZOK ALÁTÁMASZTÁSA KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÁLTAL

1. Tézis: Vas(III)-nitrát és a megfelelő átmenetifém nitrát sójának poliol közegű oldatából, ultrahanggal történő szonokémiai kezelést követően, a megfelelő hőmérsékleten elvégzett termikus oxidáció útján előállíthatók olyan mágneses, átmenetifém-ferrit nanorészecskék, amelyek felhasználhatók mágnesesen szeparálható, hidrogénező katalizátorok készítésére.

A nanoméretű anyagok közös tulajdonsága, hogy meglehetősen nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal hatékony katalizátorhordozók lehetnek. Hátrányuk viszont az, hogy kis méretüknek köszönhetően nehezen lehet azokat elválasztani a reakcióelegytől, hiszen ülepítésük és szűrésük sokszor komoly technológiai kihívást jelent. A finom eloszlású katalizátorok stabil diszperz rendszert képeznek a reakcióeleggyel, így azok elválasztása nehezen valósítható meg veszteség nélkül a jelenlegi, szűrésen alapuló szeparációs módszerekkel. A szűrési eljárások sikere azon múlik, hogy mekkora részecskemérettel rendelkezik a katalizátor, képes-e teljes mennyiségében a szűrőfelületen maradni, vagy átjut annak porózus szerkezetén. Az utóbbi eshetőség gazdasági értelemben véve sem előnyös, tekintettel a katalitikus aktivitást mutató nemesfémek magas piaci árára. A mágnesezhető katalizátorok felhasználásával azok a problémás elválasztási eljárások, amelyek a hatékony katalizátor visszanyerést célozzák, könnyen kiválthatók egy egyszerű, mágneses elven működő szeparációs művelettel. Erre a problémára lehet megoldás a mágneses nanorészecskék alkalmazása, mivel ezek a kisméretű, mozgékony részecskék mágneses erőter hatására könnyen izolálhatók, ami jelentősen megkönnyíti a katalizátor visszanyerését [44]. A legismertebb mágneses vas-oxidok a maghemit és magnetit, az utóbbit átmeneti fémekkel, valamint alkáliföldfémekkel dópolva, ferritek állíthatók elő, ezek a vegyes-oxidok szintén rendelkeznek mágneses tulajdonsággal. A ferriteket közül a spinell kristályszerkezettel rendelkező mágneses anyagok ígéretes katalizátorhordozók lehetnek, a sztöchiometrikus spinellek MFe_2O_4 képlettel írhatók fel (ahol $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ stb.) [2].

A fent említett mágneses átmenetifém-ferrit nanorészecskék szintéziséhez két olyan eljárást kombináltunk, amelyek önmagukban is alkalmazhatók nanoszerkezetű anyagok előállítására, ez a két eljárás a szonokémiai szintézis és az azt követő égetéses (combustion) módszer volt (1.

ábra). Sikeresen állítottunk elő nagy diszperzitásfokú mangán-ferrit nanorészecskéket, amelyeket katalizátorhordozóként teszteltünk nitrobenzol anilinné történő hidrogénezési reakciójában [45].

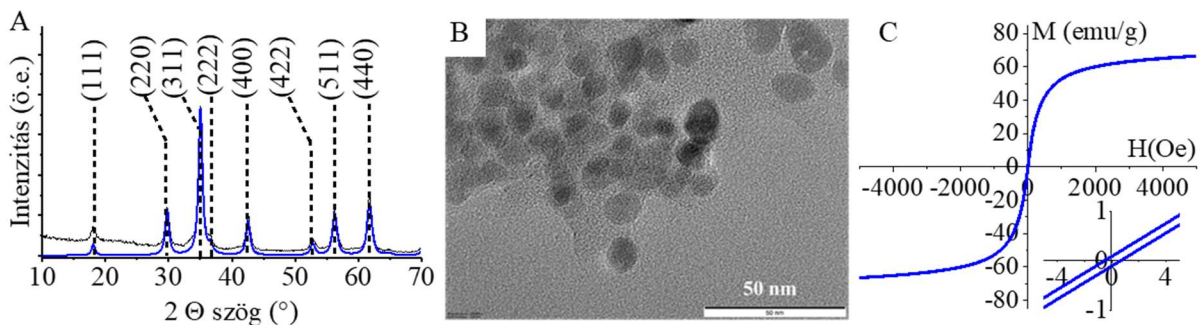


1. ábra: Palládiumtartalmú mangán-ferrit katalizátor előállítása szonokémiai, valamint égetéses eljárással majd alkalmazása anilin szintézisben [45]

A szintézis során $MnFe_2O_4$ sztöchiometriai arányainak megfelelően feloldottunk vas(III)-nitrátot és a megfelelő átmentei fémek prekursorát, jelen esetben mangán(II)-nitrátot polietilén-glikolban. A fém prekursorok poliold közegű oldatának szonokémiai kezelését nagy hatékonyságú ultrahanggal működő homogenizátor (Hielscher UIP 1000HDT) segítségével végeztük el (120 W, 17 kHz). A szonokémiai kezelés során fellépő akusztikus kavitációnak köszönhetően felszabaduló energia segítette a fém prekursorok fém-hidroxidokká történő átalakulását [46]. A szonokémiai lépést követő, megfelelő hőmérsékleten elvégzett (300 °C) égetéses eljárás során a poliold eltávolítása annak termikus oxidációjával történt meg, valamint a fém-hidroxidokból a víz kilépése is megvalósult, amely mágneses tulajdonságú mangán-ferrit nanorészecskéket eredményezett. A mangán-ferrit 300 °C-on történő előállításával nem képződött egyéb fém-oxid a spinell fázison kívül, ezen a hőmérsékleten a ferrit nem bomlik el egyéb oxidokká, a termék tisztaságát röntgendiffrakciós (XRD) mérésekkel igazoltuk.

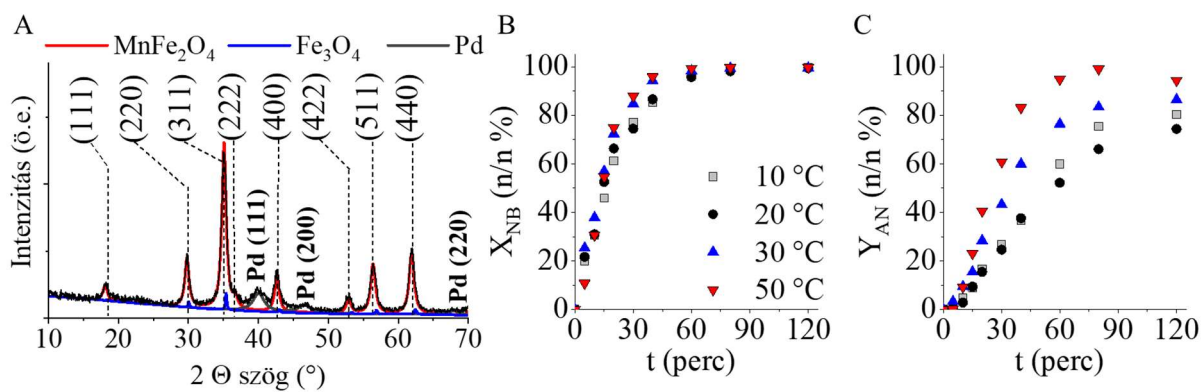
A mangán-ferrit röntgen diffraktogramján nem jelent meg egyéb kristályos fázisra utaló reflexió, csak a spinellre jellemző diffrakciós mintázat. A jellemző reflexiók megtalálhatók a 18.1°, 29.9°, 35.3°, 36.8°, 42.5°, 52.7°, 56.3°, és 61.7° 2θ szögeknél, amelyek megfelelnek a mangán-ferrit (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), és (440) Miller indexű síkjainak (PDF 74-2403) (2. A ábra). A módszerrel kis átlagos részecskemérettel ($d: 9 \pm 2$ nm) rendelkező, mágneses mangán-ferrit nanorészecskék állíthatók elő (2. B ábra). A minta

mágnesezési görbéje alapján megállapítható, hogy az előállított nanorészecskék lágy ferromágneses viselkedést mutatnak, amelyről a görbén látható keskeny hiszterézishurok árulkodik, amelyhez alacsony koercitivitás (H_c : 0,9 Oe) és maradó mágnesezettség (M_r : 0,1 emu/g) társul (2. C ábra). A mangán-ferrit esetében a telítési mágnesezettség (M_s) elérte a 66 emu/g értéket 4000 Oe mágneses tér mellett.



2. ábra: A mangán-ferrit nanorészecskék röntgen diffraktogramja (A), TEM felvétele (B) és mágnesezési görbéje (C) [45]

A palládium nanorészecskék leválasztása szonokémiai módszerrel, alkoholos közegben sikeres volt, amelyet XRD mérés támaszt alá (3. A ábra). A palládium felvitele után megjelentek az elemi palládium reflexiói $40,2^\circ$, $46,3^\circ$ és $68,0^\circ$ két theta szögeknél, amelyek a Pd(111), Pd(200) és Pd(220) fázisokhoz tartoznak (PDF 046-1043). Az palládium kristallitok XRD mérések során meghatározott átlagos mérete 4 ± 1 nm volt, a mennyisége 4,2 m/m% volt (induktív csatolású plazma, optikai emissziós spektrometriai - ICP-OES mérés alapján). A Pd/MnFe₂O₄ katalizátor röntgen diffraktogramján a mangán-ferritre jellemző reflexiókon kívül, azonosítottuk egy másik mágneses fázis reflexióit is, amelyek a magnetit jelenlétét támasztják alá, ennek mennyisége 3,3 m/m% (PDF 19-629). A katalizátor alkalmasnak bizonyult nitrobenzol anilinné történő hidrogénezésére, az 50 °C hőmérsékleten végzett teszt során, a maximális nitrobenzol konverzió mellett, 95,8 n/n% anilin hozamot sikerült elérni, az anilin szelektivitás 94,6 n/n% volt (3. B és C ábra).



3. ábra: A palládiumtartalmú mangánferrit hordozós katalizátor röntgen diffraktogramja (A) és katalitikus aktivitása, nitrobenzol konverzió (B) és anilinhozam (C) időfüggése

[45]

Az 1. tézispont alapjául szolgáló közlemény:

V. Hajdu, G. Muránszky, M. Nagy, E. Kopcsik, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, **“Development of High-Efficiency, Magnetically Separable Palladium-Decorated Manganese-Ferrite Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation”** INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 23, no. 12, 2022.

2. Tézis: A poliol közegben, monoetanol amin jelenlétében, vas(III)-nitrát és megfelelő átmenetifém nitrát sójának hőkezelése útján, előállíthatók olyan mágneses, átmenetifém-ferrit nanorészecskék, amelyek erős fém-hordozó kölcsönhatást képesek kialakítani palládium nanorészecskékkel. Ennek köszönhetően visszazorítható a nemesfém lemosódás a katalizátor felületéről, amely így több cikluson keresztül is alkalmazható katalitikus aktivitásának elvesztése nélkül.

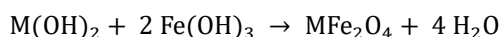
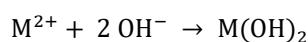
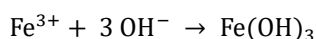
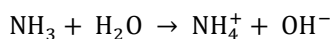
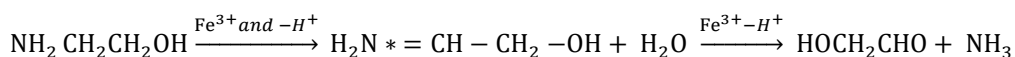
A katalizátorok esetében fontos elvárás, hogy megőrizzék katalitikus aktivitásukat. Az aktivitás csökkenés egyik oka, a katalitikusan aktív fázis elvesztése. A hidrogénező katalizátorok esetében a nemesfém nanorészecskék képesek lemosódni hordozóról a folyadékfázisú hidrogénezési reakciók során, abban az esetben, ha nem elég erős a kölcsönhatás a nemesfém és a katalizátorhordozó között. A nemesfém elvesztése nem csak technológiai szempontból hátrányos, hanem gazdasági megfontolások miatt is, ezért kulcsfontosságú a nemesfém-tartalom csökkenésének megakadályozása. Az erős fém és hordozója közötti kölcsönhatás kialakításával csökkenthető, vagy elkerülhető a nemesfém részecskék leválása a hordozó felületéről. Az említett problémával számolnunk kell az átmenetifém-ferrit hordozós palládium katalizátorok esetében is. Az palládium részecskék és az átmenetifém-ferrit hordozó között képesek vagyunk kialakítani olyan kölcsönhatásokat, amelyek megakadályozzák a palládium távozását a mágneses részecskék felületéről. Amin (-NH₂) funkciós csoportok kialakításával erősebb kölcsönhatás jön létre a palládium és a ferrit hordozó között, ugyanis az amin funkciós csoport nitrogénjének nemkötő elektronpárja képes koordinálódni a palládium atomok üres d pályáival [47]. Azon kívül, hogy így stabilizálja a katalizátort, az amin csoport nemkötő elektronpárjai és a palládiumatomok üres d-pályái közötti erős koordináció elektronban gazdag palládium részecskéket eredményez, ezáltal fokozza azok katalitikus aktivitást is [48]. Annak érdekében, hogy megvizsgáljuk az -NH₂ csoportok katalizátorok stabilitására gyakorolt hatását, azaz a palládiummal kialakított fém-hordozó közötti kölcsönhatások erősségét, előállítottuk a Pd tartalmú nikkelferrit és kobalt-ferrit katalizátorok nem funkcionizált és amin-csoportokat tartalmazó változatait. A katalizátor aktivitásának változását négy cikluson keresztül elvégzett hidrogénezési reakcióban követtük nyomon, modellvegyületként ennél a tesztnél is nitrobenzolt használtunk. A palládium lemosódását ICP-OES mérésekkel követtük nyomon.

A nem funkcionizált nikkelferrit és kobalt-ferrit előállításához a már fentebb, a mangán-ferrit előállításánál ismertetett szonokémiai szintézist és az azt követő égetéssel (combustion) módszert alkalmaztuk (4. ábra). Vas(III)-nitrátot (14 mmol) és megfelelő átmenetifém nitrát sóját (7 mmol), amely mangán(II)-nitrát vagy kobalt(II)-nitrát volt oldottunk fel 20 g

polietilén-glikolban, majd a reakcióelegyet nagyhatékonyságú homogenizátor (Hielscher UIP1000 Hdt) segítségével diszpergáltattuk három percig (130 W, 19 kHz). A poliolt eltávolítása izzítókemencében történt 400 °C hőmérsékleten.

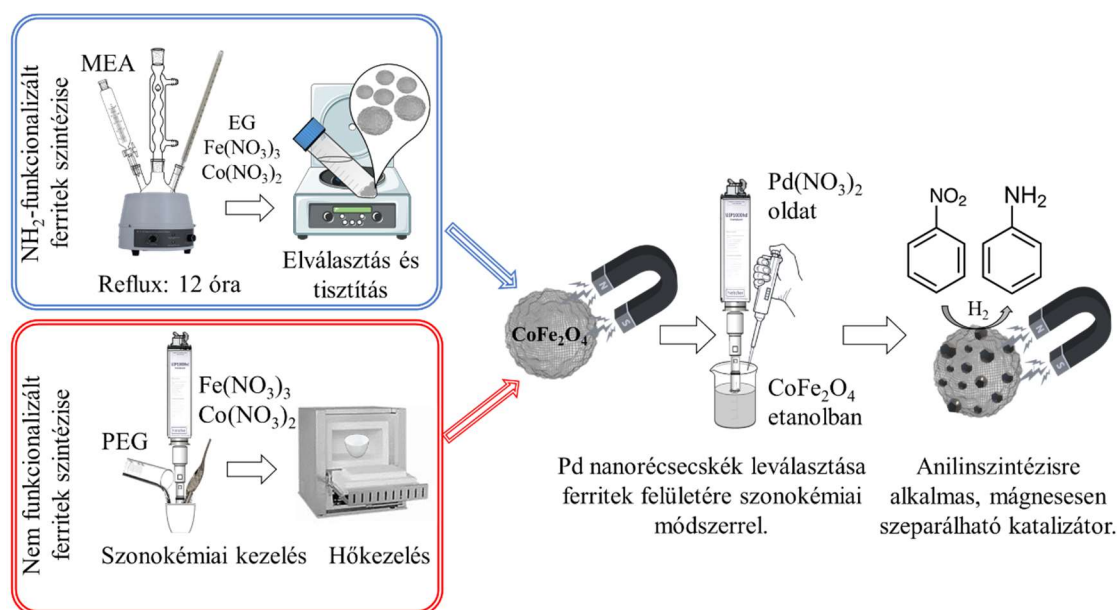
Az amin-funkcionalizált ferrit nanorészecskék szintézisét etilén-glikolos közegben, Fe(III)- és Ni(II) vagy Co(II)-prekursorokból, etanol-amin jelenlétében végeztük el 12 órán keresztül történő forralás és intenzív kevertetés mellett (4. ábra) [49]. Első lépésként a sztöchiometriai arányoknak megfelelő mennyiségben összemértük a vas(III)-nitrátot (20 mmol) és a megfelelő átmenetifém nitrát sóját, (nikkel(II)-nitrát, kobalt(II)-nitrát) 10 mmol mennyiségben, valamint nátrium-acetátot (150 mmol), majd ezeket feloldottuk etilén-glikolban. A fém-prekursorok oldatához hozzáadtunk etanol-amint (0,58 mol), majd forraltuk 12 órán keresztül reflux alkalmazása mellett (4. ábra). A kapott terméket elválasztottuk, mostuk desztillált vízzel, majd etanollal, ezt követően 80 °C-on egy éjszakán keresztül szárítottuk.

Az átmenetifém-ferrit nanorészecskék kialakulását segíti a monoetanol-amin (MEA) átalakulása, mivel az M(II) (mivel $M = \text{Co}^{2+}$ vagy Ni^{2+}) ionok jelenléte csökkenti a MEA termikus bomlási hőmérsékletét, ekkor [50] ammónia szabadul fel. Továbbá Rochell kimutatta, hogy a Fe(III)-ionok jelenléte elősegíti a MEA oxidatív lebomlását, ezen folyamat során aminium-gyökkation keletkezik, ez deprotonálódik imingyökké, amely ammóniává és aldehiddé (hidroxiacetaldehiddé) bomlik tovább [51]. A lúgos körülmények miatt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és $\text{M}(\text{OH})_2$ képződik, majd dehidratáció útján CoFe_2O_4 és NiFe_2O_4 részecskék keletkeznek az alábbi reakciósémának megfelelően.



A palládium nanorészecskék leválasztása a mágneses hordozó felületére etanos közegből, palládium(II)-nitrátból kiindulva, akusztikus kavitáció segítségével, szonokémiai úton valósult meg. Az eljárás során felszuszpendáltattuk a számított mennyiségű ferrit hordozót etanolban

nagyhatékonyságú, ultrahanggal működő homogenizátor (Hielscher UIP Hdt1000) segítségével, az ultrahanggal történő kezelés során hozzáadtuk a palládium prekursor oldatát a ferrit diszperzióhoz. A palládium(II)-ionok elemi palládium nanorészecskékké redukálódtak a szonokémiai aktiválás során. A katalizátor minták mindegyike az említett eljárásnak köszönhetően katalitikusan aktív formába került és készenállt a felhasználásra.

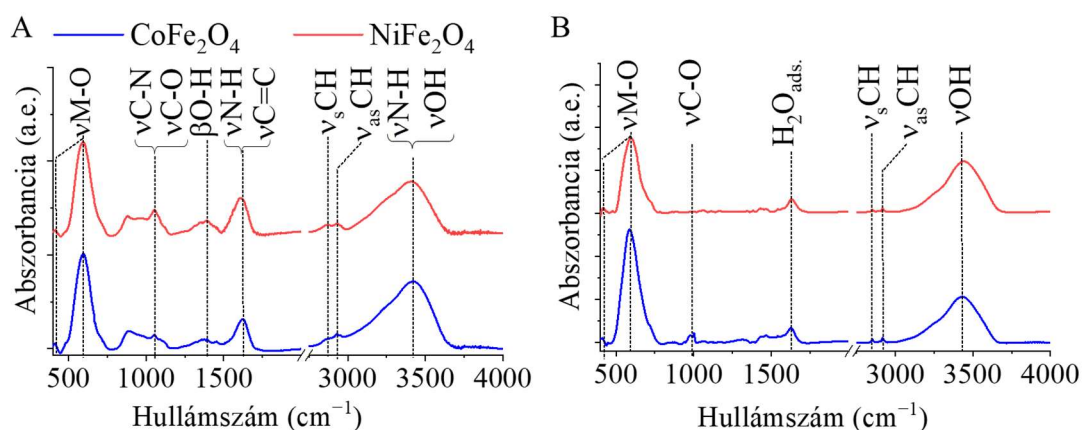


4. ábra: A nem funkcionális CoFe₂O₄ és az amin csoportokat tartalmazó Pd/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátorok előállítására két különböző szintézismódszerrel, majd szonokémiai aktiválást követően a katalizátorok tesztelése anilinszintézis során [49]

Az -NH₂ funkciós csoportok jelenlétét infravörös spektroszkópiával (FTIR) igazoltuk. Az amin-funkcionális ferritek infravörös spektrumán megtalálhatók voltak azok a jellemző abszorpciós sávok, amelyek az -NH₂ és -OH csoportokhoz rendelhetők (5. A ábra). A spektrumon 1000 és 1100 cm⁻¹ hullámszámtartományban megjelenő sávok, a νC-O és νC-N rezgésekhez tartoznak, ezek a hidroxil-, karboxil- és amin-csoportok jelenlétére utalnak. Az amin-csoportokra jellemző abszorpciós sávok 1480 cm⁻¹ és 1740 cm⁻¹ tartományon belül jelennek meg, amelyek νN-H és νC=C vegyértékrezgések sávjaiként azonosíthatók [52]. Az N-H kötés sávja konvolúcióban van az -OH csoport vegyértékrezgés sávjával, ami egy széles csúcsot eredményez 3000–3750 cm⁻¹ közötti régióban. Az alifás és aromás szerves komponensek C-H kötéseinek szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgései 2877 cm⁻¹ és 2935 cm⁻¹ között eredményeznek elnyelési sávot, ez a nanorészecskék felületén adszorbeált szerves molekulák jelenlétét támasztja alá (etilén-glikol és monoetanolamin). A ferritek

jellemző fém-oxigén vegyértékrezgések sávjai 421 cm^{-1} és 596 cm^{-1} hullámszámoknál mutatnak abszorpciós maximumot [53,54].

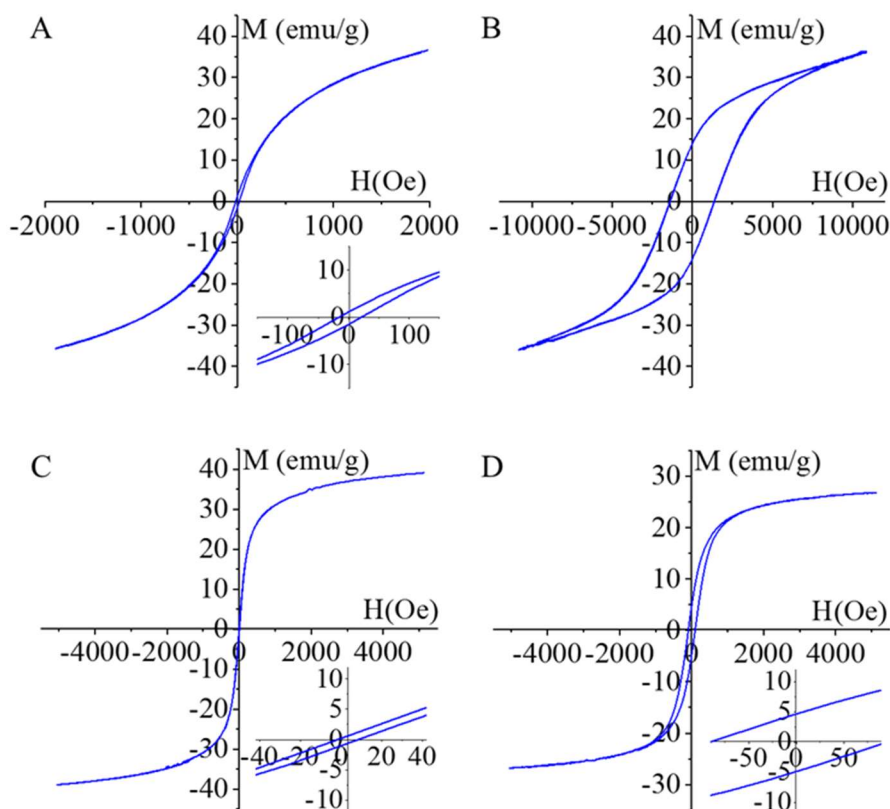
A nem funkcionális átmenetifém-ferritek esetében jóval kevesebb sávot találunk az FTIR spektrumon (5. B ábra). Az amin csoportok rezgéssávjai természetesen nem láthatók a kezeletlen (nem funkcionális) minták esetében. Az 1630 cm^{-1} hullámszámnál található sáv az adszorbeált vízmolekulák jelenlétének tulajdonítható.



5. ábra: Amin-funkcionális (A) és nem funkcionális (B) kobalt-ferrit és nikkelferrit katalizátorhordozók FTIR spektrumai [49]

Elvégeztük a mágnesezhető katalizátorminták VSM (vibrációs magnetométer) méréseit abból a célból, hogy megállapítsuk a minták mágneses jellegét. A mérések 30 °C hőmérsékleten, $-10\text{ kOe} - 10\text{ kOe}$ mágneses tér mellett történtek. Az amin-funkcionális kobalt-ferrit minta esetében 36 emu/g telítési mágneszettséget (Ms) mértünk (6. A ábra). A nem funkcionális CoFe_2O_4 hordozós minta esetében hasonló Ms értéket kaptunk (35 emu/g) (6. B ábra). A funkcionális kobalt spinell esetében egy nagyon keskeny hiszterézishurok látható a mágnesezési görbén, alacsony koercitivitás (H_c) 23.1 Oe volt mérhető, a maradó mágneszettség szintén alacsony, nullához közeli érték (M_r : 1.3 emu/g) volt. Az elhanyagolhatóan keskeny hiszterézis hurok és nullához közeli M_r érték azt mutatják, hogy az amin-funkcionális kobalt-ferrit katalizátor lágy ferromágneses viselkedést mutat. A nem funkcionális CoFe_2O_4 katalizátor esetében egy jóval szélesebb hiszterézishurok található a VSM görbén, amely egyértelműen ferromágneses viselkedést jelez. A koercitivitás 1364 Oe az M_r 13.3 emu/g értéknek adódott (6. B. ábra). A mért értékek jól összevethetőek a nemzetközi irodalomban közölt mennyiségekkel (H_c : $500-1500\text{ Oe}$, M_s : $13-61\text{ emu/g}$, M_r : $5-27\text{ emu/g}$)

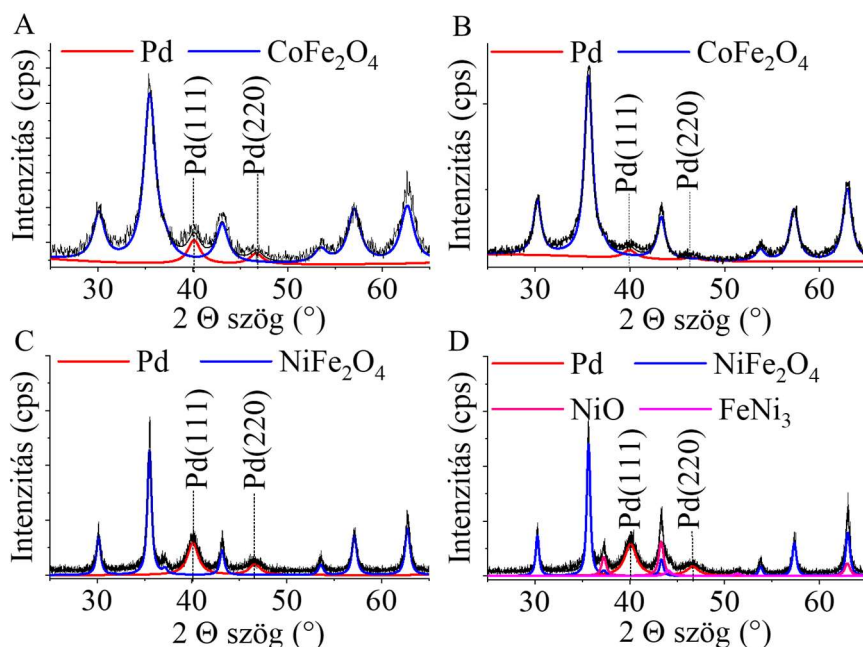
[55]. Összegezve a fenti megállapításokat belátható, hogy az amin-funkcionalizált katalizátor mágneses tulajdonságai kedvezőek a felhasználási területéhez mérten, ugyanis könnyen demágnezesződnek a mágneses tér megszűnése után. Az amin-funkcionalizált NiFe_2O_4 katalizátor esetében, 39 emu/g M_s és 0.7 emu/g M_r értékeket tudunk leolvasni a VSM görbéről, alacsony 8.9 Oe koercitivitás mellett, a hiszterézishurok szélessége, valamint az alacsony maradó mágnesezettség és koercitív erő, arra utalnak, hogy a minta lágy ferromágneses tulajdonsággal rendelkezik (6. C ábra). A nem funkcionális NiFe_2O_4 esetében kis mértékben kiszélesedett a hiszterézishurok a funkcionális katalizátoréhoz viszonyítva, de a mért M_s (26.7 emu/g), és az alacsony M_r (4.7 emu/g), valamint H_c (91.6 Oe) értékek szintén lágy ferromágneses anyagokra jellemzők (6. D. ábra) [56,57].



6. ábra: Az amin-funkcionális (A) és nem funkcionális (B) CoFe_2O_4 hordozós katalizátor mágnesezettségi görbéje. Az $-\text{NH}_2$ csoportokkal dekorált (A) és kezeletlen (D) NiFe_2O_4 hordozós katalizátor VSM görbéi [49]

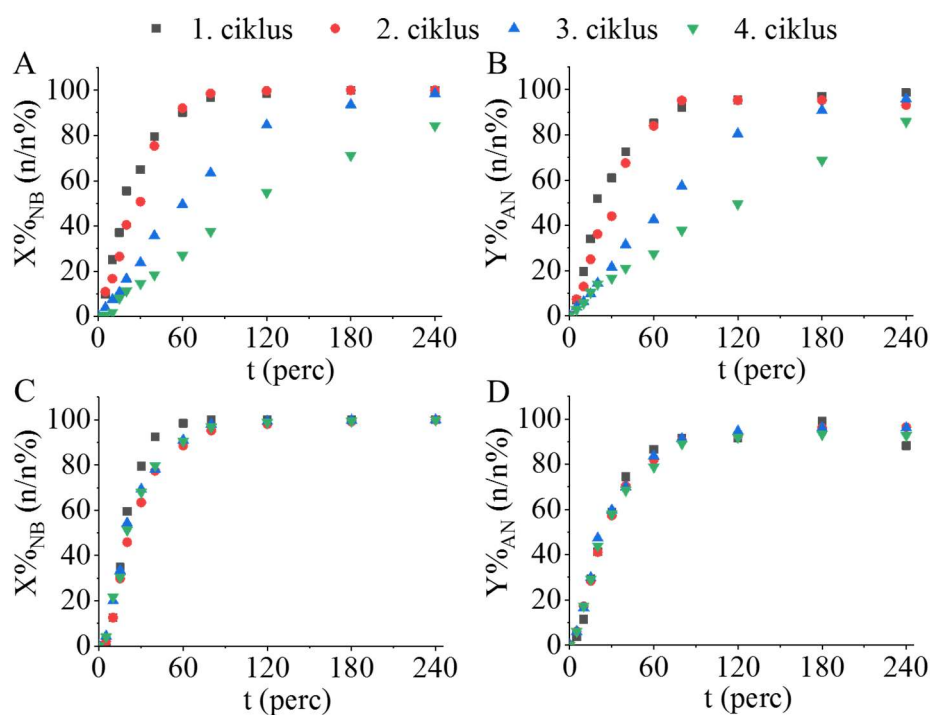
A szonokémiai aktiválás eredményes volt, mivel palládium elemi állapotban volt megtalálható a négy katalizátorminta mindegyikében, amelyet a XRD mérések megerősítettek (7. ábra). A

négy katalizátor minta röntgen diffraktogramján megtalálhatók a (111) és (200) Miller indexelt reflexiók, 39.6° és 46.1° két théta szögeknél, amelyek az elemi palládium jelenlétét igazolják (PDF 46-1043). A kobalt-ferrit minta diffraktogramján megjelentek azok a reflexiók, amelyek megfeleltethetők a CoFe_2O_4 összetételű spinell fázisnak, az említett reflexiók a 30.1° (200), 35.5° (211), 43.1° (220), 53.6° (312), 57.2° (303) és 62.7° (224) két théta szögeknél találhatók meg (PDF 22-1086), a ferriten kívül egyéb oxidforma nem volt kimutatható, azaz a spinell szennyeződésmentes (7. A és B ábra). A fenti megállapítás mindkét kobalt-ferrit hordozós mintára teljesül az előállítási módszertől függetlenül. A funkcionizált és nem funkcionizált NiFe_2O_4 hordozós palládium katalizátor esetében is láthatók az (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) és (440) reflexiók 18.1°, 30.1°, 35.5°, 37.2°, 43.2°, 53.8°, 57.2° és 62.8° két théta szögeknél, ezek megfelelnek a nikkelferrit fázisnak, amelynek mennyisége 66,3 m/m% (PDF 10-0325) (7. C ábra). A nem funkcionizált minta esetében, megjelent két további komponens, amely a katalizátort szennyezi, ezek a NiO (30.01 m/m%) és FeNi_3 (3.75 m/m%) fázisok (5. D ábra). A nikkelferrit jellemző reflexiók is megjelentek 37.3° (111) és 43.2° (200) két théta szögeknél (PDF 47-1049). Az avuarit (FeNi_3) fázis 44.1° (111), 51.3° (200) és 62.9° (220) két théta szögeknél eredményezett reflexiót (PDF 38-419).



7. ábra: Az amin-funkcionizált (A, C) és a nem funkcionizált (B, D) ferrithordozós palládiumkatalizátorok röntgen diffraktogramjai [49]

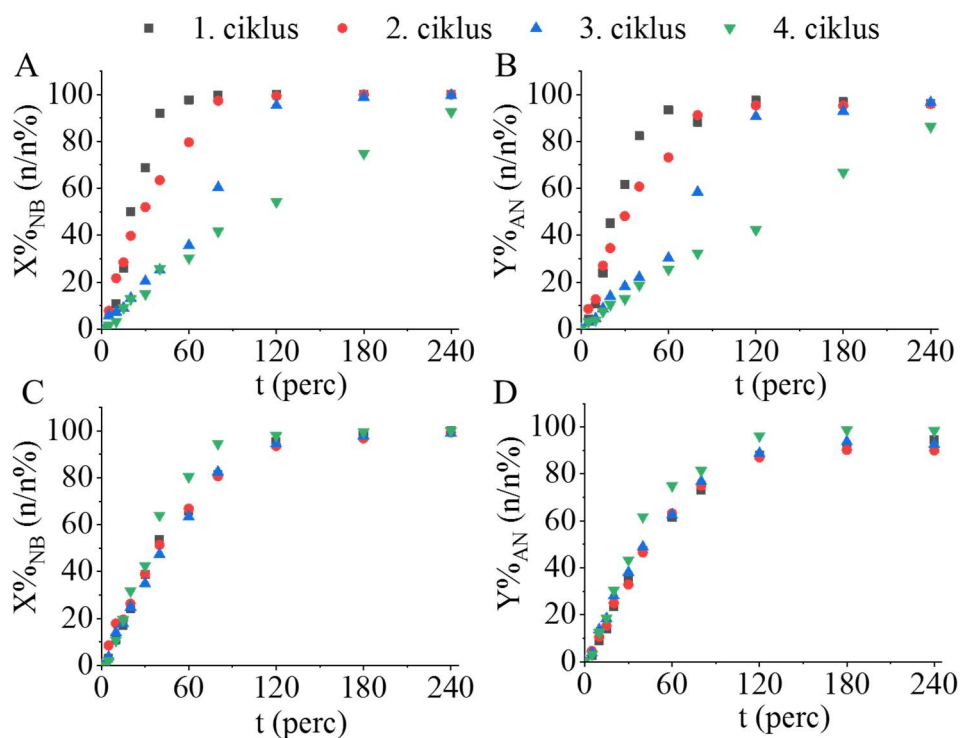
A nem funkcionáliszt és az amin-funkcionáliszt katalizátorokat négy ciklusban, 50 °C hőmérsékleten és 20 bar hidrogénnyomáson vizsgáltuk. Amint az a 8. C és D ábrán látható, az eredmények az amin-funkcionáliszt kobalt-ferrit hordozós Pd katalizátor esetében szinte azonosak minden egyes újrafelhasználási ciklusban ($n = 4$), azaz a teljes reakcióidő alatt nincs látható különbség a nitrobenzol konverziók és az anilinhozámok között. A Pd/CoFe₂O₄-NH₂ katalizátor katalitikus aktivitása az ismételt használat után is állandó maradt. Ezzel szemben megállapítható, hogy a nem funkcionáliszt Pd/CoFe₂O₄ katalizátor katalitikus aktivitása a negyedik ciklus végére jelentősen csökkent (8. A és B ábra). Az eredmények arra utalnak, hogy az amin-funkcionáliszt ferrittartalmú palládium katalizátorok stabilabbak, mint a nem funkcionáliszt társaik; nem következett be Pd-veszteség, ami az -NH₂ csoporttal rendelkező ferrit katalizátorhordozó és a palládium részecskék közötti erős kölcsönhatásnak köszönhető.



8. ábra A katalizátorok stabilitásának vizsgálata 4 cikluson keresztül. A nitrobenzolkonverzió és anilinhozám a hidrogénezési idő függvényében a nem funkcionáliszt (A, B) és az amin-funkcionáliszt (C, D) kobalt-ferrit hordozós katalizátorok esetében [49]

A nikkelferrit hordozós katalizátorok esetében is elvégeztük a fentebb részletezett stabilitási vizsgálatokat, és ugyanarra a megállapításra jutottunk az eredmények kiértékelését

követően (9. ábra). A hordozó felületén jelenlevő amin-funkciós csoportoknak köszönhetően erős fém és hordozó közötti kölcsönhatás alakult ki a palládium nanorészecskék és a nikkelferrit között. A nem funkcionizált hordozós minta esetében tapasztalható volt aktivitás csökkenés, már a második ciklus folyamán is.



9. ábra: A katalizátorok stabilitásának vizsgálata 4 cikluson keresztül, a nitrobenzolkonverzió és anilinhozam változása a hidrogénezési idő függvényében a nem funkcionizált (A, B) és az amin-funkcionizált (C, D) nikkelferrit hordozós katalizátorok esetében [49]

Az ICP-OES mérések eredményei összhangban vannak az újrafelhasználási kísérletek eredményeivel. Az újra felhasznált katalizátorok palládiumtartalma nagyon hasonló volt, a friss (nem használt) Pd/NiFe₂O₄-NH₂ és Pd/CoFe₂O₄-NH₂ minták nemesfém-tartalmához viszonyítva (1. táblázat). A katalizátor stabilitása, az hogy nem következett be palládiumvesztés annak köszönhető, hogy a Pd nanorészecskék és a ferrit részecskéken található amin-funkciós csoportok között megfelelő mértékű kölcsönhatás alakult. Ezt alátámasztják a fentebb bemutatott eredményeink is, ahol a nem funkcionizált ferrit hordozós katalizátorok esetében jelentős katalitikus aktivitás- és nemesfémvesztést tapasztaltunk. Összefoglalva, a mágneses

ferrit hordozók amin-funkcionalizálása jelentősen növeli a katalizátorok stabilitását és ezáltal újra felhasználhatóságát.

- 1. Táblázat.** A nem funkcionizált és az amin-funkcionizált ferrit-tartalmú katalizátorok palládiumtartalma (ICP-elemzésének alapján) az újra felhasználási vizsgálatok előtt és után.

(m/m%)	Használat előtt	Négy ciklust követően
Pd/CoFe ₂ O ₄ -NH ₂	4.85	4.47
Pd/CoFe ₂ O ₄	3.47	2.30
Pd/NiFe ₂ O ₄ -NH ₂	3.98	3.79
Pd/NiFe ₂ O ₄	4.15	2.69

A 2. tézispont alapjául szolgáló közlemény:

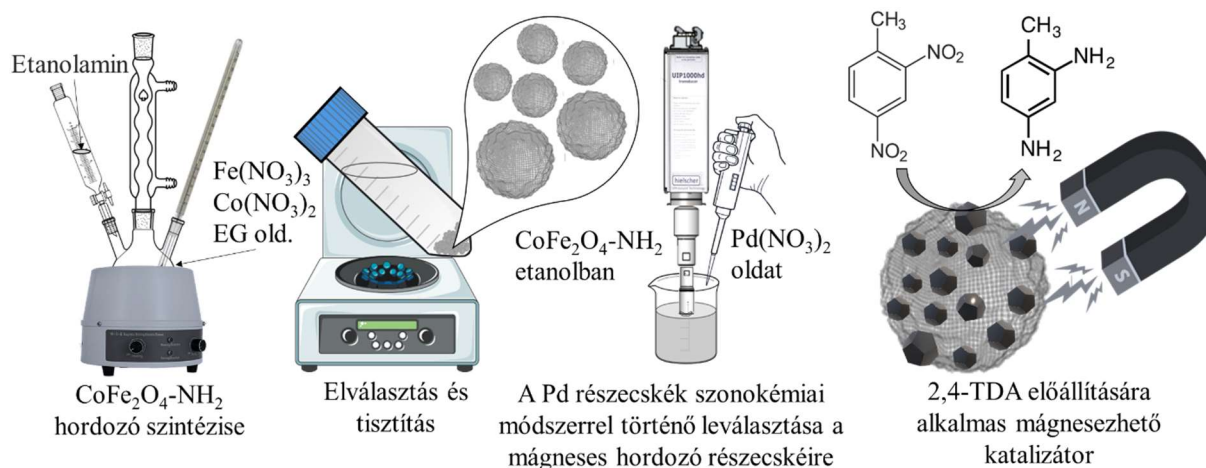
V. Hajdu, Á. Prekob, G. Muránszky, F. Kristály, L. Daróczy, L. Harasztosi, Z. Kaleta, B. Viskolcz, M. Nagy, and L. Vanyorek, ***“Amine Functionalization Leads to Enhanced Performance for Nickel- and Cobalt-Ferrite-Supported Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation,”*** INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 24, no. 17, 2023.

3. Tézis: Szonokémiai úton leválaszthatók katalitikusan aktív fém nanorészecskék átmenetifém-ferrit részecskék felületére alkoholos közegből. Az eljárás során olyan nagy katalitikus aktivitással rendelkező, mágnesezhető hidrogénező katalizátorok állíthatók elő, amelyek katalitikusan aktív formában vannak, így nincs szükség további energia- és időigényes aktiválási lépésre, mint a hidrogénnel végzett redukció.

A katalizátorok előállítása során, a katalitikusan aktív fémet, pontosabban annak ionjait, komplex ionjait vagy csapadékát a hordozó felületére különböző szorpciós kölcsönhatások útján, impregnálással vagy csapadékképzéssel viszik fel. Számos esetben, szükséges különböző utókezeléseket alkalmazni a hordozós katalizátorok megfelelő tisztaságának biztosítására (pl. csapadékos leválasztás esetében alapos átmosást), továbbá azokat szükséges katalitikusan aktív állapotba hozni. Utóbbi eljárás a hidrogénező katalizátorok esetében azt jelenti, hogy a hidrogénező aktivitással rendelkező fémeket komplexeikből vagy hidroxid esetleg oxid formáikból elemi állapotba kell hozni, ez különösen fontos a nemesfém tartalmú rendszerek esetében. Példaként a palládiumtartalmú, hordozós katalizátorokat említhetjük, ahol az egyik előállítási lehetőség a palládium-nitráttal történő impregnálás, majd hőkezelés inert atmoszférában, amikor a termikus bomlást követően palládium-oxid forma lesz jelen. A kalcinálása folyamatot kiegészítik egy hidrogén atmoszférában történő hőkezeléssel, amely során a palládium elemi állapotába redukálható oxidjaiból. Az eljárás idő és energiaigényes folyamat, amely felváltható az általunk alkalmazott szonokémiai aktiválással, amelynek során a hordozót felfuszpendáltatjuk alkoholos közegben (etanol) nagy hatékonyságú ultrahanggal működő homogenizátor (Hielscher UIP HdT 1000) segítségével [58]. Az ultrahang által keltett akusztikus kavitáció során, a gőzbuborékok összeomlásakor felszabaduló lökeshullámok hatékonyan diszpergáltatják a hordozót a diszperziós közegben (amely egyben redukálószer is). Mindeközben a kavitáció során felszabaduló hőmennyiség képes fedezni azt az energiaszükségletet, amely a nemesfémionok redukciójához, ezáltal az elemi állapotú fém nanorészecskék leválasztásához szükséges [59]. Fontos kiemelni azt is, hogy a szonokémiai aktiválási eljárás jól alkalmazható hőbomlásra hajlamos hordozók esetében is, tipikusan ilyenek a ferrit típusú mágneses anyagok (pl. MnFe_2O_4), amelyek magasabb (500 °C feletti) hőmérsékleten átalakulnak különböző fém oxidokká (hematit, magnetit, átmenetifémek oxidjai) [60,61]. Továbbá elkerülhető a demágneseződés is, amely a mágnesesen szeparálható katalizátorok esetében természetesen kerülendő. A szonokémiai aktiválással készített mágnesezhető katalizátorok katalitikusan aktív formában vannak, ami azt jelenti, hogy készen

állnak az azonnali felhasználásra, ilyen módon egyszerűsítettük a katalizátor készítés folyamatát.

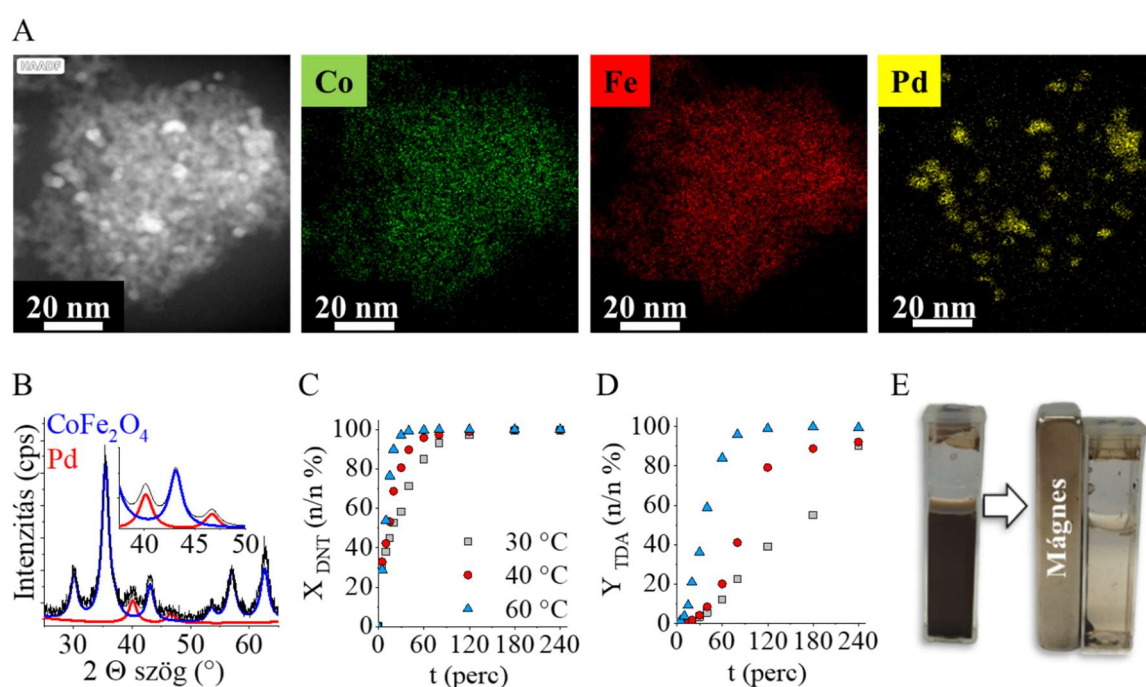
Miután előállítottuk és tisztítottuk az amin-funkcionalizált kobalt ferrit ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$) nanorészecskéket, a fenti eljárást alkalmaztuk a $\text{Pd}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ katalizátor előállítására (10. ábra) [62]. A kobalt-ferritet nagyhatékonyságú homogenizátor (Hielscher UIP HdT1000) segítségével diszpergáltattuk, majd hozzá adtuk a számított mennyiségű palládium-nitrát oldatát (elméleti palládiumtartalom 5 m/m%). Tovább folytattuk a szonokémiai kezelést (2 percen át), amelynek köszönhetően palládium nanorészecskék alakultak ki a mágneses hordozó részecskéinek felületén.



10. ábra: Mágnesesen elválasztható, aktivált hidrogénező katalizátorok előállítása: a palládium nanorészecskék egyszerű, gyors és hatékony leválasztása szonokémiai eljárással kobalt-ferrit hordozó felületére [62]

Az fent alkalmazott akusztikus kavitáció nagyon hatékony diszpergáló eljárás, amelynek köszönhetően a hordozó teljes felülete hozzáférhető válik, így ezeken részecskéken a katalitikusan aktív fém krisztallitok egyenletesen oszlanak el a redukción követően. Az egyenletes eloszlás jól szemléltethető elem térképek segítségével. Ilyen elem térképeket készítettünk a $\text{Pd}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ katalizátorról is, ahol látható, hogy a ferrit alkotó elemeinek pozíciói azonosak a palládium elhelyezkedésével (11. A ábra). Annak érdekében, hogy igazoljuk a szonokémiai aktiválás hatékonyságát, XRD méréseket végeztünk, amellyel alátámasztottuk az elemi állapotú palládium jelenlétét a mágnesezhető katalizátor minta esetében (11. B ábra). A kobalt-ferritre jellemző (111), (220), (311), (400), (422), (511) és

(440) reflexiók jól beazonosíthatók a röntgen diffraktogramon 18,1°, 30,1°, 35,5°, 43,2°, 53,8°, 57,2° és 62,8° két theta szögeknél (PDF 22-1086). A diffraktogramon a kobalt-ferrit katalizátorhordozók mellett megtalálhatók az elemi palládium (111) és (200) reflexiói 40,2° és 46,7° két theta szögeknél (PDF 46-1043). A palládiumtartalmú kobalt-ferrit hordozós katalizátor hatékonyan alkalmazható 2,4-dinitrotoluol (2,4-DNT) hidrogénezésére, ezáltal 2,4-toluilén-diamin (2,4-TDA) előállítására (11. C és D ábra). A katalizátoron 40 perc elteltével, 60 °C reakcióhőmérsékleten, 20 bar H₂ nyomás mellett átalakult a 2,4-DNT teljes mennyisége, két óra után sikerült elérni 98,8 n/n% 2,4-TDA hozamot. A katalizátor mágneses tér alkalmazásával könnyen elválasztható a reakcióközegetől (11. E ábra).



11. ábra: A palládiumtartalmú kobalt-ferrit katalizátor elemtérképei (A), XRD mintázata (B) katalitikus aktivitása, 2,4-DNT konverzió és 2,4-TDA hozam változása a hidrogénezési idő függvényében három különböző hőmérsékleten (C, D), és mágneses elválasztása a reakciót követően (E) [62]

A 3. tézispont alapjául szolgáló közlemény:

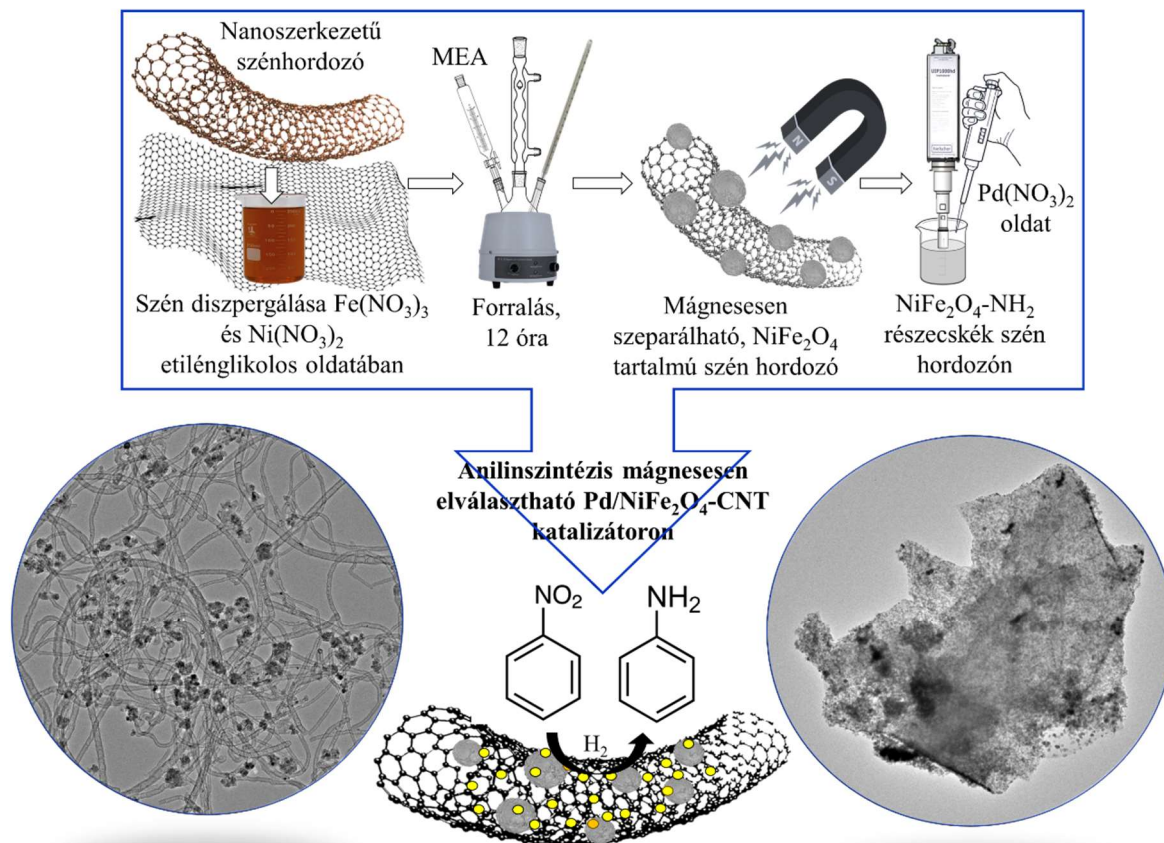
V. Hajdu, E. Sikora, F. Kristály, G. Muránszky, B. Fiser, B. Viskolcz, M. Nagy, and L. Vanyorek, **“Palladium Decorated, Amine Functionalized Ni-, Cd- and Co-Ferrite Nanospheres as Novel and Effective Catalysts for 2,4-Dinitrotoluene Hydrogenation”** INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 23, no. 21, 2022.

4. Tézis: Vas(III)-nitrát és megfelelő átmenetifém nitrát sójának poliol közegű oldatában diszpergált szén alapú hordozók felületén, hőkezelés útján átmenetifém-ferrit nanorészecskék állíthatók elő, ezáltal olyan katalizátorhordozók készíthetők, amelyek mágneses tér segítségével elválaszthatók.

A mágneses nanorészecskék olyan módon is előállíthatók a fent bemutatott poliol közegű eljárással, hogy a reakcióelegyben diszpergáltatunk különböző szénalapú katalizátorhordozókat. A mágneses nanorészecskék szintézise során, az átmenetifém-ferritek, illetve azt megelőzően a fém-hidroxidok göcképződési folyamatai közvetlenül a jelen levő szén alapú hordozók, akár szén nanocsövek (NBCNT, MWCNT), vagy egyéb szénformák felületén kezdődnek el. Az említett módszer alkalmas arra, hogy mágnesezhető tulajdonsággal ruházzunk fel, ipari területen elterjedten alkalmazott katalizátorhordozókat. Sikeresen kombinálhatjuk a mágnesezhetőség előnyeit a szén alapú hordozók azon tulajdonságaival, mint a nagy fajlagos felület, kémiai inertesség, jó elektromos és hővezetőképesség, nagy fajlagos felület és kiváló adszorpciós kapacitás, továbbá disszociációra hajlamos felületi funkciós csoportok jelenléte, illetve azok kialakításának lehetősége [63,64].

Az átmenetifém-ferrit nanorészecskéket a korábban ismertetett, poliol közegű módszerrel választottuk le a szénhordozók felületére (12. ábra) [65]. Etilénglikolban feloldottuk a szükséges mennyiségű vas(III)-nitrátot (80 mmol), nikkel(II)-nitrátot (40 mmol) és nátrium-acetátot (0,6 mol). A továbbiakban etilénglikolban diszpergáltattunk szén hordozót (10 g), nitrogén dópolt szén nanocsöveket (NBCNT), valamint szén hárttyákat (CSA) nagyhatékonyságú homogenizátor (Hielscher UIP 1000 hDT) segítségével. A széntartalmú diszperziót 100 °C-ra melegítettük gömblombikban, folyamatos keverés mellett. A fém sók oldatát hozzáadtuk a széntartalmú diszperzióhoz, majd monoetanolamint (2,3 mol) adagoltunk a reakcióelegyhez. A reakcióelegyet folyamatos kevertetés és refluxáltatás mellett forraltuk 12 órán keresztül, majd a lehűtött oldatból centrifugálással elválasztottuk a mágnesezhető szénhordozót. A szilárd fázist desztillált vízzel, majd etanollal mostuk, a ferritet tartalmazó szénhordozót mágnessel elválasztottuk a folyadékfázistól. Végül a mágnesezhető szénhordozókat 80 °C-on, egy éjszakán át szárítottuk, majd hordozóként használtuk palládium tartalmú katalizátorok előállítására.

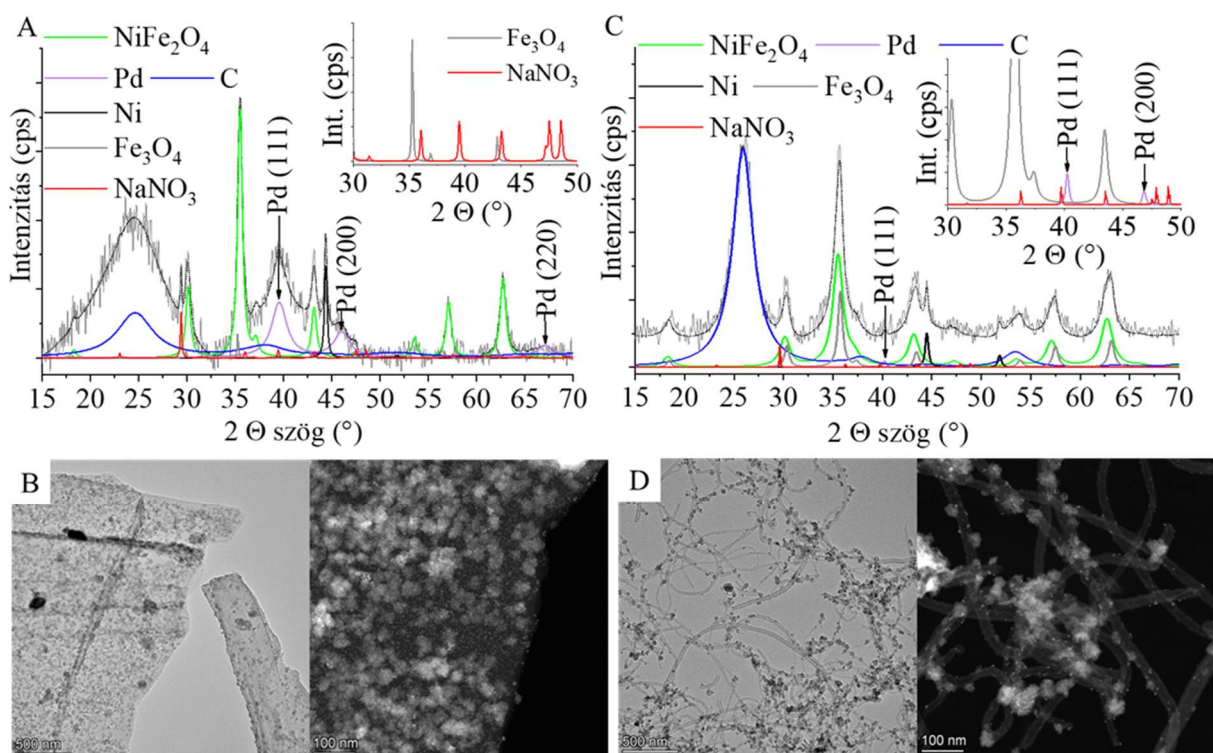
A palládium nanorészecskék leválasztása a nikkelferritet tartalmazó szénhordozók felületére, palládium(II)-nitrátból kiindulva, etanosos közegben, a fentebb részletezett szonokémiai aktiválás módszerével történt, az elméleti palládium tartalom 5,00 m/m% (12. ábra).



12. ábra: A mágnesezhető szénhordozós palládiumkatalizátor előállítás

XRD méréseket végeztünk az előállított mágneses katalizátorok fázisazonosítása céljából (13. A és C ábra). A mindkét minta röntgen diffraktogramján a $18,1^\circ$, $30,1^\circ$, $35,5^\circ$, $37,2^\circ$, $43,2^\circ$, $53,8^\circ$, $57,2^\circ$ és $62,8^\circ$ két theta szögeknél az (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) és (440) reflexiókat azonosítottuk, amelyek a NiFe_2O_4 spinellhez tartoznak (PDF 10-0325). Mindkét esetben jelen volt a magnetit is a spinell mellett, amelynek reflexióit $18,3^\circ$ (111), $30,1^\circ$ (220), $35,3^\circ$ (311), $42,8^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422), $57,1^\circ$ (511) és $62,3^\circ$ (440) két theta szögeknél találjuk (PDF 19-629). Ezen kívül elemi nikkelt is kimutattunk a két katalizátorban, amelynek (111) és (200) reflexiói $44,3^\circ$ és $51,7^\circ$ két theta szögeknél jelentek meg (PDF 04-0850). A nátrium-nitrát reflexióit is megtaláltuk a katalizátor minták diffraktogramjain, $23,0^\circ$ (012),

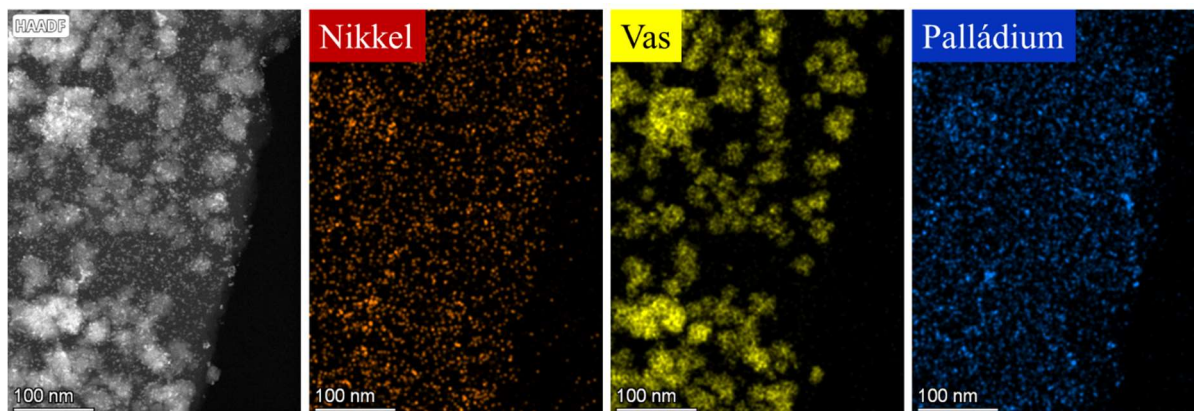
29,4° (104), 31,4° (006), 35,7° (110), 39,5° (113), 43,3° (202), 47,5° (018) és 48,6° (116) szögeknél (PDF: 00-036-1474). A nátrium-nitrát fázis jelenléte megmagyarázható a nátrium-acetátból származó nátrium-ionok, valamint a vas- és nikkelt prekurzorokból származó nitrát-ionok közötti reakcióval, amely a nikkelt-ferrit nanorészecskék szintézise során mellékreakcióként lejátszódott. A diffraktogramokon a fent részletezett fázisok mellett, az elvárásoknak megfelelően az elemi palládium is azonosítható volt, amelynek (111), (200) és (220) reflexiói mindkét katalizátor esetében 39,6°, 46,1° és 67,2° két theta szögeknél helyezkednek el (PDF 46-1043). A Pd/NiFe₂O₄-CSA mintáról készült elektronmikroszkópos felvételek jól mutatják, hogy a nanorészecskék eloszlása a szén (CSA) hordozó felületén egyenletes (13. B ábra).



13. ábra: A Pd/NiFe₂O₄-CSA katalizátor röntgendiffraktogramja, valamint TEM és HAADF TEM felvételei (A és B), a Pd/NiFe₂O₄-NBCNT katalizátor röntgendiffraktogramja, valamint TEM és HAADF TEM felvételei (C és D) [65]

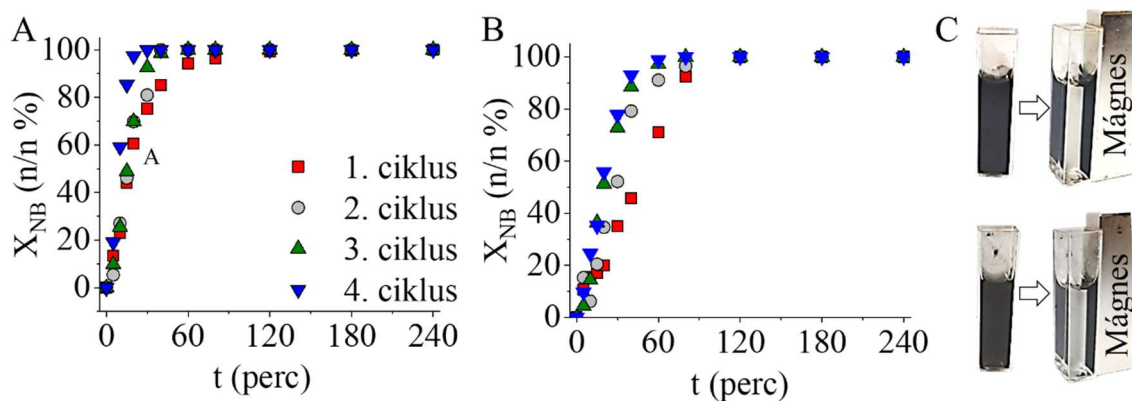
Az NBCNT hordozós katalizátor (Pd/NiFe₂O₄-NBCNT) TEM felvételén és a HAADF (high angle annular dark field) képen jól láthatók a nikkelt-ferrit nanorészecskék, valamint éles kontraszttal a néhány nanométer átmérővel rendelkező palládium, valamint nikkelt kristallitok is (13. D ábra). Az említett néhány nanométer átmérővel rendelkező platina és nikkelt azonosítása elemtérképek segítségével megoldható volt (14. ábra). A nikkelt nem csak azokban

a pozíciókban látjuk az elemtérképen, ahol a nikkelferrit jellemző vas helyezkedik el, hanem attól függetlenül is jelen van a szénhártya teljes felületén elemi állapotban, amelyet XRD mérés támaszt alá.



14. ábra: A Pd/NiFe₂O₄-CSA katalizátor elemtérképei [65]

A katalizátorok stabilitását, nevezetesen a palládium és a mágneses tulajdonságú szénhordozók közötti kölcsönhatás erősségét ciklikus élettartamtesztek során vizsgáltuk. A vizsgálatokat négy ciklusban végeztük el, a nitrobenzolt 50 °C hőmérsékleten, 20 bar nyomáson hidrogéneztek. A katalizátorokat a ciklusok között nem regeneráltuk, csak metanollal átmostuk. A két katalizátor négy cikluson keresztül megőrizte magas katalitikus aktivitását (15. A és B ábra). Az NBCNT-tartalmú katalizátor esetében a nitrobenzol konverzió időbeli változásának kismértékű csökkenése volt megfigyelhető a negyedik ciklusban (15. B ábra). A negyedik ciklus után a katalizátorok palládiumtartalmát ICP-OES módszerrel határoztuk meg. A Pd/NiFe₂O₄-CSA katalizátor esetében a kezdeti palládiumtartalom 3,98 m/m% volt, amelyet a tesztek követően 3,90 m/m% mennyiségben mértünk. Ennek értelmében kijelenthető, hogy a CSA hordozós katalizátor stabil, mivel erős kölcsönhatás alakult ki a katalitikusan aktív fém és a hordozója között. A Pd/NiFe₂O₄-NBCNT minta esetében, a katalizátor kezdeti palládiumtartalma 4,26 m/m% volt, amely a negyedik teszt után 3,60 m/m% mennyiségre csökkent, ez 0,66 tömegszázaléknak megfelelő mennyiségű palládium elvesztését jelenti. Figyelembe véve a különbséget nemesfémvesztés mértékében, megállapítható, hogy a Pd/NiFe₂O₄-CSA katalizátor eredményesen alkalmazható anilinszintézis során. Mindkét mágnesezhető szénhordozós katalizátor visszanyerhető a felhasználást követően mágneses elválasztás útján (15. C ábra).



15. ábra: A palládiumtartalmú nikkel-ferrittel dekorált szénhordozós katalizátorok katalitikus aktivitásának változása egy-egy felhasználást követően. A nitrobenzol konverzió változása a hidrogénezés idejének függvényében a Pd/NiFe₂O₄-CSA (A) és a Pd/NiFe₂O₄-BCNT (B) katalizátorok esetében. A szénhordozós palládium katalizátorok elválasztása a reakcióközegtől mágneses tér alkalmazásával (C) [65]

A 4. tézispont alapjául szolgáló közlemény és disszertáció:

Á. Prekob, M. P. Szegedi, G. Muránszky, F. Kristály, M. Nagy, G. Halasi, Á. Szamosvölgyi, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, **“Development of Magnetizable, Nickel–Ferrite-Decorated Carbon Nanocomposites as Hydrogenation Catalyst for Aniline Synthesis”** INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 24, no. 24, 2023.

Prekob Ádám, **Anilinszintézisre alkalmas katalizátorok fejlesztése**, doktori disszertáció, 2024, DOI: 10.14750/ME.2024.041

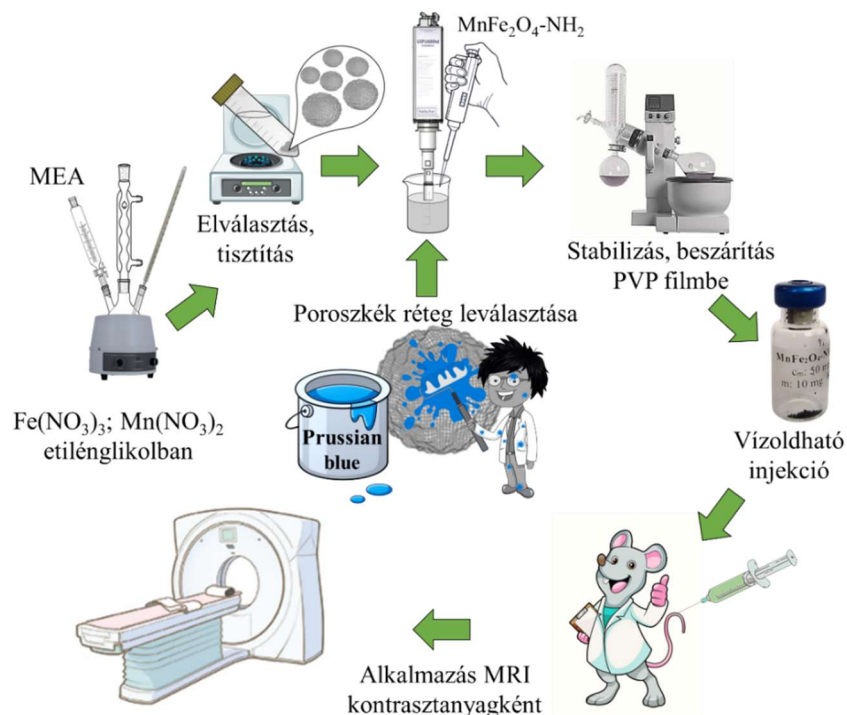
5. Tézis: Az átmenetifém-ferritek hatékonyan alkalmazhatók olyan, orvosi diagnosztikai eljárások területén, mint a mágneses rezonancia képalkotás (MRI), vagy mágneses szeparáción alapuló mintaelőkészítés glikán analitikai mérések során.

AZ ÁTMENETIFÉM-FERRIT NANORÉSZECSKÉK ALKALMAZÁSA MRI KONTRASZTANYAGKÉNT

A különböző mágneses nanorészecskéket számos orvosbiológiai és diagnosztikai területen alkalmazzák, többek között célzott gyógyszeradagoló rendszerek kialakítására, vagy daganatterápiás szerek hipertermiával történő, kontrollált felszabadítására [66,67]. Felhasználják a fent említett mágneses nanoanyagokat különböző mintaelőkészítési műveletekben is, amelyek során a mérendő komponens mágneses elválasztással vonják ki különböző biológiai mintákból. Ennek megfelelően jól alkalmazható DNS izolálásra, és glikánok vérszérumból történő megkötésére, elválasztására [68,69]. A mágneses vas-oxid nanorészecskék felhasználási lehetősége a mágneses rezonancia képalkotás (MRI) területén szintén nagy jelentőséggel bír, ugyanis a kontrasztanyagként használt Gd-kelet komplexeket a klinikai alkalmazásokban egyre inkább kiszorítják a vas-oxid alapú mágneses nanorészecskék. Ennek oka az, hogy a gadolínium alapú kontrasztanyagok használata, a kelátkomplexek stabilitása ellenére is toxicitási problémákat vet fel a szabad Gd-ionok felszabadulása miatt [70]. A szuperparamágneses nanorészecskék, mint a magnetit, vagy a maghemit jól használhatóak MRI kontrasztanyagként a fent említett gadolínium komplex helyett [71]. A mágneses vas-oxid kontrasztanyagok nem rendelkeznek hasonló toxicitással, mint a gadolíniumtartalmú készítmények, azonban problémák ezeknél is felmerülhetnek. Az általánosan használt, kereskedelmi forgalomban kapható vas-oxid kontrasztanyagokkal kapcsolatban nemkívánatos mellékhatásokról számoltak be kutatók, mivel ezek vastúlterhelést okozhatnak, ami a Fenton- és Haber-Weiss-reakciókon keresztül a reaktív oxigéngyökök (ROS) fokozott termelődését eredményezi, amely sejtkárosodást okoz [72,73]. A mágneses nanorészecskék toxicitása csökkenthető biokompatibilis rétegek, mágneses részecskék felületén történő kialakításával, ennek egyik lehetősége a komplexképző anyagok használata, amelyek kémiaiilag ellenállóvá teszik a részecskék felületét, megakadályozva a vas kioldódását. Jól alkalmazható erre a célra a kálium-hexacianoferrát, amely komplexet képez a Fe(II)-ionokkal és más kétértékű átmenetifém ionjaival. A poroszkék ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$), egy biokompatibilis komplex, amely széleskörűen alkalmazható mind a nanomedicinában, mind a képalkotó diagnosztikában [74]. Munkánk során előállítottunk és MRI diagnosztikában sikerrel

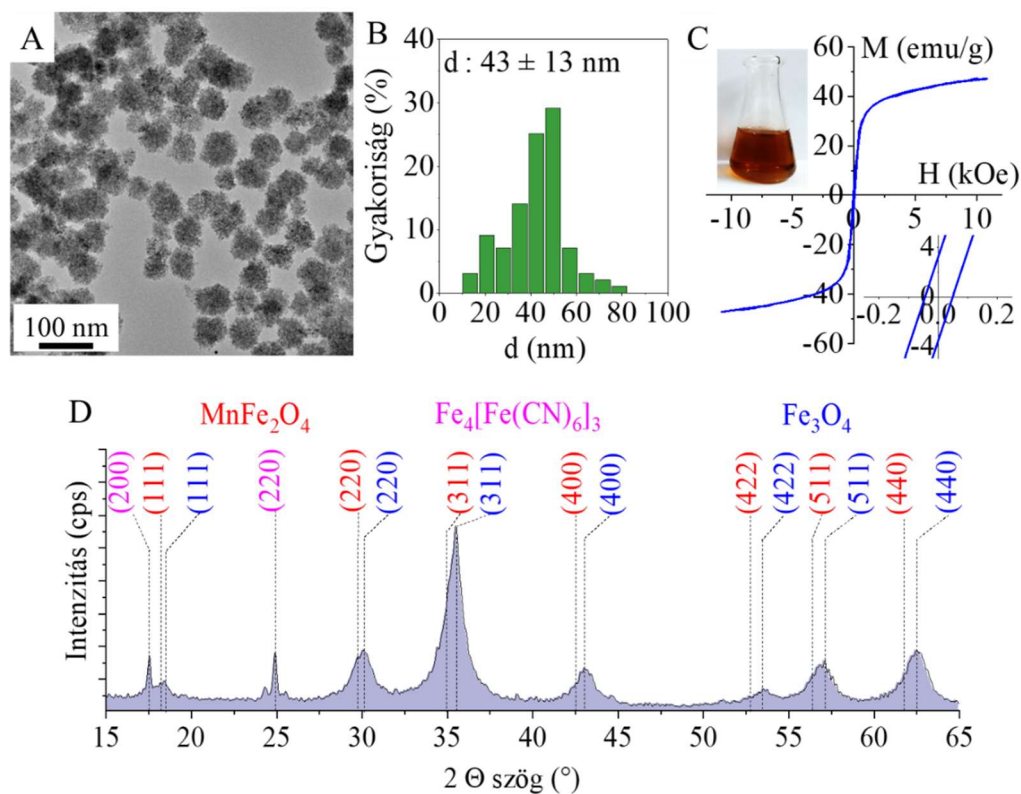
teszteltünk egy biokompatibilis, vízben oldódó polimerbe ágyazott, poroszkékkal bevont MnFe_2O_4 alapú kontrasztanyagot, amely szilárd formában hosszú ideig (évekig) tárolható és vizes közegben könnyen visszaoldható. A polivinilpirrolidon (PVP) polimerbe ágyazott és szárított nanorészecskék esetében több éves az eltarthatóság ideje. A vizes közegű kolloid rendszerek esetében, számolni kell az aggregáció lehetőségével. Ez a probléma nem áll fenn a szárított és újra diszpergálható kontrasztanyagok esetében, továbbá a hőmérsékletingadozás (vagy fagyasztás) kolloidstabilitásra gyakorolt káros hatásaival sem kell számolnunk.

A mangán-ferrit nanorészecskék előállítása a fentebb ismertetett etilén-glikol közegű szintézismódszerrel történt (16. ábra) [42]. A tisztított mangán-ferrit nanorészecskék vizes közegű diszperziójából kimértünk 100 mg MnFe_2O_4 tartalomnak megfelelő térfogatmennyiséget, amelyet 50 ml, 0,1 mmol koncentrációjú kálium-hexacianoferrát vizes oldatához adtuk, ezt követően ultrahangos kezelés közben 0,1 mmol mennyiségű vas(III)-klorid vizes oldatát adtuk a ferritkolloidhoz. A fenti lépések után a mangán-ferrit nanorészecskék felületén poroszkék ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) réteg képződött. Ezt követően a mágneses nanorészecskéket mágnes segítségével összegyűjtöttük, és többször desztillált vízzel mostuk. A mágneses fázist ultrahangos homogenizátorral újra diszpergáltattuk 1,80 g PVP vizes oldatában. A mangán-ferrit PVP-tartalmú diszperziójából a vizet ledesztilláltuk, és a szilárd fázist 80 °C-on egy éjszakán át szárítottuk.



16. ábra: A poroszkék bevonattal ellátott mangán-ferrit nanorészecskék előállítása és beágyazása PVP filmbe, majd felhasználása MRI vizsgálatok során [42]

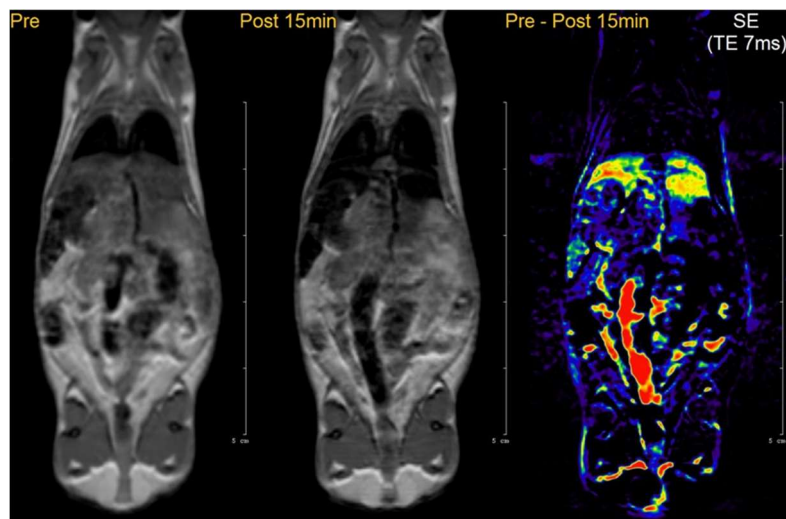
Az elektronmikroszkópos felvételeken jól megfigyelhető a gömb morfológiával rendelkező nanorészecskék, amelyek 43 ± 13 nm átlagos átmérővel rendelkeznek (17. A és B ábra). Az említett gömb alakú részecskék kis méretű MnFe_2O_4 kristallitokból állnak, amelyek az XRD eredmények alapján 5 ± 2 nm átlagos kristallitmérettel rendelkeznek. A mágnesezési görbén megfigyelhető, hogy a telítési mágneszettség (M_s) elérte a 44 emu/g értéket (17. C ábra). A mágnesezési görbe keskeny hiszterézishurkot mutat, alacsony koercitivitás (H_c : 52 Oe) és alacsony maradó mágneszettség (M_r : 3,7 emu/g) mellett, ami lágy ferromágneses jellegre utal szobahőmérsékleten. A minta fázisösszetételét XRD mérésekkel határoztuk meg, a röntgen diffraktogramon megtalálhatók a mangán-ferrit jellemző reflexiói $18,2^\circ$ (111), $29,9^\circ$ (220), $35,2^\circ$ (311), $42,4^\circ$ (400), $52,7^\circ$ (422), $56,4^\circ$ (511), és 61° (440) két θ szögeknél (PDF 74-2403) (17. D ábra). A mangán-ferrit mennyisége 43 m/m% volt. További reflexiók is azonosíthatók voltak a mintában $17,6^\circ$ (200) és $24,9^\circ$ (220) két θ szögeknél, amelyek a poroszkékhez rendelhetők, ennek mennyisége 7,3 m/m% volt (PDF 73-0687). Továbbá egy másik mágneses fázis jelenlétére utaló reflexiók is megjelentek a mintában, amely a magnetit jelenlétét támasztja alá. A magnetit reflexiói a diffraktogramon $18,5^\circ$ (111), $30,1^\circ$ (220), $35,5^\circ$ (311), $43,1^\circ$ (400), $53,4^\circ$ (422), $57,1^\circ$ (511) és $62,5^\circ$ (440) két θ szögeknél található (PDF 19-629). A magnetit mennyisége 45,4 m/m%. A magnetit megjelenése azzal magyarázható, hogy miután ultrahangos kezelés közben, kálium-hexacianoferráttal kialakítottuk a poroszkék bevonatot az MnFe_2O_4 részecskék felületén, a mangánionok egy része kálium-hexacianoferráttal szintén komplexet képzett, és így a mangán-ferritből magnetit keletkezett a reakció során. A mintában továbbá kimutatható volt 4,3 m/m% mennyiségben kálium-mangán-klorid és mangán-klorid karbamid komplexe is a fő fázisok mellett (PDF 76-0970 és PDF 30-0810).



17. ábra: A MnFe₂O₄ nanorészecskék TEM felvétele (A) és méret eloszlás hisztogramja (B), valamint mágnesezési görbéje (C). A komplexképzővel kezelt mangán-ferrit röntgen diffraktogramja (D) [42]

Az „in vivo” kísérletek, amelyeket a kutatásban résztvevő kollégák végeztek el, a Semmelweis Egyetem, Sugárbiológiai és Biofizikai intézetében történtek.

Az MRI vizsgálatok során a poroszkéssel kezelt, PVP filmben stabilizált mangánferritből, desztillált vízzel készült injekciót kísérleti állatnak (egér) adták be. Az injekciót, amely 1 mg/ml ferritkoncentrációval rendelkezett, 6,55 mg/testtömeg-kilogramm dózisban (0,2 ml) injektálták farokvénába. Az MRI felvétel alapján, a mangán-ferrit a májban és a lépben koncentrálnak, ahol 15 perccel a kísérleti kontrasztanyag beadása után, a mágneses nanorészecskék jelenléte miatt a jelintenzitások csökkentek a vizsgálat előttihez képest (18. ábra). Ezt megerősíti a 15 perc előtti és utáni szkennelés közötti jelintenzitás-változás voxelenkénti kiszámítása az SE-szkennelésen (a 18. ábra jobb oldali kép). A leginkább szembevető változás, a bélmozgásból ered (piros terület) és emellett jól megfigyelhető a nanorészecskék felhalmozódása is a májban és lépben (sárga terület). Ez arra utal, hogy a mangán-ferrit részecskéket gyorsan felveszi a máj és a lép, ezáltal jól alkalmazható az említett szervek képalkotó diagnosztikájára. A vizsgálataink szerint más szervek nem halmozták fel a nanorészecskéket.



18. ábra: Egérről készült MR felvételek a MnFe_2O_4 tartalmú kontrasztanyag intravénás beadása előtt és 15 perccel az injekció beadása után, és az SE-jelintenzitások voxelenkénti változása [42]

Toxikológiai vizsgálatokat is végeztünk abból a célból, hogy összehasonlítsuk a poroszkéssel bevont mangán-ferrit és a poroszkéket nem tartalmazó nanorészecskék humán embrionális vesesejtekre (HEK293) kifejtett élettani hatását [42]. Az élő és elpusztult sejtek kimutatására az „Alamar Blue” tesztet használtuk, amely vizsgálat azon alapul, hogy az élő sejtek redukáló környezetük következtében színreakciót (illetve fluoreszcens jelet) adnak a festékkel. A resazurin az élő sejteknek köszönhetően redukálódik fluoreszcens resorufinná, amely fluoreszcencia spektroszkópiás méréssel nyomon követhető. Azt tapasztaltuk, hogy a poroszkék bevonattal nem rendelkező nanorészecskék toxikus hatással bírnak egy bizonyos koncentráció felett, ugyanis 0,5 mg/ml mangán-ferrit tartalom felett jelentős mértékben csökkent az életképes HEK sejtek száma a tápoldatban. A poroszkéssel kezelt mangán-ferrit esetében nem tapasztaltunk jelentős mértékű csökkenést az életképes sejtek esetében. Ennek alapján a kálium-hexacianoferrát komplexképző alkalmazása, poroszkék réteg kialakítására jól használható az MRI kontrasztanyagok biokompatibilitásának javítására.

Etikai nyilatkozatok és az állatkísérletek jóváhagyása: Az „in vivo” mérésekhez két nőstény, 10 hetes BalbC egeret használtunk. Az állatok farokvénájába 0,2 ml térfogatban 1 mg/ml koncentrációjú kontrasztanyagot fecskendeztünk. Az in vivo méréseket az egereken izoflurán-anesztéziában végeztük (5% az indukcióhoz és 1,5-2% a megfelelő altatási szint fenntartásához (Arrane, Baxter, Newbury, Egyesült Királyság)). Minden eljárást az ARRIVE-irányelvek (PLoS Bio 8(6), e1000412, 2010) és az Európai Közösségek Tanácsának irányelvében (86/609/EGK) meghatározott iránymutatások szerint végeztünk. A vizsgálatot a Semmelweis Egyetem, Állatgondozási és Állatfelhasználási Bizottsága hagyta jóvá (PE/EA/01319-4/2023). Megerősítjük, hogy minden kísérletet a vonatkozó irányelveknek és előírásoknak megfelelően végeztünk.

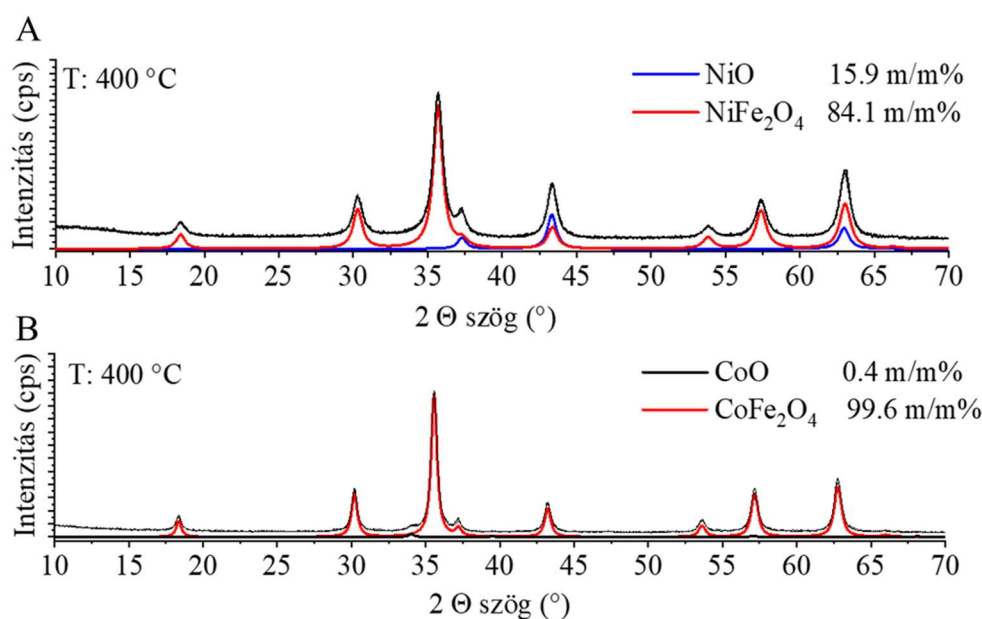
AZ ÁTMENETIFÉM-FERRIT NANORÉSZECSKÉK ALKALMAZÁSA MINTAELŐKÉSZÍTÉS SORÁN A GLIKÁNANALITIKA TERÜLETÉN

A vérben megtalálható poliszacharidok közé sorolandók a glikánok, amelyek a glikoproteinek és glikolipidek összetevői, ezek a sejtek felszínén és az extracelluláris mátrixban helyezkednek el. Fontos szerepet játszanak a sejtek közötti kommunikációban, és az immunválaszban [75]. A glikánok mennyisége változhat az egyes betegségek esetében, ezek a változások jelzik sejtekben zajló biokémiai folyamatokat, ezért a glikánanalitika nagy jelentőséggel bír a biomarker kutatás területén. A fehérjékről enzimatis úton eltávolított glikánok mennyiségi meghatározására, illetve egymástól történő elválasztására jól alkalmazható az ultranagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (UPLC) [76]. Azonban a UPLC mérés előtt számos mintaelőkészítési eljárásra van szükség, annak érdekében, hogy a glikánok egyéb szennyezőktől mentes formában vizsgálhatók legyenek. Az elmúlt években számos módszert fejlesztettek ki a glikánok tisztítására, például szilárd fázisú extrakciót, kicsapást, papírkromatográfiát és gélszűrést [77]. A nagy elúciós térfogat és az előkoncentráció szükségessége azonban még mindig komoly problémát jelent az említett eljárásoknál. A mágneses nanorészecskék, mint az átmenetifém-ferritek egyszerű és gyors megoldást kínálnak a fentebb felsorolt időigényes folyamatok helyettesítésére [78].

A glikánmegkötési tesztekhez szükséges átmenetifém-ferriteket a fentebb ismertetett szonokémiai eljárással, és az azt követő égetéssel alapuló szintézismódszerrel állítottuk elő [79]. A MFe_2O_4 (M: Co^{2+} vagy Ni^{2+}) összetételnek megfelelő sztöchiometriai arányok alapján feloldottunk polietilén-glikolban (PEG 400) vas(III)-nitrátot és a megfelelő átmenetifém nitrát sóját ($Ni(NO_3)_2$ és $Co(NO_3)_2$). A fém prekursorok poliols oldatát nagyhatékonyságú homogenizátor (Hielscher UIP 1000 Hdt) segítségével szonokémiai kezelésnek vetettük alá, amely során fém-hidroxid nanorészecskék képződtek. A poliolt $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on, levegőn izzítókemence segítségével égettük el a nanorészecskék mellől.

A szintézis sikerét röntgen diffrakciós mérésekkel ellenőriztük, és határoztuk meg az átmenetifém-ferritek tisztaságát, és azonosítottuk be a jelenlevő szennyezőket. A nikkelferriten végzett fázisösszetétel meghatározás során, $15,9\text{ m/m}\%$ mennyiségben nikkelferrit-oxidot azonosítottunk a mintában (19. A ábra). A diffraktogramon nagy intenzitású csúcsok találhatók $18,3^\circ$ (111), $30,1^\circ$ (220), $35,6^\circ$ (311) $37,0^\circ$ (222); $43,9^\circ$ (400), $53,2^\circ$ (422), $57,1^\circ$ (511), és $63,7^\circ$ (440) szögeknél, amelyek a $NiFe_2O_4$ fázis jellemző reflexiói (PDF: 54-0964). A spinell fázis mennyisége a $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on előállított minta esetében $84,1\text{ m/m}\%$, de így is elmaradt az elvárt tisztaságtól. A NiO fázis reflexiói $37,4^\circ$ (111), $43,5^\circ$ (200), és $63,1^\circ$ (220) két θ szögeknél

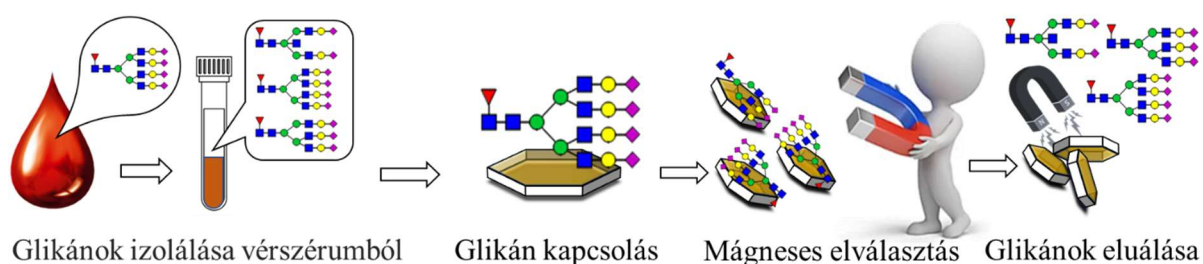
jelennek meg (PDF 47-1049). A kobalt-ferrit esetében 99,6 m/m%-os tisztaságot határoztunk meg, a CoFe_2O_4 fázis esetében hét reflexió volt azonosítható 18.2° (101), 30.2° (200), 35.8° (211), 43.0° (220), 54.1° (312), 57.3° (303), és 62.7° (224) két θ szögeknél (PDF 22-1086) (19. B ábra). A ferritfázis mellett nagyon kis mennyiségben (0,4 m/m%) kimutatható volt kobalt(II)-oxid is, amelynek jellemző reflexiói 33.9° (111), 39.4° (200) és 56.9° (220) 2θ szögeknél voltak azonosíthatók (PDF 42-1300).



19. ábra: A NiFe_2O_4 (A) és a CoFe_2O_4 (B) mágneses nanorészecskék röntgen diffraktogramja és fázisösszetétele [79].

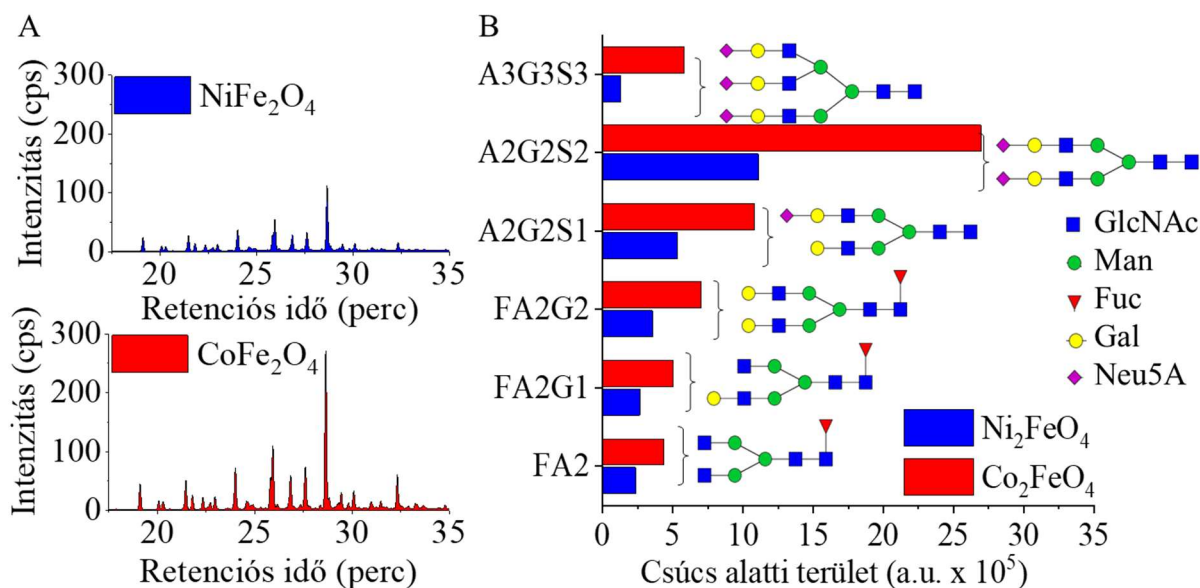
A Miskolci Egyetemen működő, Molekuláris Bioanalitika Kutatócsoport, többek között glikánanalitikai mérési módszerek fejlesztésével is foglalkozik. Az általunk előállított ferritek alkalmazását sikerrel építették be mintaelőkészítési folyamataik sorába, amely egy mágneses elválasztási technikát jelent. A glikánok mágneses elválasztását megelőzően azokat emberi vérszérumból nyerték ki enzimes emésztéssel, majd a szabad glikánok fluorescens jelölésére prokainamidós glikánjelölő készletet (PROC) használtak (20. ábra) [80,81]. A szérumból felszabaduló prokainamiddal jelölt glikánok szelektív megkötésére és eluálására a fentebb leírt módszerrel előállított nikkel-ferrit és kobalt-ferrit nanorészecskéket használtak fel. A ferrit nanorészecskéket szuszpendáltatták a glikánoldatban, amelyhez előzetesen acetonnitrilt adtak. A glikánok kötődését a részecskék felületén a kialakuló hidrogénkötések segítik elő. A mágneses

nanorészecskéket, felületükön a glikánmolekulákkal, mágnes segítségével elválasztották a folyadékközegtől, amely számos nemkívánatos szennyezőt tartalmazott. A tisztítási folyamatot többször, friss mosófolyadékkal (90 m/m%-os acetonitril) megismételték. A tisztítás utolsó fázisában, eluálószerként vizet pipettáztak a mágneses nanorészecskék mellé, a szerves fázis víztartalmának növekedésével megváltozott a folyadékfázis polaritása. A glikánok leváltak a nanorészecskék felületéről és a vizes fázisban koncentráálódtak, a ferrit nanorészecskéket mágneses térrel ülepítették majd a glikántartalmú vizes fázist UPLC mérések céljából összegyűjtötték.



20. ábra: Glikánok mágneses szeparációval történő kinyerése emberi vérszérumból [79]

A mágneses elválasztás után a felülúszót ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfiával (UPLC) elemezték online fluoreszcens detektálással. Az így kapott kromatogramokat, valamint azok kiértékelésével nyert csúcsterületeket összehasonlítva megállapítható, hogy a CoFe_2O_4 részecskék hatékonyabbnak bizonyultak a szénhidrátok megkötésében, mint a NiFe_2O_4 (21. ábra).



21. ábra: A két átmenetifém-ferrit segítségével történő, mágneses elválasztás után kapott, tisztított glikántartalmú felülúszó ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfiával (UPLC) nyert kromatogramjai (A) és a csúcsok alatti területek (B) egy-egy szénhidrát típusra vonatkoztatva [79]

Az 5. tézispont alapjául szolgáló közlemény:

A. M. Ilosvai, F. Heydari, L. Forgach, N. Kovacs, K. Szigeti, D. Mathe, F. Kristály, L. Daroczi, B. Viskolcz, M. Nagy, M. Nemeth, T. Ollar, and L. Vanyorek, **“Development of manganese ferrite coated with Prussian blue as an efficient contrast agent for applications in magnetic resonance imaging,”** SCIENTIFIC REPORTS, vol. 15, no. 1, 2025.

A. M. Ilosvai, D. Dojcsak, C. Váradi, M. Nagy, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, **“Sonochemical Combined Synthesis of Nickel Ferrite and Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in Glycan Analysis”** INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 23, no. 9, 2022.

A kapcsolódó eredmények megtalálhatók a következő dolgozatban:

Ilosvai Mária Ágnes, **Mágneses tulajdonságokkal rendelkező amin-funkcionalizált ferrit részecskék szintézise és jellemzése,** V. Kutatószemináriumi Dolgozat, 2024.

A pályázó habilitációs témájához kapcsolódó publikációk jegyzéke

F. Heydari, Á. M. Ilosvai, N. Kovács, D. Máthé, F. Kristály, L. Daróczi, Z. Kaleta, B. Viskolcz, M. Nagy, L. Vanyorek, L. Forgách, and K. Szigeti, “Solvothermal synthesis of polyvinyl pyrrolidone encapsulated, amine-functionalized copper ferrite and its use as a magnetic resonance imaging contrast agent,” PLOS ONE, vol. 20, no. 2, 2025.

A. M. Ilosvai, F. Heydari, L. Forgách, N. Kovacs, K. Szigeti, D. Mathe, F. Kristály, L. Daróczi, B. Viskolcz, M. Nagy, M. Nemeth, T. Ollar, and L. Vanyorek, “Development of manganese ferrite coated with Prussian blue as an efficient contrast agent for applications in magnetic resonance imaging,” SCIENTIFIC REPORTS, vol. 15, no. 1, 2025.

Á. Prekob, B. Szeleccki, Z. Veréb, C. Nagy, L. Vanyorek, F. Kristály, and Z. Fejes, “Development of Palladium and Magnetite-Coated Diatomite as a Magnetizable Catalyst for Hydrogenation of Benzophenone,” INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 26, no. 7, 2025.

V. Hajdu, E. Sikora, G. Muránszky, F. Kristály, Z. Kaleta, M. Nagy, B. Viskolcz, B. Fiser, and L. Vanyorek, “Nickel ferrite decorated noble metal containing nitrogen-doped carbon nanotubes as potential magnetic separable catalyst for dinitrotoluene hydrogenation,” SCIENTIFIC REPORTS, vol. 14, no. 1, 2024.

A. F. Hatvani-Nagy, V. Hajdu, Á. M. Ilosvai, G. Muránszky, E. Sikora, F. Kristály, L. Daróczi, B. Viskolcz, B. Fiser, and L. Vanyorek, “Bentonite as eco-friendly natural mineral support for Pd/CoFe₂O₄ catalyst applied in toluene diamine synthesis,” SCIENTIFIC REPORTS, vol. 14, no. 1, 2024.

T. B. Gerzsenyi, Á. M. Ilosvai, G. Szilágyi, M. Szőri, C. Váradi, B. Viskolcz, L. Vanyorek, and E. Szőri-Dorogházi, “A Simplified and Efficient Method for Production of Manganese Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in DNA Isolation,” INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 24, no. 3, 2023.

V. Hajdu, Á. Prekob, G. Muránszky, F. Kristály, L. Daróczi, L. Harasztosi, Z. Kaleta, B. Viskolcz, M. Nagy, and L. Vanyorek, “Amine Functionalization Leads to Enhanced Performance for Nickel- and Cobalt-Ferrite-Supported Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation,” INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 24, no. 17, 2023.

Á. M. Ilosvai, L. Forgách, N. Kovács, F. Heydari, K. Szigeti, D. Máthé, F. Kristály, L. Daróczi, Z. Kaleta, B. Viskolcz, M. Nagy, and L. Vanyorek, “Development of Polymer-Encapsulated, Amine-Functionalized Zinc Ferrite Nanoparticles as MRI Contrast Agents,” INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 24, no. 22, 2023.

Á. M. Ilosvai, T. B. Gerzsenyi, E. Sikora, L. Harasztosi, F. Kristály, B. Viskolcz, C. Váradi, E. Szőri-Dorogházi, and L. Vanyorek, “Simplified Synthesis of the Amine-Functionalized Magnesium Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in DNA Purification Method,” INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 24, no. 18, 2023.

Á. Prekob, M. P. Szegedi, G. Muránszky, F. Kristály, M. Nagy, G. Halasi, Á. Szamosvölgyi, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, “Development of Magnetizable, Nickel–Ferrite-Decorated Carbon Nanocomposites as Hydrogenation Catalyst for Aniline Synthesis,” INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol. 24, no. 24, 2023.

- D. Dojcsák, Á. M. Ilosvai, L. Vanyorek, I. Gilányi, C. Oláh, L. Horváth, and C. Váradi, "NH₂-Functionalized Magnetic Nanoparticles for the N-Glycomic Analysis of Patients with Multiple Sclerosis," *INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES*, vol. 23, no. 16, 2022.
- V. Hajdu, G. Muránszky, A. Prekob, F. Kristály, B. Fiser, J. Lakatos, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Palladium decorated nickel and zinc ferrite spinel nanoparticles applied in aniline synthesis-development of magnetic catalysts," *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY*, vol. 19, pp. 3624–3633, 2022.
- V. Hajdu, E. Sikora, F. Kristály, G. Muránszky, B. Fiser, B. Viskolcz, M. Nagy, and L. Vanyorek, "Palladium Decorated, Amine Functionalized Ni-, Cd- and Co-Ferrite Nanospheres as Novel and Effective Catalysts for 2,4-Dinitrotoluene Hydrogenation," *INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES*, vol. 23, no. 21, 2022.
- V. Hajdu, G. Muránszky, M. Nagy, E. Kopsik, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Development of High-Efficiency, Magnetically Separable Palladium-Decorated Manganese-Ferrite Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation," *INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES*, vol. 23, no. 12, 2022.
- A. M. Ilosvai, D. Dojcsak, C. Váradi, M. Nagy, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Sonochemical Combined Synthesis of Nickel Ferrite and Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in Glycan Analysis," *INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES*, vol. 23, no. 9, 2022.
- V. Hajdu, M. Varga, G. Muránszky, G. Karacs, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Development of magnetic, ferrite supported palladium catalysts for 2,4-dinitrotoluene hydrogenation," *MATERIALS TODAY CHEMISTRY*, vol. 20, 2021.
- V. Hajdu, G. Muránszky, M. Hashimoto, F. Kristály, M. Szőri, B. Fiser, Z. Kónya, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Combustion method combined with sonochemical step for synthesis of maghemite-supported catalysts for the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene," *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, vol. 159, 2021.
- V. Hajdu, A. Jakab-Nácsa, G. Muránszky, I. Kocserha, B. Fiser, T. Ferenczi, M. Nagy, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Precious-Metal-Decorated Chromium(IV) Oxide Nanowires as Efficient Catalysts for 2,4-Toluenediamine Synthesis," *INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES*, vol. 22, no. 11, 2021.
- E. Sikora, D. Koncz-Horváth, G. Muránszky, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Development of Nickel- and Magnetite-Promoted Carbonized Cellulose Bead-Supported Bimetallic Pd–Pt Catalysts for Hydrogenation of Chlorate Ions in Aqueous Solution," *INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES*, vol. 22, no. 21, 2021.
- L. Vanyorek, Á. M. Ilosvai, E. Szőri-Dorogházi, C. Váradi, F. Kristály, Á. Prekob, B. Fiser, T. Varga, Z. Kónya, and B. Viskolcz, "Synthesis of iron oxide nanoparticles for DNA purification," *JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 42, no. 5, pp. 693–700, 2021.
- V. Hajdu, Á. Prekob, G. Muránszky, I. Kocserha, Z. Kónya, B. Fiser, B. Viskolcz, and L. Vanyorek, "Catalytic activity of maghemite supported palladium catalyst in nitrobenzene hydrogenation," *REACTION KINETICS MECHANISMS AND CATALYSIS*, vol. 129, pp. 107–116, 2020.

Á. M. Ilosvai, E. Szőri-Dorogházi, Á. Prekob, and L. Vanyorek, "Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles for Biological Separation Methods," *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC*, vol. 45, no. 1, pp. 163–170, 2020.

Felhasznált irodalom

- [1] J.-W. Liao, H.-W. Zhang, C.-H. Lai, Magnetic Nanomaterials for Data Storage, *Magn. Nanomater. - Fundam. Synth. Appl.* (2017) 439–472. <https://doi.org/10.1002/9783527803255.CH14>.
- [2] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device, *Mater. Sci. Eng. B.* 215 (2017) 37–55. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2016.11.002>.
- [3] F. Mollarasouli, E. Zor, G. Ozcelikay, S.A. Ozkan, Magnetic nanoparticles in developing electrochemical sensors for pharmaceutical and biomedical applications, *Talanta.* 226 (2021) 122108. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2021.122108>.
- [4] F. Mollarasouli, S. Kurbanoglu, K. Asadpour-Zeynali, S.A. Ozkan, Non-enzymatic monitoring of hydrogen peroxide using novel nanosensor based on $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CdSeQD}$ magnetic nanocomposite and rifampicin mediator, *Anal. Bioanal. Chem.* 412 (2020) 5053–5065. <https://doi.org/10.1007/S00216-019-02306-Y>.
- [5] K. Asadpour-Zeynali, F. Mollarasouli, Novel electrochemical biosensor based on PVP capped $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CdSe}$ core-shell nanoparticles modified electrode for ultra-trace level determination of rifampicin by square wave adsorptive stripping voltammetry, *Biosens. Bioelectron.* 92 (2017) 509–516. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2016.10.071>.
- [6] Y. Xu, D. Sun, H. Hao, D. Gao, Y. Sun, Non-stoichiometric Co(II), Ni(II), Zn(II)-ferrite nanospheres: size controllable synthesis, excellent gas-sensing and magnetic properties, *RSC Adv.* 6 (2016) 98994–99002. <https://doi.org/10.1039/C6RA21990J>.
- [7] S. Soltani Darbidi, A.R. Moghaddasi, E. Joudaki, K. Ghodrati, H. Rashidi, Oxidative Desulfurization Process for Natural-Gas Condensate Based on Chemical Oxidation by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Polyionene}$ Core-Shell-Shell as a Novel Magnetite Nanoparticle Catalyst in the presence of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and H_2O_2 , *J. Pet. Res.* 33 (2023) 56–70. <https://doi.org/10.22078/PR.2023.4890.3185>.
- [8] D.G. Rethwisch, J. Phillips, Y. Chen, T.F. Hayden, J.A. Dumesic, Water-gas shift over magnetite particles supported on graphite: Effects of treatments in CO/CO_2 and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas mixtures, *J. Catal.* 91 (1985) 167–180. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90298-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90298-2).
- [9] K.R.P.M. Rao, F.E. Huggins, V. Mahajan, G.P. Huffman, V.U.S. Rao, The role of magnetite in Fischer-Tropsch synthesis, *Hyperfine Interact.* 93 (1994) 1745–1749. <https://doi.org/10.1007/BF02072939/METRICS>.
- [10] F. Pincella, K. Isozaki, R. Sato, T. Teranishi, H. Takaya, M. Nakamura, Reusable Magnetite Nanoparticle (Fe_3O_4 NP) Catalyst for Selective Oxidation of Alcohols under Microwave Irradiation, *ACS Omega.* 9 (2024) 24477–24488. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.4C00361/ASSET/IMAGES/LARGE/AO4C00361_0005.JPEG.
- [11] P. Gao, Y. Song, M. Hao, A. Zhu, H. Yang, S. Yang, An effective and magnetic $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalyst for phenol degradation under neutral pH in the heterogeneous Fenton-like reaction, *Sep. Purif. Technol.* 201 (2018) 238–243. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.03.017>.
- [12] Z. Wan, J. Wang, Degradation of sulfamethazine using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4/\text{reduced graphene oxide}$ hybrid as Fenton-like catalyst, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 653–664. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.11.039>.
- [13] J.C. García, A.M. Pedroza, C.E. Daza, Magnetic Fenton and Photo-Fenton-Like Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Wastewater Treatment, *Water. Air. Soil Pollut.* 228 (2017) 1–17.

<https://doi.org/10.1007/S11270-017-3420-7/FIGURES/7>.

- [14] F.I. El-Dib, D.E. Mohamed, O.A.A. El-Shamy, M.R. Mishrif, Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal, *Egypt. J. Pet.* 29 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.EJPE.2019.08.004>.
- [15] Q. Liu, Y. Wang, X. Liu, S. Li, Shuyue Ren, Z. Gao, T. Han, Z. Xu, H. Zhou, Glutaraldehyde base-cross-linked chitosan-silanol/Fe₃O₄ composite for removal of heavy metals and bacteria, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 69439–69449. <https://doi.org/10.1007/S11356-022-20673-5>.
- [16] Y. Xiao, J.M. Hill, Regeneration of Magnetic Adsorbents Saturated by Organic Pollutants, (2021) 259–294. https://doi.org/10.1007/978-3-030-64092-7_9.
- [17] J.R. Sosa-Acosta, J.A. Silva, L. Fernández-Izquierdo, S. Díaz-Castañón, M. Ortiz, J.C. Zuaznabar-Gardona, A.M. Díaz-García, Iron Oxide Nanoparticles (IONPs) with potential applications in plasmid DNA isolation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 545 (2018) 167–178. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2018.02.062>.
- [18] S. Kim, D. Sung, J.H. Chang, Highly efficient antibody purification with controlled orientation of protein A on magnetic nanoparticles, *Medchemcomm.* 9 (2018) 108–112. <https://doi.org/10.1039/C7MD00468K>.
- [19] R. Eivazzadeh-Keihan, H. Bahreinizad, Z. Amiri, H.A.M. Aliabadi, M. Salimi-Bani, A. Nakisa, F. Davoodi, B. Tahmasebi, F. Ahmadpour, F. Radinekiyan, A. Maleki, M.R. Hamblin, M. Mahdavi, H. Madanchi, Functionalized magnetic nanoparticles for the separation and purification of proteins and peptides, *TrAC Trends Anal. Chem.* 141 (2021) 116291. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2021.116291>.
- [20] T.C. Chou, W. Hsu, C.H. Wang, Y.J. Chen, J.M. Fang, Rapid and specific influenza virus detection by functionalized magnetic nanoparticles and mass spectrometry, *J. Nanobiotechnology.* 9 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-9-52/FIGURES/7>.
- [21] S. Zhan, Y. Yang, Z. Shen, J. Shan, Y. Li, S. Yang, D. Zhu, Efficient removal of pathogenic bacteria and viruses by multifunctional amine-modified magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 274 (2014) 115–123. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.03.067>.
- [22] I. Šafařík, M. Šafaříková, Use of magnetic techniques for the isolation of cells, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 722 (1999) 33–53. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(98\)00338-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(98)00338-7).
- [23] L. Abarca-Cabrera, P. Fraga-García, S. Berensmeier, Bio-nano interactions: binding proteins, polysaccharides, lipids and nucleic acids onto magnetic nanoparticles, *Biomater. Res.* 25 (2021). <https://doi.org/10.1186/S40824-021-00212-Y/ASSET/B569AAAE-7473-4E99-8638-11988D6016B7/ASSETS/GRAPHIC/S40824-021-00212-Y.FIG.003.PNG>.
- [24] C.R. Kalaiselvan, N.D. Thorat, N.K. Sahu, Carboxylated PEG-Functionalized MnFe₂O₄ Nanocubes Synthesized in a Mixed Solvent: Morphology, Magnetic Properties, and Biomedical Applications, *ACS Omega.* 6 (2021) 5266–5275. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C05382/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C05382_0008.JPEG.
- [25] C. Fang, F.M. Kievit, O. Veiseh, Z.R. Stephen, T. Wang, D. Lee, R.G. Ellenbogen, M. Zhang, Fabrication of magnetic nanoparticles with controllable drug loading and release through a simple assembly approach, *J. Control. Release.* 162 (2012) 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.06.028>.
- [26] S. Klein, A. Sommer, L.V.R. Distel, W. Neuhuber, C. Kryschi, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as radiosensitizer via enhanced reactive oxygen species formation, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 425 (2012) 393–397. <https://doi.org/10.1016/J.BBRC.2012.07.108>.
- [27] C. Plank, O. Zelphati, O. Mykhaylyk, Magnetically enhanced nucleic acid delivery. Ten years of magnetofection—Progress and prospects, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 1300–1331. <https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2011.08.002>.
- [28] E. Stride, C. Porter, A.G. Prieto, Q. Pankhurst, Enhancement of Microbubble Mediated Gene Delivery by Simultaneous Exposure to Ultrasonic and Magnetic Fields, *Ultrasound Med. Biol.* 35 (2009) 861–868. <https://doi.org/10.1016/J.ULTRASMEDBIO.2008.11.010>.
- [29] J.C.L. Chow, Magnetic nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging and radiosensitizers in radiotherapy, *Fundam. Ind. Appl. Magn. Nanoparticles.* (2022) 291–316.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822819-7.00002-8>.

- [30] M. Geppert, M. Himly, Iron Oxide Nanoparticles in Bioimaging – An Immune Perspective, *Front. Immunol.* 12 (2021) 688927. <https://doi.org/10.3389/FIMMU.2021.688927/TEXT>.
- [31] J. Muhamad Arshad, W. Raza, N. Amin, K. Nadeem, M. Imran Arshad, M. Azhar Khan, Synthesis and characterization of cobalt ferrites as MRI contrast agent, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) S50–S54. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.04.746>.
- [32] M. Ravichandran, S. Velumani, Manganese ferrite nanocubes as an MRI contrast agent, *Mater. Res. Express.* 7 (2020) 016107. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB66A4>.
- [33] E. Umut, M. Coşkun, F. Pineider, D. Berti, H. Güngüneş, Nickel ferrite nanoparticles for simultaneous use in magnetic resonance imaging and magnetic fluid hyperthermia, *J. Colloid Interface Sci.* 550 (2019) 199–209. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.04.092>.
- [34] V. Hajdu, Á. Prekob, G. Muránszky, I. Kocserha, Z. Kónya, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Catalytic activity of maghemite supported palladium catalyst in nitrobenzene hydrogenation, *React. Kinet. Mech. Catal.* 129 (2020) 107–116. <https://doi.org/10.1007/S11144-019-01719-1/TABLES/1>.
- [35] V. Hajdu, G. Muránszky, M. Hashimoto, F. Kristály, M. Szőri, B. Fiser, Z. Kónya, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Combustion method combined with sonochemical step for synthesis of maghemite-supported catalysts for the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene, *Catal. Commun.* 159 (2021) 106342. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2021.106342>.
- [36] T.B. Gerzsenyi, Á.M. Ilosvai, G. Szilágyi, M. Szőri, C. Váradi, B. Viskolcz, L. Vanyorek, E. Szőri-Dorogházi, A Simplified and Efficient Method for Production of Manganese Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in DNA Isolation, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 2156. <https://doi.org/10.3390/IJMS24032156/S1>.
- [37] L. Vanyorek, Á.M. Ilosvai, E. Szőri-Dorogházi, C. Váradi, F. Kristály, Á. Prekob, B. Fiser, T. Varga, Z. Kónya, B. Viskolcz, Synthesis of iron oxide nanoparticles for DNA purification, *Int. J. Mol. Sci.* 42 (2019) 693–700. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1708380>.
- [38] Á.M. Ilosvai, T.B. Gerzsenyi, E. Sikora, L. Harasztosi, F. Kristály, B. Viskolcz, C. Váradi, E. Szőri-Dorogházi, L. Vanyorek, Simplified Synthesis of the Amine-Functionalized Magnesium Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in DNA Purification Method, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 14190. <https://doi.org/10.3390/ijms241814190>.
- [39] C. Váradi, E. Sikora, L. Vanyorek, B. Viskolcz, Purification of Fluorescently Derivatized N-Glycans by Magnetic Iron Nanoparticles, *Nanomater.* 2019, Vol. 9, Page 1480. 9 (2019) 1480. <https://doi.org/10.3390/NANO9101480>.
- [40] A.M. Ilosvai, D. Dojcsak, C. Váradi, M. Nagy, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Sonochemical Combined Synthesis of Nickel Ferrite and Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in Glycan Analysis, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 5081. <https://doi.org/10.3390/IJMS23095081/S1>.
- [41] Á.M. Ilosvai, L. Forgách, N. Kovács, F. Heydari, K. Szigeti, D. Máthé, F. Kristály, L. Daróczi, Z. Kaleta, B. Viskolcz, M. Nagy, L. Vanyorek, Development of Polymer-Encapsulated, Amine-Functionalized Zinc Ferrite Nanoparticles as MRI Contrast Agents, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, Vol. 24, Page 16203. 24 (2023) 16203. <https://doi.org/10.3390/IJMS242216203>.
- [42] Á.M. Ilosvai, F. Heydari, L. Forgách, N. Kovács, K. Szigeti, D. Máthé, F. Kristály, L. Daróczi, B. Viskolcz, M. Nagy, M. Németh, T. Ollár, L. Vanyorek, Development of manganese ferrite coated with Prussian blue as an efficient contrast agent for applications in magnetic resonance imaging, *Sci. Rep.* 15 (2025) 1–19. <https://doi.org/10.1038/S41598-025-98348-7>;SUBJMETA=301,308,639,692;KWRD=MATERIALS+SCIENCE,MEDICAL+RESEARCH.
- [43] F.I. Heydari, Á. M. Ilosvai, N. Kovács, D.I. Máthé, F. Kristály, L. Daróczi, Z.I. Kaleta, B. Viskolcz, M. Nagy, L. Vanyorek, L. Forgách, K. Szigeti, Solvothermal synthesis of polyvinyl pyrrolidone encapsulated, amine-functionalized copper ferrite and its use as a magnetic resonance imaging contrast agent, *PLoS One.* 20 (2025) e0316221. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0316221>.

- [44] R. Easterday, O. Sanchez-Felix, Y. Losovyj, M. Pink, B.D. Stein, D.G. Morgan, M. Rakitin, V.Y. Doluda, M.G. Sulman, W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, L.M. Bronstein, Design of ruthenium/iron oxide nanoparticle mixtures for hydrogenation of nitrobenzene, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1902–1910. <https://doi.org/10.1039/C4CY01277A>.
- [45] V. Hajdu, G. Muránszky, M. Nagy, E. Kopcsik, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Development of High-Efficiency, Magnetically Separable Palladium-Decorated Manganese-Ferrite Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, Vol. 23, Page 6535. 23 (2022) 6535. <https://doi.org/10.3390/IJMS23126535>.
- [46] K.S. Suslick, *Sonochemistry - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1998.
- [47] Y. Huang, Z. Zheng, T. Liu, J. Lü, Z. Lin, H. Li, R. Cao, Palladium nanoparticles supported on amino functionalized metal-organic frameworks as highly active catalysts for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, *Catal. Commun.* 14 (2011) 27–31. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.07.004>.
- [48] H. Liu, C. Wang, C. Liu, X. Zong, Y. Wang, Z. Hu, Z. Zhang, Palladium nanoparticles confined in uncoordinated amine groups of metal–organic frameworks as efficient hydrogen evolution electrocatalysts, *Dalt. Trans.* 52 (2023) 9705–9713. <https://doi.org/10.1039/D3DT01150J>.
- [49] V. Hajdu, Á. Prekob, G. Muránszky, F. Kristály, L. Daróczy, L. Harasztosi, Z. Kaleta, B. Viskolcz, M. Nagy, L. Vanyorek, Amine Functionalization Leads to Enhanced Performance for Nickel- and Cobalt-Ferrite-Supported Palladium Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, Vol. 24, Page 13347. 24 (2023) 13347. <https://doi.org/10.3390/IJMS241713347>.
- [50] M. Wei, A.C. Huang, C.M. Shu, L. Zhang, Thermal Decomposition and Nonisothermal Kinetics of Monoethanolamine Mixed with Various Metal Ions, *Sci. Reports* 2019 91. 9 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38434-1>.
- [51] S. Chi, G.T. Rochelle, Oxidative Degradation of Monoethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4178–4186. <https://doi.org/10.1021/IE010697C>.
- [52] C. Aoopngan, J. Nonkumwong, S. Phumying, W. Promjantuek, S. Maensiri, P. Noisa, S. Pinitsoontorn, S. Ananta, L. Srisombat, Amine-Functionalized and Hydroxyl-Functionalized Magnesium Ferrite Nanoparticles for Congo Red Adsorption, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 5329–5341. https://doi.org/10.1021/ACSANM.9B01305/SUPPL_FILE/AN9B01305_SI_001.PDF.
- [53] E. Hutamaningtyas, Utari, Suharyana, A.T. Wijayanta, B. Purnama, FTIR and structural properties of co-precipitated cobalt ferrite nano particles, *J. Phys. Conf. Ser.* 776 (2016) 012023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/776/1/012023>.
- [54] J.D.S.B.V.M.G.S. Kisan Zipare, Superparamagnetic Manganese Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties, *J. Nanosci. Nanoeng.* 1 (2015) 178–182.
- [55] M. Kurian, S. Thankachan, D.S. Nair, A. E. K, A. Babu, A. Thomas, B. Krishna K. T, Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods, *J. Adv. Ceram.* 4 (2015) 199–205. <https://doi.org/10.1007/S40145-015-0149-X/METRICS>.
- [56] S. Joshi, M. Kumar, S. Chhoker, G. Srivastava, M. Jewariya, V.N. Singh, Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *J. Mol. Struct.* 1076 (2014) 55–62. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2014.07.048>.
- [57] L. Chauhan, A.K. Shukla, K. Sreenivas, Dielectric and magnetic properties of Nickel ferrite ceramics using crystalline powders derived from DL alanine fuel in sol–gel auto-combustion, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8341–8351. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.03.014>.
- [58] K.S. Suslick, *Sonochemistry*, in: *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1915141519211912.a01>.
- [59] A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 47–55. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2004.01.037>.
- [60] S. Mallesh, D. Prabu, V. Srinivas, Thermal stability and magnetic properties of MgFe₂O₄@ZnO nanoparticles, *AIP Adv.* 7 (2017) 56103. <https://doi.org/10.1063/1.4975355/384067>.
- [61] M. Stoia, E. Muntean, C. Păcurariu, C. Mihali, Thermal behavior of MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄/C

- nanocomposite synthesized by a solvothermal method, *Thermochim. Acta.* 652 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2017.03.009>.
- [62] V. Hajdu, E. Sikora, F. Kristály, G. Muránszky, B. Fiser, B. Viskolcz, M. Nagy, L. Vanyorek, Palladium Decorated, Amine Functionalized Ni-, Cd- and Co-Ferrite Nanospheres as Novel and Effective Catalysts for 2,4-Dinitrotoluene Hydrogenation, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 13197. <https://doi.org/10.3390/IJMS232113197/S1>.
- [63] B. Louis, D. Bégin, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, Advances in the Use of Carbon Nanomaterials in Catalysis, Ordered Porous Solids Recent Adv. Prospect. (2009) 621–649. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53189-6.00023-8>.
- [64] J. Zhu, A. Holmen, D. Chen, Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences, *ChemCatChem.* 5 (2013) 378–401. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201200471>; WEBSITE:WEBSITE:CHEMISTRY-EUROPE;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:18673899;WGROUPE:STRING:PUBLICATION.
- [65] Á. Prekob, M.P. Szegedi, G. Muránszky, F. Kristály, M. Nagy, G. Halasi, Á. Szamosvölgyi, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Development of Magnetizable, Nickel–Ferrite-Decorated Carbon Nanocomposites as Hydrogenation Catalyst for Aniline Synthesis, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 17547. <https://doi.org/10.3390/IJMS242417547/S1>.
- [66] A. Manohar, V. Vijayakanth, S.V.P. Vattikuti, K.H. Kim, A mini-review on AFe₂O₄ (A = Zn, Mg, Mn, Co, Cu, and Ni) nanoparticles: Photocatalytic, magnetic hyperthermia and cytotoxicity study, *Mater. Chem. Phys.* 286 (2022) 126117. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.126117>.
- [67] J. Proďalová, B. Rittich, A. Španová, K. Petrová, M.J. Beneš, Isolation of genomic DNA using magnetic cobalt ferrite and silica particles, *J. Chromatogr. A.* 1056 (2004) 43–48. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2004.08.090>.
- [68] W. Sheng, W. Wei, J. Li, X. Qi, G. Zuo, Q. Chen, X. Pan, W. Dong, Amine-functionalized magnetic mesoporous silica nanoparticles for DNA separation, *Appl. Surf. Sci.* 387 (2016) 1116–1124. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.07.061>.
- [69] D. Dojcsák, Á.M. Ilosvai, L. Vanyorek, I. Gilányi, C. Oláh, L. Horváth, C. Váradi, NH₂-Functionalized Magnetic Nanoparticles for the N-Glycomic Analysis of Patients with Multiple Sclerosis, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 9095. <https://doi.org/10.3390/IJMS23169095/S1>.
- [70] J.S. McDonald, R.J. McDonald, MR Imaging Safety Considerations of Gadolinium-Based Contrast Agents: Gadolinium Retention and Nephrogenic Systemic Fibrosis, *Magn. Reson. Imaging Clin. N. Am.* 28 (2020) 497–507. <https://doi.org/10.1016/J.MRIC.2020.06.001>.
- [71] Y.-X.J. Wang, Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application., *Quant. Imaging Med. Surg.* 1 (2011) 35–40. <https://doi.org/10.3978/j.issn.2223-4292.2011.08.03>.
- [72] N. Malhotra, J.S. Lee, R.A.D. Liman, J.M.S. Ruallo, O.B. Villaflore, T.R. Ger, C. Der Hsiao, Potential Toxicity of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: A Review, *Mol.* 2020, Vol. 25, Page 3159. 25 (2020) 3159. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25143159>.
- [73] G.O. Latunde-Dada, Ferroptosis: Role of lipid peroxidation, iron and ferritinophagy, *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* 1861 (2017) 1893–1900. <https://doi.org/10.1016/J.BBAGEN.2017.05.019>.
- [74] M.A. Busquets, J. Estelrich, Prussian blue nanoparticles: synthesis, surface modification, and biomedical applications, *Drug Discov. Today.* 25 (2020) 1431–1443. <https://doi.org/10.1016/J.DRUDIS.2020.05.014>.
- [75] K.W. Moremen, M. Tiemeyer, A. V. Nairn, Vertebrate protein glycosylation: diversity, synthesis and function, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 13 (2012) 448–462. <https://doi.org/10.1038/NRM3383>.
- [76] A. Shubhakar, K.R. Reiding, R.A. Gardner, D.I.R. Spencer, D.L. Fernandes, M. Wuhrer, High-Throughput Analysis and Automation for Glycomics Studies, *Chromatographia.* 78 (2015) 321–333. <https://doi.org/10.1007/S10337-014-2803-9>.
- [77] L.R. Ruhaak, G. Zauner, C. Huhn, C. Bruggink, A.M. Deelder, M. Wuhrer, Glycan labeling strategies and their use in identification and quantification, *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2010) 3457–3481.

<https://doi.org/10.1007/S00216-010-3532-Z>.

- [78] C. Váradi, C. Lew, A. Guttman, Rapid magnetic bead based sample preparation for automated and high throughput N-glycan analysis of therapeutic antibodies, *Anal. Chem.* 86 (2014) 5682–5687. <https://doi.org/10.1021/AC501573G>.
- [79] A.M. Ilosvai, D. Dojesak, C. Váradi, M. Nagy, F. Kristály, B. Fiser, B. Viskolcz, L. Vanyorek, Sonochemical Combined Synthesis of Nickel Ferrite and Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles and Their Application in Glycan Analysis, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijms23095081>.
- [80] C. Váradi, V. Hajdu, F. Farkas, I. Gilányi, C. Oláh, B. Viskolcz, The Analysis of Human Serum N-Glycosylation in Patients with Primary and Metastatic Brain Tumors, *Life* 2021, Vol. 11, Page 29. 11 (2021) 29. <https://doi.org/10.3390/LIFE11010029>.
- [81] T. Keser, T. Pavic, G. Lauc, O. Gornik, Comparison of 2-aminobenzamide, procainamide and RapiFluor-MS as derivatizing agents for high-throughput HILIC-UPLC-FLR-MS N-glycan analysis, *Front. Chem.* 6 (2018) 324. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2018.00324/BIBTEX>.