

**Doktori (PhD) értekezés tézisei**

**Felületmódosított és kompozit szilika aerogélek  
előállítása, tulajdonságaik és specifikus alkalmazásaik**

**Tóth-Győri Enikő**

Témavezető: **Dr. Lázár István** egyetemi docens



DEBRECENI EGYETEM

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen

2025



## **I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS**

Az aerogélek a világ legkisebb sűrűségű szilárd anyagai, típustól függően sűrűségük  $0,0011$  és  $0,5 \text{ g/cm}^3$  között van. A Debreceni Egyetem Aerogél Kutatócsoportja, Dr. Lázár István egyetemi docens vezetésével már 20 éve foglalkozik ezen anyagcsalád előállításával, karakterizálásával, kémiai módosításával, valamint a különböző alkalmazási területek felkutatásával. A szerteágazó kutatások alapját elsősorban a szilika aerogélek jelentik.

A szilika aerogélek a kis sűrűsége túl számos további különleges tulajdonsággal is rendelkeznek, mint például a rendkívül nagy fajlagos felület ( $500\text{--}1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), illetve porozitás ( $80\text{--}98,9 \%$ ), kémiai inertség, valamint kiemelkedő elektromos, hő- és hangszigetelő képesség. Ezen tulajdonságokat kihasználva már önmagukban is számos területen felhasználhatók, funkcionálásukkal azonban új fizikai és kémiai tulajdonságokat alakíthatunk ki, így lehetőség nyílik olyan területen is felhasználni az anyagokat, ahol egyébként nem lenne lehetséges.

Doktori munkám során az alábbi három, jelentős felhasználási potenciállal rendelkező kutatási területbe kapcsolódtam be.

A gyógy- és fűszernövényeket, valamint azok kivonatait évtizedek óta használják ételek ízesítésére, a bőrápolásban, illetve hagyományos gyógyszerként. A gyógyszerfejlesztésben manapság az aktív

komponens mellett a beadás módja is egyre fontosabb, ezért a hordozóanyagok fejlesztése is fontos kutatási terület. Az aerogélek, fent említett tulajdonságaik miatt ideális adszorbensek lehetnek. A doktori munkám során ezért egyik célom volt a szilika aerogélek alkalmazhatóságának vizsgálata különböző gyógy- és fűszernövények aromaanyagainak adszorbeálására, tárolására.

A mesterséges csontpótló anyagok előállítása egyre intenzívebben kutatott terület, hiszen a csontjainkat érő megbetegedések, illetve a mechanikai sérülésekből adódó csontfolytonossági hiány komoly problémát jelent az ortopéd sebészet számára. A klinikai gyakorlatban a beteg saját, egészséges csontsejtjeit használják fel legelterjedtebben, de ez az eljárás sem veszélytelen, ráadásul a donorszövet mennyisége erősen limitált. Egyebek mellett ezen tények szolgáltatják a mesterséges csontpótló anyagok előállításának és fejlesztésének hajtóerejét és doktori munkám másik célkitűzését, azaz olyan aerogél alapú kompozitok előállítását és vizsgálatát, amelyek potenciálisan alkalmazhatóak lehetnek a klinikai gyakorlatban.

Az aerogélek, illetve aerogél alapú anyagok egy másik nagy felhasználási területe a heterogén fázisú katalizátorok fejlesztése. Katalizátorokra a klasszikus vegyiparban alkalmazott eljárásokon kívül a környezetvédelemben is szükség van, hiszen komoly problémát jelent a felszíni vizek, illetve a talajban jelenlévő szennyezők ártalmatlanítása. Ezen folyamatok során gyakran alkalmaznak katalizátorokat a reakciók

hatékonyságának, illetve sebességének növelése érdekében. Ezért célul tűzttem ki, hogy vizsgáljam egyrészt az aerogélek alkalmazását katalitikus aktivitással rendelkező molekulák immobilizálására, másrészt az így előállított katalizátorok hatékonyságát egyszerű modellreakciókban.

## **II. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK**

### **Karakterizálás**

Az elkészített aerogélek, illetve az azok hőkezelésével kapott mintadarabok felületét egy Hitachi S-4300 típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk a HUN-REN Atommagkutató Intézetben. A készülékhez tartozó energiadiszperzív röntgen spektroszkóp (Bruker) feltét elemanalízis elvégzését is lehetővé tette.

Az aerogélek porozitását (nitrogén gáz adszorpció/deszorpció mérése által) egy Quantachrome Nova 2200e típusú készülékkel mértem meg. A mérések a nitrogén forráspontján, 77 Kelvinen történtek. Az izotermákból a pórusméret-eloszlási görbéket a NovaWin (Version 11.0, Build: 4) szoftver Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel, a fajlagos felület értékeket pedig Brunauer-Emmett-Teller (BET) módszerrel határozta meg.

A fém-komplexekeket tartalmazó gélek fémtartalmát, valamint a szárított kalcium-alginát gömbök kalcium-tartalmát induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométerrel (Agilent ICP-OES 5100 SVDV (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)) határoztuk meg. Ugyanezen módszerrel mértük meg a katalitikus reakciók lejátszódása után az aerogélekből esetlegesen kiszabaduló fémionok mennyiségét.

A  $^1\text{H}$ -NMR méréseket egy Bruker 360 spektrométer felhasználásával végeztem.

Az IR spektroszkópiás méréseket Jasco FT/IR-4100 típusú készüléken végeztük. A funkcionizált aerogéleket ATR feltétellel vizsgáltuk egy Agilent típusú készüléken.

A Raman méréseket Renishaw InVia Raman mikroszkóppal végeztük. Az alkalmazott lézer egy 532 nm-es, 50 mW teljesítményű dióda lézer volt.

Az elemanalízis varioMICRO készülékkel történt.

### **Szuperkritikus fluid közegű extrakció és adszorpció**

A gázkromatográfiához kapcsolt tömegspektrometriás mérések egy Shimadzu GCMS-QP2010 készüléken történtek TIC módban. A komponenseket a NIST Standard Reference Database használatával azonosítottam.

### **A bioaktivitás vizsgálata**

A pH online mérését Metertech SP-8001 típusú UV/VIS fotométerrel végeztem.

### **Katalitikus aktivitás vizsgálata**

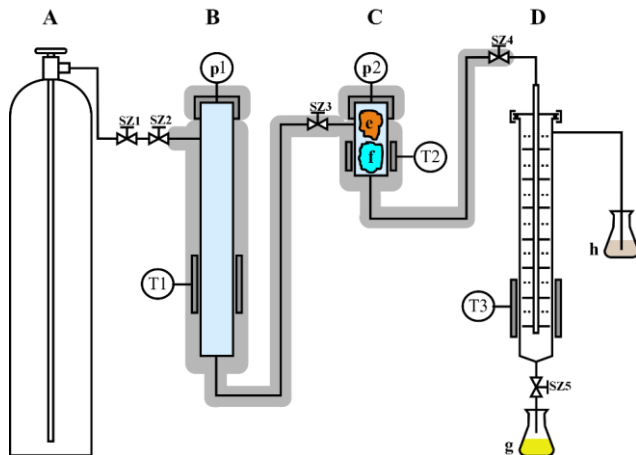
A fenolok és klórozott fenolok oxidálása során a szubsztrátok koncentrációjának időbeli változását HPLC technikával (Jasco típusú készülék) követtem.

A klórozott fenolok esetén a bomlástermékeket nagy felbontású tömegspektrométerrel (maXis II UHR ESI-QTOF MS, Bruker) azonosítottuk a már HPLC-vel vizsgált mintákban pozitív és negatív ion módban is.

### **III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK**

**1 Elsőként extraháltam gyógy- és fűszernövények aromaanyagait szuperkritikus fluid közegű extrakcióval és szimultán adszorbeáltattam azokat hidrofil és hidrofób szilika aerogélek felületén.**

Öt fűszer-, illetve gyógynövény aromaanyagait extraháltam a hagyományos etanolos macerálással, valamint statikus szuperkritikus fluid közegű extrakcióval (SFE), szén-dioxidot használva extrahálószerként. Megállapítottam, hogy utóbbi módszer nagyobb hatékonyságú, hiszen a macerálással megegyező, vagy annál több komponens extrahálódott, valamint tisztább extraktumot eredményezett, mert ezzel a módszerrel a klorofill nem oldódott ki a növényekből. Elsőként végeztem a szuperkritikus közegű adszorpciót az extrahálással párhuzamosan: a növényi részek és a szilika aerogél minták az 1. ábrán látható berendezés egyazon extrakciós kamrájában tartózkodtak 24 órán át, statikus körülmények között.



**1. ábra** A statikus szuperkritikus extrakcióhoz használt berendezés sematikus rajza. Jelmagyarázat: A) folyékony CO<sub>2</sub> palack; B) szuperkritikus fluidot létrehozó egység; C) extrakciós és adszorpciós egység; D) párologtató és szeparáló egység; e) gyógynövény minta; f) aerogél minta; g) nem illékony komponensek; h) illékony komponensek elnyeletése; p1, p2) nyomásmérők; T1-T3) elektromos fűtés; SZ1-SZ5 manuális szelepek. A szürke árnyékolás a fűtött és hőszigetelt zónákat jelöli.

A szuperkritikus közegű adszorpció után az adszorbeált komponensek vizsgálata egyértelművé tette, hogy az aerogélek nagyszámú komponenst kötöttek meg, de az egyszerű „hasonló a hasonlóknak örül” elv nem magyarázza az aerogélek adszorptív tulajdonságait. Több faktor is meghatározó a folyamatban, így a polaritás önmagában nem írja le a viselkedést ilyen összetett rendszerben. Az adszorbeálódó komponensek ugyanis versenghetnek a

kötőhelyekért, ráadásul a hidrofób aerogélek dúsíthatnak olyan komponenseket, amelyek a tiszta extraktumban nem kimutathatók (1. táblázat).

**1. táblázat** Az extraktumokban nem kimutatható, az aerogélek által dúsított komponensek.

	Kamilla		Levendula	
	Normál	Hidrofób	Normál	Hidrofób
linolsav	x			
kariofillén			x	x
lavandulol			x	x
linalil-acetát			x	x
linalool			x	x
terpinén-4-ol			x	x

**2 Továbbfejlesztett, eddig még nem alkalmazott összetételű szimulált testfolyadékokat állítottam elő kalcium-foszfátokat tartalmazó szilika aerogél kompozitok bioaktivitásának vizsgálatára és feltártam az általánosan használt teszt megbízhatóságának határait.**

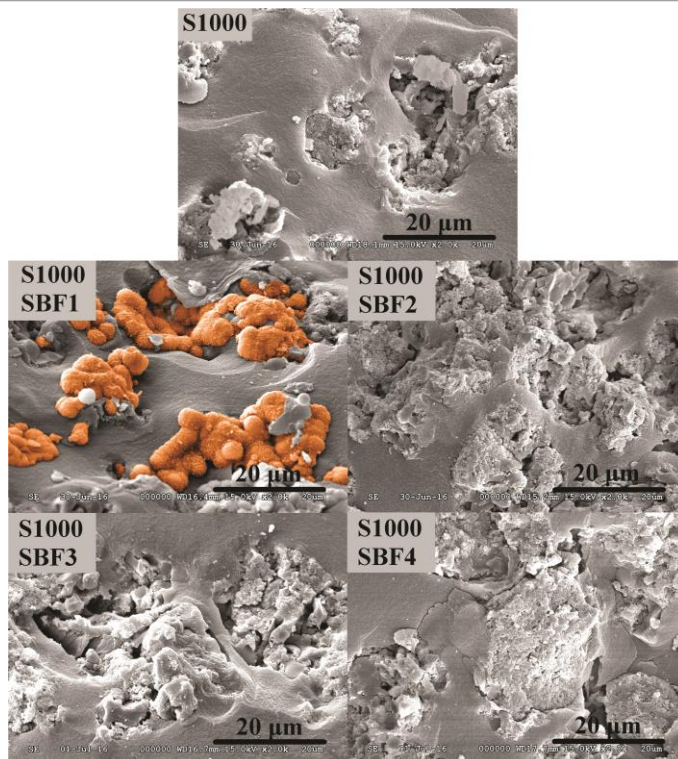
Az irodalomban leírt és a mesterséges csontpótló anyagok fejlesztése során széles körben használt szimulált testfolyadékok a vérplazma összetételét modellezik, de annak csak szerves komponenseit tartalmazzák. Az ezen testfolyadékokkal végzett *in vitro* tesztek során a vizsgált minta bioaktivitását aszerint állapítják meg, hogy felületükön adott idő alatt történik-e hidroxapatit leválás vagy sem. A csontszövet felépülése, regenerálódása azonban meglehetősen összetett folyamat, így szükséges a modell folyadékok továbbfejlesztése például szerves komponensek hozzáadásával, hogy még precízebben lehessen szimulálni az élő szervezetben lezajló folyamatokat. E cél elérése érdekében három új, a hagyományosan alkalmazott szimulált testfolyadék összetételétől eltérő modell oldatot készítettem. A vérplazma és az alkalmazott szimulált testfolyadékok kémiai összetétele a 2. táblázatban található.

**2. táblázat** A vérplazma, valamint az alkalmazott mesterséges testfolyadékok kémiai összetétele (mmol/dm<sup>3</sup>).

	<b>Vérplazma</b>	<b>SBF</b>	<b>SBF1</b>	<b>SBF2</b>	<b>SBF3</b>	<b>SBF4</b>
Ca <sup>2+</sup>	2,5	2,5	2,50	1,26	5,01	5,02
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	1	1,00	1,00	1,00	1,00
Na <sup>+</sup>	142	142	141,98	142,02	142,02	142,03
Cl <sup>-</sup>	103	148,5	152,83	150,60	154,55	133,46
Mg <sup>2+</sup>	1,5	1,5	1,50	1,50	1,51	1,50
K <sup>+</sup>	5	5	5,01	5,02	4,99	5,02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	0,5	0,50	0,51	0,50	0,50
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	27	4,2	4,19	4,19	4,20	27,00
TRIS		5	5,00	5,00	5,00	5,00
Kanamycin			0,21	0,21	0,21	0,21
Gentamicin			0,11	0,10	0,10	0,11
Glutaminsav	0,05-0,30				0,19	0,19
Alanin	0,31-0,38				0,36	0,36
Glicin	0,11-0,29				0,24	0,24
Prolin	0,17-0,21				0,21	0,21
Leucin	0,11-0,16				0,12	0,12
Lizin	0,13-0,18				0,17	0,17
Szerin	0,088-0,094				0,09	0,09
Valin	0,19-0,24				0,22	0,22
Szérum albumin (g/l)	35-50				40	40

**2.1 Megállapítottam, hogy ha a szimulált testfolyadék kalcium-ionra nézve nem túltelített, vagy kalcium megkötésére képes komponens van jelen a modell folyadékban, az nagymértékben befolyásolja a teszt eredményét.**

Az 1000 °C-on hőkezelt minta darabjairól áztatás előtt, valamint az egyes szimulált testfolyadékban való áztatás után készített elektronmikroszkópos felvételeket a 2. ábra foglalja össze. A kontroll minták felületén egyik testfolyadék esetében sem tapasztaltam hidroxipatit (HA) leválást, ami bizonyítja a kalciumban gazdag kötőhelyek meglétének fontosságát. A módosított összetételű modell folyadékokban kezelt – a Kokubo-féle testfolyadékban egyébként bioaktív tulajdonságot mutató – minta felületén nem történt HA leválás. Ez alapján elmondhatjuk, hogy statikus körülmények között, pontosabban szimulálva a vérplazma összetételét, a korábbiaknak akár ellentmondó eredményeket kaphatunk. Habár a hidroxipatit-leválás hiánya negatívnak tekinthető a teszt szempontjából, mégis összhangban van az élő szervezet működésével, *in vivo* ugyanis pusztán a vérplazmával való érintkezés nyomán nem történik hidroxipatit leválás, csak a csontszövet aktív sejtes megújuló fázisában.

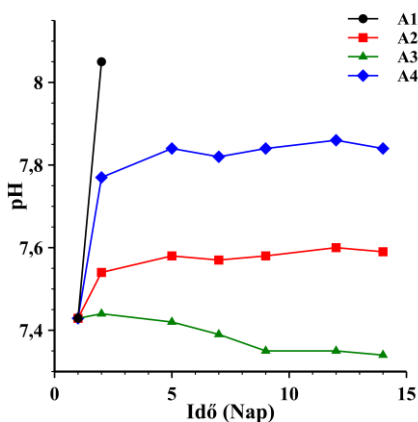


**2. ábra** Az 1000 °C-on hőkezelt minta felületéről áztatás előtt (legfelső kép), valamint az egyes szimulált testfolyadékokban való áztatás után készített SEM felvételek. Csak a hagyományos összetételű modell folyadékban (SBF1) történt hidroxiapatit leválás az anyag felületén (falevélszerű finomszerkezettel rendelkező globulák, narancssárga színnel jelölve).

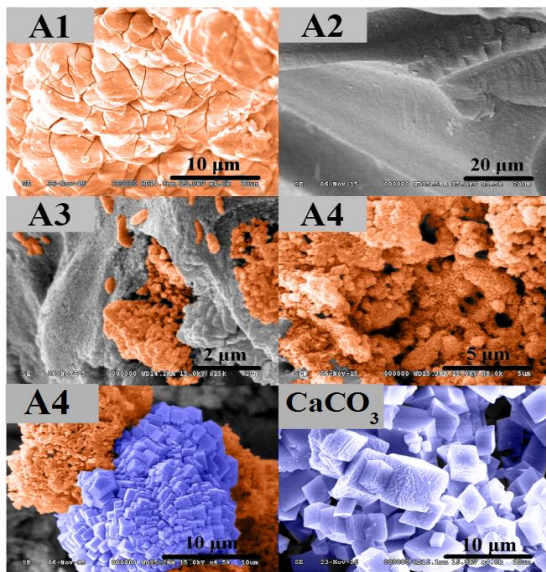
## **2.2 Fotometriás eljárást dolgoztam ki a pH változás online nyomon követésére az in vitro teszt során, és megállapítottam, hogy a lokális pH megváltozása fals pozitív eredményt szolgáltathat.**

Hagyományos összetételű szimulált testfolyadékban fenolvörös indikátort oldottam fel a pH-változás nyomon követéséhez. Átcsapási tartománya 6,8-8,4, amely pontosan lefedi a fiziológiás, 7,4-es pH értéket, amelyen a vizsgálatokat végeztem. Az aerogél kompozitokban alkalmazott kalcium-alginát pórusképző égetési maradékaként jelenlévő CaO jelentősen növelte a lokális pH-t (3. ábra). A kalcium-oxid azonban nagy hőmérsékleten reakcióba léphet a jelenlévő  $\beta$ -trikalcium-foszfáttal, hidroxipapatitot eredményezve, így csökken a kalcium-oxid mennyisége és pH-módosító hatása is kevésbé érvényesül. Az A1 jelű minta nem tartalmazott  $\beta$ -TCP-t, ezért volt nagyon nagy a pH már a második napon. Az A2 jelű minta tartalmazott  $\beta$ -TCP-t a kalcium-alginát gömbökben, a pH sokkal kisebb mértékben nőtt, mint az A1 minta esetében. Az A3 jelű minta a mátrixban és a kalcium-alginát gömbökben is tartalmazott  $\beta$ -TCP-t, ennek a mintának a pH-ja gyakorlatilag nem változott a 14 nap során. Az A4 jelű minta a mátrixban tartalmazott  $\beta$ -TCP-t, itt is jelentősen növekedett a pH az első napokban. Az A1 jelű minta felületén HA leválást ugyan nem, de annak morfológiájához nagyon hasonlóval rendelkező, kalciumban

gazdag, foszfort viszont nem tartalmazó réteg leválását detektáltam pásztázó elektronmikroszkóppal. Az A3 és A4 jelű minták esetén levált a HA, valamint utóbbi minta felületén kalcium-karbonátot is azonosítottam (4. ábra).



**3. ábra** A szimulált testfolyadékban kezelt minták pH értékeinek változása az idő függvényében. A pH alakulását nagymértékben befolyásolja a  $\beta$ -TCP jelenléte és hozzáférhetősége a kalcium-oxid számára. Az A1 jelű minta (●) nem tartalmazott  $\beta$ -TCP-t. Az A2 jelű minta (■) a kalcium-alginát gömbökben tartalmazott  $\beta$ -TCP-t. Az A3 jelű minta (▲) a mátrixban és a kalcium alginát gömbökben is tartalmazott  $\beta$ -TCP-t. Az A4 jelű minta (◆) a mátrixban tartalmazott  $\beta$ -TCP-t.



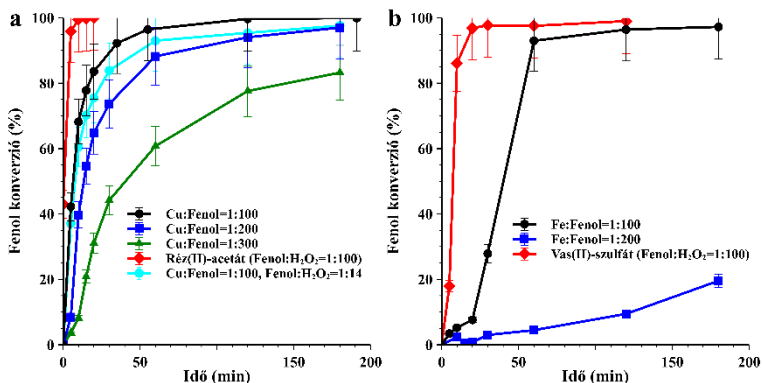
**4. ábra** A kalcium-alginát pórusképző gömböket tartalmazó minták SEM-felvételei a szimulált testfolyadékban való kezelés után. Az A1 felületén narancssárgával színezett leválás egy kalciumban gazdag réteg, de foszfort nem azonosítottunk benne. Az A3 és A4 minták felületén megtörtént a HA leválás (narancssárgával színezve), az A4 esetén ezen kívül kalcium-karbonátként azonosított réteg is kialakult (késsel színezve a jobb láthatóság kedvéért).

**3 Katalitikusan aktív, kovalens kötéssel immobilizált fém-4-aminofenil-porfirin komplexeket tartalmazó aerogéleket állítottam elő és fenol, illetve klórozott származékainak hidrogén-peroxiddal való oxidációjának segítségével teszteltem a hatékonyságukat.**

**3.1 Bizonyítottam, hogy az előállított réz- és vas-5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenil)-porfirin komplexeket tartalmazó aerogélek (CuPA és FePA) katalitikusan aktívak, az eredetileg vízben nem oldható komplexek vizes közegben felhasználhatóvá váltak.**

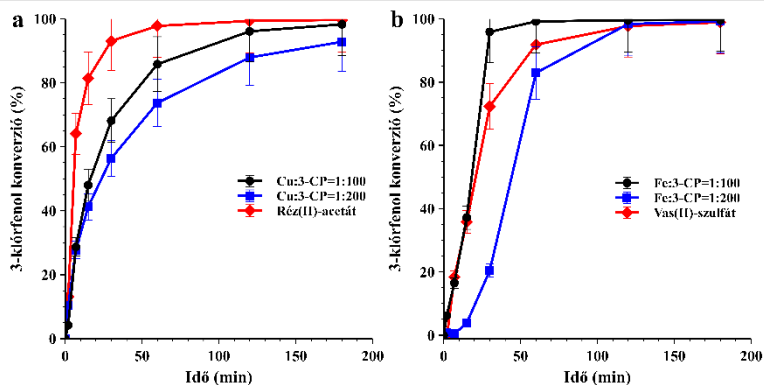
Az 5. ábra a fenol konverzió kinetikai görbéit mutatja. A legfontosabb jellemző, hogy a fenol 80 %-a átalakult 3 órán belül még akkor is, amikor a CuPA katalizátor csak 0,33 mol%-ban volt jelen.

A vas-ion esetén, heterogén fázisban, 1 mol% mennyiségben alkalmazva a katalizátort, a fenol több, mint 90 %-a elbomlott 1 órán belül. Kisebb mennyiségben alkalmazva a FePA katalizátort nem tapasztaltam olyan nagy aktivitást, mint a CuPA esetén.



**5. ábra** A fenol konverziók kinetikus görbéi az idő függvényében a CuPA jelölésű katalizátort (a), illetve a FePA jelölésű katalizátort alkalmazva (b). A piros színű görbék mindkét esetben a szabad fémionok katalizálta bontás görbéi. A kísérletek során különböző katalizátor:fenol (1:100, 1:200, 1:300) és fenol:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:100 és 1:14) arányokat alkalmaztam.

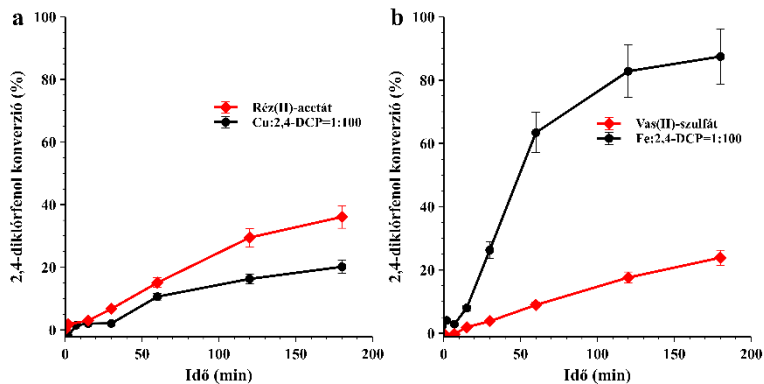
A 6. ábrán a 3-klórfenol oxidációja során kapott kinetikai görbék láthatók. A fenol oxidációjánál tapasztalttal ellentétben itt a FePA katalizátor bizonyult a hatékonyabb katalizátornak. Sőt, az immobilizált komplex alkalmazásával magasabb konverziót értem el, mint a szabad vas-ionokkal végzett reakcióban. A konverzió még abban az esetben is megegyezett a szabad fémion katalizálta reakció során mért konverzióval, amikor a szubsztrát kétszázszoros feleslegben volt a katalizátorhoz képest.



**6. ábra** 3-klórfenol hidrogén-peroxiddal való oxidációjának kinetikai görbéi CuPA (a) és FePA (b) katalizátorokat alkalmazva. A 3-klórfenol-hidrogén-peroxid arány konstans 1:100 volt, míg a katalizátor:3-klórfenol arány 1:100 és 1:200 volt. A piros görbék a szabad fémionokkal végzett reakciók kinetikai görbéi.

A 2,4-diklórfenol oxidációja során kapott kinetikai görbék a 7. ábrán láthatók. Ebben az esetben jelentős katalitikus aktivitás csökkenés volt megfigyelhető a CuPA katalizátor alkalmazásakor a 3-klórfenolhoz képest. Habár a FePA aktivitása is csökkent, összességében majdnem olyan hatékony volt, mint a 3-klórfenol esetében.

*Felületmódosított és kompozit szilika aerogélek előállítása, tulajdonságaik és specifikus alkalmazásai*



**7. ábra** 2,4-diklórfenol oxidációjának kinetikus görbéi CuPA (a), illetve FePA (b) katalizátort alkalmazva, valamint a szabad fémionok jelenlétében (piros görbék). A katalizátor:2,4-DCP arány 1:100 volt, ahogy a 2,4-DCP:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arány is.

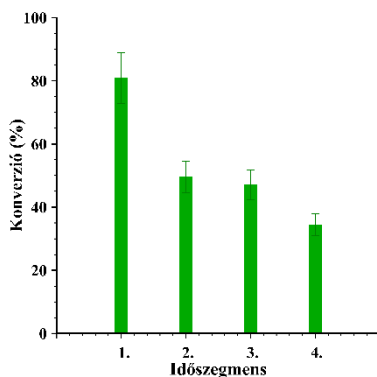
A katalizátorok hatékonyságának jellemzésére meghatároztam a TOF (turn over frequency) értékeket, melyeket a 3. táblázat tartalmaz. Ezek alapján az általam előállított katalizátorok összemérhető tartományban vannak az iparban már alkalmazásban lévő, hasonló reakciók katalizálására szolgáló katalizátorok hatékonyságával.

**3. táblázat** A fenol és klórozott származékainak oxidációja során alkalmazott immobilizált katalizátorok TOF értékei.

	<b>CuPA</b>	<b>FePA</b>
<b>fenol</b>	$1,144 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4,05 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
<b>3-klórfenol</b>	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
<b>2,4-diklórfenol</b>	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

### 3.2 Bizonyítottam, hogy az előállított katalizátorok átfolyó reaktorban is alkalmazhatók lehetnek.

A statikus körülmények alkalmazásán túl egy átfolyó reaktorban is elvégeztem a fenol oxidációs kísérletet (8. ábra). Ehhez a CuPA katalizátort használtam, a körülmények (hőmérséklet, fenol koncentráció) a batch technikával végzett kísérletekével megegyezett. A kis kontaktidő ellenére jó katalizátor aktivitást mértem, habár a hatékonyság fokozatosan, kismértékben csökkent a reakció előrehaladtával.



**8. ábra** A rövidágyas átfolyó reaktorban végzett fenol oxidáció során, 30 perces szakaszokban mért fenol konverziók. A kontaktidő 9 perc volt.

## **IV. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI**

Elsőként adszorbeáltattam aromaanyagokat szilika aerogél felületén szuperkritikus fluid közegű extrakcióval szimultán történő adszorpcióval és megállapítottam, hogy ez a fajta extrakció nagyobb hatékonyságú, mert gyorsabban, szerves oldószer alkalmazása nélkül ugyanannyi, vagy akár több komponens extrahálható, mint hagyományos macerálással. Eredményeim bizonyították, hogy ez a technika új lehetőséget teremt hasonló komponensek kinyerésére, tárolására, vagy akár dúsítására mind a kutatás, mind a kereskedelmi felhasználás számára.

Sikeresen állítottam elő kalcium-foszfátokat tartalmazó, nagy fajlagos felületű, nagy mechanikai szilárdságú, de porózus aerogél alapú anyagokat és vizsgálatuk során megállapítottam, hogy az *in vitro* bioaktivitást vizsgáló módszer eredményét jelentősen befolyásolja, sőt ellentmondásos eredményekre vezethet a pH lokális megváltozása, valamint az alkalmazott szimulált testfolyadék összetételének közelítése a humán vérszérum összetételéhez. A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy nem ajánlatos a mesterséges csontpótló anyagokat csupán az *in vitro* teljesítményük alapján rangsorolni, vagy épp elvetni.

Az 5,10,15,20-tetrakis-(4-aminofenil)-porfirin réz- és vas-komplexét sikeresen immobilizáltam kovalens kötések által szilika aerogélben egy kétfunkciós kapcsoló ágenszt alkalmazva. Az így előállított katalizátorok nagy fajlagos felületűek lettek és nyitott mezopórusos szerkezettel rendelkeztek, továbbá a funkcionizálással csökkentettem a komplexek kioldódásának és az intermolekuláris önoxidációnak a mértékét. Az eredményeim világosan rámutattak, hogy az eredetileg vízben oldhatatlan porfirin komplexek kompatibilissé váltak a vizes közeggel, így lehetővé vált a használatuk vizes körülmények között. Mivel a közvetlen interakció a katalitikusan aktív centrumok között lecsökkent a helyhez kötöttségük miatt, a degradációhoz a katalitikus ciklusban generálódó aktív hidroxil gyökök támadása is hozzájárulhatott. A jövőbeli felhasználás érdekében tehát szükséges a stabilitás növelése például a kapcsolódó „függő karok” megváltoztatásával.



**DEBRECENI  
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM  
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400

Tel.: 52/410-443, e-mail: publikacio@lib.unideb.hu

Nyilvántartási szám: DEENK/60/2025.PL  
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Tóth-Győri Enikő  
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola  
MTMT azonosító: 10051060

### A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

1. **Győri, E.**, Kecskeméti, Á., Fábán, I., Szarka, M., Lázár, I.: Environment-Friendly Catalytic Mineralization of Phenol and Chlorophenols with Cu- and Fe- Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin-Silica Hybrid Aerogels.  
*Gels*. 8 (4), 1-20, 2022. EISSN: 2310-2861.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/gels8040202>  
IF: 4.6
2. **Győri, E.**, Varga, A., Fábán, I., Lázár, I.: Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and selective adsorption of aroma materials of selected spice plants in functionalized silica aerogels.  
*J. Supercrit. Fluids*. 148, 16-23, 2019. ISSN: 0896-8446.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.025>  
IF: 3.744
3. **Győri, E.**, Fábán, I., Lázár, I.: Effect of the Chemical Composition of Simulated Body Fluids on Aerogel-Based Bioactive Composites.  
*J. Compos. Sci.* 1 (2), 1-12, 2017. EISSN: 2504-477X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/jcs1020015>





További közlemények

Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

4. Lázár, I., Kuttor, A., **Győri, E.**, Veres, P., Fábán, I., Manó, S., Hegedűs, C.: Fogászatban alkalmazható aerogél alapú bioaktív anyagok előállítására és sajátosságai.  
*Fogorv. Szle.* 108 (1), 3-8, 2015. ISSN: 0015-5314.

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

5. Hegedűs, C., Czibulya, Z., Tóth, F., Dezső, B., Hegedűs, V., Boda, R., Horváth, D., Csik, A., Fábán, I., **Győri, E.**, Sajtos, Z., Lázár, I.: The Effect of Heat Treatment of  $\beta$ -Tricalcium Phosphate-Containing Silica-Based Bioactive Aerogels on the Cellular Metabolism and Proliferation of MG63 Cells.  
*Biomedicines.* 10 (3), 1-17, 2022. EISSN: 2227-9059.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/biomedicines10030662>  
IF: 4.7
6. Torres-Rodríguez, J., Kalmár, J., Menelaou, M., Čelko, L., Dvořák, K., Cihlář, J., Cihlář, J., Kaiser, J., **Győri, E.**, Veres, P., Fábán, I., Lázár, I.: Heat treatment induced phase transformations in zirconia and yttria-stabilized zirconia monolithic aerogels.  
*J. Supercrit. Fluids.* 149, 54-63, 2019. ISSN: 0896-8446.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.011>  
IF: 3.744
7. Hegedűs, V., Kerényi, F., Boda, R., Horváth, D., Lázár, I., **Győri, E.**, Dezső, B., Hegedűs, C.:  $\beta$ -Tricalcium phosphate silica aerogel as an alternative bioactive ceramic for the potential use in dentistry.  
*Adv. Appl. Ceram.* 117 (8), 476-484, 2018. ISSN: 1743-6753.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17436753.2018.1498145>  
IF: 1.429
8. Lázár, I., Kalmár, J., Anca, P., Szilágyi, A., **Győri, E.**, Ditrői, T., Fábán, I.: Photocatalytic performance of highly amorphous titania-silica aerogels with mesopores: the adverse effect of the in situ adsorption of some organic substrates during photodegradation.  
*Appl. Surf. Sci.* 356, 521-531, 2015. ISSN: 0169-4332.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.113>  
IF: 3.15



# Felületmódosított és kompozit szilika aerogélek előállítása, tulajdonságaik és specifikus alkalmazásaik



**DEBRECENI  
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM  
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400  
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

## Egyéb folyóiratközlemények (1)

9. Hegedűs, V., Kerényi, F., Boda, R., Horváth, D., Lázár, I., **Györi, E.**, Dezső, B., Hegedűs, C.:  $\beta$ -Tricalcium phosphate-silica aerogel as an alternative bioactive ceramic for the potential use in dentistry. Utánközlés másodközlés,  
*Adv. Appl. Ceram.* 119 (5-6), 364-371, 2020. ISSN: 1743-6753.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17436753.2019.1625567>

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 21,367**

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az érkekezés alapjául szolgáló közleményekre):  
8,344**

A DEENK a Jelölt által a Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2025.02.18.





**Short thesis for the degree of Doctor of Philosophy (PhD)**

**Surface modified silica aerogels and aerogel  
composites: preparation, properties and specific  
applications**

by **Enikő Tóth-Gyóri**

Supervisor: **Dr. István Lázár** associate professor



UNIVERSITY OF DEBRECEN

Doctoral School of Chemistry

Debrecen

2025





## **I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES**

Aerogels are known as solid materials with the lowest density: depending on the type, the density can vary between 0.0011 and 0.5 g/cm<sup>3</sup>. The Aerogel Research Group at the University of Debrecen, led by dr. István Lázár, has been studying this unique family of materials for more than 20 years, including their preparation, characterization, functionalization as well as the mapping of the possible application areas. The basis of the wide-ranging research are silica aerogels.

In addition to low density, silica aerogels possess other special properties as well, for example extremely large specific surface area (500–1200 m<sup>2</sup>/g) and porosity (80–98.9 %), outstanding electrical-, heat insulation and soundproofing property. Based on these properties, the aerogels can be used in many areas by themselves. By functionalization however we are able to create new physical and chemical properties, expanding the number of possible applications even more.

During my doctoral work, I was involved in the following three research areas possessing significant application potential.

Herbs and spices as well as their extracts have been used for decades for flavoring, in skin care products or as traditional medicine. Nowadays, during drug development, the method of administration is nearly as important as the active component itself. As a result, the development of drug carriers is also a major research area. Due to their

unique properties mentioned above, the aerogels may be ideal adsorbents. During my doctoral work, the aim was to study the applicability of silica aerogels for adsorption and storage of aroma materials originating from herbs and spices.

The preparation of artificial bone substitutes is also an increasingly important research area since bone deficiency because of diseases and mechanical injuries denotes serious problems for orthopedic surgery. In clinical practice, the patient's own healthy bone cells are used most often, although even this method may have some risk (bleeding, infections, donor tissue limitation etc.). The above-mentioned provide the driving force for the production and development of artificial bone replacement materials and the other objective of my doctoral work, i.e. the production and study of aerogel-based composites that can potentially be used in clinical practice as artificial bone substitutes.

The third studied application field of aerogels was the development of heterogeneous catalysts. Catalysts are necessary not only in classic chemical industry but in environmental protection, used for disposal of contaminations. Heterogeneous catalysts are more beneficial to use, since these materials can be regenerated, the catalyzed reaction becomes more controllable, moreover the heterogeneous catalysts are more stable under the circumstances applied in the industry. Therefore, the third objective of my work was studying the applicability of silica

aerogels for immobilization of catalytically active molecules, as well as testing their catalytic performance through simple model reactions.

## **II. APPLIED EXPERIMENTAL METHODS**

### **Characterization**

Scanning electron micrographs (SEM) were recorded on a Hitachi S-4300 instrument equipped with a Bruker energy dispersive X-ray spectrometer.

Nitrogen gas porosimetry measurements were performed on a Quantachrome Nova 2200e surface area and porosity analyzer. The measurements were carried out at the boiling point of Nitrogen, 77 K. The pore size distribution curves were determined by the NovaWin (Version 11.0, Build: 4) software using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method, and the specific surface areas by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

The metal content of the aerogels before and after the oxidation of phenols was determined by an inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) method (Agilent ICP-OES 5100 SVDV).

The functionalization of the porphyrin ring with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (3-IPTES) was monitored by NMR spectroscopy (Bruker 360 spectrometer).

The FT-IR spectroscopy measurements were carried out with a Jasco FT/IR-4100 spectrometer. In case of the functionalized aerogel samples, FTIR-ATR spectrometer was applied (Agilent Technologies).

The Raman spectra of the porphyrin ring, the complexes and the functionalized aerogels were recorded by a Renishaw InVia Raman microscope. The applied laser was a 532 nm, 50 mW diode laser.

The elemental analysis was carried out with a varioMICRO instrument.

### **Supercritical fluid extraction and adsorption**

The gas-chromatography-mass spectrometry studies were performed on a Shimadzu GCMS-QP2010 instrument in TIC mode. The components were identified by using the NIST Standard Reference Database.

### ***In vitro* study of bioactivity**

The online pH monitoring was carried out with a Metertech SP-8001 UV/VIS photometer.

### **Study of catalytic activity**

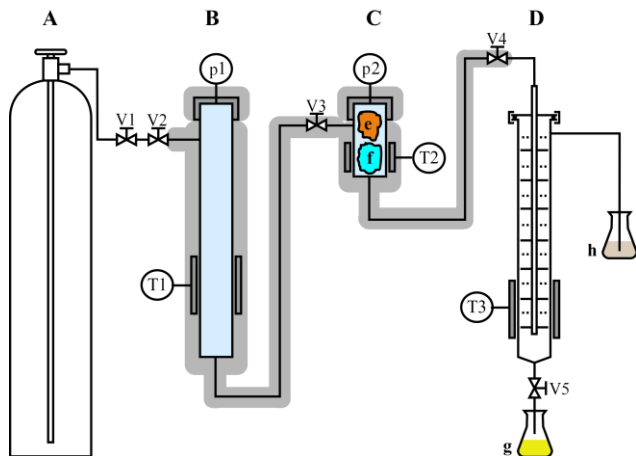
Phenol oxidation and conversion was monitored by a reversed-phase HPLC technique, the concentrations were determined by using a five-point calibration curve and UV detection.

The oxidation products of the chlorinated phenols were identified by high-resolution mass spectrometry (HRMS, maXis II UHR ESI-QTOF MS, Bruker), both in positive and in negative ion mode.

### **III. NEW SCIENTIFIC RESULTS**

**1 I was the first to extract aroma components of herbs and spices by supercritical fluid extraction method and to adsorb *in situ* on the surface of normal and hydrophobic aerogels.**

Aroma materials of selected spices and herbs were extracted by the classic maceration method using ethanol and by supercritical fluid extraction (SCFE) as well, utilizing CO<sub>2</sub> as solvent. I established that SCFE was more efficient: it was faster, the number of extracted components was higher in some cases, moreover it resulted in clearer extracts in general because the chlorophyll did not dissolve in supercritical CO<sub>2</sub>. The extraction and adsorption were carried out simultaneously: the plants and the aerogel samples were in the same extraction chamber for 24 hours under static conditions. (Figure 1)



**Figure 1.** Schematic drawing of the laboratory setup used for static supercritical fluid extractions (SSFE). Legends: A) liquid CO<sub>2</sub> tank with internal dip tube; B) supercritical CO<sub>2</sub> generator unit; C) extraction and adsorption unit; D) evaporator and separator unit; e) herbal sample; f) aerogel sample; g) non-volatile components; h) volatile components; p1,p2) pressure gauge; T1–T3) electric heating; V1–V5) manual valves. Grey shading indicates heated and heat-insulated zones.

The study of the adsorbed molecules made it clear that the aerogels bound high number of components, nevertheless the *like rejoices in like* principle does not explain the aerogels' adsorptive properties. More than one factor determinate the process, so the polarity in itself can't describe it fully in such a complex system. Namely the components being adsorbed may compete for the binding sites, moreover the

aerogels are able to enrich molecules which are not detectable in the extracts originating from the plants (Table 1).

**Table 1.** Components that were not detectable in the pure extracts, enriched by the aerogels.

	Chamomile		Lavender	
	Normal	Hydrophobic	Normal	Hydrophobic
Linoleic acid	x			
Caryophyllene			x	x
Lavandulol			x	x
Linalyl acetate			x	x
Linalool			x	x
Terpinen-4-ol			x	x

## **2 I prepared simulated body fluids with improved composition and unfold the limits of the generally used test's reliability.**

The simulated body fluids (SBFs) – applied during development of artificial bone substitutes – model the composition of human plasma, but contain only its inorganic components. During the *in vitro* tests using these model fluids, the bioactivity of the sample is evaluated according to its hydroxyapatite formation ability on the surface. The

healing and regeneration of bone tissue however is a complex progress, therefore it is needed to improve the SBFs for example by adding organic components, to model the processes *in vivo* more precisely. To achieve this goal, I prepared three new SBFs with compositions different from the original solution. The chemical composition of the human plasma and the prepared SBFs can be seen in Table 2. The indicated concentrations of the amino acids are average concentrations in human plasma. The simulated body fluid denoted as SBF is the original solution prepared by Kokubo et al.

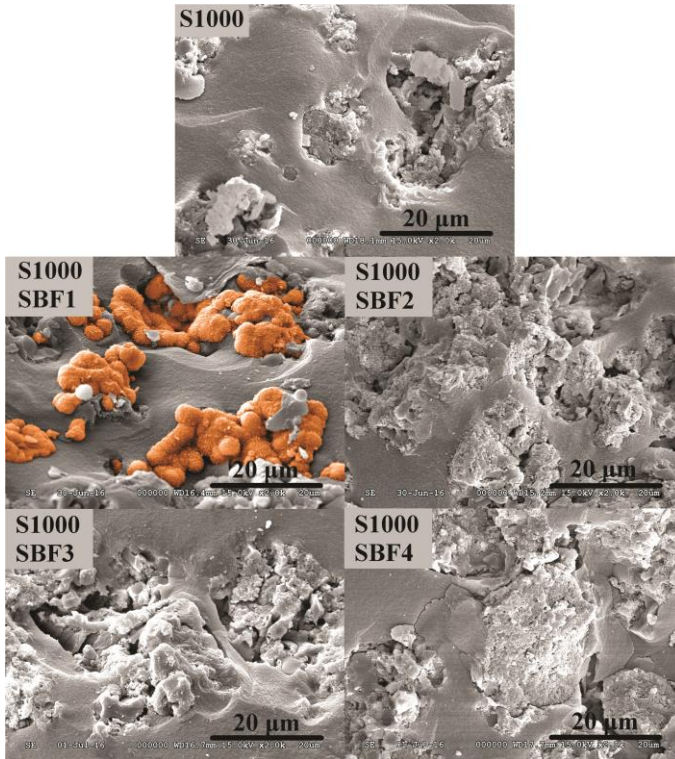
**Table 2.** Chemical compositions of human plasma and the applied simulated body fluids in mmol/L

	<b>Human plasma</b>	<b>SBF</b>	<b>SBF1</b>	<b>SBF2</b>	<b>SBF3</b>	<b>SBF4</b>
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5	2.50	1.26	5.01	5.02
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	1	1.00	1.00	1.00	1.00
Na <sup>+</sup>	142	142	141.98	142.02	142.02	142.03
Cl <sup>-</sup>	103	148.5	152.83	150.60	154.55	133.46
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5	1.50	1.50	1.51	1.50
K <sup>+</sup>	5	5	5.01	5.02	4.99	5.02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5	0.50	0.51	0.50	0.50
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	27	4.2	4.19	4.19	4.20	27.00
TRIS		5	5.00	5.00	5.00	5.00
Kanamycin			0.21	0.21	0.21	0.21
Gentamycin			0.11	0.10	0.10	0.11
Glutamic acid	0.05–0.30				0.19	0.19
Alanine	0.31–0.38				0.36	0.36
Glycine	0.11–0.29				0.24	0.24
Proline	0.17–0.21				0.21	0.21
Leucine	0.11–0.16				0.12	0.12
Lysine	0.13–0.18				0.17	0.17
Serine	0.088– 0.094				0.09	0.09
Valine	0.19–0.24				0.22	0.22
Serum albumin (g/L)	35–50				40	40

**2.1 I established that if the simulated body fluid is not supersaturated for calcium phosphates or it contains calcium binding components, then the result of the test is greatly influenced.**

Figure 2 shows the SEM micrographs of the samples treated on 1000 °C before and after soaking them in the SBFs. There was no hydroxyapatite formation on the control sample's surface which indicates the necessity of the calcium-rich binding sites' presence.

As a result of altering the original composition of the SBF, there was no precipitation on the surface of the sample, which previously showed bioactive properties in the original solution. According to the results, we can say that under static conditions the more precise approximation of human blood plasma may cause false negative results. Nevertheless, the lack of hydroxyapatite precipitation is in accordance with the *in vivo* conditions, since it occurs only in the cellular remodeling phase of the living bone tissue and not just because of the contact with body fluids.

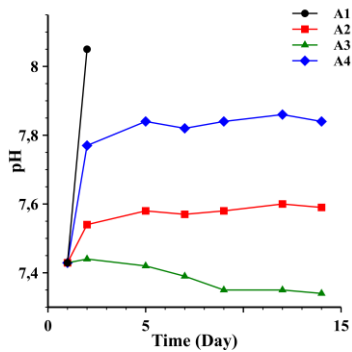


**Figure 2.** SEM micrographs of the untreated surface of the sample S1000 (top picture) and after soaking in the four types of simulated body fluids. The typical cauliflower-like structure of deposited HA can be seen only on the surface of S1000 treated in SBF1 (orange colored).

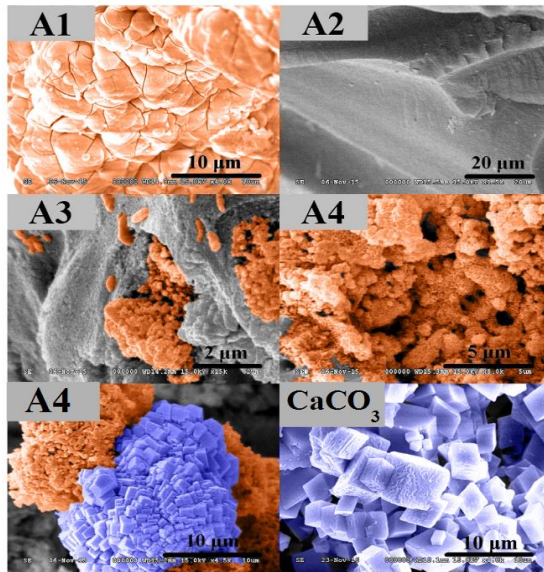
**2.2 I worked out photometric method for online monitoring of the pH during the *in vitro* bioactivity test, and I established that the change in the local pH can lead to false positive result.**

I dissolved phenol red indicator in the SBF to monitor the change of the pH online. Its pH range (6.8–8.4) covers the applied physiological 7.4 value. Calcium oxide originating from the calcium alginate pore forming agent in the aerogel composites, increases significantly the local pH (Figure 3). However,  $\beta$ -TCP can react with CaO at elevated temperature and give hydroxyapatite as a result, which decreases the concentration of CaO and the pH as well. The sample A1 did not contain  $\beta$ -TCP, that is why the pH was so high on the second day already. Sample A2 contained  $\beta$ -TCP in the calcium alginate globules. Sample A3 contained  $\beta$ -TCP in the matrix and in the calcium alginate globules as well, as a result, the pH virtually did not change. Sample A4 contained  $\beta$ -TCP in the matrix.

As a result, a calcium-rich layer deposited on the surface of the sample denoted as A1 with a hydroxyapatite-like morphology but without phosphorus in it. In case of samples A3 and A4, there was hydroxyapatite precipitation on the surfaces. In addition, calcium carbonate also appeared on the surface of the A4 sample (Figure 4).



**Figure 3.** The pH values of the samples monitored online by UV-VIS photometry. The change of the pH was heavily influenced by the presence and accessibility of  $\beta$ -TCP. The Sample A1 (●) did not contain  $\beta$ -TCP. Sample A2 (■) contained  $\beta$ -TCP in the calcium alginate globules. Sample A3 (▲) had  $\beta$ -TCP in the matrix and in the calcium alginate globules as well. Sample A4 (◆) contained  $\beta$ -TCP in the matrix.



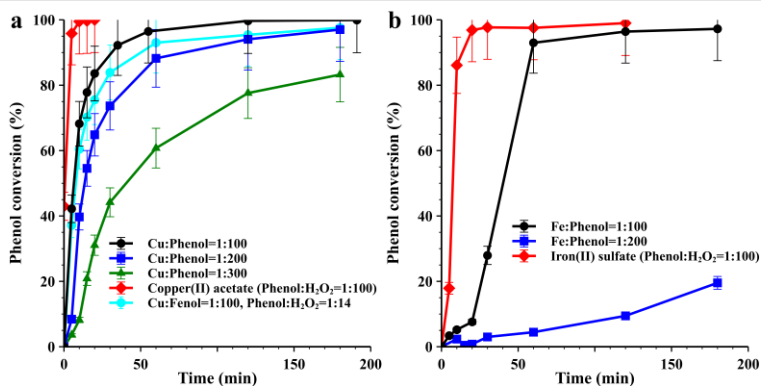
**Figure 4.** SEM micrographs of the calcium alginate containing samples after soaking in SBF. The orange-colored precipitate on the surface of sample denoted as A1 is a calcium-rich layer but not hydroxyapatite. There was hydroxyapatite deposition on the surface of samples A3 and A4, and a calcium carbonate layer as well in case of sample A4 (blue-colored).

**3 I prepared aerogels containing catalytically active copper- and iron-5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)-porphine complexes immobilized by covalent bond. Their catalytic activities were tested in mineralization reaction of phenol, 3-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol with hydrogen peroxide.**

**3.1 I demonstrated that the prepared aerogels are catalytically active, the originally water insoluble complexes became applicable in aqueous solutions.**

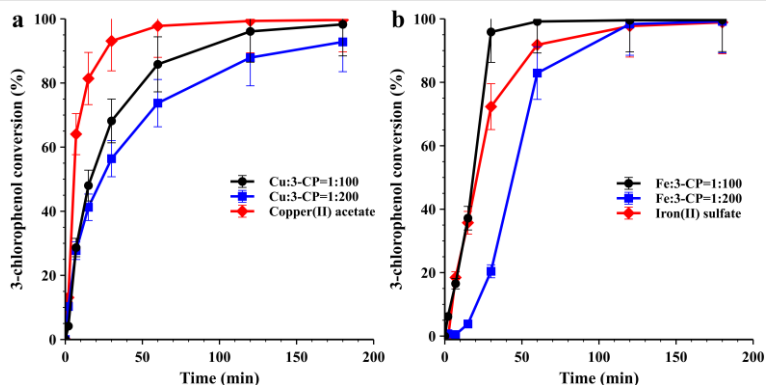
Figure 5 shows the kinetic curves of phenol conversion. The main feature is that 80 % of the phenol was converted in 3 hours even when the copper-complex containing catalyst, denoted as CuPA, was applied only in 0.33 mol%.

In case of iron ion, when the catalyst was applied in 1 mol% quantity, more than 90% of the phenol was eliminated within one hour. The FePA catalyst's activity, when applied in a smaller amount, was not as high as that of the CuPA.



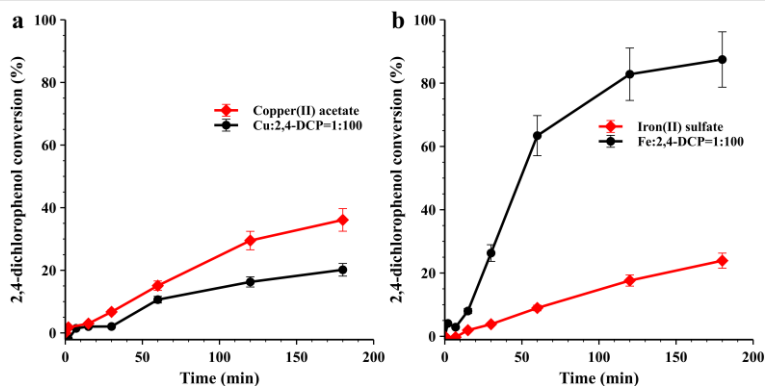
**Figure 5.** Kinetic curves of phenol conversion over time using the CuPA catalyst (a) and FePA catalyst (b), and the free metal ions using different catalyst-to-phenol (1:100, 1:200, 1:300), and phenol-to-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar ratios (1:100 and 1:14).

Figure 6 shows the kinetic curves of the 3-chlorophenol conversion. In contrast to the phenol oxidation, the catalytic activity of the CuPA was smaller than that of the FePA catalyst. Moreover, the immobilized complex showed higher activity than the free iron ions even when it was applied in Fe:3-CP=1:200 molar ratio.



**Figure 6.** Kinetic curves of 3-chlorophenol conversion over time using CuPA catalyst (a) and FePA catalyst (b) in different catalyst-to-phenol molar ratios (1:100 and 1:200), as well as free metal ions (red curves). The 3-chlorophenol-to-hydrogen peroxide ratio was at a constant value of 1:100.

In the case of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) a significant decrease in catalytic activity of the CuPA catalyst was observed compared to the 3-chlorophenol. Although the activity of the FePA decreased as well, it was almost as effective as in the case of the monochlorophenol (Figure 7).



**Figure 7.** Kinetic curves of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) conversion over time using the CuPA catalyst (a) and FePA catalyst (b) in different catalyst-to-phenol molar ratios (1:100 and 1:200), as well as free metal ions (red curves). The 2,4-dichlorophenol-to-hydrogen peroxide ratio was kept at a constant value of 1:100.

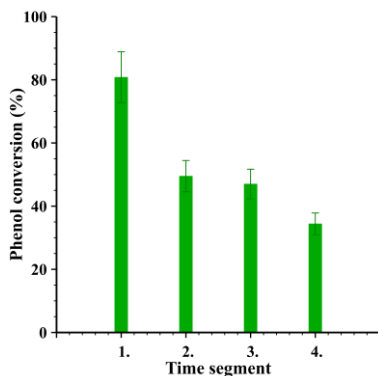
To characterize the catalysts' efficiency I calculated the turn over frequencies (Table 3). According to the values, the catalysts' efficiency is comparable with that of the catalysts being already used for similar reactions.

**Table 3.** TOF values of the CuPA and FePA catalysts used for oxidation of phenol and its chlorinated derivatives.

	CuPA	FePA
phenol	$1.144 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4.05 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
3-chlorophenol	$5.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
2,4-dichlorophenol	$1.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

### **3.2 I proved that the prepared catalysts may be applicable in continuous-flow reactors.**

Beyond the batch experiments, a custom made continuous-flow reactor was tested as well. Although the efficiency gradually decreased as the reaction proceeded (Figure 8), I observed good catalytic activity despite the short contact time (9 min).



**Figure 8.** Conversion of phenol in a short-bed continuous-flow tubular reactor determined for 30 min time segments. (Temperature: 90 °C).

#### **IV. POSSIBLE APPLICATIONS OF THE RESULTS**

I extracted aroma materials by supercritical fluid extraction (SCFE) and adsorbed in silica aerogels simultaneously. The results showed that the SCFE method has higher efficiency than the traditional maceration and gives cleaner extracts. I proved that this technique provides a new method to extract, storage or even enrich such components for research or commercial purposes.

I prepared calcium phosphate containing porous aerogel-based composites with high specific surface area and mechanical strength and tested their *in vitro* biocompatibility. I established that the change in the local pH and the more accurate approximation of the human plasma's composition by the applied simulated body fluid highly influence the result of the *in vitro* test or even may lead to false result. According to the results ranking or even dismissing an artificial bone substitute based on its *in vitro* performance is not recommended.

I successfully immobilized covalently the copper and iron complexes of 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin in silica aerogel by a bifunctional coupling agent. The as prepared catalysts had high specific surface area and open mesoporous structure. By the functionalization I prevented the dissolution of the complexes and reduced the extent and the rate of self-oxidation. The results showed clearly that by

immobilization, the originally water insoluble porphyrin complexes may be usable, moreover reusable in aqueous solutions. Since direct interaction among the stationary active centers was reduced, the hydroxyl radicals' attack, generated in the catalytic cycle could also contribute to the degradation. In conclusion, increasing stability for instance by using different functional groups on the porphyrin ring as spacer is necessary for future use.



Candidate: Enikő Tóth-Győri  
Doctoral School: Doctoral School of Chemistry  
MTMT ID: 10051060

### List of publications related to the dissertation

#### Foreign language scientific articles in international journals (3)

1. **Győri, E.**, Kecskeméti, Á., Fábíán, I., Szarka, M., Lázár, I.: Environment-Friendly Catalytic Mineralization of Phenol and Chlorophenols with Cu- and Fe- Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin-Silica Hybrid Aerogels.  
*Gels*. 8 (4), 1-20, 2022. EISSN: 2310-2861.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/gels8040202>  
IF: 4.6
2. **Győri, E.**, Varga, A., Fábíán, I., Lázár, I.: Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and selective adsorption of aroma materials of selected spice plants in functionalized silica aerogels.  
*J. Supercrit. Fluids*. 148, 16-23, 2019. ISSN: 0896-8446.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.025>  
IF: 3.744
3. **Győri, E.**, Fábíán, I., Lázár, I.: Effect of the Chemical Composition of Simulated Body Fluids on Aerogel-Based Bioactive Composites.  
*J. Compos. Sci.* 1 (2), 1-12, 2017. EISSN: 2504-477X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/jcs1020015>





**List of other publications**

Hungarian scientific articles in Hungarian journals (1)

4. Lázár, I., Kuttor, A., **Győri, E.**, Veres, P., Fábán, I., Manó, S., Hegedűs, C.: Fogászatban alkalmazható aerogél alapú bioaktív anyagok előállítására és sajátosságai.  
*Fogorv. Szle.* 108 (1), 3-8, 2015. ISSN: 0015-5314.

Foreign language scientific articles in international journals (4)

5. Hegedűs, C., Czibulya, Z., Tóth, F., Dezső, B., Hegedűs, V., Boda, R., Horváth, D., Csik, A., Fábán, I., **Győri, E.**, Sajtos, Z., Lázár, I.: The Effect of Heat Treatment of  $\beta$ -Tricalcium Phosphate-Containing Silica-Based Bioactive Aerogels on the Cellular Metabolism and Proliferation of MG63 Cells.  
*Biomedicine*. 10 (3), 1-17, 2022. EISSN: 2227-9059.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/biomedicine10030662>  
IF: 4.7
6. Torres-Rodríguez, J., Kalmár, J., Menelaou, M., Čelko, L., Dvořák, K., Cihlák, J., Cihlák, J., Kaiser, J., **Győri, E.**, Veres, P., Fábán, I., Lázár, I.: Heat treatment induced phase transformations in zirconia and yttria-stabilized zirconia monolithic aerogels.  
*J. Supercrit. Fluids*. 149, 54-63, 2019. ISSN: 0896-8446.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.011>  
IF: 3.744
7. Hegedűs, V., Kerényi, F., Boda, R., Horváth, D., Lázár, I., **Győri, E.**, Dezső, B., Hegedűs, C.:  $\beta$ -Tricalcium phosphate silica aerogel as an alternative bioactive ceramic for the potential use in dentistry.  
*Adv. Appl. Ceram.* 117 (8), 476-484, 2018. ISSN: 1743-6753.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17436753.2018.1498145>  
IF: 1.429
8. Lázár, I., Kalmár, J., Anca, P., Szilágyi, A., **Győri, E.**, Ditrói, T., Fábán, I.: Photocatalytic performance of highly amorphous titania-silica aerogels with mesopores: the adverse effect of the in situ adsorption of some organic substrates during photodegradation.  
*Appl. Surf. Sci.* 356, 521-531, 2015. ISSN: 0169-4332.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.113>  
IF: 3.15



# Surface modified silica aerogels and composites: preparation, properties and specific applications

---



**UNIVERSITY of  
DEBRECEN**

**UNIVERSITY AND NATIONAL LIBRARY  
UNIVERSITY OF DEBRECEN**

H-4002 Egyetem tér 1, Debrecen

Phone: +3652/410-443, email: publikaciok@lib.unideb.hu

## Other journal articles (1)

9. Hegedűs, V., Kerényi, F., Boda, R., Horváth, D., Lázár, I., **Győri, E.**, Dezső, B., Hegedűs, C.:  $\beta$ -Tricalcium phosphate-silica aerogel as an alternative bioactive ceramic for the potential use in dentistry. Utánközlés másodközlés, *Adv. Appl. Ceram.* 119 (5-6), 364-371, 2020. ISSN: 1743-6753.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17436753.2019.1625567>

**Total IF of journals (all publications): 21,367**

**Total IF of journals (publications related to the dissertation): 8,344**

The Candidate's publication data submitted to the Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

18 February, 2025

