

# **Soft- és hard templáttal szintetizált mezopórusos oxidok előállítása, jellemzése és felhasználása**

Ph.D. értekezés

DOBÓ DORINA GABRIELLA

Témavezető:

Dr. Kukovecz Ákos

egyetemi docens

Dr. Sápi András

egyetemi adjunktus

Környezettudományi Doktori Iskola  
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2018

## Tartalomjegyzék

Alkalmazott rövidítések.....	4
1. Bevezetés .....	7
2. Irodalmi áttekintés .....	8
2.1 Nanoszerkezetek bemutatása.....	8
2.2 Pórusos anyagok.....	8
2.3 Polisztirol templáttal előállított üreges szilika nanoszerkezetek .....	10
2.3.1 Polimertemplát előállítása.....	10
2.3.2 Szilikahéj előállítása.....	14
2.3.3 Aminopropil-funkcionalizált szilikahéj előállítása .....	14
2.3.4 Üreges szilika nanogömbök felhasználási lehetőségei .....	15
2.4 Mezopórusos oxidok előállítása és jellemzése .....	16
2.4.1 Soft templáttal szintetizált mezopórusos oxidok.....	16
2.4.2 Hard templáttal szintetizált mezopórusos oxidok .....	20
2.5 Katalízis.....	22
2.5.1 EtOH bomlási folyamatok.....	23
2.5.2 Hidroszililezési reakciók.....	24
2.6 Titanát nanoszálak .....	27
2.7 Foszforeszcens stroncium aluminátok.....	28
2.8 Platina nanorészecskék .....	29
3. Célkitűzés.....	30
4. Kísérleti rész .....	31
4.1 Felhasznált anyagok .....	31
4.1.1 Polisztiroltempláttal előállított üreges szilika nanogömbök .....	31
4.1.2 Soft templáttal előállított mezopórusos szilikák .....	31
4.1.3 Hard templáttal előállított mezopórusos szilikák.....	32
4.1.4 Katalitikus vizsgálatok.....	32
4.1.5 Titanát nanoszálak (TiONW) előállítása.....	32
4.1.6 Foszforeszcens stroncium-aluminátok előállítása.....	32
4.2 Alkalmazott mérési módszerek .....	33
4.2.1 Röntgendiffraktometria (XRD).....	33
4.2.2 Kisszögű röntgenszórás (SAXS).....	33
4.2.3 Termogravimetria (TG).....	34
4.2.4 Adszorpciós vizsgálatok.....	34

4.2.5 UV-Vis spektroszkópia .....	34
4.2.6 Fotolumineszcencia (PL) mérések .....	35
4.2.7 Optikai mikroszkópia, fluoreszcens optikai mikroszkópia .....	35
4.2.8 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) .....	35
4.2.9 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) .....	35
4.2.10 Dinamikus fényszórás mérés (DLS) .....	36
4.2.11 Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR).....	36
4.2.12 Raman spektroszkópia .....	36
4.2.13 Gázkromatográfia (GC) .....	37
4.2.14 Induktív csatolású plazma tömegspektroszkópia (ICP-MS).....	37
4.3 Elvégzett kísérletek .....	38
4.3.1 Polisztirol templáttal előállított makropórusos nanoszerkezetek .....	38
4.3.2 Szilikahabok (SF) létrehozása.....	40
4.3.3 Mezopórusos oxidok szintézise .....	41
4.3.4 Kontrollált méretű Pt nanorészecskékkel dekorált katalizátorok előállítása, valamint felhasználási lehetőségeik.....	44
5. Eredmények és értékelésük.....	47
5.1 Polisztirol templáttal előállított üreges nanoszerkezetek .....	47
5.1.1 Polisztirol templátok jellemzése .....	47
5.1.2 Polisztirol/szilika mag-héj szerkezetek jellemzése .....	49
5.1.3 Szilikahéjak (HSNS) jellemzése .....	50
5.1.4 Aminopropil-funkcionalizált szilikahéjak (amino-HSNS) jellemzése.....	52
5.2 Szilikahabok (SF) jellemzése, felhasználási lehetőségei.....	57
5.2.1 Szilikahabok (SF) előállítási lehetőségei .....	57
5.2.2 Felhasználási lehetőségek .....	63
5.3 Mezopórusos oxidok jellemzése és felhasználási lehetőségeik.....	72
5.3.1 Soft templáttal előállított mezopórusos oxidok jellemzése.....	72
5.3.2 Soft templáttal előállított mezopórusos szilikák felhasználási lehetőségei.....	78
5.3.3 Hard templáttal előállított különböző mezopórusos fém-oxidok jellemzése.....	84
6. Összefoglalás .....	91
7. Summary .....	94
Köszönetnyilvánítás .....	97
Irodalomjegyzék .....	98

## Alkalmazott rövidítések

<b>0D</b>	zero-dimensional	nulladimenziós
<b>1D</b>	one-dimensional	egydimenziós
<b>2D</b>	two-dimensional	kétdimenziós
<b>3D</b>	three-dimensional	háromdimenziós
<b>amino-HSNS</b>	aminopropyl-hollow silica nanospheres	aminopropil-funkcionalizált szilika héjak
<b>APMTS</b>	(3-aminopropyl)trimethoxysilane	3-amino-propil-trimetoxi-szilán
<b>APTES</b>	(3-aminopropyl)triethoxysilane	3-aminopropil-trietoxiszilán
<b>BET</b>	Brunauer-Emett-Teller	Brunauer-Emett-Teller (típusú izoterma egyenlet)
<b>BJH</b>	Barett-Joyner-Halenda	Barett-Joyner-Halenda (-féle pórusméret-eloszlás meghatározási módszer)
<b>CTAB</b>	cetyltrimethylammonium bromide	cetil-trimetil-ammónium-bromid
<b>Et<sub>3</sub>-SiH</b>	triethylsilane	trietil-szilán
<b>EtOH</b>	ethanol	etil-alkohol/etanol
<b>FT-IR</b>	Fourier-transform infrared spectroscopy	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
<b>GC</b>	Gas Chromatography	gázkromatográfia
<b>HSNS</b>	hollow silica nanospheres	üreges szilika nanogömbök/héjak
<b>HT</b>	hydrothermal heat treatment	hidrotermális hőkezelés
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	induktív csatolású plazma tömeg spektroszkópia
<b>IR</b>	Infrared Spectroscopy	infravörös spektroszkópia
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry	Nemzetközi Elméleti és Alkalmazott Kémiai Szövetség
<b>kalc</b>	calcination	kalcinálás
<b>KPS</b>	potassium persulfate	kálium-perszulfát
<b>PEO</b>	poly(ethylene oxide)	polietilén-oxid

<b>PGF</b>	polystyrene/SiO <sub>2</sub> core-shell nanostructures	polisztirol/SiO <sub>2</sub> mag-héj nanostruktúrák
<b>PS</b>	polystyrene	polisztirol
<b>PVP</b>	polyvinylpyrrolidone	polivinil-pirrolidon
<b>SAED</b>	Selected Area Electron Diffraction	területhatárolt elektrondiffrakció
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope	pásztázó elektronmikroszkóp
<b>SF</b>	silica foam	szilikahab
<b>SF_HT</b>	hydrothermally heat treated silica foam	hidrotermálisan hőkezelt szilikahab
<b>SF_HT_kalc</b>	hydrothermally heat treated and calcined silica foam	hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált szilikahab
<b>SF_kalc</b>	calcined silica foam	kalcinált szilikahab
<b>SF_KF</b>	silica foam with Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub>	Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub> adalékolt szilikahab
<b>SF_ZF</b>	silica foam with SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> adalékolt szilikahab
<b>SFT_HT</b>	hydrothermal heat treated titanate nanowires	hidrotermálisan hőkezelt TiONW tartalmú szilikahab
<b>SFT_HT_kalc</b>	hydrothermal heat treated and calcined silica foam with titanate nanowires	hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált TiONW tartalmú szilikahab
<b>SFT_kalc</b>	calcined silica foam with titanate nanowires	kalcinált TiONW tartalmú szilikahab
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy	transzmissziós elektronmikroszkóp
<b>TG</b>	thermogravimetry	termogravimetria
<b>TEOS</b>	tetraethyl orthosilicate	tertraetil-ortoszilikát
<b>TGA</b>	thermogravimetric analysis	termogravimetria
<b>THF</b>	tetrahydrofuran	tetrahidrofurán
<b>TiONT</b>	titanate nanotube	titanát-nanocső
<b>TiONW</b>	titanate nanowire	titanát-nanoszál
<b>UV-Vis</b>	Ultraviolet–visible spectroscopy	ultraibolya láthatófény spektroszkópia
<b>VOC</b>	volatile organic compound	illékony szerves anyag

<b>XRD</b>	X-ray diffractometry	röntgendiffraktometria
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Röntgen fotoelektron spektroszkópia

## 1. Bevezetés

A nanoszerkezetű anyagok egyre nagyobb szerepet töltenek be napjainkban, köszönhetően a tömbi fázisú anyagokkal szemben mutatott előnyös tulajdonságaiknak. A nanotechnológia ezen anyagok előállításával, vizsgálatával és felhasználási lehetőségeivel foglalkozik. Mivel az ilyen anyagok iránt egyre nő a kereslet, fontos szempont a reprodukálható és gazdaságos előállításuk, illetve minél pontosabb és gyorsabb jellemzésük.

A háromdimenziós határfelülettel rendelkező szilárd anyagokat a klasszikus felületkémiai és kolloid tudomány szerint porózus vagy pórusos anyagoknak nevezzük, és anyagi minőségük, valamint jellemző pórusméretük szerint csoportosítjuk. Az IUPAC nevezéktan szerint a pórusos szilárd anyagok három csoportra oszthatók: a mikropórusos 2 nm alatti, a mezopórusos 2-50 nm, a makropórusos anyagok pedig 50 nm feletti pórusátmérővel bírnak. Azt az anyagi csoportot, melyek pórusainak mérete 1-100 nm (egyész értelmezések szerint 1-1000 nm) tartományba esik, nanopórusosnak nevezzük.

A nanopórusos szilárd anyagok régóta az anyagtudományi kutatások fókuszában találhatók. Ennek egyik magyarázata a nagy fajlagos felületük ( $100\text{--}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), amely katalizátorként, katalizátorhordozóként és adszorbensként történő felhasználásukra ad lehetőséget. A fajlagos felület növelhető a pórusméret csökkentésével.

A zeolitok a mikropórusos anyagok egy jól ismert csoportja, amelyeknek kristálytanilag rögzített, egységes mikropórus rendszerük van. Széles körben alkalmazzák őket a környezetvédelemben, az orvostudományban, valamint a finomvegyipar és a petrolkémia területén. A zeolitok mikropórusaiban az anyagtranszport gyakran gátolt: a reaktáns(ok) és a termék molekulák diffúziója lassú, így a katalitikus sajátságok kedvezőtlenül alakulhatnak, kisebb lehet a katalizátor aktivitása. A mezopórusos anyagok szisztematikus kutatását az az igény hívta életre, hogy a pórusstruktúra rendezettségének megtartása mellett nagyobb átmérőjű pórusok kialakításával tegyék lehetővé a nagyobb méretű molekulák katalitikus átalakítását is. Elsőként 1992-ben a Mobil kutatói publikáltak olyan új, szilícium-dioxid alapú mezopórusos, amorf falú anyagokat (M41S család), amelyek előállítása során ionos felületaktív anyagot alkalmaztak templákként.

Doktori disszertációmban felületaktív anyagokkal és más pórusképzőkkel szabályozott módon előállítható nanopórusos fém-oxidok fejlesztésével foglalkoztam. Vizsgáltam a pórusok kialakítási lehetőségeit, és a létrehozott új anyagok funkcionálizálhatóságát is.

*Kulcsszavak: mag-héj nanoszerkezetek, nanoszerkezetek, nanokompozitok, soft- és hard templátok, mezopórusos oxidok*

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1 Nanoszerkezetek bemutatása

Az anyagtechnológiai fejlesztéseknek napjainkban két fő iránya van. Az egyik a nanovilág feltárása, a másik a makroanyagok tökéletesítése a mikrovilágon keresztül a nanoanyagokból kiindulva.

A „nano” előtag az SI rendszerben a  $10^{-9}$  prefixumot jelöli. Görög eredetű szó, törpét, átvitt értelemben kicsit jelent. Az olyan anyagokat, melyek kiterjedése legalább egy irányban a nanométeres tartományba esik, vagyis kisebb, mint 100 nm, nanoszerkezetű anyagoknak nevezzük. A kiterjedési irányok számától függően több csoportot különböztethetünk meg. 0D anyagok a nanoméretű részecskék, klaszterek (például aeroszolok, kolloid diszperziók, kvantumdotok). Ezen anyagok kiterjedése mindhárom irányban 100 nm alatti. Az 1D anyagok a nanoszálak, nanocsövek, nanorudak, melyek átmérője a nanométeres mérettartományba esik, hosszuk változó. A 2D anyagoknak (nanoméretű bevonatok és vékonyrétegek) pedig a vastagsága 100 nm alatti [1].

A nanoszerkezetű anyagok lehetnek kristályosak, amorfak és kvázikristályosak. Kémiai jellegük szerint lehetnek fémek, félvezetők, kerámiák, polimerek és kompozitok [1].

### 2.2 Pórusos anyagok

A klasszikus kolloid- és felületkémiai tudomány szerint pórusos anyagnak tekinthetünk minden olyan szilárd anyagot, amely háromdimenziós határfelülettel rendelkezik [2]. A pórusos anyagok előállítása és alkalmazása az elmúlt harminc évben hatalmas fejlődésen ment keresztül. Ez a stabilitásuknak, nagy fajlagos felületüknek, valamint egységes pórusméretüknek köszönhető, mivel adszorbensként, katalizátorként és katalizátorhordozóként is alkalmazhatók. A pórusméret csökkentésével a fajlagos felület nagysága növelhető. A mezopórusok elrendeződése lehet szabályos és szabálytalan.

Nanopórusosnak azokat az anyagokat tekintjük, amelyek jellemző pórusátmérője a 1-100 nm (egyes értelmezések szerint 1-1000 nm) tartományba esik. A IUPAC nomenklátúra szerint a szilárd pórusos anyagok a pórusok mérete alapján három csoportra oszthatók: a mikropórusos anyagok pórusátmérője 2 nm alatti, a mezopórusos anyagok 2-50 nm közötti, míg a makropórusos anyagok 50 nm feletti pórusátmérővel rendelkeznek [2].



Nanopórusos anyagok a természetben is előfordulnak. Ilyenek például a planktonok, illetve kovamoszatok váza, melyeket már a régmúltban is alkalmazták többek között adszorbensként. Ezeken felül még ide tartoznak például a nagy szilárdságú gyöngyház kagylóhéjak, vagy a lepkék szárnyán található fotonikus kristályok, az emlősök tüdeje, illetve csontozata.

A mikropórusos anyagok legismertebb képviselői a zeolitok, melyek átlagos pórusátmérője 2 nm-nél kisebb. A zeolitok kristályos hidratált tekto-(jelentése építmény) (alumino) szilikátok, melyekben a Si atomokat részben Al atomok helyettesítik. A kristályok egymáshoz oxigénatomokon keresztül kapcsolódó  $\text{Si(IV)O}_4$  és  $\text{Al(II)O}_4$  tetraéderekből állnak, ahol az alumínium tetraédes koordinációjából eredő negatív rácsöltés semlegesítéséhez különböző kationok beépülése szükséges. A zeolitok egységes mikropórus rendszerrel rendelkeznek. Az alumíniumatomok száma nem haladhatja meg a szilíciumatomok számát a zeolitokban, vagyis Al-Si-Al kötések nincsenek [3]. Napjainkban a zeolitokat előszeretettel használják a környezetvédelemben, valamint az vegyipar különböző területein is. A zeolitok kisméretű pórusai azonban erősen korlátozzák azoknak az anyagoknak a körét, amelyeknél katalizátorként használhatók. Ezért felmerült az igény olyan anyagok előállítására, amelyek a pórusstruktúra rendezettségének megtartása mellett nagyobb átmérőjű pórusokkal rendelkeznek, és így lehetővé teszik nagyobb molekulájú anyagok módosítását is. Ezért megkezdődött a rendezett mezopórusos anyagok kutatása és előállítása [2].

A pórusos anyagok közé tartoznak a szilikagélek is, melyeknek mikropórusos, illetve mezopórusos formái is ismertek. A mikropórusos szilikagéleket hidrotermális hőkezeléssel mezopórusossá lehet alakítani [4, 5]. Jó adszorpciós kapacitásuk miatt lényeges szerepet töltenek be például különböző kromatográfiás vizsgálatok során (pl: vékonyréteg kromatográfia). A makropórusos anyagok közé tartozik például az aktív szén, de az Ytong téglá is, amit jó hő-, és hangszigetelő tulajdonságai, valamint könnyű megmunkálhatósága miatt az építőiparban alkalmaznak. Az aktív szenet pedig szűrőként, derítőanyagként, szagfogóként és hordozóként többek között a gyógyszeriparban használják fel.

A mezopórusos anyagok előállítás háromféle módon történhet: soft-, hard-, illetve dual-templát felhasználásával. A templát olyan molekula vagy nagyobb egység, amely egy új anyag létrejöttéhez mintául szolgál. A soft templát esetében szol-gél eljárást alkalmazunk, vagyis a kolloid mérettartományba eső (1-500 nm) szemcséket prekursor anyagból kiindulva folyadékközegben állítjuk elő. Hard templátos szintézis folyamán soft templátot

alkalmazunk vázként, melyet a szintézist követően fizikai vagy kémiai úton eltávolítunk, így kialakítva a kívánt morfológiát. A dual templátok esetében egyszerre alkalmazzuk a soft- és hard templátokat.

Munkánk során a soft-, illetve hard templátos szintéziseket is végeztünk. A hard templátok általában alkalmasabbak a mag-héj struktúrák előállításához, mint a soft templátok. Az üreges nanoszerkezetek előállításához az alkalmazott templátokat hőkezeléssel és/vagy oldószeres mosással távolítják el [6],[7],[8],[9],[10].

## **2.3 Polisztirol templáttal előállított üreges szilika nanoszerkezetek**

Az üreges szilika nanogömbök felhasználási lehetőségei széleskörűek, mivel nagy fajlagos felülettel, jó kémiai stabilitással, szűk pórusméret-eloszlással, alacsony sűrűséggel és toxicitással, valamint magas biokompatibilitással rendelkeznek. Ezen tulajdonságaiknak köszönhetően sikeresen alkalmazhatóak katalizátorhordozóként, gyógyszerhatóanyag-szállítóként, hőszigetelőként, szűrőként, illetve szenzorként [6],[11],[12],[13],[14],[15].

Az üreges nanogömbök mérete és minősége az előállításukhoz alkalmazott templáttól függ. Különböző kémiai módszerekkel állítanak elő ilyen nanoszerkezeteket soft (például micellák, emulziós cseppek) és hard (például kolloid polimer részecskék) templátok felhasználásával. Ennél a módszernél a hard templátos megnevezést használjuk, mivel a végleges szerkezet elérésének érdekében azokat eltávolítjuk [6],[7],[8],[9],[10].

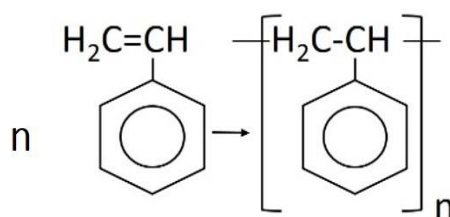
### **2.3.1 Polimertemplát előállítása**

A polimertemplát előállítása többféle módon történhet. A folyamat lehet gyökös, vagy emulziós polimerizációs.

#### **2.3.1.1 Gyökös polimerizáció**

Polimerizációnak nevezzük azokat a kémiai reakciókat, melyek során monomerekből polimerek keletkeznek. A monomerek kettős-, vagy hármas kötést tartalmazó molekulák, amelyek láncreakcióban kapcsolódnak össze. A reakció folyamán melléktermék nem keletkezik. A folyamat aktiváló ágense szabad gyök (gyökös polimerizáció), kation vagy anion (ionos polimerizáció) lehet.

A gyökös polimerizáció mechanizmusának első lépése az iniciátormolekula bomlása, mely szabadgyököket eredményez. A bomlás fotolitikus vagy termikus lehet. A gyökök képesek a monomer molekulákkal reakcióba lépni, amelyek ezután képesek egymáshoz kapcsolódni és polimerláncokat alkotni. A folyamat során láncátadási reakció is lezajlik, amely során a növekvő makrogyökök szubsztitúciós reakcióba is lépnek a rendszerben lévő egyéb anyagokkal, amely révén a makro gyökből polimermolekula, a reakciópartnerből pedig szabad molekula keletkezik. A polisztirol esetében ez a láncátadás egy idegen anyagra, az úgynevezett láncátadászerre történik, amelyet így a polimerizációs fok szabályzására használhatunk fel. Előbbi anyagok könnyen lépnek reakcióba gyökökkel. A folyamat lánczáró lépéssel végződik, mely megállítja a további növekedést. Lánczáró lépés lehet például egy iniciátor és egy makro gyök vagy két makro gyök összekapcsolódása. Az 2.1. ábra a sztírol molekula polimerizációját szemlélteti. [16]

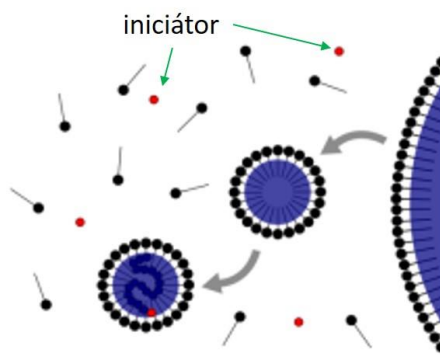


2.1. ábra: Sztírol molekula polimerizációja.

### 2.3.1.2 Emulziós polimerizáció

Az emulziós polimerizációt a 2.2. ábra szemlélteti sematikusán. A folyamat szabad gyökös mechanizmuson alapul, mely során a monomer vizes diszperziója polimerszemcsék stabil diszperziójává alakul. Az emulzió monomert, iniciátort, diszperziós közeget és emulgeálóanyagot tartalmaz. Ez utóbbinak korlátozott az oldhatósága és egy kritikus koncentráció felett micellákat képez. A micellák, vízben nem oldódó monomer esetén, csak kis részüket teszik oldhatóvá a monomereknek, így jelentős tömegük a monomercseppben van. Az iniciátor vízoldható komponens, így a cseppben a polimerizáció nem tud lejárni, csak a folytonos vizes fázisban. A növekedési reakciót a diffúzió tartja fenn, míg a cseppekből kidiffundáló monomer a monomerkoncentrációt. A micella növekedésével a felületen egyre több emulgálószer adszorbeál, ennek hatására felszabadulnak a bezárt monomer molekulák. Ezután a polimerizáció állandó sebességgel folyik amíg a monomer el nem fogy a vizes fázisból. Ezután a polimerizációs sebesség csökkenni kezd. Az emulziós

polimerizáció előnyei, hogy magas konverzió érhető el, a végtermék akár azonnal használható, valamint a polimerizációs sebesség magas [17].

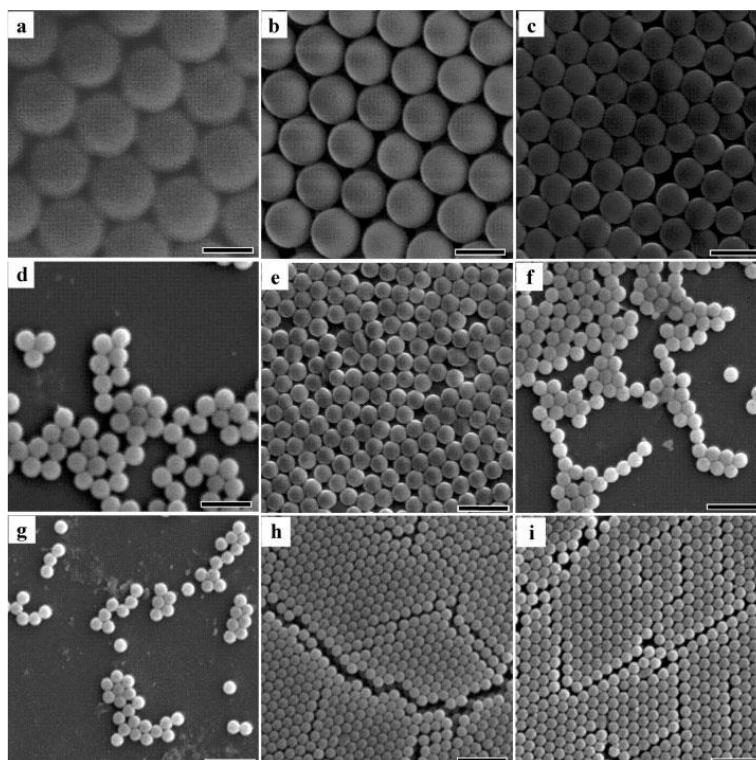


2.2. ábra: Emulziós polimerizáció [17].

A polisztirol gömböknek többféle előállítási módja is van, mellyel szűk részecskeméret-eloszlást és erős monodiszperzitást érhetünk el: használhatunk felületaktív kationos, anionos, illetve amfoter iniciátort [18]. Számos kutatócsoport foglalkozik a polisztirol méretének változtatásával is, ami az iniciátor és a stabilizátor arányának változtatásával lehetséges [19],[20].

Iniciátorként kálium-perszulfátot (KPS) és stabilizátorként polivinil-pirrolidont (PVP) használva monodiszperz polisztirol gömböket lehet előállítani. A gömbök mérete a PVP koncentráció növekedésével csökken, így a méret a stabilizátor koncentrációjának változtatásával szabályozható a 200-1500 nm mérettartományon belül. Azt is megállapították, hogy az inhibítor szobahőmérsékleten való hozzáadása nagyobb gömbméretet eredményezett, mint 70 °C-on és az inhibítor jelenléte csökkenti a termék méretét [20].

A polisztirol gömbök méretének csökkenéséhez vezet az iniciátor koncentrációjának növelése is [20],[21]. A monomer koncentrációjának növelése viszont a polimergömbök méretének növekedését eredményezi. A 2.3. ábra a különböző koncentrációban alkalmazott PVP terékméretre gyakorolt hatásait mutatja [21].



2.3. ábra : Különböző koncentrációban alkalmazott (a) 0, (b) 0,41, (c) 0,603, (d) 0,83, (e) 2,48, (f) 4,13, (g) 5,78, (h) 7,43, illetve (i) 9,08 tömeg% PVP hatása a polisztirol gömbök méretére. A skála 1  $\mu\text{m}$ -t jelöl a felvételeken [21].

A reakcióhőmérséklet 60 °C-ról 90 °C-ra növelése során a részecskeméret nem túl jelentős mértékben, de csökken. Ez annak köszönhető, hogy magasabb hőmérsékleteken sok gyök keletkezik rövid idő alatt, ami kisebb részecskéket eredményez. Ezzel szemben alacsonyabb hőmérsékleteken kevesebb gyök keletkezik hosszabb idő alatt, így nő a részecskék mérete.

A reakcióidőnek fontos befolyásoló hatása van a részecskék méretére. A láncátadási és láncnövekedési folyamatok az első 6 óra során a legaktívabbak. Ezután a részecskék méretnövekedése lelassul, köszönhetően a lánclezárodási folyamatoknak. Mindezek ellenére érdemes 24 órás reakcióidőt tartani, hogy végbe menjen az összes lánclezárási reakció [19],[20].

### 2.3.2 Szilikahéj előállítása

Üreges nanogömböket hard és soft templátokkal is előállítottak már. A hard templátok hatékonyabb szintézist eredményeznek a morfológiai eloszlást és a szemcseméret szabályozását tekintve, valamint kevésbé érzékenyek a reakciókörülményekre, mint a soft templátok [8],[9],[10].

A szintézis során templátként polisztirol (PS) gömböket használunk, melyeknek a felületét vonjuk be szilikahéjjal. Az amorf szilika előállítását a Stöber módszerrel végezzük [22]. Az eredeti módszert kisebb módosításokkal a mai napig alkalmazzuk.

A hard templát módszerek során fontos, hogy a templát felületén töltéseket rögzítsünk, vagyis a felület funkcionálizáljuk, amire a szilika stabilan tud polikondenzálódni. Jelen esetben a funkcionálizálást megfelelő mennyiségű PVP biztosítja [20].

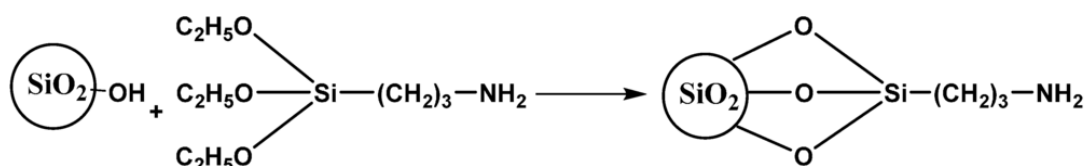
A PS felületének funkcionálizálására másik lehetőség, hogy a felületre pozitív töltésű amincsoportokat viszünk fel, majd erre kondenzáltatjuk a prekuzort.

Az üreges szilikahéjak szintézise úgy történik, hogy a mag-héj struktúrákat adott hőmérsékleten hőkezeljük. A hőkezeléssel a templátot távolítjuk el, így üreges gömböket kapunk. A gömbök felületén létrejövő lyukak a templát távozási helyei. Az így kialakuló nanoszerkezetek a lyukaknak köszönhetően jó vivőanyagok, mivel rajtuk keresztül a gömbök belseje is feltölthető [6].

### 2.3.3 Aminopropil-funkcionalizált szilikahéj előállítása

Napjainkban érdekes kérdéssé vált az üreges szilika héjak egyszerű és kontrollálható reakcióval történő módosítása különböző funkciós csoportokkal [13],[14],[23],[24]. A részecskék felületének funkcionálizálásával, mely során a szilika héjon található hidroxil-csoportokat cseréljük le a megfelelő funkciós csoportra, lehetővé tesszük a héjak egyedi és specifikus alkalmazását. Az aminopropil-funkcionalizálás tipikusan poláris protonos oldószerek alkalmazásával történik, például metanolban vagy etanolban. Shang és munkatársai toluolos közeget alkalmaztak MCM-41 módosításához és kvantum dotok Au/SiO<sub>2</sub> szerkezetek felületére történő rögzítéséhez, de ezt az eljárási módszert javasolták a szilika gömbök funkcionálizálásához is [25],[26]. Leggyakrabban 3-aminopropil-trietoxiszilán (APTES), 3-merkaptopropil-trietoxiszilán és különböző polietilén-glikol (PEG)-szilánok használatosak a nanorészecskék funkcionálizálására [27],[28]. Az amino-

szililezett felületeket széles körben alkalmazzák a biokémiában, analitikai kémiában, katalitikus folyamatokban és az iparban [29],[30],[31]. A funkcionizált felületeket gázfázisban is elő lehet állítani, de a reakció általában folyadékfázisban történik [32]. Leggyakrabban a már említett APTES használatos amino-funkcionizált felület létrehozásához [33]. Az aminopropil-funkcionizálás sematikus illusztrálását 2.4. ábra szemlélteti.



2.4. ábra: Aminopropil-funkcionizálás a szilika héjak felületén.

### 2.3.4 Üreges szilika nanogömbök felhasználási lehetőségei

Az üreges (szub)mikrométeres gömböknek speciális optikai, elektromos és mágneses tulajdonságaik is lehetnek [34]. Nagy fajlagos felületüknek köszönhetően használhatók a katalízis területén, lítium-ion akkumulátorokban, illetve gázszenzorként is. Mivel sűrűségük kicsi, így szerkezeti anyagok könnyítésnél előnyösen használhatóak a mechanikai tulajdonságok megtartása mellett, továbbá nem elhanyagolható a hőszigetelő tulajdonságuk sem [35]. Biokompatibilis tulajdonságaik miatt az üregek jól használhatók gyógyszer hatóanyagok szállításában és célba juttatásában [11],[28].

Nem szabad elfeledkezni az üreges szilika nanogömbökből létrehozható nagyobb 2D-s és 3D-s struktúrákról sem, amelyeket mint üreges réteg- vagy tömbszerű szerkezeteket lehet alkalmazni. Érdekes és újszerű optikai, vezetési tulajdonságaik lehetnek a rendezett, azonos nagyságú üregeiknek (pórusaiknak) köszönhetően [6],[11],[12],[13],[14],[15].

## 2.4 Mezopórusos oxidok előállítása és jellemzése

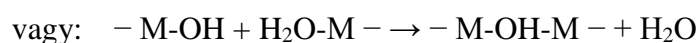
### 2.4.1 Soft templáttal szintetizált mezopórusos oxidok

Mezopórusos szilikák jellemzően soft templát felhasználásával készülnek. A soft templátok általában amfifil molekulák, főként felületaktív anyagok és amfifil polimerek, például Pluronic P123, Triton-X114 vagy Tween-20.

A soft templátos módszer a szol-gél eljárásan alapul. A szol-gél eljárás során a nanoméretű oxidrészecskéket vagy az oxidbevonat alkotóelemeit egy ún. prekursor anyagból kiindulva folyadékközegben állítjuk elő. A folyamat során céltermékként általában szervetlen oxidok képződnek [36],[37],[38].

Ezen eljárás különböző állapotú nanoszerkezetű anyagok, nanorészecskék, bevonatok, kompozitok, illetve tömbi anyagok előállítására is alkalmazható. A szol egy kolloid diszperz rendszer, melyet gél állapotba vihetünk át a kolloid részecske hidrátburkának elvonásával. A gél olyan koherens kolloid rendszer, kapcsolt hálózat, amely szubmikrométeres méretű pórusokat és 1 µm-nél hosszabb polimerláncokat tartalmaz [39].

A nanorészecskék kialakulásának folyamata két egymást követő lépésből áll:



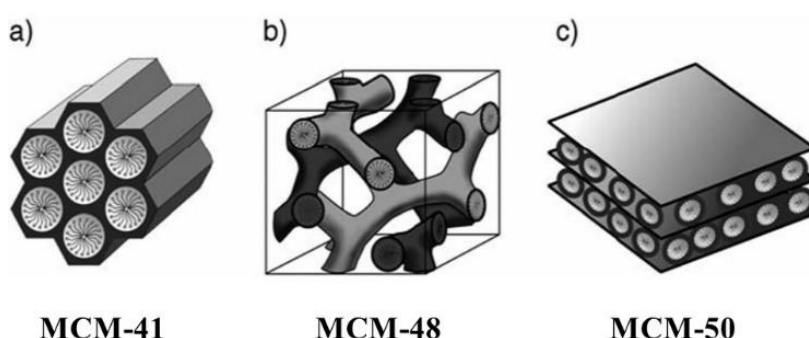
A fent említett folyamatok eredményeként egy stabil kolloid rendszer, azaz szol jön létre [38].

A szol-gél eljárások felhasználási lehetőségeinek kutatása az elmúlt három évtizedben került a nanotudományokkal foglalkozó szakemberek érdeklődésének fókuszába. Bár az ezen rendszerek szintéziséhez szükséges ismeretek régóta ismertek, „újrafelfedezésük” elsősorban a nanotechnológia térhódításának köszönhető.

1993-ban Iganaki és munkatársai FSM-16 (Folded Sheets Mesoporous Material) előállítását publikálták [37] egy korábban Yanagisawa és munkatársai által szintetizált (nagy fajlagos felülettel és szűk pórusméret-eloszlással rendelkező) mezopórusos szilika továbbfejlesztéseként. Ezekben az években a Mobil Research and Development Corporation kutatói állították elő az FSM-16-hoz hasonló, de képződési mechanizmusában eltérő anyagcsaládot [40]. A kutatók által kifejlesztett anyagcsaládnak (M41S család) három



különböző szerkezetű tagja ismeretes. Ilyen az MCM-41, az MCM-48 és az MCM-50 (2.5. ábra). Ezek közül a legelterjedtebb az MCM-41, melynek pórusméretei egységesek, nagy fajlagos felülettel ( $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) és hexagonális pórusszerkezettel rendelkeznek. Használták katalizátorhordozóként, illetve később nanocsövek és nanorészecskék hard templátjaként. Alkalmazhatóságát segíti jó termikus, kémiai és mechanikai stabilitása. Míg az MCM-41 és MCM-48 viszonylag stabil, az MCM-50 nem bizonyult stabilis anyagnak [41],[42],[43].



2.5. ábra: Az M41S család tagjainak sematikus felépítése.

Az MCM-41 előállítását vizes közegben, lúgos körülmények között hajtották végre, melyben a szilikácionok hidrolízise és polikondenzációja játszódik le. Abban az esetben, ha felületaktív szerves anyag (templát) is jelen van, akkor kiépül egy rendezett, szerves-szervetlen kompozit anyag. Hőkezelést követően a felületaktív anyag eltávozik és adott szerkezetű pórusos szilika vázat eredményez [44],[45].

Az M41S anyagok megjelenése nagy fejlődést jelentett a mezopórusos anyagok előállítása terén, mivel a szintézis körülményeit megváltoztatva (szilíciumforrás és a felületaktív anyag változtatása) további hasonló tulajdonságú anyagokat (MSU - Michigan State University Material, MCF - Mesoporous Cellular Foam, KIT - Korea Institute of Technology, SBA - Santa Barbara, FSM - Folded Sheet Materials stb.) állítottak sikeresen elő.

Több kutatócsoport is sikeresen bizonyította, hogy a pórusok szerkezete és a mezopórusos anyag morfológiája a szintézis körülményeivel kontrollálható. Vartuli és munkatársai 1994-ben bebizonyították, hogy a pórusszerkezet befolyásolható a kiindulási anyagok relatív koncentrációjával, valamint megfigyelték, hogy a hosszabb szénlánc nagyobb pórusátmérőt eredményez [46]. Ezen felül a végső szerkezetet a felületaktív

anyag/Si arány is jelentősen befolyásolja. Ha ez az arány kisebb, mint egy, akkor hexagonális MCM-41 keletkezik, de ha egynél nagyobb, akkor köbös MCM-48 fázis alakul ki. Az arány további növelésével lamelláris fázist kapunk [45]. A szintézis során a pH-nak is jelentős szerepe van, mivel azt csökkentve a keletkező MCM-41 rendezettség és stabilitása nagymértékben javult, de hidrotermális kezelés is befolyásolja a kialakuló pórusokat [47]. Grün és munkatársai az MCM-41 esetében azt tanulmányozták, hogy hogyan befolyásolható a kialakuló szerkezetet, ha a folyamatot ammónia hozzáadásával katalizálják, valamint rövid szénatomláncú alkoholt adnak társoldószerként az oldathoz. Kutatásaik során arra jutottak, hogy különböző gömb alakú részecskék (400-1100 nm) is kialakíthatóak [48]. 2012-ben Sangchoom és munkatársai kísérletsorozatokkal bizonyították a hőkezelések (kalcinálás és hidrotermális kezelés) hatását az MCM-41 pórusszerkezetének változására. Megállapították, hogy hidrotermális hőkezelés hatására nő a fajlagos felület nagysága, a pórustérfogat, valamint a magasabb hőmérsékletű (1000 °C) kalcinálás a stabilitást növeli [49]. Miyazawa és munkatársai azt vizsgálták, hogy a reakcióhőmérséklet és a TEOS/felületaktív anyag arányával befolyásolni tudták a mezopórusos anyagok falában található mikropórusok mennyiségét [50].

Az SBA-15 (Santa Barbara) hasonló hexagonális szerkezettel rendelkezik, mint az MCM-41. Azonban míg utóbbi pórusai közt nem volt kapcsolat, az SBA-15 hengeres pórusait csatornák kötik össze. Először 1998-ban állították elő Zhao és munkatársai [51], mikor módosítani kívánták az MCM-41-es testvéranyag pórusátmérőjét. Az addigi 2-4 nm-es pórusok méretét sikerült megnövelni 5-30 nm-ig. A szabályos kör keresztmetszetű pórusokat 5-6 nm-es falak választják el egymástól. Érdekesség, hogy a fal önmagában amorf szerkezetű szilikából épül fel, a pórusok mégis szabályos elrendezést mutatnak. A rendezett mezopórusos csatornák mellett találtak a hexagonális szerkezet amorf falában további mikro- és mezopórusokat is. Az SBA-15 előnye nagy fajlagos felülete és pórusmérete mellett a termikus és hidrotermális stabilitása. Ez azért fontos, mert viszonylag nagy hőmérsékleteken sem omlik össze a szerkezet [51],[52]. Előállításához a Pluronic-123 nevű kopolimert (poli-etilén-oxid; poli-propilén-oxid; poli-etilén-oxid) használnak templát anyagnak [53], és tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) a szilika szerkezetet kialakító komponensként. A templát molekulát hőkezeléssel távolítják el, amely egyben megnyitja a pórusokat és az esetleges adszorpciós helyeket [54].

Az SBA (Santa Barbara) család tagja az SBA-16 is. Ez azért is fontos, mivel a polietilén-oxid (PEO) csoport méretétől függ a periodikus elrendeződés, vagyis hogy a

termék hexagonális (SBA-15) vagy köbös (SBA-16) szimmetriájú lesz-e [51],[55]. Összehasonlítva más mezopórusos anyagokkal, az SBA-15 és SBA-16 akár 30 nm-es pórusmérettel és 6,4 nm falvastagsággal is rendelkezhetnek. Katalitikus reakcióban való felhasználásuk igen nagy figyelmet kapott, mivel a nagy fajlagos felületük, valamint a pórusszerkezetük révén a reaktánsok könnyen hozzáférnek az aktív centrumokhoz [56].

Az MCF-17 (Mesoporous Cellular Foam) megjelenése a 90-es évek végére tehető. Schmidt-Winkel és munkatársai 1999-ben sikeresen szintetizáltak szűk pórusméret-eloszlású mezopórusos szilikákat [57]. Az SBA-15-höz hasonlóan ebben az esetben is amfifil triblock-kopolimert (Pluronic P123) alkalmaztak. A két anyag összehasonlító tanulmánya, mely a fázisátmeneteket vizsgálta részletesen, 2000-ben jelent meg [58]. További kísérleteket végeztek, hogy a pórusméretet szabályozni tudják. Megállapították, hogy a pórusméret a hozzáadott szerves duzzasztószer mennyiségétől és a hőkezelési paraméterek változtatásától függ. Az MCF-ek egyenletes, 24-42 nm átmérőjű gömb alakú cellákból állnak, fajlagos felületük  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -re tehető, és 80-84%-os porozitással rendelkeznek [59]. Az MCF-ek a viszonylag nagy pórusainak és fajlagos felületeiknek köszönhetően széles körben alkalmazhatóak [60],[61],[62],[63].

KIT-6-ot (Korea Institute of Technology) először Ryoo és munkatársai állítottak elő 2003-ban [64]. A Pluronic P123-at butanollal kombinálták, hogy vizes közegben irányítani tudják a struktúra kialakulását. Az előállított szilika hengeres pórusrendszerű, kettős folytonosságú pórusokkal, melyek átmérője 4-12 nm [65]. A KIT-6 mezopórusos szilika iránt nagy érdeklődés mutatkozott. Sokféle területen tanulmányozták, például mint katalizátorhordozót [66],[67], valamint templátként mezopórusos szenek [68],[69],[70], kerámiák [71], fémek [72], és fém-oxidok [73],[74],[75],[76],[76],[77],[78] templátjaként.

Napjainkban a szilikahabok felhasználása széleskörűen elterjedt. Közismertebb felhasználásaik közé tartozik például a katalizátorként, katalizátorhordozóként, kompozitokban, illetve adszorbensként történő alkalmazásuk. Az első mezopórusos szilikahabot Bagshaw és munkatársai 1999-ben állították elő szol-gél eljárással [79]. Híg oldatot készítettek, amely valamilyen felületaktív anyagot (például: Triton N-101 nonyl PEO<sub>10</sub>) tartalmazott. Szilikaforrásként tetraetil-ortoszilikát (TEOS-t) használtak, majd a szintézis végeztével ők hidrotermálisan hőkezelést (100-150 °C-on) és/vagy kalcinálást alkalmaztak 450 °C-on, így egy szervesetlen szilikahabot kaptak, melynek tulajdonságai az előállítás körülményeivel (például a pH-val) befolyásolhatók [79],[80],[57]. Munkánk

folyamán mi a Bagshaw-féle szintézist alkalmaztuk, de a szintézis körülményeit módosítottuk.

#### 2.4.2 Hard templáttal szintetizált mezopórusos oxidok

A mezopórusos szilikák 1990-es évekbeli felfedezése óta a mezopórusos fém-oxidok blokk-kopolimerek - mint soft templátok – felhasználásával történő szintézise jól járható útként rajzolódott ki [78]. A szilikák alacsony hőstabilitása korlátozta a fém-oxidok előállításának elterjedését. Ez érinti a mezopórusos nem-szilika oxidok szintézisét és összetételét. Számos előállítási módszer létezik, többek között a kolloid kristályos (3D kolloid kristályok adják a vázat), a hard templát (mezopórusos szilika vagy szén a képződésük alapja) és soft templát (felületaktív anyagok vagy blokk-kopolimerek a váz anyagai) megközelítés.

Ha mezopórusos szilikát alkalmazunk hard templátként, akkor sok átmenetifém-oxid kristálya képes a templát pórusainak belsejében fejlődni, majd a pórushálózatot eltávolítva oldószeres mosással és/vagy hőkezeléssel, csak a beépült mezopórusos fém-oxid marad vissza.

A mezopórusos fém-oxidok különböző elrendeződésben más-más sajátosságokkal bírnak. Ezen tulajdonságok változtathatók a szintézis paramétereinek befolyásolásával, hőkezeléssel stb. A nem-szilika mezopórusos oxidok mára széles körben ismertek, beleértve az alkotó anyagokat, struktúrájukat és a szintézisüket. Általános tulajdonságaikat úgy, mint a pórusméretüket, kristályosságukat már szintén kontrollálni tudjuk. Gyakorlati jelentőségük leginkább a katalízisben, az orvoslásban, a környezetvédelemben, és a mágneses adatrögzítésben van [81],[82],[83].

Számos mezopórusos szilika (SBA-15, SBA-16, KIT-6, MCF-41, FDU-12 stb.) választható hard templátként a kristályok növekedésének korlátozása érdekében [83]. Yue és munkatársai az alkalmazott templát eltávolítására hidrogén-fluoridos és nátrium-hidroxidos mosást alkalmaztak, de ezeken kívül más eltávolítási módszerek is ismertek. Minden mezopórusos fém-oxid szintézise során az adott fém nitrátjából [82],[84],[85],[86], illetve kloridjából [87] indulnak ki.

2003-ban Zhu és munkatársai SBA-15 felhasználásával állítottak elő mezopórusos króm-oxidot. A mezopórusos szilika felületén lévő szilanol-csoportokat amino-szililezéssel

állították elő. A vázként alkalmazott SBA-15 templátot hidrogén-fluoriddal távolították el [88]. Az oldószeres templáteltávolítást nem csak HF és NaOH mosással lehet elvégezni, hanem akár KOH-tal is. SBA-15 templátot alkalmazva Wang és munkatársai mezopórusos NiO-ot szintetizáltak ezzel az eljárási módszerrel [89].

Sokféle mezopórusos fém-oxid készíthető (például  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) mezopórusos szilikák, mint templátok alkalmazásával [83]. A mezopórusos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  katalizátorként alkalmazható hidrogén, szén-monoxid és nitrogén-oxid oxidációjában [90],[91],[92]. Mezopórusos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  előállításához alkalmaztak SBA-15-öt és KIT-6-ot egyaránt, Tian és munkatársai párologtatásos módszert [93],[94], Wang és munkatársai [95], valamint Yua és csoportja [96] szilárd-folyadék módszert használtak. Több kutatócsoport bizonyította, hogy más mezopórusos szilikákat (FDU-12 és SBA-16) is sikeresen lehet alkalmazni [97],[98],[99].

A mezopórusos NiO potenciálisan felhasználható elektrokémia eszközökben, mivel jó elektrokémiai tulajdonságokkal bír [89],[100]. Ebben az esetben is több típusú mezopórusos szilikából indulhatunk ki [96],[98].

A mezopórusos  $\text{CeO}_2$  akrilsav és szén-monoxid oxidációjához [101],[102],[103], illetve metanol bontásához [104] jól alkalmazható katalizátor. Összehasonlítva a tömbi formájával, a mezopórusos cérium-oxid nagyobb katalitikus aktivitást mutat CO oxidációjakor relatív alacsony hőmérsékleten. Ennek oka a nagyobb hasznos felülete. Előállítása a korábbiakhoz hasonlóan történik [93],[94],[97],[98]. A mezopórusos  $\text{CeO}_2$ -ot felhasználják energia átalakítására, valamint tárolására is, például a napelemeknél. [83]

A mezopórusos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  szintén fontos szerepet játszik az elektrokémiában [83], illetve katalízisben úgy, mint az alifás karboxilsavak hidrogénezése, valamint etán szén-monoxiddal történő dehidrogénezése [105].

A  $\text{MnO}_2$  fontos felhasználási területe a lítium – mangán-oxid akkumulátorok előállítása, de széles körben alkalmazzák elektródok és mágneses anyagok létrehozásában, valamint katalizátorként VOC (volatile organic compound, azaz illékony szerves anyagok) eltávolításához. [83],[97],[106],[107],[108],[109],[110].

A különböző eljárásokkal és templátok alkalmazásával a pórusméret, a fajlagos felület, a pórustérfogat és a pórusmintázat változtatható, így ezek az anyagok ma már széles körben használatosak az ipar és a tudomány több területén.

## 2.5 Katalízis

A katalizátorok olyan vegyületek, melyek lecsökkentik az adott reakció aktiválási energiáját és meggyorsítják a folyamatot az egyensúly befolyásolása nélkül. A reakció közben reagálnak a reakcióban részt vevő anyagokkal, majd a folyamat végén kiindulási állapotukba alakulnak vissza. A katalizátorokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy a reakció lejátszódásakor a katalizátor a reakcióeleggyel azonos vagy eltérő fázisban van-e. Ezek alapján lehet homogén, illetve heterogén katalizátorokról beszélni.

A katalizátorhordozók az aktív komponens váz-, illetve kötőanyagai. Katalitikus aktivitásuk az adott reakcióban legtöbbször elhanyagolható, vagy egyáltalán nincs. Korábban a hordozókat azért alkalmazták, hogy takarékoskodjanak az aktív anyag mennyiségével. Ma már tudjuk, hogy a hordozók befolyásolhatják a katalizátor élettartamát, szelektivitását, valamint hatással vannak a katalitikus aktivitásra is [111].

A katalitikus kémiai reakciókat kvantitatívan jellemezhetjük a konverzióval, a szelektivitással és a hozammal. Ha két egymástól független reakció megy végbe egy időben, akkor a szelektivitás a két reakciósebességi együttható aránya. Egy másik fizikai jellemző az aktivitás. Az aktivitást jellemezhetjük a TOF (turnover frequency) értékkel, amely azt mutatja meg, hogy egy másodperc alatt egy aktív centrumon hány darab molekula alakul át.

A mezopórusos oxidok elterjedten használatosak katalizátorhordozóként, mivel nagy fajlagos felülettel, valamint jól kontrollálható pórusmérettel rendelkeznek.

### 2.5.1 EtOH bomlási folyamatok

Az utóbbi évtizedben a csökkenő petrolkémiai tartalékok, valamint a globális környezetvédelmi kérdések miatt széles körű erőfeszítések történtek alternatív energiaforrások megkeresésére [112],[113]. Az egyik lehetséges alternatív energiaforrás az etanol, mivel nem toxikus, megújuló, ugyanakkor a benzinhoz és gázolajhoz hasonlóan nagy energiasűrűségű [114]. A 2.1. táblázat néhány energiahordozó energiasűrűségét mutatja be tömeg- és térfogategységre vonatkoztatva. Az etanolt széleskörűen alkalmazzák a kémiai- és üzemanyagiparban, például hidrogéntermelésnél [115], etanolos üzemanyagcelláknál [116], valamint az aldehidek és ketonok szintézisének [117]. Az etanol gőzfázisban történő termikus bontása során a reakció több irányba is végbemehet az alkalmazott katalizátoroktól, valamint a reakció körülményeitől függően [112].

2.1. táblázat: Néhány energiahordozó tömeg- és térfogategységre vonatkoztatott energiasűrűsége.

	energiasűrűség	
	tömegegységre (MJ·kg <sup>-1</sup> )	térfogategységre (GJ·m <sup>-3</sup> )
<b>metán / földgáz (légköri nyomáson)</b>	51	0,033
<b>elemi szén / kőszén</b>	33	75
<b>hidrogén (légköri nyomáson)</b>	118	0,0097
<b>szőlőcukor</b>	16	25
<b>oktán / benzin</b>	46	32
<b>metanol / metil-alkohol</b>	22	17
<b>etanol / etil-alkohol</b>	27	21
<b>újratölthető elem</b>	0,31	1,1
<b>természetes urán (maghasadás)</b>	590000	11000000
<b>víz (elképzelt fúziós erőműben)</b>	68000000	68000000

Az etanol bomlásának és oxidációjának katalizátorokra gyakorolt hatását tisztázandó számos kísérleti és elméleti vizsgálatot végeztek. Többek között Choi és munkatársai a Rh(111) felületén vizsgálták a változásokat DFT (density functional theory) és KMC (kinetic Monte Carlo simulation) módszerekkel [118]. Kimutatták, hogy az etanol szénre és CO-ra bomlik különböző intermedierek keletkezésével, valamint az etanol bomlási folyamat során keletkező akadályok nem a C-C kötések miatt, hanem a Rh(111) felületén lévő C-szennyezés miatt alakulnak ki, ezért Pt-val vagy Pd-mal ötvözik a Rh-ot. Lee és csoportja XPS mérésekkel igazolták a Pt(111) felületén végbemenő változásokat [119]. Felületkémiai

vizsgálataik során arra jutottak, hogy kemiszorbeált CO és gázfázisú CH<sub>4</sub> fejlődése kíséri az acetil (közttermék) dekarbonilációját szobahőmérsékleten.

Az EtOH oxidációját Bowkerék már 1997-ben vizsgálták Pd (110) felületén [120], ahol arra jutottak, hogy a bomlás folyamán a keletkező metilcsoportok hidrogénnel reagálva alacsony hőmérsékleten metánná alakíthatóak. Guenardék vanádium- és titán-karbid felületén vizsgálták az etanol és 2-propanol bomlási folyamatait [121]. Katalizátorok felületén történő változásokat többen is tanulmányoztak DFT módszerrel, például Alcalá és munkatársai etanoltól kiindulva a C-C és C-O kötési kialakulását vizsgálták Pt (111) felületén [122], Pistonesi és csoportja a metanol adszorpcióját és disszociációját  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C (001) felületén [123]. Etanol adszorpcióját, deszorpcióját, valamint disszociációját Mo<sub>2</sub>C/Mo (100) felületén Farkas és munkatársai vizsgálták, mely során TPD-vel (thermal desorption) három adszorpciós réteget különböztettek meg [124].

Munkánk során 100-300 °C között történő gőzfázisú EtOH bomlási folyamatokat vizsgáltunk különböző méretű Pt-nanorészecskékkal dekorált mezopórusos hordozókon. A vizsgált reakció két irányban játszódik le. Az egyik út a dehidratáció, melynek során etén keletkezik, míg a másik a dehidrogénezés, amikor is acetaldehid, majd metán és szén-monoxid jön létre. Hasonló reakciókat már 1988-ban is vizsgáltak Kim és munkatársai TiO<sub>2</sub> felületén [125]. Kísérleteik során arra jutottak, hogy az alkoxidok bomlási kinetikája és szelektivitása függ az alkohol szerkezetétől.

### 2.5.2 Hidroszililezési reakciók

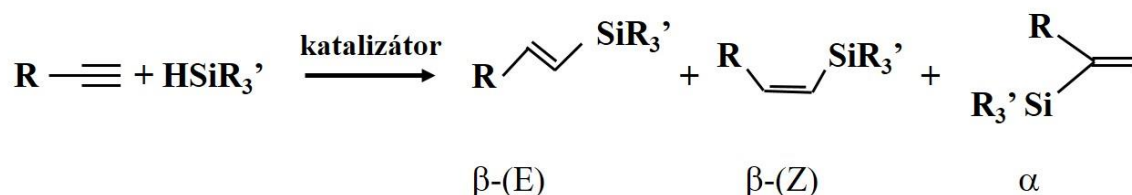
Hidroszililezési reakciónak nevezünk minden olyan reakciót, amiben szilícium addíciója történik kétszeres vagy háromszoros szén-szén kötésre, szén-heteroatom kötésre, illetve heteroatom-heteroatom kötésre. A heteroatomok általában nitrogén- és oxigénatomok. Az első hidroszililezési reakciót közel hetven éve, 1947-ben sikerült végrehajtania Leo Summernek. A reakció az 1-oktén triklórszilánnal való hidroszililezése volt acetil-peroxid jelenlétében.

A vizsgálataink során egy alkin reakciójával foglalkoztunk. Az alkinek hidroszililezése során keletkező termékek kettős kötése miatt a legstabilabb hidroszililált termékek. Ezen reakciók további előnye a magas atomhasznosítás, a viszonylag alacsony költség, illetve az alacsony toxicitás. A mai vizsgálatok arra törekszenek, hogy felfedjék ezen reakciók régió-, illetve sztereoszerektivitását. A korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy



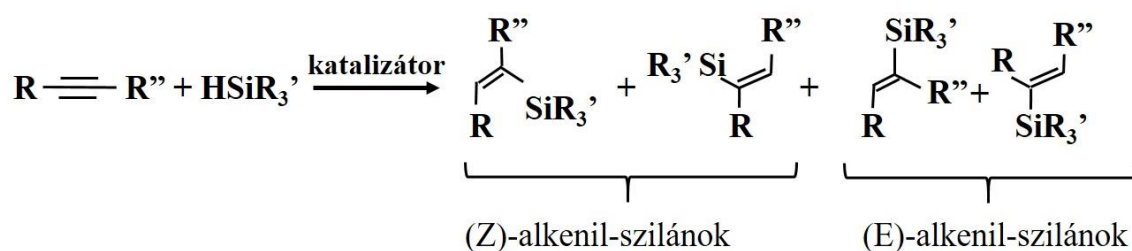
homogén katalízissal, azon belül fémkomplex homogén katalizátorokkal érhetünk el megfelelő aktivitást és szelektivitást. Az elmúlt évek vizsgálatai alapján azonban a heterogén katalízis is előtérbe került.

Az általános alkin hidroszililezési reakció az alábbi módon írható fel (2.6. ábra).



2.6. ábra: Alkinek hidroszililezési reakciója [126].

Látható, hogy a hármas kötés felszakadásakor két addíciós hely keletkezik, ahová a szilán molekula beköthet. Ettől függően kétféle termék keletkezhet (alfa és béta). A béta termékben előfordul cisz-transz izoméria is, így a tényleges termékszám 2-3 között változik, mivel egyes esetekben a cisz-transz átalakulás energiaszükséglete kicsi, tehát könnyen átfordul egymásba a két izomer [127]. Előfordulhat az is, hogy a hármas kötés a molekulán belül helyezkedik el, ilyenkor változik a termékek száma. Vizsgálni kell, melyik szénatomhoz köt a szilán molekula, valamint mindkét esetben keletkezik egy cisz-transz izomer pár is (2.7. ábra) [128].



2.7. ábra: Intermolekuláris alkinek hidroszililezési reakciója [126],[128].

Egyes kutatások során Pt/SiO<sub>2</sub> katalizátort használva különböző pH-n fenil-acetilént és különböző szilán vegyületeket használva igen magas szelektivitást értek el. Ugyanakkor a bázikus jellegű hordozóra vitt platina, mint például a Pt/MgO és Pt/Mg(OH)<sub>2</sub> rendszerek, nem mutatott ilyen szintű szelektivitást [129].

Boudjuk és munkatársai jelentős eredményeket értek el mind internális, mind terminális alkinek Pt/C katalizátorokon történő hidroszililezésében. A felhasznált alkintól függően az internális szimmetrikus alkinek esetében igen magas (90-100%), terminális alkinek esetében a szilán molekulától függően alacsonyabb (71-100%) szelektivitást sikerült elérniük [130].

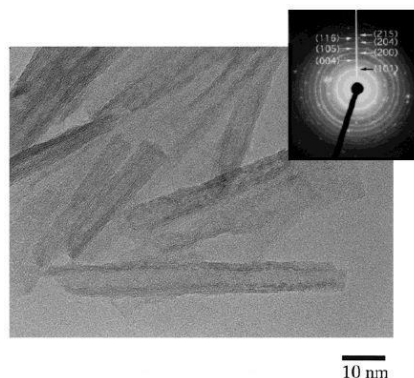
Francisco Alonso és kollégái a fenil-acetilén trietil-szilánnal folytatott szililezési reakcióját optimalizálták Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátor alkalmazásával. Az optimális reakcióhőmérséklet 70 °C-nak adódott, míg a reakcióidő a használt oldószerrel függött. A tiszta vizes oldatokat elég volt egy óráig reagáltatniuk a 100%-os konverzió eléréséhez. Azonban abban az esetben, ha szerves oldószer (tetrahydrofuránt) használtak, 6 órás reakció után is csak 42% körüli átalakulás következett be. Emellett az oldószer a szelektivitást is befolyásolta. Míg tisztán a két anyagnál 94:6 arányban keletkeznek a béta és alfa komponensek, addig tetrahydrofurán (THF) esetén ez az arány eltolódott 52:48-ra. Ezt követően elvégezték CeO<sub>2</sub> hordozón is a hidroszililezési reakciót, ahol azt tapasztalták, hogy a konverzió 42%-ról 39%-ra csökkent a szelektivitás változásával egyetemben: a béta-alfa arány 26:74-re módosult. Érdekes megjegyezni, hogy a hordozón kívül az aktív komponens mennyisége is befolyásolja a reakciót: míg felére csökkentve a katalizátor mennyiségét a konverzió nem változott, addig a szelektivitás kismértékben eltolódott 92:8-ra. Megállapították, hogy tizedére csökkentve a katalizátor mennyiségét a szelektivitás 74:26 (β:α) lett. Összességében elmondható, hogy a katalizátor mennyisége, minősége és a reaktánsok koncentrációja is befolyásolta a szelektivitást [126].

Zhang és munkatársai más típusú katalizátorral végeztek kísérleteket. Úgynevezett HTD-2 polimerre vittek fel platínát THF és izopropanol jelenlétében. A HTD-2 molekulában rengeteg elágazás van, így azok közé a platina részecskék köthetnek be. A hidroszililezést sztirollal és 1,1,3,3,-tetrametil-disziloxánnal végezték. A reakció hőmérsékletét 50-55 °C között tartották, és már kis mennyiségű katalizátor hozzáadásával sikerült 100 %-os konverziót elérniük 1 órás reakcióidő alkalmazása mellett [131].

Bár a hidroszililezési reakciók felhasználása az iparban kevésbé elterjedtek, nagy potenciállal rendelkeznek. Ily módon szilánnal módosított polimerek készíthetők, amik felhasználhatók a gumi-, ragasztó- és gyógyszeriparban – utóbbiban például, mint szállítómolekulák. Emellett hasznosak lehetnek intermedier vegyületekként is.

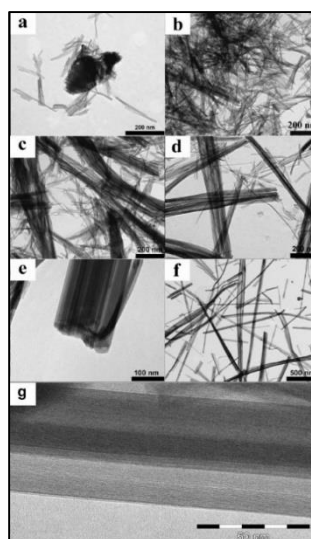
## 2.6 Titanát nanoszálak

Na-trititanát nanocsöveket (TiONT) először Kasuga és társai állítottak elő 1999-ben. Lényegét tekintve a folyamat egy hidrotermális átkristályosítás erősen lúgos vizes oldatban. A  $\text{TiO}_2$  átalakításával így kapott anyagot TEM-mel (2.8. ábra) vizsgálva csőszerű, nagy hossz-átmérő arányú struktúrákat, titanát nanocsöveket észleltek. A nanocsövek átmérője a 5-8 nm, hosszúságuk a 100-200 nm-es tartományba esik [132].



2.8. ábra: Kasuga-féle nanocsövek TEM képe és a hozzátartozó SAED mintázat [132].

Később a titanát nanocsövekhez hasonló előállítási módszerrel megalkották a szálas titanátot is. A kutatócsoportunkban korábban Horváth és társai nem statikus autoklávban, hanem rövidebb tengelye mentén forgatható reaktorban állították elő a titanát nanoszálakat. A reakció körülményei a TiONT szintéziséhez hasonlóak voltak (130 °C, 10 M NaOH, 1-72 h), A keletkezett 1D nanoszerkezetekre mutatnak példát a 2.9. ábra TEM felvételei [133].



2.9. ábra: TEM felvételek (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 8 h, (d) 14 h, (e) 24 h, (f) 72 h és (g) nagyobb nagyítás a 72 h készült TiONW mintákról [133].

## 2.7 Foszforeszcens stroncium aluminátok

A lumineszcencia jelensége kétféle módon értelmezhető: (1) Az anyag külső behatás segítségével fényt emittál, akár a külső behatás megszűnte után is. (2) Illetve, egy atom vagy molekula elektronját gerjesztjük, amely a gerjesztett energiaállapotból látható hullámhosszú foton spontán kibocsátása közben relaxálódik. A lumineszcencia különböző formáit megkülönböztethetjük egymástól a lehetséges gerjesztő forrásaik alapján. A gerjesztés ugyanis lehetséges biológiai, fizikai (hang-, elektromos-, hő-, fény-, mechanikai-energia) és/vagy kémiai energia közlésével is [134] [135].

A fényemisszió ideje szerint megkülönböztetjük a fluoreszcencia és foszforeszcencia fogalmát. A foszfor szó jelentése eredetileg „fényhordozó”, utalva arra, hogy a fénykibocsátás a megfelelő energiájú foton elnyelése után hosszan megmarad. A fluoreszcenciánál a fénykibocsátás közvetlenül a fotonabszorpciót követően jelentkezik, majd elhal. A foszforeszcencia esetében anyagi minőségtől és különböző feltöltődési mechanizmusoktól függően több órás fénykibocsátás is jellemző lehet. A lumineszcencia jelenségeken belül a foszforeszcencia a fotolumineszcencia egyik változata. A fotonnal gerjeszthető lumineszcencia jelenségeket tovább bonthatjuk a fényemisszió ideje és az abszorbeált - emittált fotonok energiája alapján is [136].

Napjainkban sokféle foszforeszcens szervesetlen kristályt ismerünk. Ilyenek például a  $\text{MAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}_2\text{ZnSiO}_7$ ,  $\text{MAlSiN}_3$ ,  $\text{MBPO}_5$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Ezen anyagok egyik legnagyobb előnye tartósságuk mellett az, hogy nem tartalmaznak radioaktív sugárzó összetevőt [135],[137]. A több száz ismert foszforeszcens anyagból csupán néhány gerjeszthető napfénnel, majd képes több órán keresztül fényt emittálni. A tanszékünkön Győri Zoltán és munkatársai egy népszerű szervesetlen, tartósan foszforeszcens anyaggal, a stroncium-aluminátok egyik változatával foglalkoztak. Vizsgálataik során a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) szerkezetben azonosították és optimalizálták ezen anyag előállításának és feldolgozásának néhány fontosabb paraméterét. A stroncium-aluminát több összetevőjének minőségi és mennyiségi módosítása mellett figyelemmel kísérték a módosítások hatását a kezdeti fényemisszió intenzitására, a hosszantartó foszforeszcenciára, a részecskeméretre és a kristályszerkezetre [138].

A szervesetlen foszforok alkalmazása napjainkban igen széleskörű. A célzottan, különböző felhasználási területre szánt foszforokat előállítási költségük, fényük színének hangolhatósága, fényintenzitásuk, feltöltődési képességük, lecsengési idejük, magas

kvantumhasznosítási tényezőjük vagy nagy kémiai ellenálló képességük alapján választhatjuk ki egy-egy adott feladathoz. Legelterjedtebb alkalmazási területek jelenleg a világítás/LED technológiai [139],[140], biztonságtechnikai (pl. menekülő útvonalak), hibakereső adalékként [141], kompozitokban [142], elasztomerek adalékanyagaként [143], vagy speciális festékként (bankjegyek) történő felhasználás.

## 2.8 Platina nanorészecskék

Hirai és munkatársai 1978-ban elsőként állítottak elő ródium nanorészecskéket polivinil-alkoholban metanolos redukcióval [144], melynek során ródium(II)-kloridból indultak ki. Később, 1979-ben alkoholos és éteres redukcióval állítottak elő különböző átmenetifémeket (ródium, palládium, ozmium, irídium, és platina) [145]. Az általuk kifejlesztett redukciós eljárási körülményeket alkalmazzák a mai napig az átmenetifémek szintézisének, de ez nem zárja ki más reakciók alkalmazását.

Ki-Sub Kim és munkatársai tiolcsoportokkal funkcionizált ionos folyadékok segítségével szintetizáltak platina nanorészecskéket vizes közegben. A 3,2 és 2,0 nm közti átmérővel rendelkező monodiszperz kristályok nagyon jól stabilizálódtak az elektrolitban. A módszer előnye, hogy szobahőmérsékleten megy végbe a reakció és az ionos folyadékok hidrofilitását, illetve hidrofobicitását szerkezetük megváltoztatásával könnyen befolyásolhatjuk, így alkalmazhatóságuk is széleskörű. A kutatásaik során azt is vizsgálták, hogy a tiolcsoportok helyzete és száma miként befolyásolja a kristályok méretét [146]. A módszer hátránya, hogy a reakció termékeként kapott nanorészecskék mérete kis intervallumban mozog.

Somorjai és társai kifejlesztettek egy olyan szintézismódszert, amely segítségével pontosan lehet kontrollálni az előállított fém nanorészecskék méretét. A platinakristályok méretének szabályozását alkoholos szuszpenziókban való redukálással valósították meg. Ezzel a módszerrel 2 és 8 nm közti átmérővel rendelkező részecskék állíthatók elő. Szintéziseik során metanolt, etanolt és etilén-glikolt használtak redukáló-, és oldószerként a platina-sók és a polivinil-pirrolidon (PVP) oldására [127].

### 3. Célkitűzés

Doktori munkám általános célja a mezopórusos anyagok soft- és hard templáttal segített előállításának vizsgálata volt. Ezen belül elsősorban az előállítási körülmények változtatásának a termék tulajdonságaira gyakorolt hatását, másodsorban pedig a létrehozott új szerkezetek alkalmazhatóságát akartam jobban megismerni.

Konkrét vizsgálatainkat néhány kiválasztott anyagcsoporton végeztük. Egyik célunk az üreges nanogömbök szintézise volt mag-héj nanostruktúrákból történő előállítás alkalmazásával, ahol a hard templátként alkalmazott polisztirol nanogömböket hőkezeléssel távolítjuk el. Ezt követően az üreges szilika nanogömbök felületén lévő OH-csoportok funkcionálizálási körülményeinek optimalizálását valósítottuk meg, a reprodukálhatóságot és gazdaságosságot szem előtt tartva.

A munkám másik meghatározó irányvonala a soft- és hard templátok segítségével történő különböző mezopórusos oxidok előállítása volt. Célunk a soft templátokkal előállítható különböző mezopórusos szilikák bemutatása, új típusú szilika előállítása, valamint alkalmazásuk különböző katalitikus folyamatokban és nanokompozitokban. Ezen felül fontos feladatunknak tekintettük, hogy mezopórusos szilikából, mint hard templátból kiindulva, különböző mezopórusos fém-oxidokat állítsunk elő, melyek jól alkalmazhatóak később például katalitikus, illetve szenzorikai méréseknél.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1 Felhasznált anyagok

#### 4.1.1 Polisztirol templáttal előállított üreges szilika nanogömbök

- Ioncserélt víz
- N<sub>2</sub> gáz (Messer)
- Sztírol (Fluka)
- Kálium-persulfát (Reanal)
- Polivinil-pirrolidon (K30) (BASF, Luvitec®, M<sub>w</sub> = 50000 g/mol, monomer tartalma: ≤100 ppm)
- Abszolút etanol (Molar Chemicals)
- Tetraetil-ortoszilikát (Sigma-Aldrich, 98%)
- Ammóniaoldat (25 tömeg%) (Molar Chemicals)
- Cetil-trimetil-ammónium-bromid (Reanal)
- Aminopropil-trietoxiszilán (Aldrich)
- Toluol (Reanal)
- 2-propanol (Molar Chemicals)

#### 4.1.2 Soft templáttal előállított mezopórusos szilikák

- Pluronic P123 (Sigma-Aldrich)
- Triton-X114 (Sigma-Aldrich)
- Tween-20 (Sigma-Aldrich)
- Sósavoldat (37 tömeg%) (Molar Chemicals)
- Kénsavoldat (98 tömeg%) (Molar Chemicals)
- Ioncserélt víz
- Ammónium-fluorid (Molar Chemicals)
- n-butanol (Spektrum 3D)
- Tetraetil-ortoszilikát (Sigma-Aldrich)

#### **4.1.3 Hard templáttal előállított mezopórusos szilikák**

- Kobalt-nitrát (Sigma-Aldrich)
- Cérium-nitrát (Sigma-Aldrich)
- Mangán-nitrát (Sigma-Aldrich)
- Nikkel-nitrát (Sigma-Aldrich)
- KIT-6 (saját szintézis)
- Ioncserélt víz
- Toluol (Sigma Aldrich)

#### **4.1.4 Katalitikus vizsgálatok**

- Fenil-acetilén (Sigma-Aldrich)
- Trietil-szilán (VWR)
- Tetrahidrofurán (Sigma-Aldrich)
- Abszolút etanol (Sigma-Aldrich)

#### **4.1.5 Titanát nanoszálak (TiONW) előállítása**

- Titán-dioxid (Sigma-Aldrich)
- Nátrium-hidroxid (Molar Chemicals)
- Sósavoldat (37 tömeg%) (Molar Chemicals)
- Ezüst-nitrát (Reanal)

#### **4.1.6 Foszforeszcens stroncium-aluminátok előállítása**

- Stroncium-karbonát (Sigma-Aldrich)
- Alumínium-oxid (Sigma-Aldrich)
- Európium-oxid (Sigma-Aldrich)
- Diszprózium-oxid (Sigma-Aldrich)
- Holmium-oxid (Sigma-Aldrich)
- Bórsav (Reanal)
- Alumínium-nitrát (Fluka)
- Karbamid (Molar Chemicals)



- Salétromsavoldat (65 tömeg%) (Molar Chemicals)
- Terbium-nitrát (Sigma-Aldrich)
- Neodímium-nitrát (Sigma-Aldrich)

## 4.2 Alkalmazott mérési módszerek

### 4.2.1 Röntgendiffraktometria (XRD)

A hordozók, nanoszálak, nanorészecskék kristályszerkezetét Rigaku Miniflex II röntgendiffraktométer segítségével jellemeztük a  $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$  szögtartományban,  $4^\circ/\text{perc}$  pásztázási sebességet, és Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) sugárforrást alkalmazva. Az XRD mérésekhez pormintákat használtunk, melyeket 0,5 mm-es süllyesztéssel rendelkező üveg mintatartóra vittünk fel, ügyelve arra, hogy annak felületén elosztatott minta egy síkban legyen az üveglappal. A mérések során a mintavastagság minden esetben 0,5 mm volt. A diffraktogramok kiértékeléséhez JCPDS-adatbázist használtunk.

### 4.2.2 Kisszögű röntgenszórás (SAXS)

A soft templát (KIT-6), és az azzal előállított mezopórusos oxidok (SF, SBA-15, MCF-17) jellemzésére használtuk ezt a mérési módszert. Mezopórusos minták esetében a kisszögű röntgenszórás elterjedt vizsgálati módszer, mert a 2-50 nm kiterjedésű diszkontinuitásokat tartalmazó mezopórusos szerkezet a SAXS módszer vizsgálati tartományával ideálisan egybeesik. A szórásgörbét egy rés-kollimációs (vonalfókuszú) Anton-Paar KG KCEC/3 Kratky kamerával rögzítettük. Az alkalmazott CuK $\alpha$  sugárzást egy Philips PW1830 röntgenforrás szolgáltatja ( $U = 40$  kV,  $I = 30$  mA), a görbét egy PSD 50M helyérzékeny detektorral (1024 csatorna  $55$   $\mu\text{m}$  pixelszélesség) rögzítettük (M. Braun AG Munich, Germany). Vizsgálataink során három főbb területre koncentráltunk: a hordozók felületi fraktál tulajdonságainak vizsgálata, a KIT-6 és SBA-15 minták esetében a 2D-hexagonális szerkezet jellemzése, valamint a hordozók porozitásának és fajlagos felületének meghatározása.

### 4.2.3 Termogravimetria (TG)

Termogravimetriás mérések során adott hőmérsékletre fűtjük fel a mintát adott atmoszférában, ahol a minta tömegváltozását figyeljük meg. Ezt a mérési módszert a szilikahabok (SF) esetében alkalmaztuk annak érdekében, hogy a szintézist követő hőkezelési paramétereket (hidrotermális hőkezelés és kalcinálás) pontosan meg tudjuk határozni. Méréseinket egy Setaram Labsys TG-DTG-DTA berendezés segítségével végeztük oxigén atmoszférában a 25-800 °C hőmérséklettartományban, 10 °C/perc felfűtési sebesség mellett. A méréseket minden esetben ~100 mg mintán végeztük el.

### 4.2.4 Adszorpció vizsgálatok

A N<sub>2</sub> adszorpció-deszorpció izotermák mérése -196 °C-on (77 K-en) történt egy Quantachrome NOVA 2200 automata volumetrikus adszorpció berendezéssel. A kapott izotermákat a NovaWin program segítségével értékeltük ki. A mintákat mérés előtt vákuumban, 250 °C-on 3 órán keresztül, hogy felületen lévő adszorbeált anyagokat eltávolítsuk. A mezopórusos oxidok (hordozók) és az üreges szilikagömbök adszorpció-deszorpció izotermáit, fajlagos felületét, a pórusok pórusméret-eloszlását, valamint a pórustérfogatokat határoztuk meg ezzel a módszerrel. A fajlagos felületet a BET-módszer (Brunauer-Emmett-Teller) szerint határoztuk meg az adszorpció izoterma 0,1-0,3 relatív nyomású tartományából. A pórusméret-eloszlást a BJH (Barrett-Joyner-Halenda) módszerrel számítottuk az egyes mérések deszorpció ágából. A pórustérfogatok nagyságát az adszorpció ág utolsó előtti pontjából határoztuk meg.

### 4.2.5 UV-Vis spektroszkópia

Az UV-Vis spektroszkópiával a stroncium-aluminát foszfor gerjesztési és emissziós spektrumát is megmérhetjük. A gerjesztést egy deutérium lámpával, 450 nm alatti hullámhosszon valósítottuk meg. A mérések során Ocean Optics DH-2000-BAL UV-Vis-NIR spektrofotométert alkalmaztunk a foszforeszcens stroncium-aluminát tartalmú minták esetében.

#### **4.2.6 Fotolumineszcencia (PL) mérések**

A fotolumineszcencia mérésekor a foszfort meghatározott hullámhosszon, UV-LED segítségével meghatározott ideig gerjesztjük és telítjük egy sötétkamrában, majd a minta fényintenzitásának csökkenését a kezdeti időponthoz képest mérjük. A kezdeti állapot fényintenzitását 1-nek vesszük, tehát a méréseket erre normáljuk. A méréseket Hamamatsu R928 fotoelektron-sokszorozó csővel, 375 nm UV-LED fényforrással ellátott műszerrel végeztük a foszforeszcens stroncium-aluminátok, illetve az azokat tartalmazó kompozitok esetében.

#### **4.2.7 Optikai mikroszkópia, fluoreszcens optikai mikroszkópia**

Az adalékolt szilikahabok (SF) hőkezelés előtti és utáni fluoreszcens tulajdonságait egy MOTIC BA410, Micropublisher RTV digitális kamerával felszerelt fluoreszcens optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltuk.

#### **4.2.8 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)**

A mag-héj nanostruktúrák méretét, szerkezetét, morfológiáját, azok stabilitását, valamint a mezopórusos oxidok, katalizátorok, nanoszálak (TiONW), nanorészecskék (Pt) szerkezetét és morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével jellemeztük. A TEM felvételeket egy 200 kV-os gyorsítófeszültséggel üzemelő FEI Tecnai G<sup>2</sup> X-Twin HRTEM-mel készítettük bright field üzemmódban. A minták előkészítése során az adott anyagokból etanolos szuszpenziókat készítettünk, majd 3 mm átmérőjű, szénfilmmel bevont rézrácsra cseppentettük azokat.

#### **4.2.9 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)**

A pásztázó elektronmikroszkópia a minták felületi térképezését teszi lehetővé. A mag-héj nanostruktúrák felszínét, méretét, morfológiáját egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk. A mintákat alumínium mintatartóra rögzített szénszalagra vittük fel, majd a felület elektromos feltöltődésének megakadályozására néhány nanométer vastag arany/palládium réteggel vontuk be.

#### 4.2.10 Dinamikus fényszórás mérés (DLS)

A dinamikus fényszórás mérés (DLS) a részecskék méretének, és a méreteloszlásukat jellemző polidiszperzitás meghatározására szolgáló módszer. A PS gömbök, valamint a SiO<sub>2</sub>-héjak méretét dinamikus fényszórás méréssel is meghatároztuk. Egy-egy kísérlethez a polisztirol szuszpenziókból 1 cm<sup>3</sup>-t, míg a kiszárított szilárd polisztirol porból 0,2 g-ot használtunk. A mintákat 30-50-szeresen hígítottuk ioncserélt vízzel, hogy a DLS számára transzparenssek legyenek. A diszperziós közeg és a részecskék felületére adszorbeálódott folyadékréteg közötti potenciálkülönbség a zéta-potenciál, amellyel, többek között, egy szuszpenzió stabilitását lehet jellemzeni. A kis abszolút zéta-potenciál értékek a diszpergált részecskék várható aggregálódását, míg a nagy értékek az egyes részecskék közötti nagymértékű taszítást jelzik. Utóbbi esetekben beszélhetünk stabil szuszpenzióról. Az üreges nanogömbök pH-függő zéta-potenciál értékeit egy 633 nm hullámhosszú lézerrel felszerelt Malvern Nano ZS dinamikus fényszórásmérő műszerrel határoztuk meg 2–12 pH-tartományban.

#### 4.2.11 Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

A középtartományú infravörös spektroszkópiával az anyagban található kémiai kötésekről, illetve kristályos anyagok esetén a kristályszerkezetben bekövetkező átrendeződésekről nyerhetünk információt. Az üreges nanoszerkezeteken végzett funkcionálizálás eredményét egy közép infravörös forrással és optikával felszerelt Bruker Vertex 70 spektrofotométerrel vizsgáltuk abszorbancia módban. Méréseinket pormintákból, abszorbancia módban, 4000–400 cm<sup>-1</sup> hullámhossztartományban, 4 cm<sup>-1</sup> spektrális felbontás mellett végeztük. A mintákat KBr-dal összekeverve porítottuk, majd pasztilláztuk. Referenciaként tiszta KBr pasztillákat alkalmaztunk.

#### 4.2.12 Raman spektroszkópia

Az üreges nanoszerkezetek esetében a funkciós csoportok cseréjét Raman spektroszkópiával is igazoltuk. A Raman spektrumokat egy 523 nm hullámhosszú lézerforrással felszerelt Thermo Scientific DXR Raman mikroszkóppal vettük fel a 200–3350 cm<sup>-1</sup> tartományban 4 cm<sup>-1</sup>-es spektrális felbontás mellett. A mérések során pormintákat használtunk.

#### 4.2.13 Gázkromatográfia (GC)

A kromatográfiás eljárások célja a többkomponensű fluidumok összetevőinek elválasztása és azok minőségi és/vagy mennyiségi analízise. Az adott elúciós időnél jelet adó komponens anyagi minősége kalibráció és/vagy adatbázis alapján azonosítható, mennyiségét pedig a csúcs alatti terület alapján határozhatjuk meg. A mérésekhez egy Shimadzu GCMS-2010SE műszert használtunk ZB-WAXplus™ kapilláris kolonnával. A következő mérési paraméterekkel dolgoztunk: vivőgáz He, injektálási hőmérséklet 75 °C; kolonna hőmérséklet 75 °C-on 10 perc, majd 11,5 °C/min fűtési sebesség mellett 220 °C-ra történő felfűtés. Ezt a mérési módszert a hidroszililezési reakciók során alkalmaztuk a termékek meghatározásához.

#### 4.2.14 Induktív csatolású plazma tömegspektroszkópia (ICP-MS)

Az induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (ICP-MS) méréseket egy Agilent 7900X berendezésen végeztük. A Pt/SBA-15 katalizátorokból 0,01 mg pontosságú bemérést készítettünk (Mettler Toledo AB135-S/FACT), majd a kimért mintákat (~10 mg/minta) néhány cm<sup>3</sup> nyomanalitikai tisztaságú cc. HCl -ban (Ultrapure Normatom, VWR ) oszlattuk el 30 perces ultrahangos rázatással, majd a szuszpenziót 30 percig melegítettük. A kapott szuszpenziókból a mintázás egy I-AS típusú I-AS automintázóval, MicroMist pneumatikus mikronebulizátorral és egy Peltier-elemmel hűtött (2 °C) Scott-típusú beporlasztó kamrával történt. Az ICP plazma paraméterei a sztenderd meleg plazma konfiguráció szerint lettek beállítva (RF teljesítmény: 1500 W, argon áramlási sebesség: 1,05 L/min, mintázási mélység: 8 mm). A mérések során a <sup>195</sup>Pt izotóp mintázása történt. Kalibráláshoz Agilent Technologies 8500-6948 ICP-MS kalibráló oldatot használtunk.

### 4.3 Elvégzett kísérletek

#### 4.3.1 Polisztirol templáttal előállított makropórusos nanoszerkezetek

##### 4.3.1.1 Polisztirol templát szintézise

500 cm<sup>3</sup>-es háromnyakú gömblombikba 90 cm<sup>3</sup> kétszer ioncserélt vizet töltöttünk, majd ebben 0,05 g polivinil-pirrolidont (PVP) oldottunk fel. Az oldódást ultrahanggal segítettük elő. Ehhez 10 g sztírol monomert adtunk, majd a gömblombikot visszafolyós hűtővel ellátva 5 percig N<sub>2</sub> gázt buborékolattunk át rajta. Ezután óvatos keverés mellett (150-250 fordulat/perc fordulatszám) további 15 percig folytattuk a N<sub>2</sub> gáz buborékoltatását. Ezt követően adtuk hozzá a 10 cm<sup>3</sup> ioncserélt vízben ultrahang segítségével feloldott kálium-perszulfát (KPS) iniciátort. A rendszert ezután olajfürdőben viszonylag lassú, 1 °C/perc felfűtési sebességgel 70 °C-ra melegítettük, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk 24 órán keresztül. Az aggregálódott polimerrészecskék eltávolítása céljából a polimer szuszpenziókat üvegszűrővel szűrtük. Ezekkel az arányokkal készítettünk kétszeres és háromszoros mennyiségű mintákat is, melyekhez 1000 cm<sup>3</sup>-es gömblombikot használtunk. Lehűlés után a polisztirol gömböket közvetlenül felhasználtuk, vagy 24 óras szárítás után por formájában alkalmaztuk őket.

##### 4.3.1.2 Szilikahéjak (HSNS) szintézise

Munkánk során kétféle módszert alkalmaztunk a mag-héj struktúrák előállításához. A szilikahéjak módosított Stöber módszer alapján készültek.

Az első esetben szuszpenzióból kiindulva végeztük a polisztirol gömbök szilikával történő bevonását. 6 g PS szuszpenziót eloszlattunk 115 cm<sup>3</sup> abszolút etanolban 15 percig mágneses keverőn szobahőmérsékleten. 1,5 cm<sup>3</sup> ammóniaoldatot (25 tömeg%) adtunk hozzá, majd 1 perc kevertetés után cseppenként adtuk hozzá 5 cm<sup>3</sup> TEOS és 5 cm<sup>3</sup> etanol elegyét. A 20 órás kevertetés után a szilárdanyag-tartalmat centrifugálással elválasztottuk (3200 fordulat/perc, 30 perc), majd 40 °C-on 12 órán keresztül szárítottuk. A templát eltávolítását csökemencében végeztük úgy, hogy a mintát 550 °C-on hőkezeltük 10 órán keresztül (1 °C/perc felfűtési- és 5 °C/perc hűtési sebességgel).

A második előállítási módszernél szárított polisztirol gömbökből indultunk ki. 100 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban 2 g szilárd polisztirolt és 0,625 g cetil-trimetil-ammónium-bromidot

(CTAB) 30 cm<sup>3</sup> abszolút etanolban és 25 cm<sup>3</sup> ioncserélt vízben diszpergáltuk ultrahang segítségével, majd 3 cm<sup>3</sup> ammóniaoldatot adtunk hozzá. 2 perc kevertetést követően 2 cm<sup>3</sup> TEOS gyors hozzáöntése után a diszperziót 2 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettük. A terméket centrifuga segítségével (3500 fordulat/perc, 10 perc) 5-ször mostuk ioncserélt vízzel, majd tisztítás után egy éjszakán át 40 °C-on szárítószekrényben szárítottuk.

A templátokat a szilikahéjakból kalcinálással távolítottuk el a fenti hőkezelési paraméterek alkalmazásával.

#### 4.3.1.3 Aminopropil-funkcionalizált SiO<sub>2</sub> héjak (amino-HSNS) előállítása

Munkánk során egy korábban jól bevált, An és munkatársai által kifejlesztett szintézis paramétereit módosítva végeztük el a hidroxil-csoportok cseréjét aminopropil-csoportokra. Az üreges SiO<sub>2</sub> héjak aminopropil-funkcionalizálása során egy módosított Stöber-módszer felhasználásával kétféle előállítási eljárást alkalmaztunk. Egyik esetben toluol, másik esetben metanol volt az oldószerünk. An és munkatársai a funkcionalizálást 3-amino-propil-trimetoxi-szilánnal (APMTS) végezték, helyett mi 3-amino-propil-trietoxi-szilánt (APTES) alkalmaztunk a csoportok cseréjénél. A másik különbség az volt, hogy ők a SiO<sub>2</sub> szintézist és a funkcionalizálást egyszerre végezték, míg a mi esetünkben csak a PS templát eltávolítását követően történt meg a funkciós csoportok cseréje.

A szintézis során 0,5 g szilikahéjat 50 cm<sup>3</sup> toluolban/metanolban diszpergáltunk erőteljes kevertetés közben. Ezt követően 0,5 cm<sup>3</sup> APTES hozzáadása mellett tovább kevertettük a szuszpenziót szobahőmérsékleten 24 órán keresztül. Toluolos közegben az opálos oldatból tiszta oldatot kaptunk, míg metanolos közegben opálos maradt az oldat. A szilikahéjakat centrifugálás segítségével (3500 fordulat/perc, 10 perc) kétszer mostuk 2-propanollal. Az elkészült mintákat 40 °C-os szárítószekrényben szárítottuk egy éjszakán keresztül.

### 4.3.2 Szilikahabok (SF) létrehozása

#### 4.3.2.1 Szilikahabok különböző előállítási lehetőségei

Az 1990-es években Bagshaw és munkatársai sikeresen szintetizáltak mezopórusos szilikahabokat szol-gél eljárással [79]. Mi munkánk során az ő receptjük különböző módosításaival állítottunk elő szilikahabokat.

Alapvetően a következő paraméterek alkalmazása mellett szintetizáltunk szilikahabokat. Az ioncserélt víz tömegére számítva 10 tömeg% nem ionos felületaktív anyagot (Triton-X114-et) homogenizáltunk 1000 fordulat/perc fordulatszámra 1 órán keresztül. Ezt követően a homogén, hab állagú elegyhez 30 tömeg% TEOS-t adagoltunk lassan. A kevertetés fordulatszáma továbbra is 1000 fordulat/perc volt, az ideje 24 óra. A szintézis végeztével vákuumszűrőn, cellulóz nitrát membránon ( $1,2\ \mu\text{m}$ ,  $d = 50\ \text{mm}$ ) szűrtük, majd szobahőmérsékleten állni hagytuk legalább 1 napig. Ezt követően a mintát hidrotermálisan hőkezeltük (HT)  $140\ ^\circ\text{C}$ -on, 24 órán keresztül és/vagy kalcináltuk (kalc)  $450\ ^\circ\text{C}$ -on, 4 órán keresztül,  $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  felfűtési sebesség mellett.

Kísérleteink során különböző módosításokat végezzünk, hogy megfigyeljük, hogyan változik a morfológia  $\text{pH} = 1$ -es közegben, más felületaktív anyag alkalmazása mellett, illetve, ha nem alkalmazunk szűrést. A  $\text{pH} = 1$  közeg beállítását kénsavoldat adagolásával végeztük. Felületaktív anyagnak a Triton-X114 mellett Tween-20-at próbáltuk. A szintézis időket is változtattuk: 4, 6, 12, illetve 24 órás kevertetési időket is alkalmaztunk.

#### 4.3.2.2 Titanát nanoszálakkal (TiONW) adalékolt mezopórusos szilikahabok

A titanát nanoszálak előállításához a Kasuga által kidolgozott szintézis [132] Horváth és társai által továbbfejlesztett módszerével készítettük el, melyet évek óta sikeresen alkalmazunk a tanszéken. [133]

A szintézis során 50 g titán-dioxidhoz ( $\text{TiO}_2$ , anatáz)  $1000\ \text{cm}^3$  10 M-os nátrium-hidroxid (NaOH) oldatot adtunk. Az elegyet addig kevertettük, amíg tejfehér szuszpenziót kaptunk. Teflonbéléses acél autoklávba öntöttük, melyet 24 órán keresztül 28 fordulat/perces sebességgel forgattuk  $185\ ^\circ\text{C}$ -on. Ezután a terméket szobahőmérsékleten hagytuk kihűlni, majd leszűrtük, és ioncserélt vízzel, valamint 0,1 M-os sósav oldattal mostuk  $\text{pH} = 7$  érték eléréséig, majd ismételen ioncserélt vízzel klorid-ion mentességig. A klorid-ion mentesség



elérését 0,1 M-os ezüst-nitrát ( $\text{AgNO}_3$ ) oldattal ellenőriztük. Végezetül 80 °C-on szárítottuk a terméket.

A titanát nanoszálakat tartalmazó mezopórusos szilárd anyagok szintézise az előző pontban leírtakhoz hasonlóan történt. A kompozitok réteges szintézisét szűréssel végeztük: 10 cm<sup>3</sup> habra 50 mg TiONW-t, majd ismét 10 cm<sup>3</sup> habot öntöttünk. Az így kialakult kompozitot hidrotermálisan hőkezeltük (HT) és kalcináltuk (kalc). A kezelési hőmérsékletek a referencia mezopórusos szilikahab mintánál használt paraméterekkel megegyeztek.

#### **4.3.2.3 Foszforeszcens stroncium-alumináttal adalékolt mezopórusos szilikahabok**

A különböző foszforeszcens stroncium-aluminátok ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  és  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ) szintézisét Győri Zoltán és Havasi Viktor végezték a tanszéken. [138] A  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy és a  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ : Eu, Dy szintézise során egyaránt alumínium-oxidot ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 150 mesh), bórsavat ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), eurórium-oxidot ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), diszprózium-oxidot ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) és stroncium-karbonátot ( $\text{SrCO}_3$ ) használtak kiindulási anyagokként.

A foszforeszcens stroncium-aluminát tartalmú habmintákat a stroncium-aluminát adalékolás nélküliekhez hasonló módon, a fent leírtak szerint készítettük. Az előzetesen már hőkezelt, és 1, illetve 2 órán keresztül őrölt stroncium-aluminátokat a szilikahab szintézis végén lassan adagoltuk az elegyhez. A további kezelési paraméterek (hidrotermális hőkezelés és kalcinálás) a szilikahab szintézis körülményeihez hasonlóak voltak.

#### **4.3.3 Mezopórusos oxidok szintézise**

Munkánk során kétféle (soft- és hard-) templát felhasználásával állítottunk elő mezopórusos oxidokat. Soft templátként kísérleteinkhez a Pluronic P123-at, valamint Triton-X114-et alkalmaztunk. Hard templátunk a mezopórusos fém-oxidok szintézisének pedig a KIT-6 volt. Soft templáttal MCF-17, SBA-15, SF és KIT-6 szilika hordozót, hard templát esetében  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ , és  $\text{MnO}_2$  hordozót állítottunk elő.

### 4.3.3.1 Soft templáttal készített mezopórusos oxidok előállítása

#### SBA-15 szintézise

A hordozó vázához Pluronic-P123 kopolimert használtunk, amiből 8 g-ot 60 °C-ra melegítettünk hogy megfelelő viszkozitású legyen, majd 60 cm<sup>3</sup> ioncserélt vizet és 240 cm<sup>3</sup> 2 M-os sósavat adtunk hozzá. A rendszert 40 °C-on kevertettük a kopolimer feloldódásáig (1,5-2 óra), majd ezután adtunk hozzá cseppenként 17 g tetraetil-ortoszilikátot. A csepegtetés sebessége 1 csepp/másodperc volt. A reakcióelegyet ezt követően 20 órán át kevertettük 40 °C-on. 20 óra után felemeltük a hőmérsékletet 60 °C-ra és folytattuk a kevertetést 1,5 napig. A reakció végével az anyagot szűrtük és ioncserélt vízzel mostuk hétszer. A kapott terméket hőkezeltük 5 órán keresztül 100 °C-on, majd további 4 órán át csökemencében 550 °C-on.

#### MCF-17 szintézis

A hordozó vázához ebben az esetben is Pluronic P123 kopolimert használtunk, amiből 4 g-ot 60 °C-ra melegítettünk a megfelelő viszkozitás eléréséhez, majd 10 cm<sup>3</sup> tömény sósavval és 65 cm<sup>3</sup> ioncserélt vízzel kevertettük 40 °C-on. A sósav hozzáadása a savas kémhatás beállításához szükséges (pH = 2); ez a szilikát ionok izoelektromos pontja. Ezt követően 3,5 cm<sup>3</sup> mezitilént csepegtettünk az elegyhez, majd 2 óra elteltével 9,2 cm<sup>3</sup> TEOS-t adagoltunk hozzá lassan. A kevertetést tovább folytattuk 20 órán keresztül, 40 °C-on. Következő lépésként 46 mg NH<sub>4</sub>F-et adagoltunk az elegyhez, majd hidrotermálisan hőkezeltük 100 °C-on, 24 órán keresztül. A kapott terméket szűrtük semleges pH-ig, és negatív kloridion próbáig mostuk ioncserélt vízzel, majd 60 °C-os hőmérsékleten szárítószekrényben szárítottuk.

#### KIT-6 előállítása

A mezopórusos, rendezett póruseloszlású KIT-6 előállításának első lépése a tömény sósav és a Pluronic P123 kopolimer homogenizálása volt. Fontos, hogy a P123 szobahőmérsékleten kevésbé viszkózus, így a savval vegyítve nehezen alkot egy fázist, ezért a szintézis megkezdése előtt a P123-at szárítószekrényben hőkezeltük 60 °C-on, 1 órán keresztül, hogy megfelelő viszkozitású anyagot kapjunk, melynek így a homogenizálása

könnyebb volt. Ezt követően  $980\text{ cm}^3$  ioncserélt vizet adtunk az oldathoz, majd  $35\text{ }^\circ\text{C}$ -on folyamatos, intenzív kevertetés mellett hozzáadtuk a  $33,3\text{ cm}^3$  n-butanolt, majd 1 óra elteltével a TEOS-t is az oldathoz öntöttük és 24 órán keresztül kevertettük azt. A kapott elegyet  $40\text{ }^\circ\text{C}$ -os szárítószekrényben tartottuk további 24 óráig. A szilárd fázist leszűrtük,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ -on kiszárítottuk, ezt követően  $550\text{ }^\circ\text{C}$ -on 6 órán át kalcináltuk.

#### 4.3.3.2 Hard templáttal készített mezopórusos fém-oxidok előállítása

A mezopórusos fém-oxidok szintézisének megkezdése előtt szükségünk volt egy hard templátként használható anyagra, hogy annak a vázára állítsuk elő az oxidokat.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$  és  $\text{CeO}_2$  oxidok esetében 2013-ban közölt, Kwangjin és munkatársai által kifejlesztett szintézis körülményeket alkalmaztuk.

A munkánk során az oxidok esetében először elő kellett állítanunk a KIT-6 mezopórusos szilikát, mint templátot, a fent leírt módon. Ezután a  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  és a  $\text{CeO}_2$  elkészítéshez a fémek kristályvizes nitrátját használtuk. A szintézishez a  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , illetve  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ból mértünk ki 16 mmol mennyiséget, majd feloldottuk  $8\text{ cm}^3$  ioncserélt vízben. Az elkészített mezopórusos KIT-6 szilikából 4 g-ot oldottunk fel  $50\text{ cm}^3$  toluolban, majd az egészet  $65\text{ }^\circ\text{C}$ -on kevertettük. A visszamaradt anyagot szárítószekrényben  $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on egy éjszakán át szárítószekrényben tartottuk, ezután  $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcináltuk 6 órán keresztül. Utolsó lépésként a szilika réteg eltávolítása történt 2 M-os  $\text{NaOH}$  oldattal  $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on, melynek végétével többször átmostuk az anyagunkat ioncserélt vízzel közelítőleg semleges pH eléréséig, majd  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on megszárazítottuk.

### **4.3.4 Kontrollált méretű Pt nanorészecskékkel dekorált katalizátorok előállítása, valamint felhasználási lehetőségeik**

#### **4.3.4.1 Kontrollált méretű Pt-nanorészecskék előállítása**

A Pt-nanorészecskék szintézisét Sági András és hallgatói készítették a tanszéken, ezeket használtuk fel a különböző katalizátorok előállítása során.

Az általuk előállított részecskék különböző átmérőjűek. Az ~1.6 nm-es nanorészecske esetében platina(IV)-kloridból ( $\text{PtCl}_4$ ), az 5 és 6 nm-eseknél hexakloro-platinasavból ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), az ennél nagyobb Pt-nanorészecskék esetében platina(II)-acetilacetonáttól indultak ki a szintézisek során. A kész részecskéket etanolban hűtve tartották további felhasználásig az aggregálódás megelőzése végett. Egy szintézisből átlagosan 10-15 mg Pt-nanorészecske keletkezett. A termékeknek csak névleges tömegkoncentráció értéket tudtak számolni, mivel a mosás alatt a részecskék egy része távozik a rendszerből. Ezért a felhasználásukat megelőzően ICP-MS méréssel határozták meg nekünk a pontos koncentrációt minden minta esetében.

#### **4.3.4.2 Katalizátorok előállítása**

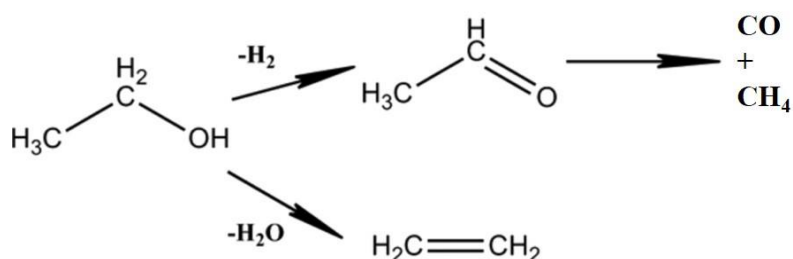
A katalizátor készítése során először is az elvégzendő mérésekhez szükséges mennyiség megállapítása volt a feladatunk minden esetben. Ez a mennyiség attól függött, hogy milyen vizsgálatokat akartunk elvégezni a katalizátoron a katalitikus reakciókon kívül. Általában 1, 2 és 5 tömeg%-os platina-tartalmú katalizátorokkal dolgoztunk. Abban az esetben, mikor 1 tömeg%-os Pt-tartalmú katalizátorokat készítettünk, akkor 200 mg katalizátor elkészítéséhez 50-50 cm<sup>3</sup> etanolban szuszpendáltunk 200 mg katalizátorhordozót és egy másik edényben 2 mg platina nanorészecskét. A platina nanorészecskék etanolban voltak tárolva, így először ki kellett számolnunk a tömegkoncentrációjukból a bemérendő térfogatot. Ezután a két Erlenmeyer lombikot külön-külön szonikáltuk fél órán keresztül (40 kHz, 80 W), majd a platina szuszpenziót átcepegtettük a hordozót tartalmazó Erlenmeyer lombikba. A csepegtetés sebessége 1 csepp/másodperc volt, mely a nagyobb diszpergáltság elérése érdekében fontos. A csepegtetés után 3 órán keresztül szonikáltuk, majd centrifugáltuk az anyagot, mostuk háromszor etanollal, majd a felülúszót eltávolítottuk. A mosás után szárítószekrénybe helyeztük és az alkohol elpárolgása után visszamértük a termék tömegét. A módszerrel az anyag több, mint 95%-át visszakaptuk általában. A

mérések előtt a katalizátorokat 1 órán át 300 °C-on hőkezeltük, így a PVP-t leégettük, ezért a reakciók alatt már közvetlen a részecskékkal érintkeztek a reaktánsok.

A mezopórusos NiO esetében a katalizátorok szintézise előtt hőkezeltük a NiO mintákat 300 °C-on, illetve 500 °C-on, majd ezt követően vittük fel rájuk a különböző méretű Pt-nanorészecskéket. 1% Pt/NiO katalizátorok előállításához 3 mg mezopórusos NiO-ra vittünk fel 30 µg Pt-nanorészecskét (1.6 nm, 6.4 nm, 7.9 nm) 3 órán keresztül alkalmazott ultrahangos szonikálással 0,5 cm<sup>3</sup> EtOH-ban. Ezt követően 1 éjszakán át szárítottuk a mintákat 60 °C-on. A katalizátorok tényleges Pt-nanorészecske-tartalmát ICP-MS módszerrel határoztuk meg.

#### 4.3.4.3 EtOH bomlási reakciók

Az etanol (EtOH) bomlási folyamatokat 100-300 °C között, gőzfázisban vizsgáltuk az általunk előállított katalizátorok alkalmazása mellett. A reakció két irányba megy végbe, az etén és az acetaldehid képződése felé. Az acetaldehid tovább bomlik metánná és szén-monoxiddá. A mechanizmust sematikusán a következő ábra (4.1. ábra) szemlélteti.



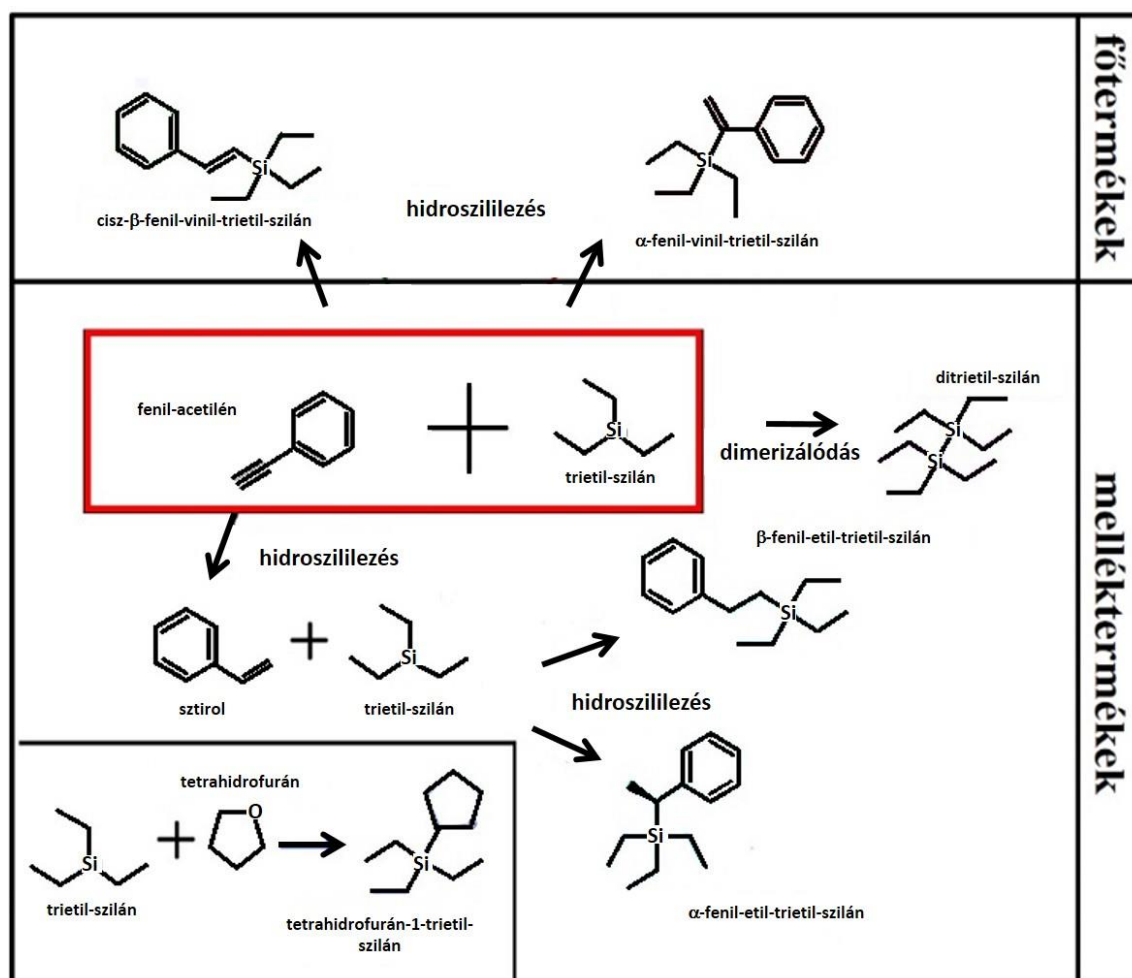
4.1. ábra: EtOH bomlási folyamat sematikus ábrája.

#### 4.3.4.4 Folyadék fázisú hidroszililezési reakciók

Az általunk vizsgált hidroszililezési reakcióban fenil-acetilén és trietil-szilán (Et<sub>3</sub>-SiH) reakcióját vizsgáltuk tetrahidrofurán (THF) közegben. A reakciót elsőként az Alonso és munkatársai által publikált recept szerint hajtottuk végre [126], de azt tapasztaltuk, hogy a reakció körülményeit (hőmérséklet, idő, oldószer) optimalizálni szükséges. Az optimalizálás során változtattunk a reakcióidőn, az oldószeren, a reakcióedény méretén és a felhasznált katalizátor mennyiségén is, végül a következő paraméterek alkalmazása mellett végeztük el a hidroszililezési reakciókat. A reakciót egy 10 cm<sup>3</sup>-es reaktoredényben végeztük el, melyben 1 cm<sup>3</sup> THF-ban oldottunk 55 µl fenil-acetilént és 80 µl Et<sub>3</sub>-SiH-t. A

reakcióelegyhez 25 mg katalizátort adtunk, ezután lezártuk az edényt és 70 °C-ra melegítettük a reaktort. A reakcióidő 6 óra volt. A reakció után az edényt 0,5 cm<sup>3</sup> THF-al mostuk, majd centrifugáltuk a terméket és egy szeptumos 2 cm<sup>3</sup>-es GC-mintatartóban, hűtőben tároltuk a mérés kezdetéig.

A következő ábra (4.2. ábra) a hidroszililezési reakció lehetséges termékeinek és melléktermékeinek keletkezési lehetőségeit mutatja be a mi rendszerünk esetében. A reakció során két főtermék keletkezik a közvetlen hidroszililezésből: a *cisz*- $\beta$ -fenil-vinil-trietil-szilán és az  $\alpha$ -fenil-vinil-trietil-szilán. Mellékreakcióként lejátszódik a fenil-acetilén hidrogénezése, amiből sztirol keletkezik. A sztirol hidroszililezésével képződik az  $\alpha$ -fenil-etil-trietil-szilán és a  $\beta$ -fenil-etil-trietil-szilán. Ezen reakciók mellett a trietil-szilán dimerje vagyis a ditrietil-szilán, és a tetrahidrofurán trietil-szilán reakciójából származtatott tetrahidrofurán-1-trietil-szilán termék keletkezik.



4.2. ábra: Folyadékfázisú hidroszililezés lehetséges reakcióútjai és termékei.

## 5. Eredmények és értékelésük

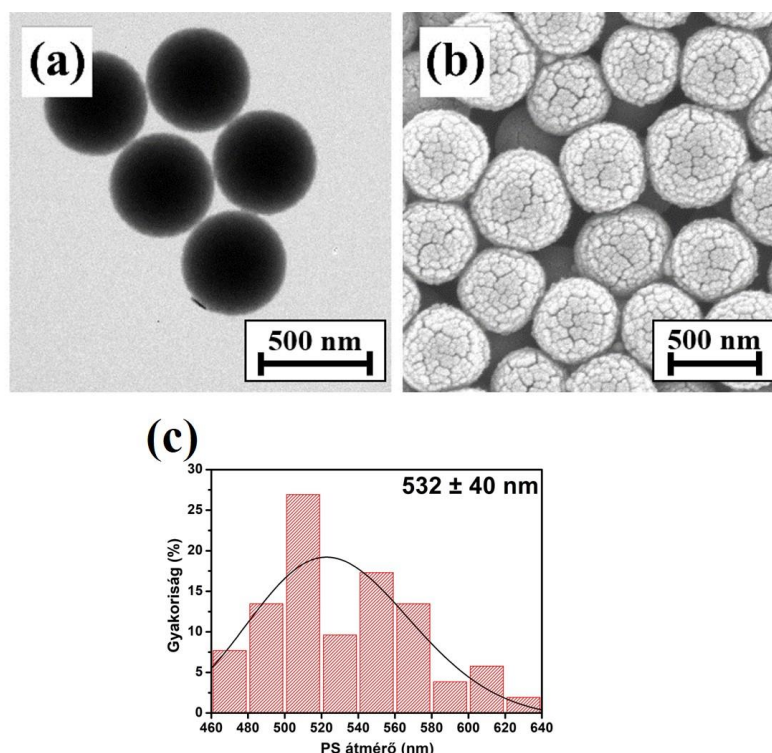
Munkám első részében a polisztirol templáttal előállított üreges nanogömböket mutatom be. A mag-héj szerkezeteken alapuló előállítás első részében polisztirol templátokat állítottunk elő, majd azok felületére  $\text{SiO}_2$  héjakat készítettünk. Az üreges nanoszerkezetek méretét és alakját az alkalmazott templát határozza meg. A következő lépésben a  $\text{SiO}_2$  felületén lévő OH-csoportok cseréjét végeztük el. Munkánk során az iniciátor, valamint a stabilizátor koncentrációjának változtatása mellett 450-500 nm-es, valamint 600-650 nm-es templátokat állítottunk elő, majd ezeket vontuk be szilikával. Az adott alfejezetekben található méretkülönbségek innen adódhatnak.

### 5.1 Polisztirol templáttal előállított üreges nanoszerkezetek

#### 5.1.1 Polisztirol templátok jellemzése

A vizes közegben szintetizált polisztirol (PS) szuszpenzióból számos párhuzamos minta készült, melyeken vizsgáltuk a rendszerre ható külső körülmények, valamint a mennyiség növelésének hatását is.

Az 5.1. ábra a használt polisztirol templát egy-egy jellemző TEM és SEM felvételét, valamint a gömbök méreteloszlási görbéjét mutatja. A szintézis során  $532 \pm 40$  nm-es gömböket kaptunk a bemutatott esetben.



5.1. ábra: Polisztirol templátokról készített (a) TEM, (b) SEM felvétel, valamint (c) méreteloszlás histogramja.

A gömblobbikban a folyadék felszínén számos esetben összeállt monomert találtunk, amelyet később leszűrtünk. Az aggregátumok létrejöttének fő oka valószínűleg az volt, hogy a refluxból lecsöpögő hidegebb víz megbontotta a felületen lévő micellák egyensúlyát. Az ezáltal megváltozott diffúziós képességük miatt így nagyobb részecskék alakultak ki, illetve a már kialakult részecskék összetapadtak. Ezt a hatást próbáltuk kiküszöbölni lassabb felfűtéssel, illetve kevesebb N<sub>2</sub> gáz adagolásával.

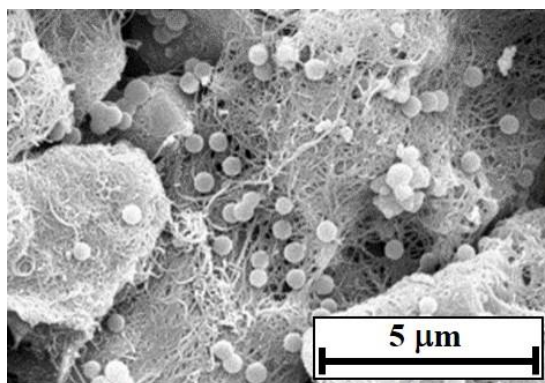
A keverési sebességek beállításánál fontos tényező volt a keverőmágnes méretének megválasztása. Nagyobb mágnes alkalmazása akár kisebb fordulaton is hatékony keverést eredményezett, míg kisebb mágnessel csak nagyobb fordulaton volt hatékony a kevertetés. Ennek hatására az oldatban/diszperzióban nagyobb buborékok alakultak ki, amelyekben megtalálható volt az iniciátor is. Eredményül akár több mm átmérőjű polisztirol gömböket, valamint nagymértékben összeállt aggregátumokat kaptunk.

A kétszeres és háromszoros anyagmennyiségű szintézisek változatos termékeket szolgáltatottak. Minden esetben az aggregálódott és összetapadt részecskék mennyiségének aránya jelentősebb volt, mint a szimpla anyagmennyiségeknél.



### 5.1.2 Polisztirol/szilika mag-héj szerkezetek jellemzése

Munkánk során szuszpenzióban lévő PS gömbök bevonásával is próbálkoztunk. A SEM felvételeken (5.2. ábra) jól látszik, hogy az amorf szilika nem polikondenzálódott a polisztirol részecskék felületén, amelyeket ezért ezzel a módszerrel nem tudtuk bevonni. Ennek oka többek között az lehetett, hogy a tisztítatlan gömbök felületén felületi többlettöltés alakult ki a polikondenzáció lejátszódásához, így a gömbök taszították a szilika részecskéket.

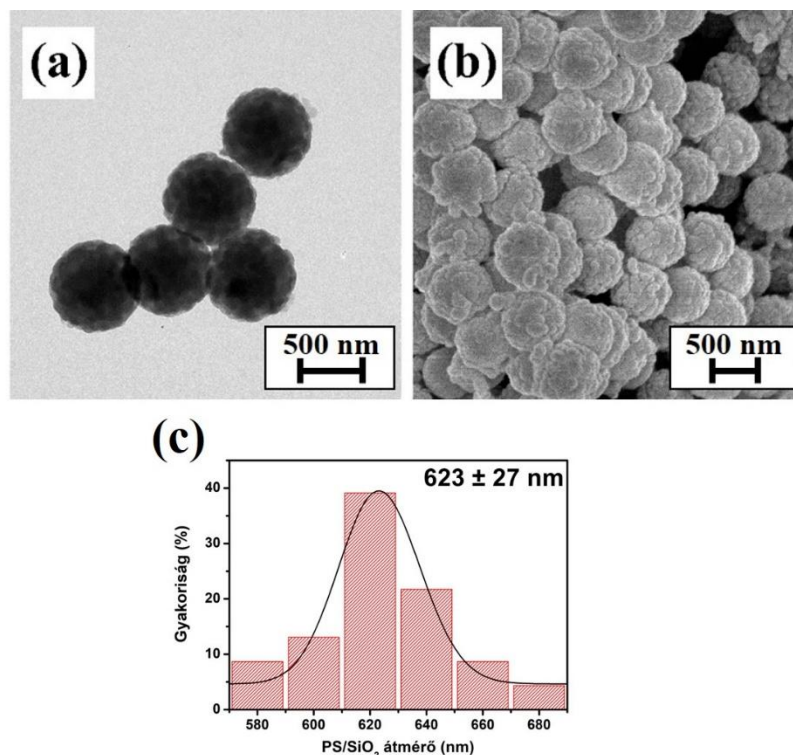


5.2. ábra: Szuszpenzióban lévő PS gömbök szilikával történő bevonásának eredménye: amorf szilika, illetve a szilika héj nélküli polisztirol gömbök.

A szuszpenziós előállítással továbbá az a probléma, hogy a PS polimerizálódása során a konverzió nem 100%-os. Emiatt nem ismerjük a szuszpenzióban lévő szilárd anyag pontos mennyiségét, amelynek a felületét kell bevonnunk, így az esetlegesen feleslegben adagolt ammónia pont az ellentétes hatást váltja ki a rendszerben.

A tisztított PS gömbök esetében a szilárd anyag felülete jól meghatározható a tömeg alapján, ezáltal egyenletes bevonat keletkezik a felületen. A bevonat polikondenzálódását felületaktív anyag – cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) – adagolásával is elősegítjük.

A TEM és SEM képeken egyértelműen látszik, hogy a szilika egyenletes bevonatot képzett a gömbök felületén (5.3. ábra). A polisztirol/szilika mag-héj struktúrák átlagos mérete ezeknél a minták esetében  $623 \pm 27$  nm-nek adódott.



5.3. ábra: Tisztított PS gömbök szilikával történő bevonásának eredménye (a) TEM és (b) SEM felvételeken, valamint (c) a gömbök méreteloszlás görbéje.

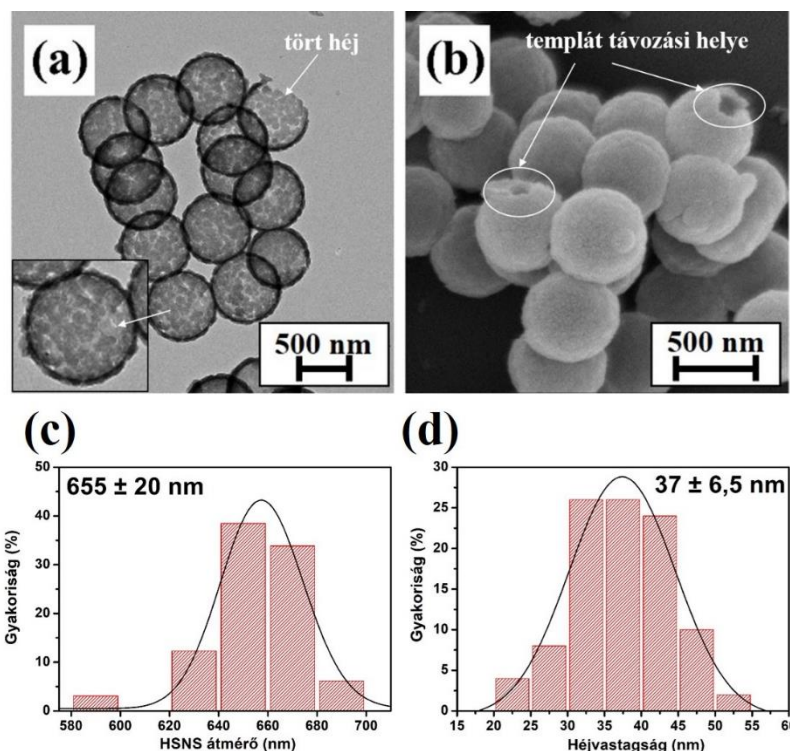
A felületi tulajdonságok megváltozására további bizonyítékot szolgáltatott, hogy a kapott sűrű szuszpenzió a centrifugával történő tisztítás után hidrofób tulajdonságokat mutatott a tárolóedény falán. Ez a felület megváltozott töltésviszonyaira utal.

Mivel a bevonás jól reprodukálhatóan megy végbe szobahőmérsékleten, ezért a mennyiség (kétszeres, illetve háromszoros) növelése nem okozott jelentős változásokat a szintézisben. Ugyanakkor a keverés során ügyelni kellett a megfelelő fordulatszám megválasztására, ami az egyenletes bevonást tette lehetővé.

### 5.1.3 Szilikahéjak (HSNS) jellemzése

A TEM képek alapján (5.4. ábra) megállapítható, hogy a kalcinálás után szabályos morfológiával rendelkező üreges szilikagömböket (HSNS) kaptunk. Az általunk előállított szilikagömbök mérete minden esetben az alkalmazott polisztirol templát méretétől függött. Ebben a mintasorozatban ez  $655 \pm 20$  nm (5.4. ábra), míg a héjak vastagsága  $37 \pm 6,5$  nm-re tehető (5.4. ábra). A héjak vastagsága egyfelől TEM felvételek alapján határozható meg, de a korábbi templát, illetve a bevont héjak mérete alapján számolható is.

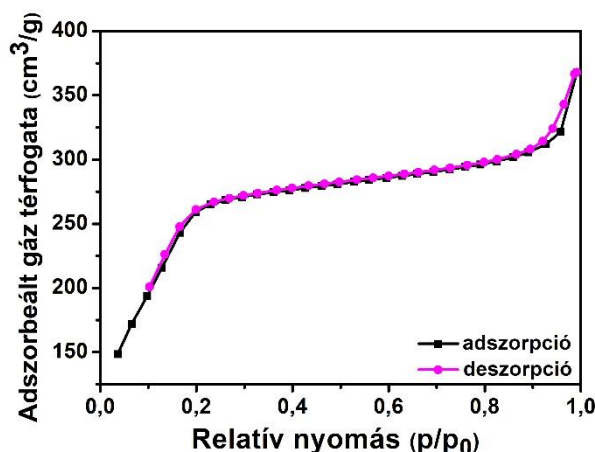
A szilikahéjak SEM felvételén is jól látható (5.4. ábra), hogy az üreges szilikahéjak (HSNS) felületén egy lyuk található, ahol a hőkezelés során távozott a PS templát.



5.4. ábra: Üreges szilikahéjak (HSNS) (a) TEM és (b) SEM felvétele, (c) a gömbök, valamint (d) a héjvastagság méreteloszlás görbéje.

A HSNS tömege a kalcinálás után kb. a tizedére csökkent, ugyanakkor a minta térfogata nem változott meg jelentős mértékben. Eredményül így egy nagyon kis sűrűségű, pehelyszerű anyagot kaptunk.

A TEM felvételeken jól látható (5.4. ábra), hogy a szabályos gömbök mellett törmelék is található. Méréseket végeztünk a TEM felvételek alapján, hogy későbbi felhasználásnál tudjuk, mennyi a törött és az ép héjak aránya. A statisztika alapján minden minta esetében az ép héjak aránya 95% felett volt. A törmelék származhat a nem teljesen befedett gömbökből, illetve abból, hogy a különböző mintaelőszítési folyamatok során a viszonylag rossz mechanikai tulajdonságokkal rendelkező szilikahéjak könnyen töredezhettek. A minta homogenizálására a későbbiekben ultrahangot használtunk; az 5 perces ultrahangos kezelés még nem károsította a morfológiát.



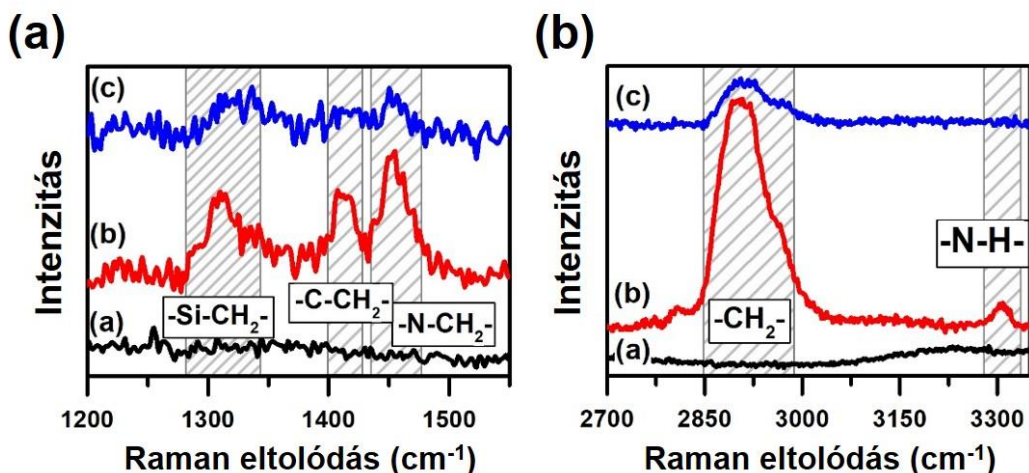
5.5. ábra: HSNS minta nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermája.

A HSNS mintán  $N_2$  adszorpciós mérést is végeztünk a fajlagos felület meghatározására. A mérési eredményeket az 5.5. ábra mutatja. Az izoterma IUPAC osztályozás szerint II. típusú [147]. A II. típusú izoterma hiszterézishurok megjelenése nélkül a nempórusos vagy makropórusos anyagokra jellemző. Az adszorpciós izoterma 0,05-0,25 relatív nyomástartomány linearizálható. A BET-egyenlet segítségével meghatározott fajlagos felület  $672 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -nek adódott.

#### 5.1.4 Aminopropil-funkcionalizált szilikahéjak (amino-HSNS) jellemzése

A szilikahéjak felületén található hidroxil-csoportok aminopropil-csoportokkal történő cseréjét toluolos és metanolos közegben is elvégeztük. Munkánk során rövid szintézisidők alkalmazására törekedtünk [24]. An és munkatársai karboxilcsoport-cserét hajtottak végre a szilikahéjak felületén, köztitermékként aminopropil-funkcionalizálás alkalmazásával [23]. Nekünk az utóbbi volt a fontos munkánk során, ezért szintéziskörülményeiket módosításokkal alkalmaztuk. A funkcionalizálás sikerességét FT-IR és Raman spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk. Referencia mintának minden esetben a funkcionalizálás nélküli mintákat (HSNS) tekintettük.

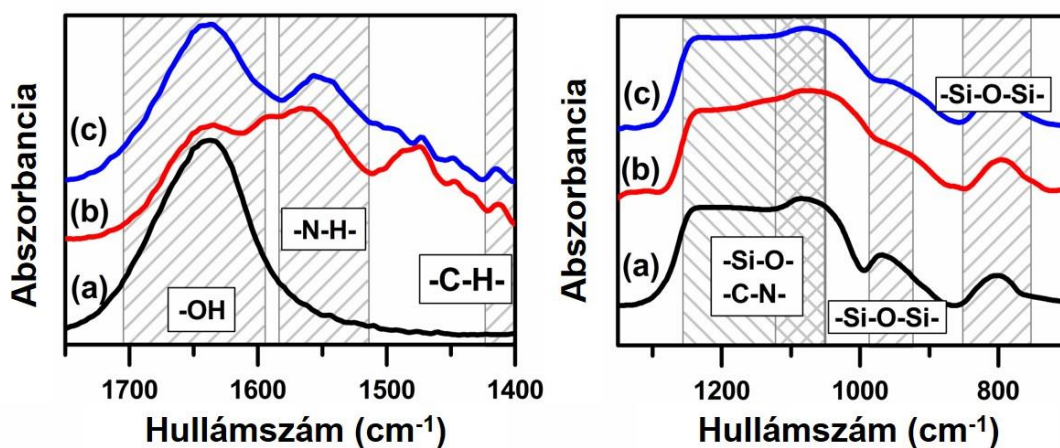
Az 5.6. ábra a Raman spektroszkópiás eredmények láthatók. A fekete (a) spektrum a funkcionalizálás előtti üreges, a piros (b) a toluolos közegben aminopropil-funkcionalizált, a kék (c) spektrum a metanolos közegben funkcionalizált üreges szilikahéjak mérési eredményeit szemlélteti.



5.6. ábra: A funkcionizálás nélküli (a) HSNS, illetve a (b) toluolos és (c) metanolos közegben végzett aminopropil-HSNS minták Raman spektrumai : (a) 1200-1550  $\text{cm}^{-1}$  és (b) 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  Raman eltolódási tartományban ábrázolva.

A Raman spektrumok alapján toluolos és metanolos közegben is sikerült az aminoszilikizálás. Ezt a 3300  $\text{cm}^{-1}$ -nél és 2920  $\text{cm}^{-1}$ -nél a  $\nu(\text{N-H})$  és a  $\nu_{\text{antiszimmetrikus}}(\text{C-H})$ , az 1450, 1410 és 1320  $\text{cm}^{-1}$ -nél a  $\delta(\text{N-CH}_2)$ , valamint a  $\delta(\text{C-CH}_2)$ ,  $\delta(\text{Si-CH}_2)$  és  $\text{CH}_2$  rezgések megjelenése igazolja.

Az FT-IR spektroszkópiai mérések eredményét az 5.7. ábra mutatja.

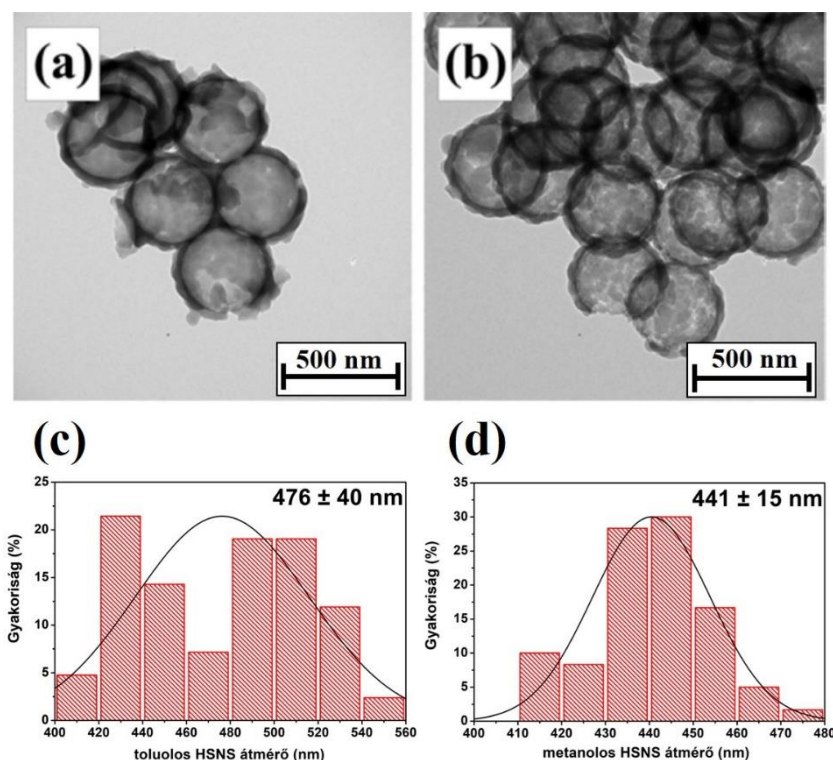


5.7. ábra: A funkcionizálás nélküli (a) HSNS, illetve a (b) toluolos és (c) metanolos közegben végzett aminopropil-HSNS minták FT-IR spektrumai: (a) 1750-1400  $\text{cm}^{-1}$  és (b) 1350-700  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományokban ábrázolva.



Az amino-funkcionalizált minták FT-IR spektrumait a  $1750\text{ cm}^{-1}$  és  $750\text{ cm}^{-1}$  közötti tartományban vettük fel.  $1700\text{ cm}^{-1}$ -nél felületi hidroxil-csoportok, míg  $1550\text{ cm}^{-1}$ -nél az N-H kötések rezgéseikhez rendelhető elnyelési sávok jelennek meg. A  $\text{SiO}_2$  mátrixban lévő Si-O-Si aszimmetrikus megnyúlások  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ -nél, a szimmetrikusak  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ -nél azonosíthatók. A Si-O kötés az  $\sim 1050\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  közötti tartományban, a C-N és C-H kötések pedig az  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$  és  $1415\text{ cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban jelennek meg. Az FT-IR és Raman spektroszkópiás mérések alapján megállapítható, hogy az aminopropil-funkcionalizálás mind toluolos, mind metanolos közegben sikeres volt.

A kétféle közegben végrehajtott aminopropil-funkcionalizált mintákról TEM felvételeket is készítettünk, hogy megvizsgáljuk a szintézis során esetlegesen bekövetkező morfológiaváltozást. Az 5.8. ábra a toluolos és metanolos közegben történő csoportcserés reakció utáni HSNS minták szerkezetét mutatja.

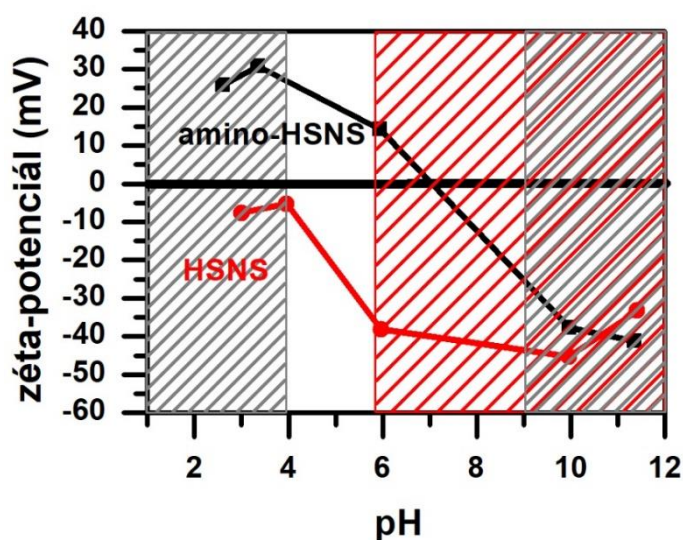


5.8. ábra: Az aminopropil-HSNS mintákról készített TEM felvételek (a) toluolos és (b) metanolos közegben végzett csoportcsere után, valamint a (c) toluolos és a (d) metanolos minták méreteloszlás-görbéi

A TEM felvételek alapján elmondható (5.8. ábra), hogy a funkcionizálás során a morfológia nem változott, megmaradtak az üreges szilika nanoszerkezetek (HSNS). A

HSNS nanoszerkezetek átlagos átmérője a TEM felvételek alapján a toluolos közegben végzett szintézist követően  $476 \pm 40$  nm-nek, míg a metanolos HSNS minta esetében  $441 \pm 15$  nm-nek adódott. A méretek közötti különbséget azonban nem az oldószer okozta, hanem az alkalmazott templátok méretbeli különbségének eredménye.

Ezután megvizsgáltuk a pH hatását a szuszpenzió ülepedési sebességére. Ennek érdekében lúgos, valamint savas közegű szuszpenziókat készítettünk a  $\text{pH} = 3\text{--}12$  tartományban, majd meghatároztuk az egyes szuszpenziók zéta-potenciálját. A zéta-potenciál pH-függését az 5.9. ábra mutatja.



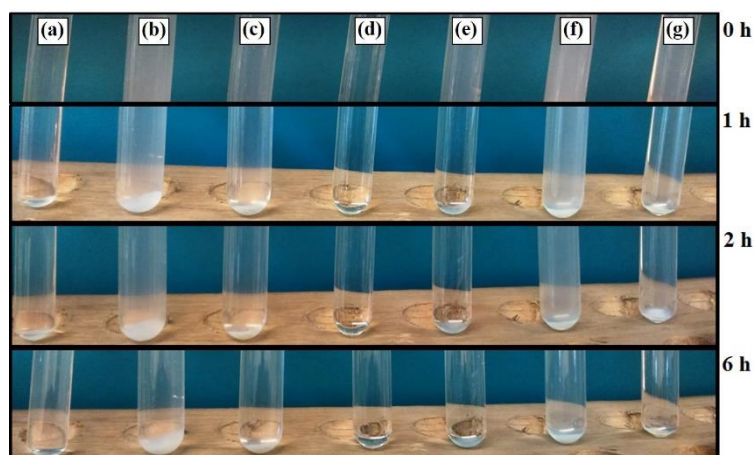
5.9. ábra: A funkcionizálás nélküli HSNS és az aminopropil-HSNS minták zéta-potenciál értékei a pH függvényében. A piros sáv a HSNS stabil tartományát jelöli, míg a szürkével jelölt sávok az amino-HSNS stabil tartományait mutatják.

Megállapíthatjuk, hogy a funkcionizálatlan HSNS nanoszerkezetek szuszpenziói csak lúgos közegben, míg az amino-HSNS minták savas és lúgos közegben egyaránt stabilisak. A belőlük készített szuszpenziók ezekben a tartományokban nem aggregálnak.

Ezután a kolloid stabilitás kvalitatív jellemzésére ülepedési vizsgálatokat végeztünk savas, illetve lúgos közegben. A mérési körülményeket, valamint eredményeket az 5.1. táblázat és az 5.10. ábra szemlélteti.

5.1. táblázat: Az ülepedési vizsgálatokban vizsgált minták, illetve az egyes mérésekben alkalmazott oldószerek és pH-k.

	minta neve	oldószer	pH
<b>a</b>	HSNS	ioncserélt H <sub>2</sub> O	3,5
<b>b</b>	amino-HSNS (toluolos szintézis)	ioncserélt H <sub>2</sub> O	5,5
<b>c</b>	amino-HSNS (metanolos szintézis)	ioncserélt H <sub>2</sub> O	5,5
<b>d</b>	ioncserélt H <sub>2</sub> O (referencia)	-	6,0
<b>e</b>	HSNS	NaOH-oldat	12,0
<b>f</b>	amino-HSNS (toluolos szintézis)	NaOH-oldat	12,0
<b>g</b>	amino-HSNS (metanolos szintézis)	NaOH-oldat	12,0



5.10. ábra: HSNS minták kvalitatív stabilitástesztje savas és lúgos közegben.

Megállapítottuk, hogy lúgos oldatok esetében 1 óra után az OH-csoportokat tartalmazó szilika kezdeti opálos jellege eltűnt, és üledék sem keletkezett. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a SiO<sub>2</sub> elreagált a NaOH-oldattal, miközben Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> keletkezik. Ez a reakció az amino-csoportot tartalmazó minták esetében azonban utóbbi 2 óra elteltével sem történt meg. Ennek oka valószínűleg az üreges szilika gömbök felületén lévő amino-csoportok jelenléte, ugyanis azok egyfajta védőcsoportként funkcionálnak.



## 5.2 Szilikahabok (SF) jellemzése, felhasználási lehetőségei

A következő alfejezetben bemutatom, hogy az egyes paraméterek (pH; felületaktív anyag minősége, koncentrációja; szintézisidő) változtatása hogyan befolyásolja a szilikahabok jellemzőit. Az optimalizált szintézissel előállított SF mintákat ezután sikeresen alkalmaztuk nanokompozitokban, illetve hordozóként különböző katalitikus tesztreakciókban.

### 5.2.1 Szilikahabok (SF) előállítási lehetőségei

Az SF minták előállítása során soft templát módszert alkalmaztunk. A számunkra megfelelő tulajdonságú (például megfelelő stabilitás, nagy fajlagos felület, kis pórusátmérő) mezopórusos szilikahab előállítása optimalizálásához több kísérletsorozatra volt szükségünk. Kiindulásként az 1990-es években Bagshaw és munkatársai által publikált szilikahab szintézist alkalmaztuk különböző módosításokkal [79].

Az 5.2. táblázat: Az előállított SF minták, és a szintézisek során alkalmazott paraméterek. az SF minták előállítása során változtatott paramétereket szemlélteti. A sötétszürkével jelölt sor a megfelelő, míg a világosszürkével jelölt sorok a részben megfelelő fizikai/kémiai tulajdonságokkal rendelkező szilikahabokat jelölik.

5.2. táblázat: Az előállított SF minták, és a szintézisek során alkalmazott paraméterek.

minta neve	oldószer	felületaktív anyag	szintézisidő (óra)	pH	TEOS mennyisége
SF_1	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Triton-X114	24	semleges	30 tömeg%
SF_2	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Triton-X114	12	semleges	30 tömeg%
SF_3	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Triton-X114	6	semleges	30 tömeg%
SF_4	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Tween-20	24	semleges	30 tömeg%
SF_5	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Triton-X114	24	savas (pH = 1)	30 tömeg%
SF_6	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Tween-20	24	savas (pH = 1)	30 tömeg%
SF_7	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Tween-20	12	semleges	30 tömeg%
SF_8	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Tween-20	6	semleges	30 tömeg%
SF_9	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Triton-X114	24	semleges	10 tömeg%
SF_10	ioncserélt H <sub>2</sub> O	Triton-X114	24	semleges	40 tömeg%

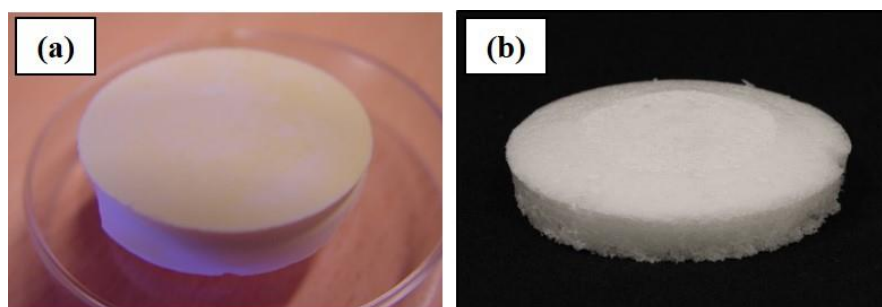
Először a szintézisidő hatását vizsgáltuk, a szintézis idejét az eredeti 24 órától 6 és 12 órára rövidítettük le. A paraméterek ezen változtatásai nem bizonyultak megfelelőnek, a kapott minták nem lettek stabilak rövidebb szintézisidők alkalmazása mellett. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a szol-gél eljárás folyamán a micellák kialakulásához nem állt rendelkezésre elegendő idő. Ezért végül a 24 órás szintézisidőnél maradtunk.

A felületaktív anyag cseréje, amikor is a Triton X-114-et ((1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil-polietylén-glikol) Tween-20-ra (polietylén-glikol) cseréltük le, pozitív eredményt hozott. A kialakult hab nagy fajlagos felülettel és kis pórusátmérőkkel rendelkezett. Ezt az anyagot később nanokompozitok szintézisének alkalmaztuk sikeresen (5.2.2.2. fejezet).

Vizsgáltuk a pH hatását a szintézisre. Arra a következtetésre jutottunk, hogy mindkét esetben nagy fajlagos felületű ( $> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), kis pórusméretű habokat kapunk, de savas közeg alkalmazása esetén a mezopórusok a makropórusok falán találhatók. Ezen tulajdonság a későbbi felhasználást nem korlátozta, a foszforeszcens stroncium-aluminát tartalmú mintáinknál mindkét szilikahabot sikeresen alkalmaztuk nanokompozitokban ebben az esetben is (5.2.2.2. fejezet).

További kísérleteink során a szilikaforrásként használt TEOS mennyiségét optimalizáltuk. Abban az esetben, mikor a TEOS mennyiségét megnöveltük az ioncserélt  $\text{H}_2\text{O}$  mennyiségére nézve, akkor a fajlagos felületben és a pórusátmérőkben számottevő különbséget nem tapasztaltunk. Amikor azonban lecsökkentettük a TEOS mennyiségét, a fajlagos felület nagysága nagymértékben lecsökkent. Ezért végül maradtunk a kezdeti, jól bevált 30 tömeg% TEOS alkalmazásánál.

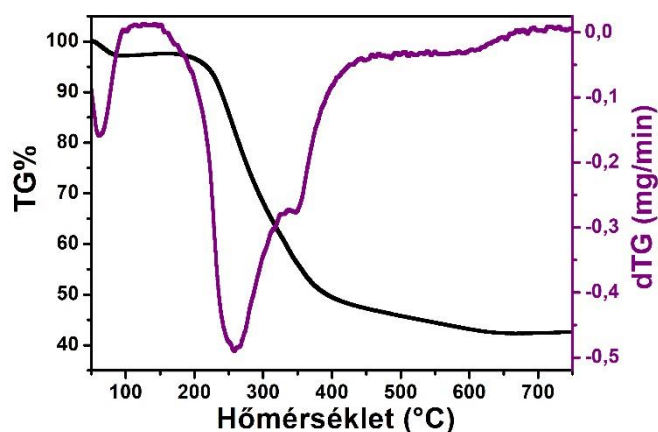
Kísérleteink során vákuumszűrést, valamint Petri-csészére történő kiöntést is alkalmaztunk a mintakészítés utolsó mozzanataként. A választott módszer attól függött, hogy milyen további kísérleteket, vagy nanokompozitok előállítását terveztünk a SF mintával. Az 5.11. ábra a vákuumszűrést és száradást követően kapott SF mintát mutatja be.



5.11. ábra: Szilikahabokról (SF) készült fotók a (a) vákuumszűrést, valamint a (b) Petri-csészébe történő kiöntést és száradást követően.

A sikeres szintéziseket követően kétféle hőkezelési eljárásnak vetettük alá a mintákat. Hidrotermálisan hőkezeltük és/vagy kalcináltuk őket. A hőkezelések hatását TEM-mel és TG mérésekkel vizsgáltuk.

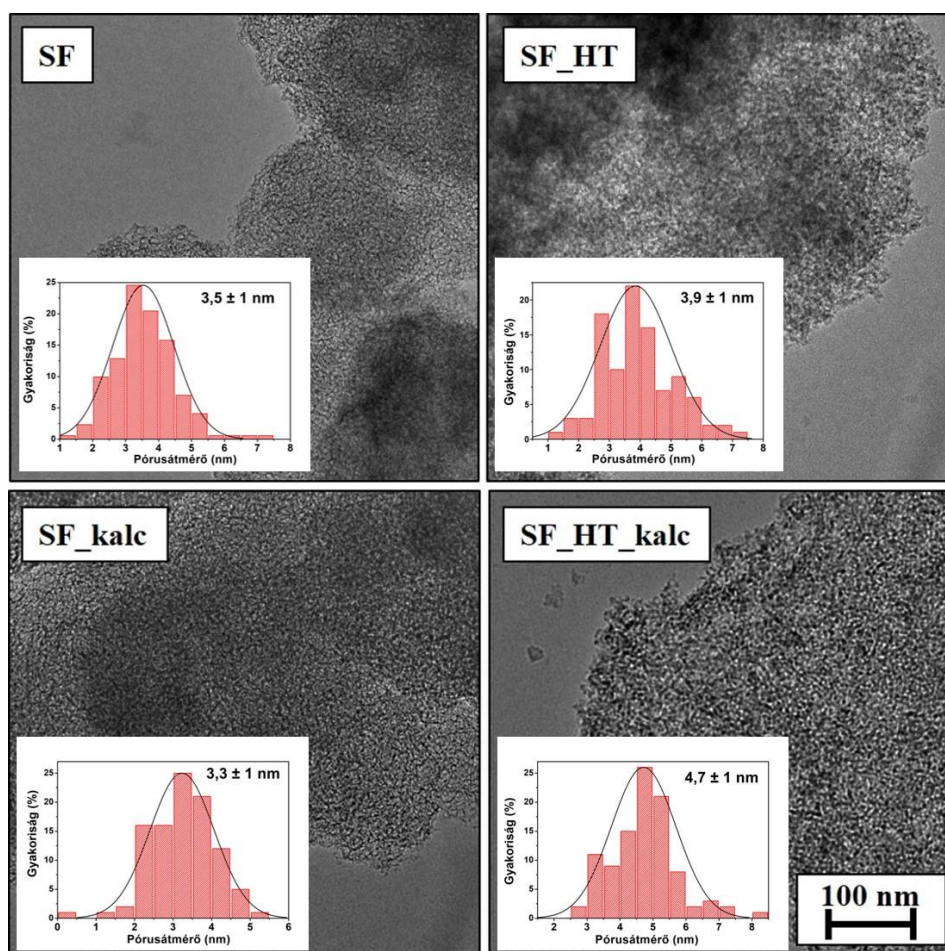
A következő eredmények a Triton X-114 felületaktív anyagot tartalmazó, 24 órás, semleges pH történő szintézis termékeit mutatják be a hőkezelések előtt és után. A termogravimetriás (TG) mérés eredményét az 5.12. ábra szemlélteti.



5.12. ábra: A szilikahab minta termogravimetriás és derivált termogravimetriás görbéje.

Az 5.12. ábra TG görbéjén jól látható, hogy jelentősebb tömegvesztés 100 °C környékén, valamint 270 °C-nál és 350 °C-nál történt. A mintánk kezdeti tömege 400 °C-ig kb. 55%-kal csökkent. A 100 °C körüli tömegcsökkenés a fiziszorbeált víz távozásának, a 250-350 °C között tömegvesztés a kemiszorbeált víz és a tetraetil-ortoszilikát (TEOS) elbomlásának tudható be. Kisebb mértékű tömegvesztés 400-650 °C között látható, ahol a pórusokban maradt kemiszorbeált víz, valamint szerves anyagok távoznak. Magasabb hőmérsékleteken (650 °C felett) az előállított anyagunk tömege közel állandó marad. Korábbi kutatások bizonyították például az MCM-41 minta esetében, hogy a szintézis során a pórusokban marad a templát, amelyek mennyisége elérheti a tömeg 50-55%-át [37, 148]. A hőkezelés paramétereit ennek megfelelően választottuk meg. Esetünkben az 55%-os tömegvesztést 450 °C-on elérjük, vagyis ekkorra a templát és a szerves anyagok nagyrésze távozik, a minta szerkezete nem károsodik. Emelett fontos, hogy ezen a hőmérsékleten a szilikavázban is változások mennek végbe, a szerkezetben további kondenzáció történik. A TG mérési eredmények, valamint az irodalmi utalásoknak megfelelően választottuk a kalcinálás során a 4 órás, 450 °C-on történő hőkezelést. A gondosan megválasztott

hőkezelési eljárások fontosak a mezopórusos oxidok szintézise során, mivel a pórusok alakja és morfológiája a hőkezelés során válik véglegessé. Az 5.13. ábra az SF minták TEM felvételeit szemlélteti hőkezelés előtt, valamint különböző hőkezeléseket alkalmazva. Az SF rövidítés ebben az esetben a hőkezelés előtti, az SF\_HT a hidrotermálisan hőkezelt szilikahab, az SF\_kalc a kalcinált szilikahab, míg az SF\_HT\_kalc rövidítés a hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált mintát jelöli. A beszúrt paneleken a TEM felvételekből meghatározott pórusméret-eloszlások láthatóak.

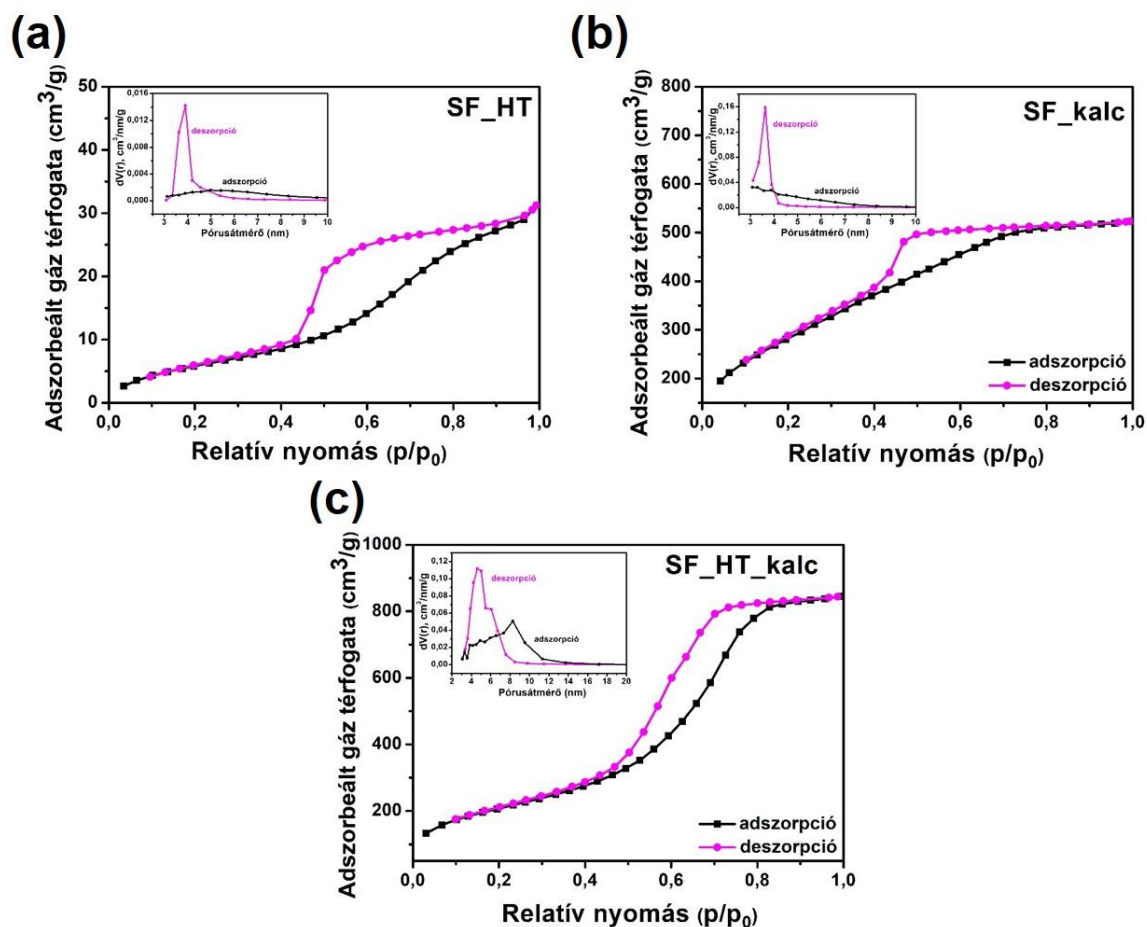


5.13. ábra: Különböző hőkezelések után készített TEM felvételek: az SF rövidítés a hőkezelés előtti, az SF\_HT a hidrotermálisan hőkezelt, az SF\_kalc a kalcinált szilikahabot, míg az SF\_HT\_kalc rövidítés a hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált mintát jelöli. A beszúrt paneleken a TEM felvételekből meghatározott pórusméret-eloszlások láthatók.

A TEM felvételek alapján megállapítható (5.13. ábra), hogy a pórusok nem rendeződnek szabályos struktúrába, hanem a habokban rendezetlenül helyezkednek el. Méretük a hőkezelések hatására változik, ami a pórusméret-eloszlás görbéken jól nyomon

követhető (5.13. ábra beszűrt panelek, és 5.3. táblázat). Az SF mintánál  $3,5\pm 1$  nm, az SF\_HT mintánál  $3,9\pm 1$  nm, az SF\_kalc minta esetében  $3,3\pm 1$  nm, míg az SF\_HT\_kalc mintánál  $4,7\pm 1$  nm értékre tehető a pórusok átlagos átmérője.

$N_2$  adszorpciós-deszorpciós mérésekkel meghatároztuk az egyes minták fajlagos felületét, a pórusátmérő-eloszlásokat, valamint pórustérfogatokat a különböző hőkezelések előtt és után. Az 5.14. ábra a  $N_2$  adszorpciós-deszorpciós izotermákat mutatja be.



5.14. ábra: SF minták  $N_2$  adszorpciós méréseinek teljes  $N_2$  adszorpciós-deszorpciós izotermái és pórusméret-eloszlások (BJH-módszerrel számítva adszorpciós és deszorpciós ágból) a különböző hőkezelések után: az SF\_HT a hidrotermálisan hőkezelt szilikahab, az SF\_kalc a kalcinált szilikahab, míg az SF\_HT\_kalc rövidítés a hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált mintát jelöli.

Az SF minták izotermája az IUPAC osztályozás szerinti IV. típusú, az SF\_HT\_kalc minta esetében H1, az SF\_HT és SF\_kalc minták esetében pedig H2 típusú hiszterézishurokkal [147]. Utóbbi mutatja, hogy anyagaink mezopórusosak. A H1 típus esetén a pórusok szűk méreteloszlásúak, azonos morfológiájval rendelkeznek. Ezzel



ellentétben a H2 esetében a pórusok alakja és mérete különböző, illetve azokat kapcsolt hálózat jellemzi [149]. H1 típusú hiszterézishurok esetében a deszorpciós ágat használjuk a pórusméret-eloszlás meghatározásához. H2 típusú hiszterézishurok esetében az irodalom az adszorpciós ágból számolt pórusméret-eloszlás használatát javasolja [150]. Mindhárom minta esetében meghatároztuk a deszorpciós és az adszorpciós ágból is a pórusméret-eloszlásokat, de a deszorpciós ágból számolt értékeket használtuk a későbbiekben (az SF\_HT és SF\_kalc minta esetében H2 hiszterézishurok látható, de itt az adszorpciós ág alapján számított pórusméret-eloszlási görbén nem mutatkoznak éles csúcsok (5.14. ábra beszúrt paneli)). A deszorpciós ágból számolt pórusméret-eloszlások esetében a ~3,5 nm átmérő körül megjelenő éles csúcs nem az adszorbens pórusaitól származik, hanem az adszorpció-deszorpció folyamat során feltöltődő, majd kiürülő pórusokban lévő adszorbátum-meniszkusz összeomlásának eredménye. Ezután a deszorpciós ág az adszorpciós ágon fut tovább alacsonyabb relatív nyomásokon. Ez a jelenség a 'Tensile Strength Effect (TSE)' [151]. A gázadszorpciós mérések által meghatározott fajlagos felületeket, pórusátmérőket, valamint pórustérfogatot az 5.3. táblázat foglalja össze. Az így nyert pórusméretek a TEM felvételekből meghatározott értékekkel jó egyezést mutatnak.

5.3. táblázat: SF minták fajlagos felülete, átlagos pórusátmérője, valamint pórustérfogata a különböző hőkezelések előtt és után.

minta	fajlagos felület (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	átl. pórusátmérő (nm) (BJH desz. ágból számítva)	átl. pórusátmérő (nm) TEM felvételek alapján	pórustérfogat (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
SF_HT	24	3,9	3,9 ± 1	0,045
SF_kalc	1034	3,6	3,3 ± 1	0,803
SF_HT_kalc	666	5,0	4,7 ± 1	1,226

Bár az SF\_kalc minta fajlagos felülete adódott a legnagyobbnak, mi a további kísérleteinkhez a kétféle kalcinálással kezelt mintát (SF\_HT\_kalc) használtuk. A hidrotermális kezeléssel alakul ki a pórusok morfológiája, míg a kalcinálással távolítjuk el az el nem reagált prekursor, szerkezeti vizet, valamint a templátot [37, 44, 45, 47, 148]. A pórusok mérete és térfogata az SF\_HT\_kalc minta esetében a legnagyobb. Ez későbbiekben fontos lesz számunkra, hogy katalizátorhordozóként tudjuk alkalmazni. Ehhez pedig elengedhetetlen, hogy a mezopórusos szilika tulajdonságai (fajlagos felület, pórusméret és

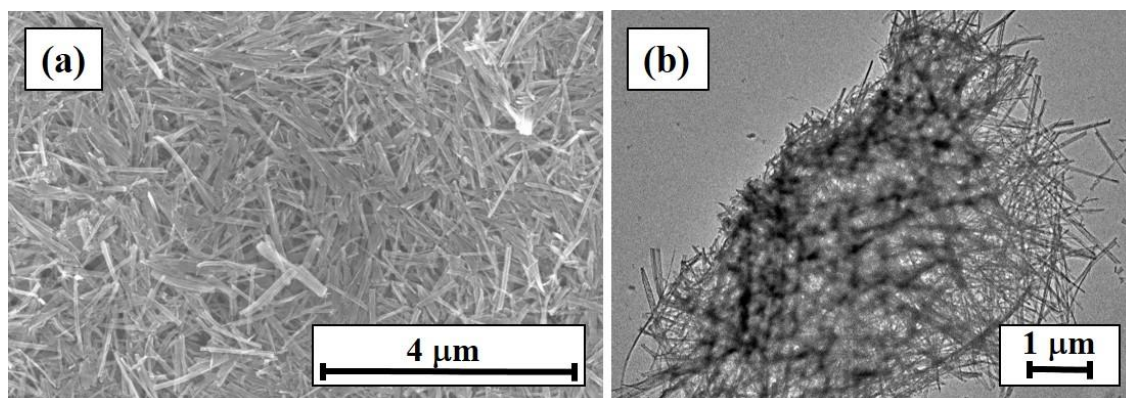
pórustérfogat) hasonlók legyenek, mint az összehasonlításként alkalmazott SBA-15 és MCF-17 minták esetében (5.3. fejezet).

## 5.2.2 Felhasználási lehetőségek

Ebben az alfejezetben különböző nanoszerkezetek felhasználásával előállított SF nanokompozitokat mutatok be. A titanát nanoszálakkal előállított réteges, valamint stroncium-aluminát tartalmú mezopórusos szilikahabok új típusú anyagoknak tekinthetők.

### 5.2.2.1 Titanát nanorészecskékkel adalékolt mezopórusos szilikahabok jellemzése

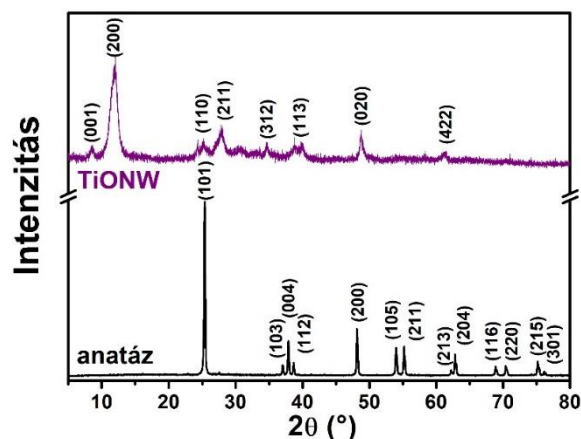
Első lépésként titanát nanoszálakat (TiONW) állítottunk elő  $\text{TiO}_2$ -ból kiindulva [133]. A kiindulási  $\text{TiO}_2$  50-90 nm nagyságú, sokszög geometriájú szabálytalan szemcsékből áll. A nanoszálak előállításánál a csövek előállítási módszeréhez hasonló eljárással szálak morfológiát tudunk kialakítani a szintézis során használt autokláv forgatásával, a tanszékünkön korábban Horváth és társai által kidolgozott módszer segítségével [133]. A kapott szálakat TEM-mel, XRD-vel és SEM-mel vizsgáltuk meg. Az 5.15. ábra a SEM és a TEM felvételeket mutatja. Az 50-90 nm-es nanorészecskékből álló  $\text{TiO}_2$ -ból 1-10  $\mu\text{m}$  hosszúságú, 50-100 nm átmérőjű 1D nanoszálak alakultak ki.



5.15. ábra: TiONW mintáról készített SEM és TEM felvételek.

Az 5.16. ábra a kiindulási anatóz és az előállított nanoszálak röntgendiffraktogramjait hasonlítja össze. Az általunk sikeresen előállított nanoszálak a kiindulási, magas kristályossági fokú anatóz módosulatból [152] alacsonyabb kristályossági fokú Na-, H-trititanát ( $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) szerkezetűvé [153],[154],[155] alakultak át. Az anatózra jellemző

reflexiók 25,23 (101), 36,86 (103), 37,72 (004). 38,46 (112), 47,89 (200), 53,77 (105), 54,89 (211), 61,92 (213), 62,51 (204), 68,59 (116), 70,05 (220), 74,83 (215) és 75,78 (301)  $2\theta$  foknál jelennek meg [152]. A nanoszálak reflexiói ugyanakkor jó egyezést mutatnak a szakirodalomban a tritinitát szerkezetre korábban publikált eredményekkel [153],[154],[155],[156]. A szálak réteges szerkezetét a  $\sim 12$   $2\theta^\circ$ -nál megjelenő reflexió bizonyítja. A rétegek közötti távolság 0,74 nm-nek adódott [133].

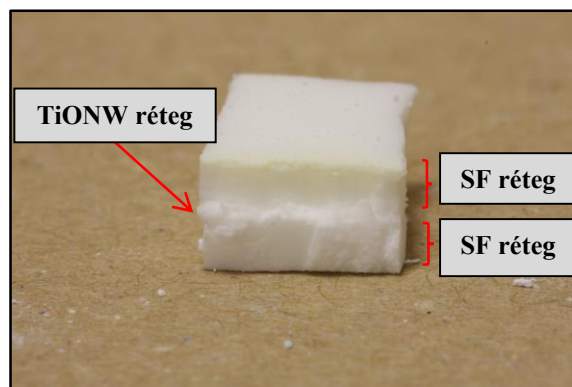


5.16. ábra: A kiindulási  $\text{TiO}_2$  (anatáz) és TiONW röntgendiffraktogramjainak összehasonlítása.

Az elektronmikroszkópiás és röntgendiffraktometriás mérések alapján kijelenthető, hogy az általunk előállított minta Na-, H-trititanát ( $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) nanoszálakból áll. A fenti jellemzést követően a kapott mintát alkalmasnak találtuk a nanokompozitokban (szilárd pórusos anyagokban) történő felhasználáshoz.

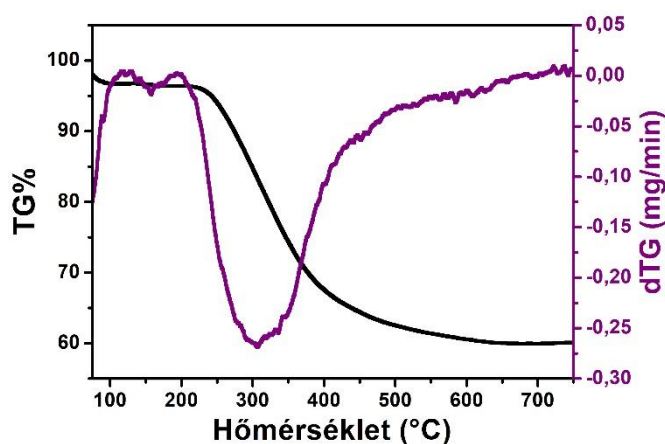
Az 5.17. ábra a vákuumszűréssel előállított kezeletlen TiONW-tartalmú mezopórusos szilikahab fényképét szemlélteti (SFT), amelyen jól látható a réteges szerkezet: két szilikahab-réteg között helyezkedik el a TiONW-réteg. A réteges minta előállítása során vákuumszűrést alkalmaztunk, mivel az előkísérletek során ez megfelelő eljárásnak bizonyult réteges nanokompozitok előállítására. Kezdetben 50 mg-os filmet készítettünk TiONW-ból vákuumszűréssel, majd ezt a filmet helyeztük két ( $10 \times 10 \text{ cm}^3$ ) mezopórusos szilikahab réteg közé, melyeket előzőleg formába öntéses módszerrel készítettük. Ez az eljárás azonban nem bizonyult megfelelőnek, mivel a szilikahab rétegek összetörték a TiONW-ból készített filmréteg alatt és felett. A stabilabb szerkezet elérésének érdekében alkalmaztunk a továbbiakban vákuumszűrést, mivel ebben az esetben a mintánk tömbös formát öltött.





5.17. ábra: Kezeletlen TiONW tartalmú mezopórusos szilikahabról készült fotó.

A szintézist követően ebben az esetben is első lépésként termogravimetriás (TG) mérést végeztünk a kezeletlen TiONW-tartalmú mezopórusos szilikahabon (SFT), melynek eredményét az 5.18. ábra szemlélteti.

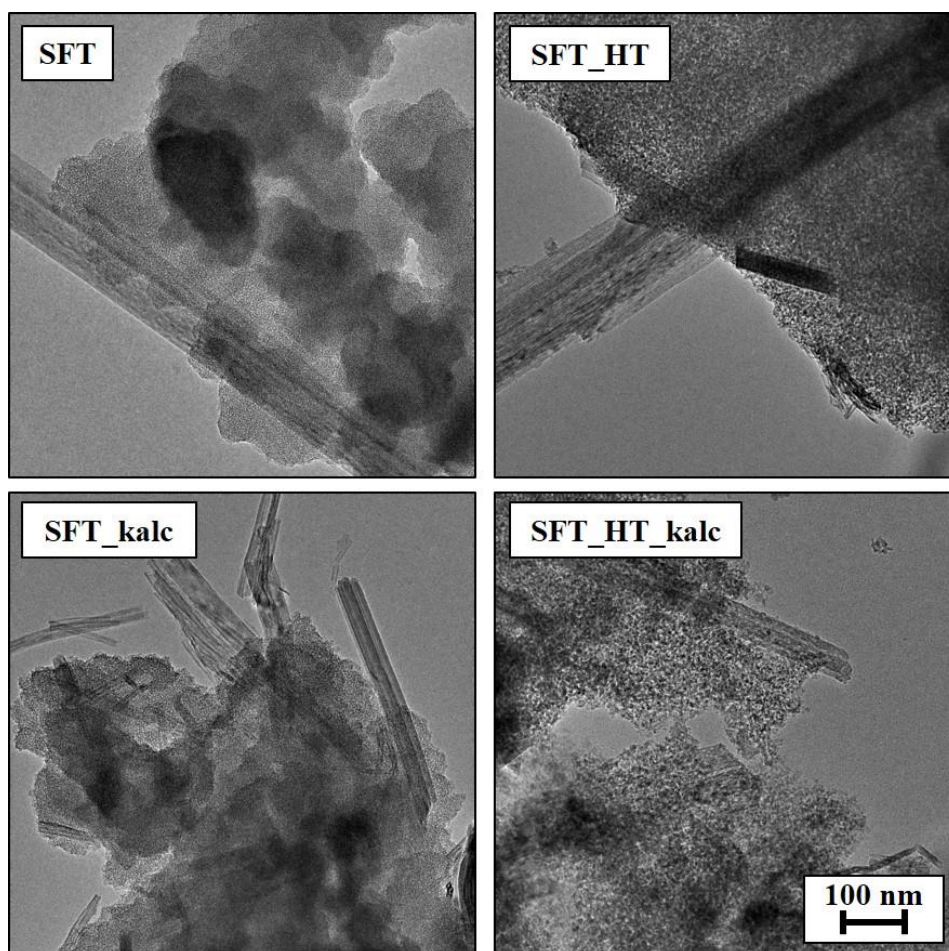


5.18. ábra: A TIONW-tartalmú mezopórusos szilikahab (SFT) minta termogravimetriás és derivált termogravimetriás görbéje.

Az 5.18. ábra alapján elmondható, hogy három lépcsőben történik a tömegvesztés. 100 °C alatt, 150 °C-on és 300-350 °C között. 150 °C-ig a felületi fizisorbeált víz, ~370 °C-ig pedig a kemisorbeált víz deszorpciója és a TEOS bomlása történik. A 400 °C feletti tömegvesztés nem csak a szilikahabok változása miatt tapasztalható, hanem a nanoszálak is folyamatosan elveszítik a felületi OH-csoportjukat [157]. További különbség a referencia mintához viszonyítva, hogy a titanát nanoszálakat tartalmazó mintánk esetében módosulnak a kezdeti tömeghez viszonyított tömegveszteségek. A referencia mintánk

esetében 55%-kal csökkent a hőkezelés hatására, addig a TiONW tartalmú mintánál 40%-kal csökkent. A 15% különbség a TiONW-tartalomnak köszönhető.

Az 5.19. ábra a kezeletlen, valamint a hidrotermálisan hőkezelt (HT) és/vagy kalcinált (kalc) SFT minták jellemző TEM felvételeit mutatja. Az SFT rövidítés ebben az esetben a hőkezelés előtti, az SFT\_HT a hidrotermálisan hőkezelt, az SFT\_kalc a kalcinált, míg az SFT\_HT\_kalc rövidítés a hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált TiONW-tartalmú szilikahabot jelöli.

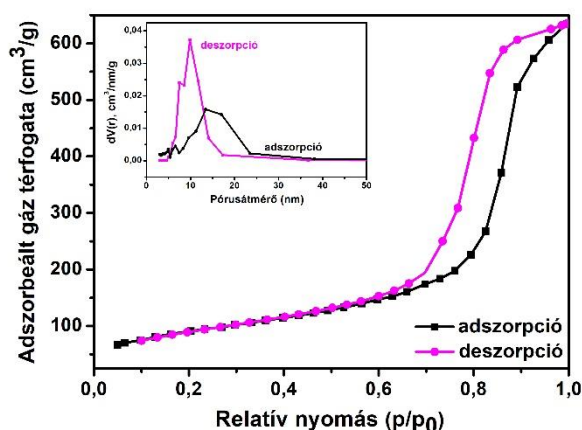


5.19. ábra: SFT minták TEM felvételei hőkezelések előtt és után: SFT rövidítés ebben az esetben a hőkezelés előtti, az SFT\_HT a hidrotermálisan hőkezelt, az SFT\_kalc a kalcinált, míg az SFT\_HT\_kalc rövidítés a hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált TiONW-tartalmú szilikahabot jelöli.

Mind a kezelt, mind a kezeletlen minták esetében jól látszik a pórusos szerkezet, továbbá a szálak morfológia, mely a TiONW jelenlétét igazolja. A pórusok elrendeződése ebben az esetben sem szabályos, nagyságuk kismértékben eltérő (5-10 nm). A legnagyobb,

10 nm körüli pórusátmérővel az SFT\_HT\_kalc minta rendelkezik. A TEM felvételek alapján mindkét hőkezelési eljárásra szükség van, tekintve, hogy a mezopórusos szilika pórusainak mérete és alakja akkor alakul ki. A TiONW nanoszálak szerkezetét ezek a hőkezelési paraméterek nem módosítják.

A fajlagos felületek, az átlagos pórusátmérők, valamint a pórustérfogat meghatározásának érdekében  $N_2$  adszorpciós mérést végeztünk az SFT\_HT\_kalc mintán. Az eredményül kapott  $N_2$  adszorpciós-deszorpciós izoterma az 5.20. ábra látható.



5.20. ábra: SFT\_HT\_kalc minta  $N_2$  adszorpciós mérési eredményei (adszorpciós-deszorpciós izoterma és az adszorpciós, valamint a deszorpciós ágból BJH módszerrel számolt pórusméret-eloszlás).

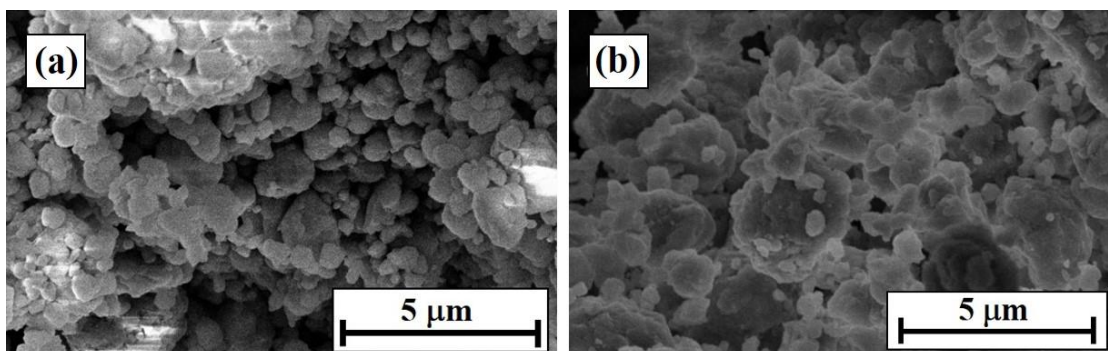
A IV. típusú izoterma alapján a minta mezopórusos, H1 típusú hiszterézishurokkal. A fajlagos felület  $321 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -nek adódott a BET-egyenlet alapján számítva. A pórusátmérők átlagosan 10 nm-nek, míg a pórustérfogat  $0,937 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ -nek adódott. Utóbbi valamivel kisebb, mint a referencia SF\_HT\_kalc minta esetében ( $1,226 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Érdeemes megjegyezni, hogy a fajlagos felület nagysága a TiONW-tartalmú réteges nanokompozitunk (SFT\_HT\_kalc) esetében kisebb, mint a hasonló paraméterek mellett hőkezelt referenciamintánk (SF\_HT\_kalc) esetében. Ennek oka a TiONW réteg jelenléte a mintában.

Összefoglalásként megállapítható, hogy sikeresen állítottunk elő szűrés alkalmazásával TiONW-tartalmú szilikahabokat, mint új típusú kompozitokat. A referencia anyagként bemutatott mezopórusos szilika hőkezelési körülményeit a kompozitok esetében is alkalmazzuk. Azok a TiONW szerkezetét nem teljesen módosítják, de a szilikahab pórusainak morfológiáját tekintve szükségesek.

### 5.2.2.2 Foszforeszcens stroncium-aluminát adalékolt mezopórusos szilikahabok jellemzése

A kutatócsoportunk sikeresen állít elő különböző foszforeszcens stroncium-aluminátokat. Bár a szakirodalomban találhatóak hasonló típusú anyagokkal adalékolt kompozitok [158],[159],[160], ilyen típusú mezopórusos szilikákat (SF) még nem állítottak elő. Munkánk következő részében a tanszéken előállított stroncium-alumináttal dópultuk az általunk kifejlesztett szilikahabokat. Megvizsgáltuk, hogy továbbra is zöldes, illetve kék fénnyel emittálnak-e a mintáink, ha kompozitokban alkalmazzuk azokat. A hőkezelések hatását is vizsgáltuk.

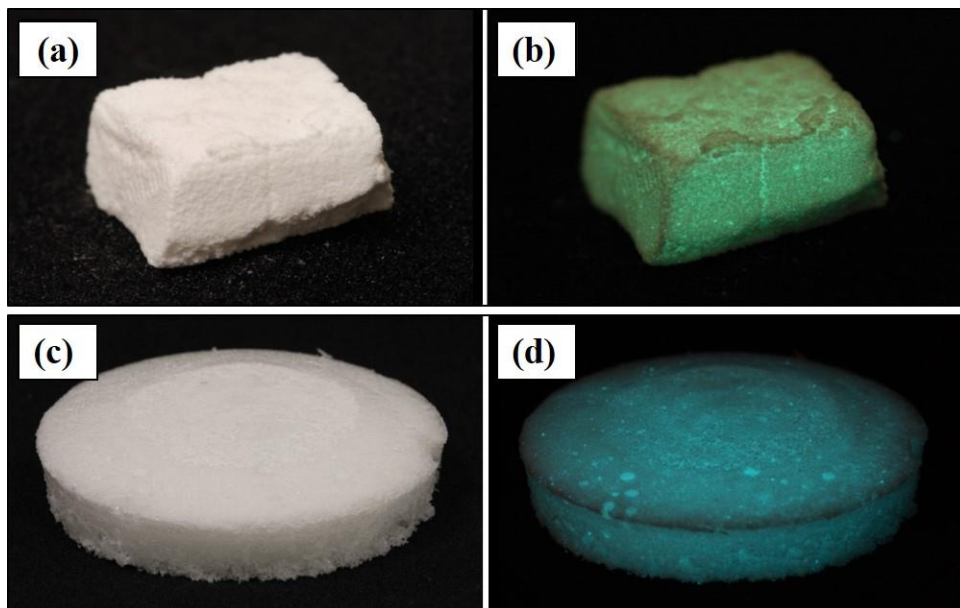
Az 5.21. ábra a 2 órán és az 1 órán keresztül őrölt stroncium-aluminátok ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  és  $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) SEM felvételeit szemlélteti. A felvételek alapján őrlés hatására a részecskeméretetek átlagosan  $0,5\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$  és  $0,5\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ -nek adódtak a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  (5.21. ábra), illetve a  $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  (5.21. ábra) minták esetében.



5.21. ábra: Az (a) 2 órán keresztül őrölt  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  és a (b) 1 órán keresztül őrölt  $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  mintákról készített SEM felvételek.

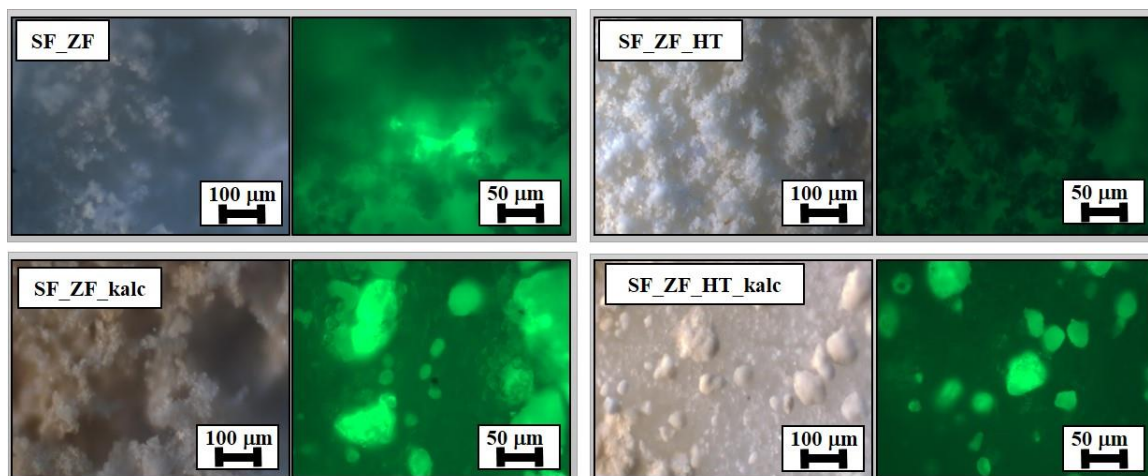
Az őrölt stroncium-aluminátok felhasználásával szilikahabokat szintetizáltunk, melyeket a 24 órás szintézist követően Petri-csészébe öntöttünk. Itt nem alkalmaztunk vákuumszűrést, mivel így a mintákban a stroncium-aluminátok homogénebb eloszlásúak maradtak. A továbbiakban az  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ -nal dópolt minta az SF\_ZF („zöld foszfor”), a  $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{25}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ -nal adalékolt SF minták az SF\_KF („kék foszfor”) jelölést kapja. A szintézisidő lejártát követően szobahőmérsékleten szárítottuk a kompozitokat, majd lefotóztuk őket nappali fénynél (5.22. ábra) és sötétben (5.22. ábra). A fotókon jól látható, hogy az SF\_ZF mintánk zöldes, az SF\_KF mintánk kék fénnyel emittál már rövid ideig tartó, napfénnel történő besugárzás hatására is.





5.22. ábra: Az SF\_ZF mintáról (a) nappali fénynél és (b) sötétben, valamint az SF\_KF mintáról (c) nappali fénynél és (d) sötétben készült fotók.

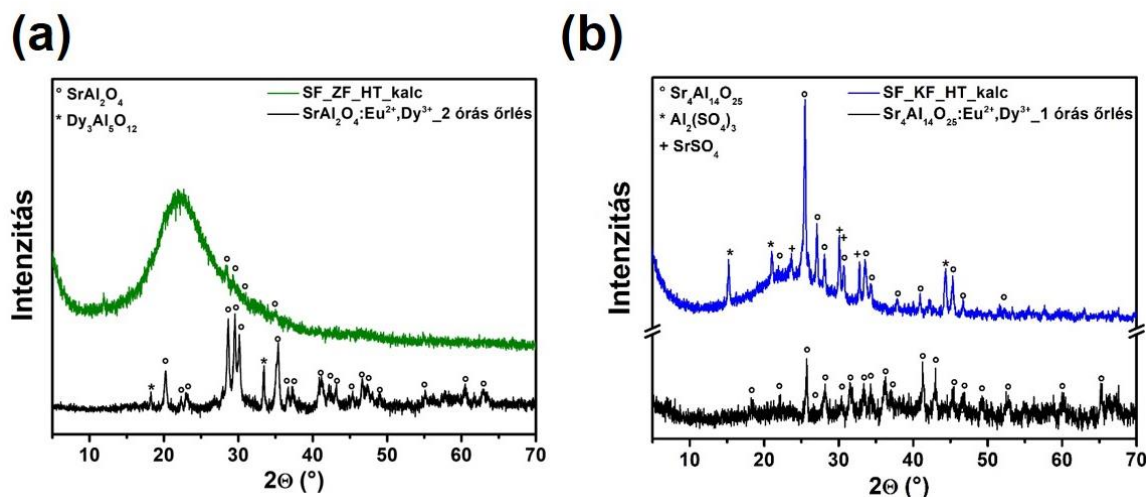
A mintákról hőkezelések előtt, illetve után is készítettünk fluoreszcens optikai mikroszkópos felvételeket (normál megvilágításban is), melyeket az 5.23. ábra mutat az SF\_ZF minta esetében.



5.23. ábra: SF\_ZF minták optikai mikroszkópos (bal oldali ábrák), illetve fluoreszcens optikai mikroszkópos felvételei (jobb oldali ábrák) hőkezelések előtt, illetve után. Az SF\_ZF rövidítés a hőkezelés előtti, az SF\_ZF\_HT a hidrotermálisan hőkezel, az SF\_ZF\_kalc a kalcinált és az SF\_ZF\_HT\_kalc a hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ -nal dópolt szilikahabokat jelölik.

A fluoreszcens optikai mikroszkópos felvételeken jól látszik, hogy a  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  eloszlása homogén a mintákban, valamint a hőkezelések után is zöldes fénnnyel emittálnak.

Az 5.24. ábra a 2 órán keresztül őrölt  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  minta és a hőkezelések utáni SF\_ZF\_HT\_kalc minta, valamint az 1 órán keresztül őrölt  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  és a hőkezelés utáni SF\_KF\_HT\_kalc minta röntgendiffraktogramjait ábrázolja.



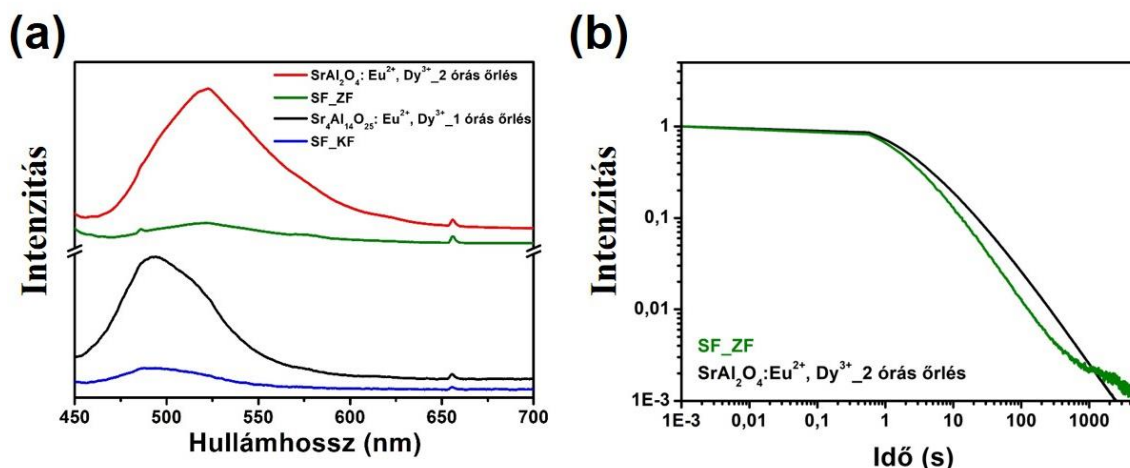
5.24. ábra: Az (a) 2 órán keresztül őrölt  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  minta és a hőkezelés utáni SF\_ZF\_HT\_kalc minta, valamint a (b) 1 órán keresztül őrölt  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  és a hőkezelés utáni SF\_KF\_HT\_kalc minta röntgendiffraktogramjai.

A hőkezelések után is megjelennek a mintában az  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  mintára jellemző reflexiók (5.24. (a) ábra fekete diffraktogram). Az SF\_ZF\_HT\_kalc (5.24. (a) ábra zöld diffraktogram) minta többnyire monoklin  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ -ot tartalmaz, a 20,24 (020), 20,96 (101), 22,75 (120), 23,05 (111), 28,38 (211), 35,42 (301), 36,90 (311), 37,26 (112 és 301), 41,21 (212), 42,14 (202), 43,43 (212), 45,47 (401), 46,68 (411), 47,12 (222), illetve a 48,70 (132 és 411)  $2\theta$ -nál megjelenő reflexiók utalnak erre. A 18,04 (211) és a 33,31 (420)  $2\theta$ -nál megjelenő reflexiók a  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  jelenlétét mutatja [138],[158].

Az 5.24. (b) ábra az 1 órán keresztül őrölt  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  (fekete diffraktogram) és a hőkezelés utáni SF\_KF\_HT\_kalc (kék diffraktogram) minta röntgendiffraktogramjait ábrázolja. Az  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  minta reflexiói a szakirodalomnak megfelelőek [161], azonban a 15,2 (012), 20,97 (202) és a 44,31  $2\theta$ -nál az  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , illetve a 23,58 (111), 30,03 (121) és a 32,75 (112)  $2\theta$ -nál megjelenő reflexiók a

$\text{SrSO}_4$  jelenlétére utalnak, melyek az SF minták előállítása során alkalmazott  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldatnak köszönhetők.

A stroncium-aluminátok, az SF\_ZF és az SF\_KF minták, UV-Vis fényemissziós spektrumai az 5.25. ábra láthatók.



5.25. ábra: A (a) stroncium-aluminátok, SF\_ZF és SF\_KF minták UV-Vis fényemissziós spektrumai, illetve az (b) őrlés előtti, illetve őrlési utáni  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  és SF\_ZF minták normált lecsengési profilja.

A „kompozitok” (zöld és kék spektrum) esetében az emissziók intenzitása ~80%-kal csökken a stroncium-aluminátok emissziós intenzitásához (fekete és piros spektrum) képest. Anesh és munkatársai 2014-ben publikált kísérleteik során stroncium-aluminátok felhasználásával készítettek polimer kompozitokat. Esetükben az intenzitásarányok hasonló tendenciát mutattak, vagyis a kompozitok esetében az emissziók intenzitása csökkent [159]. 2016-ban Sourav Das és kollégái mezopórusos  $\text{SiO}_2$  részecskékké készítették kompozitokat foszforeszcens stroncium-aluminátokkal, de ők ilyen elemzést nem végeztek [162]. Az emissziós maximumok az  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  és SF\_ZF mintáknál ~520 nm körül találhatók, vagyis zöldes fénnel emittálnak. Egy alacsonyabb intenzitású emisszió található ~490 nm-nél is, mely a zöldes-kékes fény megjelenését jelzi [138],[158],[161],[159]. Az  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ , illetve az SF\_KF minta esetében a maximumok ~500 nm körül találhatók (kék), de ~655 nm-nél (narancs) is történik kisebb intenzitású emisszió. Ezek kékes fénnel emittálnak [158],[136],[159],[163].

A normált lecsengési idő profilokat az 5.25. ábra szemlélteti. Megállapíthatjuk, hogy hasonló tendenciát mutatnak az  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  és az SF\_ZF minták, csak eltérő

intenzitással. Rövidebb lecsengési ideje, valamint alacsonyabb emittálási intenzitása a kompozitnak, vagyis az SF\_ZF mintának van.

Összefoglalva, a munkánk ezen részében sikeresen állítottunk elő új típusú kompozitokat stroncium-aluminátok és szilikahabok alkalmazásával. A hőkezelések után is emittálnak a mintáink zöldes, illetve kékes fénnel, csak kisebb intenzitással, mint az alkalmazott stroncium-aluminát.

### **5.3 Mezopórusos oxidok jellemzése és felhasználási lehetőségeik**

Ebben a fejezetben részletesen jellemzem az egyes templátok segítségével előállított mezopórusos oxidokat. Minden esetben különböző mélységi- és felületi anyagvizsgáló módszereket alkalmaztunk a szerkezet meghatározásához, a katalizátorhordozóként történő alkalmazás előkészítéséhez.

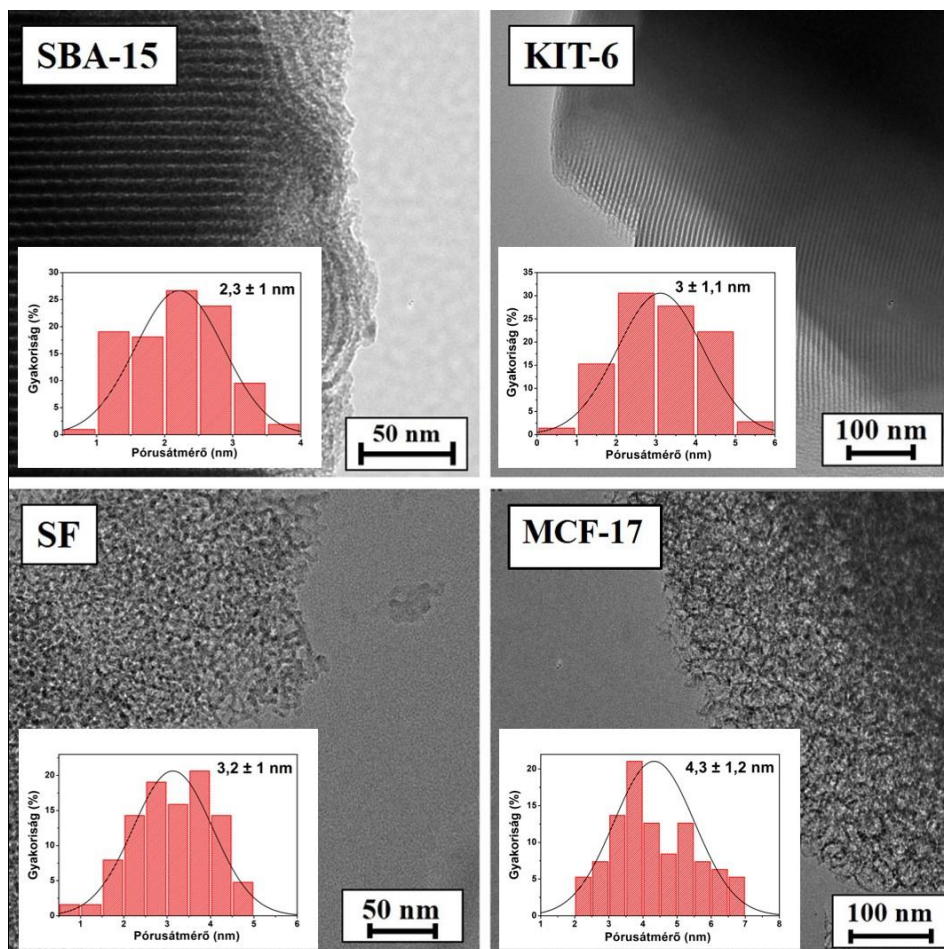
#### **5.3.1 Soft templáttal előállított mezopórusos oxidok jellemzése**

Munkánk első részében a soft templátok segítségével előállított mezopórusos szilikákról TEM felvételeket készítettünk, valamint N<sub>2</sub> adszorpció, röntgendiffraktometriás és SAXS méréseket végeztünk.

Előállításaink során a KIT-6, az MCF-17 és az SBA-15 szilikák esetében az irodalomból ismert, míg az SF esetében az általunk kifejlesztett szintézismódszereket alkalmaztuk. A katalitikus tesztreakciókhoz azt a katalizátorhordozót tekintettük megfelelőnek, amely nagy fajlagos felülettel, mezopórusokkal és jó stabilitással rendelkezett.

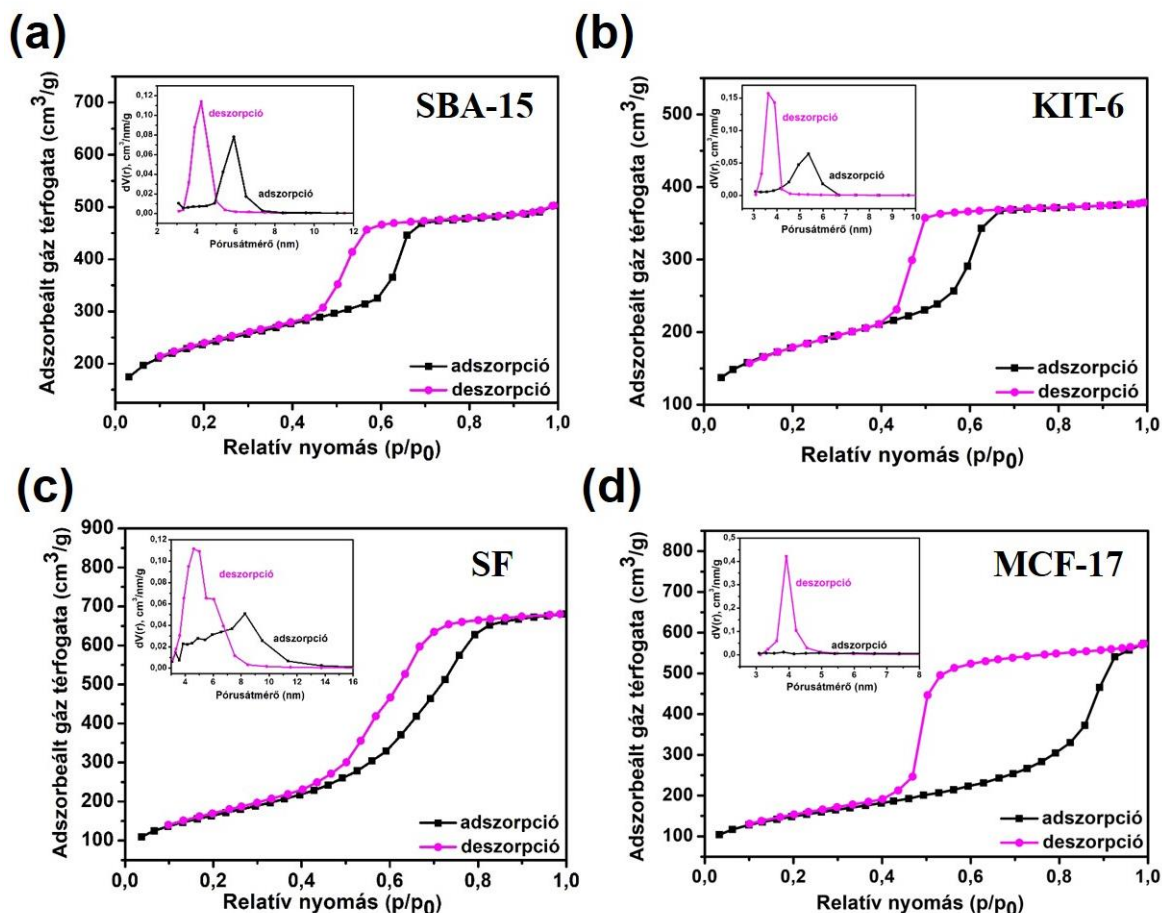
A soft-templátokkal szintetizált, és ebben a fejezetben felhasznált mezopórusos szilikák jellemző TEM felvételeit az 5.26. ábra szemlélteti. Látható, hogy az SBA-15 és a KIT-6 esetében hosszú, hexagonális elrendezésű csatornás mezopórusos anyagokról beszélhetünk. Az SF és MCF-17 minták esetében azonban a pórusok nem rendeződnek szabályos struktúrába.





5.26. ábra: Soft templátok felhasználásával előállított mezopórusos szilikák (SBA-15, KIT-6, SF, MCF-17) TEM felvételei, valamint a beszűrt paneleken a TEM felvételekből meghatározott pórusméret-eloszlások.

A TEM felvételek alapján meghatározott pórusátmérő-eloszlásokat az 5.26. ábra beszűrt panelei és az 5.3. táblázat mutatja be. Az SBA-15 minta esetében a pórusátmérők nagysága  $2,3 \pm 1 \text{ nm}$ , a KIT-6 mintánál  $3 \pm 1,1 \text{ nm}$ , az SF mintánál  $3,2 \pm 1 \text{ nm}$ , míg az MCF-17 minta esetében  $4,3 \pm 1,2 \text{ nm}$  értékre tehető. A pórusátmérőket  $\text{N}_2$  adszorpciós-deszorpciós mérésekből is meghatároztuk, a kapott értékeket a TEM felvételek alapján nyert pórusméretekkel összehasonlítottuk. Az 5.27. ábra a gázadszorpciós mérések által kapott adszorpciós-deszorpciós izotermákat, valamint az adszorpciós és a deszorpciós ágból BJH módszerrel számolt pórusméret-eloszlásokat (5.27. ábra beszűrt panelek) szemlélteti.



5.27. ábra: Mezopórusos szilikák  $\text{N}_2$  adszorpciós-deszorpciós izotermája, illetve az adszorpciós és a deszorpciós ágból BJH módszerrel számolt pórusméret-eloszlás (beszúrt panelek bal felső sarokban): (a) SBA-15, (b) KIT-6, (c) SF, (d) MCF-17.

Mind a négy minta esetében a teljes IV. típusú izotermákban H1 típusú hiszterézishurok jelenik meg [147], tehát az előállított szilikák mezopórusosak. A teljes izotermák alapján elmondható, hogy meredek lefutásúak az adszorpciós és a deszorpciós ágak, melyek a hengeres kapilláris és a széles „tintasüveg” pórusok esetén fordulnak elő. A H1 típus esetén a pórusok szűk méreteloszlásúak, és azonos morfológiájval rendelkeznek. Ebben az esetben a pórusméret-eloszlásokat a deszorpciós ágból határozzuk meg.

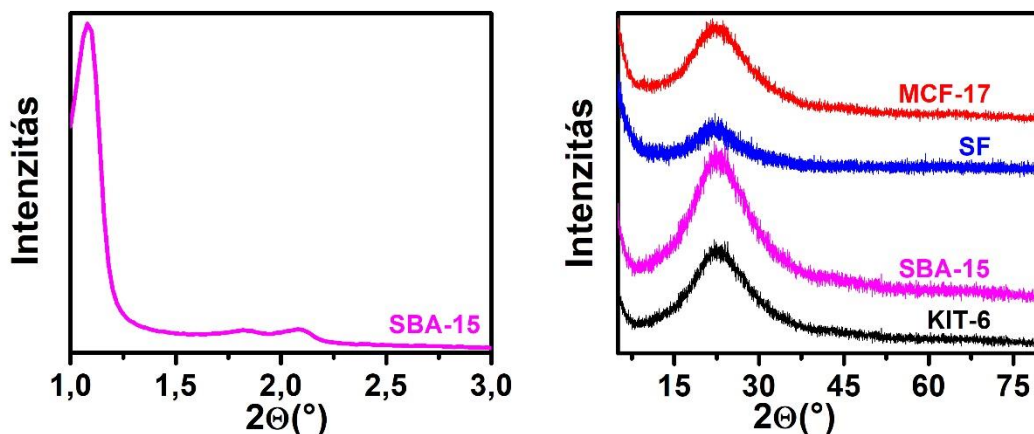
A fajlagos felületeket, az átlagos pórusméreteket (a deszorpciós ágból számított pórusméret-eloszlásból, valamint a TEM felvételekből meghatározva), valamint a pórustérfogokat a különböző mezopórusos szilikák esetében az 5.4. táblázat mutatja be.

5.4. táblázat: Soft templátok felhasználásával előállított különböző mezopórusos szilikák fajlagos felülete, átlagos pórusátmérője, illetve pórustérfogata.

minta	fajlagos felület ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	átl. pórusátmérő (nm) (BJH desz. ágból számítva)	átl. pórusátmérő (nm) TEM felvételek alapján	pórustérfogat ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
<b>SBA-15</b>	798	4,4	$2,3 \pm 1,0$	0,759
<b>KIT-6</b>	605	3,8	$3,0 \pm 1,1$	0,515
<b>SF</b>	670	5,0	$3,2 \pm 1,0$	1,123
<b>MCF-17</b>	518	4,2	$4,3 \pm 1,2$	0,862

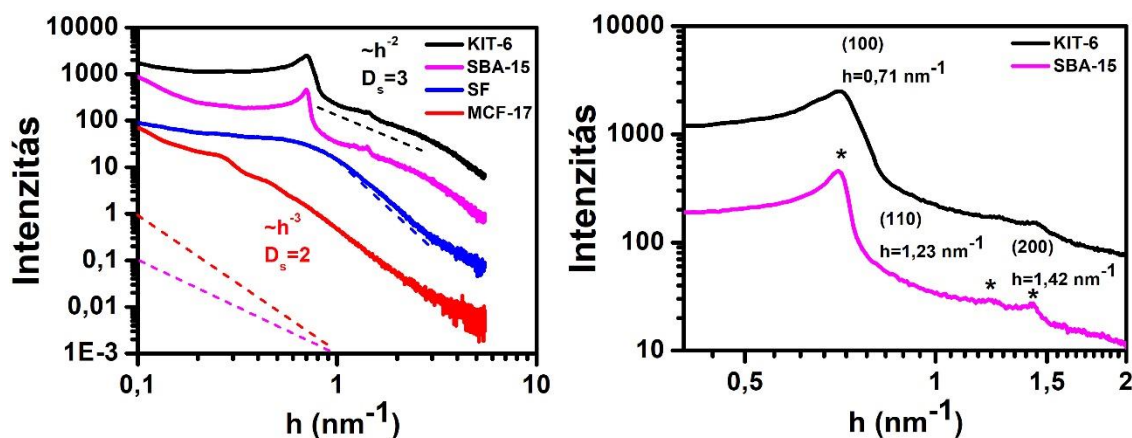
A fajlagos felület nagysága az SBA-15 mintánál  $789 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -nek, a KIT-6-nál  $605 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -nek, az SF-nél  $670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -nek, míg az MCF-17 szilikánál  $518 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -nek adódott. A TEM felvételekből meghatározott, illetve a deszorpciós ágból BJH módszerrel számolt átlagos pórusátmérők jó egyezést mutatnak, bár az elektronmikroszkópos mérésekből rendre kisebb értékeket nyertünk. Ennek az egyik oka lehet a TEM felvételek során történő emberi mérés hibájából adódó különbség. A másik lehetséges ok, hogy a TEM méréseknél elektronsűrűség-kontraszt leképezésével kapunk felvételeket, míg az adszorpciós-deszorpciós mérések során az adszorptívum elméleti felületigényéből szigorú modell (BET) alapján számolt értéket kapunk a pórusok nagyságára.

A különböző mezopórusos szilika hordozókat röntgendiffrakcióval vizsgáltuk mind a kis ( $2\theta = 1-5^\circ$ ), mind a nagy ( $2\theta = 5-80^\circ$ ) diffrakciós szögek tartományában. A diffraktogramokat az 5.28. ábra szemlélteti. Az SBA-15 hordozó esetében a kisszögű tartományban megjelennek a 2D hexagonális szerkezetre jellemző reflexiók (100) (110) és (200) (5.28. ábra). A nagyszögű tartományban végzett mérések során (5.28. ábra) a  $2\theta = 23^\circ$ -nál megjelenő széles reflexiók igazolják a  $\text{SiO}_2$  minták amorf jellegét mind a négy vizsgált anyag esetén.



5.28. ábra: Mezopórusos szilikák röntgendiffraktogramja: (a) az SBA-15 kisszögű röntgenszórás diffraktogramja az 1-3  $2\theta$  fok tartományban, valamint (b) nagyszögű röntgendiffraktometriás mérési eredmények a mezopórusos szilikák esetében az 5 és 80  $2\theta$  fok közötti tartományban.

Az 5.29. ábra a KIT-6, az SBA-15, az SF és az MCF-17 szilikák szórásgörbéit mutatja kétszer logaritmikus ábrázolásban (ún. fraktálreprezentáció).



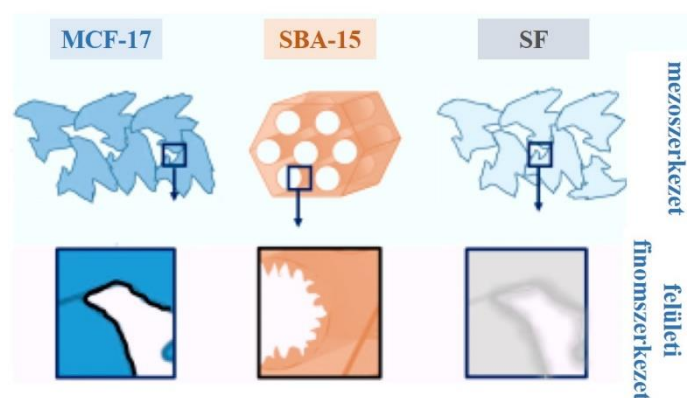
5.29. ábra: A KIT-6, SBA-15, SF és MCF-17 szilikahordozók szórásgörbéinek kétszer logaritmikus ábrázolása (fraktál reprezentáció): (a) a KIT-6, az SBA-15, az SF és az MCF-17 szilika hordozók szórásgörbéinek kétszer logaritmikus ábrázolása, illetve (b) az SBA-15 és KIT-6 mintákra jellemző szórásgörbék a  $h < 2 \text{ nm}^{-1}$  tartományban.

Az 5.29. ábra az SBA-15 és a KIT-6 mintákra jellemző szórásgörbéket mutatja a  $h < 2 \text{ nm}^{-1}$  tartományban. A röntgendiffrakciós mérésekkel azonosítottuk a kétdimenziós hexagonális szerkezetre jellemző (100), (110) és (200) reflexiókat. Tekintettel arra, hogy ezek a reflexiók nem a rácsszerkezetet, hanem a nanoszerkezetet jellemzik, az elemzésre ebben a fejezetben térek ki részletesebben (megjegyzendő, hogy az  $n\lambda = 2d \sin\theta$  Bragg-

egyenlet és a szórásvektor hosszára vonatkozó  $h = 4\pi \sin\theta \lambda^{-1}$  definíció nem függetlenek  $n=1$  esetben). A szakirodalomban leírtaknak megfelelően a minták egy nagyobb (100) és két kisebb intenzitású (110), (200) reflexiót mutatnak a kis szögek tartományában. Ez nagyfokú rendezettségre utal. A reflexiókhoz tartozó szórásvektorok hosszainak aránya  $(1:\sqrt{3}:2)$  [164]. A vonatkozó összefüggésekből számolt paraméterek úgy, mint  $d_{100} = 2\pi/h_{100} = 8,9$  nm pórusátmérő és  $a = 2d_{100}/\sqrt{3} = 10,3$  nm elemicella-méret jó egyezést mutatnak a TEM vizsgálatok eredményeivel.

Az MCF-17 hordozó esetében a primer és néhány, csökkenő intenzitású, magasabb rendű reflexió jelzi a "tipikus cellás hab" ("typical cellular foam" [165]) szerkezet jelenlétét. A számított pórusátmérők és a fajlagos felületek nagysága összhangban van a TEM és a N<sub>2</sub> adszorpciós-deszorpciós mérések eredményével. Utóbbiak magasabb értéket mutatnak, ami a N<sub>2</sub> molekulák és a röntgensugarak határfelülethez történő hozzáféréséből adódik.

Munkánk további részében a különböző mezopórusos szilikákat, mint katalizátorhordozókat alkalmazzuk. A szilikák felületi (fraktál) tulajdonsága itt különösen fontos szerepet játszik. A hordozók és a nanorészecskék közötti érintkezési pont (részecske/hordozó közötti határfelület) jellege és nagysága befolyásolhatja a különböző katalitikus (rész)folyamatokat. Egy adott nanoszerkezetű hordozó esetében a felület fraktáldimenziója minőségileg jól jellemzi az anyag felületi érdességét. A három azonos anyagi minőségű, de különböző szerkezetű hordozófelület fraktáldimenzió-vizsgálatakor azt állapítottuk meg, hogy az SBA-15 minta esetében egy kb.  $D_f = 3$  értékkel jellemzett érdes felszín tapasztalható, ezzel szemben az SF és MCF-17 hordozók esetén ez az érték a sima felületre jellemző  $D_f = 2$ -nek adódik (5.30. ábra).



5.30. ábra: SAXS mérések által meghatározott pórusfelszínek szerkezete a különböző mezopórusos szilikák (MCF-17, SBA-15 és SF) esetében.

Összefoglalásként megállapítható, hogy sikeresen, reprodukálhatóan állítottunk elő többféle mezopórusos szilikát. Munkánk ezen részében részletesen jellemeztük azokat, bemutattuk a hasonlóságokat és a különbségeket a morfológiájukra vonatkozóan. TEM felvételek segítségével meghatároztuk a pórusok elrendeződését, méretét. Adszorpciós-deszorpciós mérésekkel a fajlagos felületek nagyságát, a pórustérfogatokat, valamint a deszorpciós ágból BJH módszerrel a pórusméreteket számoltuk. SAXS mérések által meghatároztuk a mezopórusos szilikák pórusfelszíneinek szerkezetét. Az SBA-15 minta esetében érdes, ezzel szemben az SF és MCF-17 hordozók esetén sima felszín tapasztalható. A továbbiakban katalitikus tesztreakcióban vizsgáljuk, van-e hatásuk a különböző mezopórusos szilikáknak az adott reakcióra.

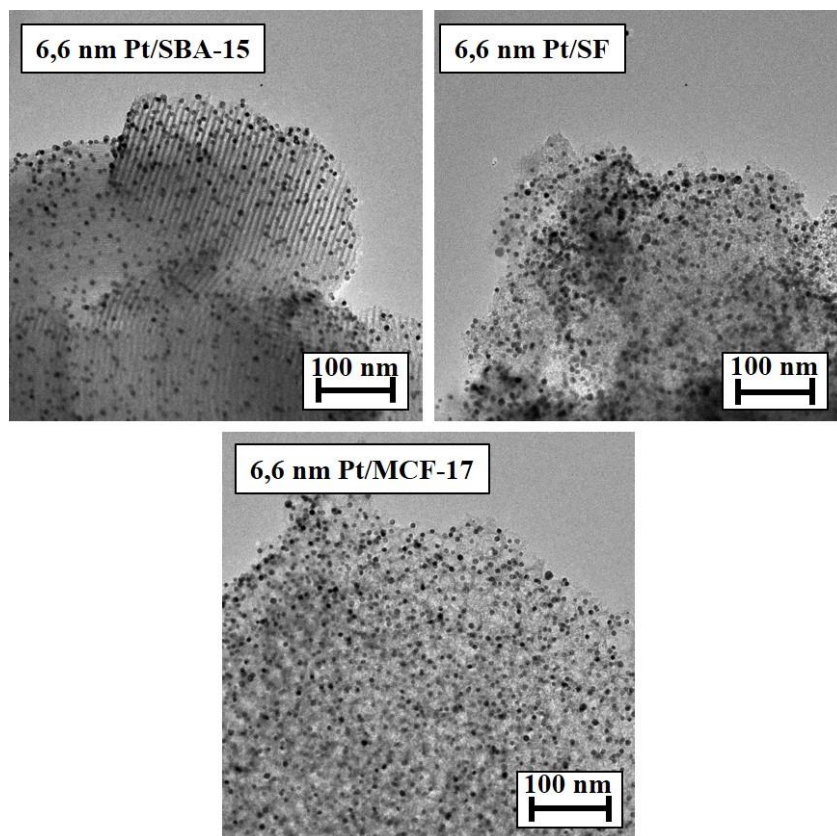
Munkánk másik részében többféle mezopórusos fém-oxidot is készítettünk ahol az alkalmazott hard-templát minden esetben a KIT-6 szilika volt. A vizsgálatok alapján kijelenthetjük, hogy a KIT-6 szintézis minden alkalommal sikeres, vagyis a szilika alkalmas templátként történő felhasználáshoz. Nagy fajlagos felület ( $> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),  $\sim 3\text{-}5 \text{ nm}$ -es átlagos pórusátmérő, illetve hexagonális elrendezésű, csatornás mezopórusok jellemzik a szilikát.

### **5.3.2 Soft templáttal előállított mezopórusos szilikák felhasználási lehetőségei**

#### **5.3.2.1 Etanol bomlási reakciók**

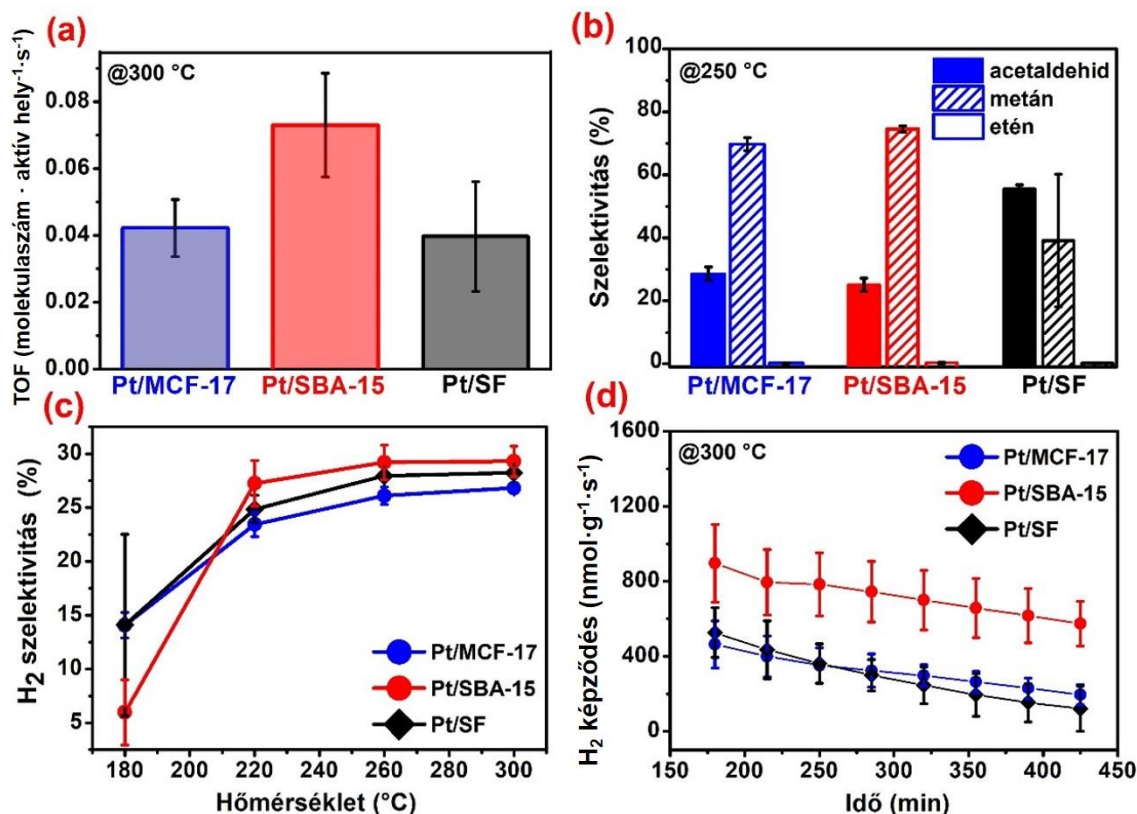
Különböző mezopórusos szilikahordozókat (SBA-15, SF, MCF-17)  $6,6 \text{ nm}$ -es Pt-nanorészecskékkel dekoráltunk, majd gőzfázisú etanol (EtOH) bomlási tesztreakcióban vizsgáltuk a  $100\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban. A továbbiakban a  $6,6 \text{ nm}$  Pt/SBA-15 rövidítés az SBA-15 hordozó, a  $6,6 \text{ nm}$  Pt/Sf az SF hordozó és a  $6,6 \text{ nm}$  Pt/MCF-17 rövidítés az MCF-17 hordozó dekorálását jelenti  $6,6 \text{ nm}$  Pt-nanorészecskékkel. Az 5.31. ábra az általunk előállított katalizátorok TEM felvételeit látjuk. Jól látható, hogy a Pt-nanorészecskék eloszlása homogén a mezopórusos szilikák felületén.





5.31. ábra: 6,6 nm-es Pt-nanorészecskékkel dekorált különböző mezopórusos szilika hordozók TEM felvételei. A 6,6 nm Pt/SBA-15 rövidítés az SBA-15 hordozó, a 6,6 nm Pt/Sf az SF hordozó és a 6,6 nm Pt/MCF-17 rövidítés az MCF-17 hordozó dekorálását jelenti 6,6 nm Pt-nanorészecskékkel.

Az 5.32. ábra az etanol metánná, acetaldehiddé és etánná történő alakulás során kapott eredményeket mutatja a 6,6 nm Pt-nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos szilika hordozók esetében (MCF-17, SBA-15, SF) 100-300 °C között. A TOF (turn over frequency) értékeket 300 °C-on, az acetaldehid, a metán és az etén szelektivitását, a 150-300 °C közötti H<sub>2</sub> szelektivitást, illetve a katalizátorok dezaktiválódását látjuk 300 °C-on. A TOF értékkel az aktivitást jellemezhetjük; azt mutatja meg, hogy egy másodperc alatt egy aktív centrumon hány darab molekula alakul át.



5.32. ábra: EtOH metánná, acetaldehiddé és etánná történő alakulása a 6,6 nm Pt-nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos szilika hordozók esetében (MCF-17, SBA-15, SF) 100-300 °C között (a) TOF értékek 300 °C-on, (b) acetaldehid, metán és etén szelektivitása, (c) 150-300 °C között H<sub>2</sub> szelektivitás, (d) katalizátorok dezaktiválódása 300 °C-on.

A reakció két fő irányba megy végbe: az egyik a dehidratációs, a másik a dehidrogénezési folyamat. A dehidratációsnál etén, a dehidrogénezési reakció során acetaldehid, majd szén-monoxid és metán képződik. Az EtOH bomlási folyamatoknál mindhárom hordozón a metánra nézve a legszelektívebb a reakció, de jelentős acetaldehid-szelektivitás figyelhető meg a Pt/SF katalizátor esetében.

Az Pt/SF katalizátor esetében ~2-szer nagyobb az acetaldehid képződése (55%), mint a Pt/MCF-17 katalizátor (29%) és Pt/SBA-15 katalizátor (25%) esetében. A Pt/MCF-17 és Pt/SBA-15 katalizátoroknál a metán:acetaldehid képződési arány 2,44 és 2,97 körüli, amelyek ~4-szer nagyobbak, mint a Pt/SF katalizátor esetében, ahol ez az arány 0,7 értékre tehető. Az etén képződése mindhárom katalizátor esetében a többi termékhez viszonyítva alacsony. A Pt/SBA-15 esetében ez 0,30%, a Pt/MCF-17 katalizátornál 0,21% és a Pt/SF esetében 0,23% körül adódik.



Az EtOH bomlási folyamat 300 °C-on a Pt/SBA-15 katalizátor esetében ~2-szer gyorsabb ( $\text{TOF} = 0,073 \text{ molekulaszám} \cdot \text{aktív hely}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), mint a Pt/MCF-17 ( $\text{TOF} = 0,042 \text{ molekulaszám aktív hely}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) és a Pt/SF ( $\text{TOF} = 0,040 \text{ molekulaszám aktív hely}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) katalizátorok alkalmazásával. A legaktívabb katalizátoron (Pt/SBA-15) a bomlás 200 °C felett kezdődik és ~4% a konverzió a vég hőmérséklet eléréséig (300 °C).

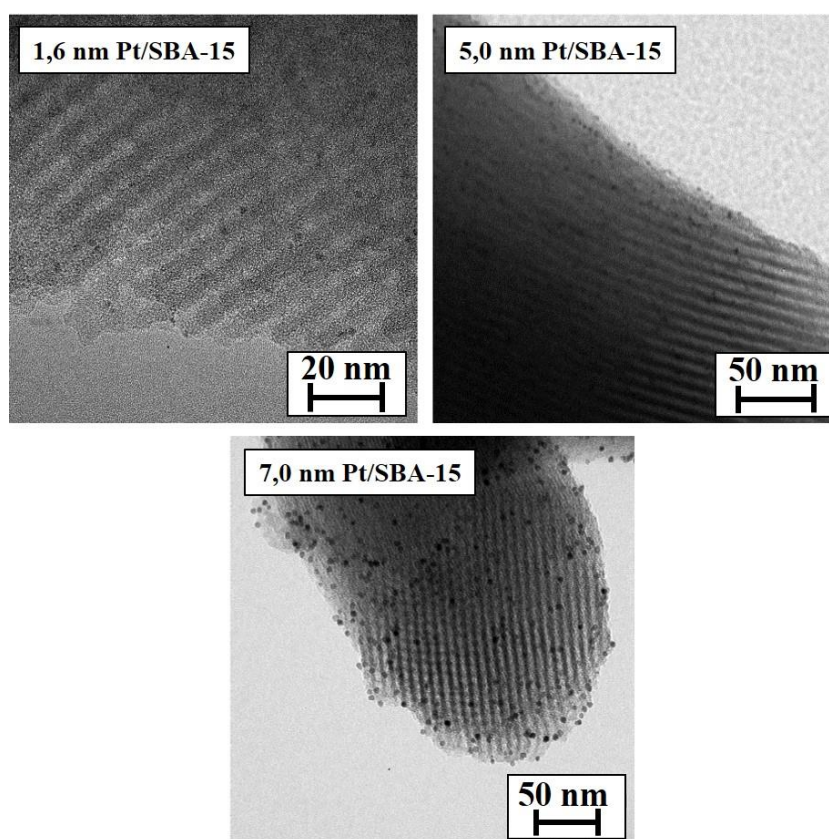
A mérési eredmények jól láthatóan különböznek annak ellenére, hogy a felvitt Pt-nanorészecskék mérete azonos, és a szilikát az irodalomban legtöbbször inert hordozónak tekintik. A különbségek az alkalmazott mezopórusos szilikák különböző felületének tudhatók be. A SAXS mérési eredmények (5.3.1. fejezet) által meghatározott felületükön (5.30. ábra) jól látható, hogy a pórusok elrendezésén kívül azok felületének szerkezete is különbözik. Az SBA-15 esetében „durva”, míg az MCF-17 és SF minták esetében „sima” a pórusok felülete (diffúz fázishatárokkal). Ez magyarázza az aktivitások, illetve szelektivitások közötti különbségeket.

Összefoglalásként megállapítható, hogy a fenti etanol bomlási folyamatok során a legaktívabb a Pt/SBA-15 katalizátor. A reakció 300 °C-on ~2-szer gyorsabban megy végbe Pt/SBA-15 katalizátor alkalmazása mellett, mint a másik két katalizátorral. A Pt/SF katalizátor esetében az acetaldehid képződik legnagyobb mennyiségben, míg a Pt/MCF-17 és Pt/SBA-15 katalizátorok alkalmazásánál a metán. Tekintve, hogy mindhárom szilikára azonos méretű (6,6 nm-es) Pt-nanorészecskéket tettünk, kijelenthetjük, hogy a hordozónak szerepe van a katalitikus reakciókban. A TEM felvételeken jól látszik a pórusok elrendeződése közötti különbség. A SAXS mérési eredmények pedig a mezopórusos szilikák felületi érdességének különbségét támasztották alá.

### 5.3.2.2 Hidroszililezési reakciók

A folyadékfázisú hidroszililezési reakciók során 1,6, 5,0 és 7,0 nm-es Pt-nanorészecskékkel dekoráltuk az SBA-15 hordozót. A továbbiakban az 1,6 nm Pt/SBA-15 rövidítés az 1,6 nm-es Pt-nanorészecskékkel, az 5,0 nm PT/SBA-15 jelölés az 5,0 nm-es Pt-nanorészecskékkel, míg a 7,0 nm Pt/SBA-15 rövidítés a 7,0 nm-es Pt-nanorészecskékkel dekorált SBA-15 hordozók felhasználásával előállított katalizátort jelöli. Azért választottuk az SBA-15 hordozót méréseinkhez, mert korábban az etanol bomlási folyamatoknál ez bizonyult a legaktívabb hordozónak. Megvizsgáltuk, hogy milyen hatása van a Pt-nanorészecskék mérete a TOF értékek változására, valamint a szelektivitásokra.

A katalizátorokat ICP-MS-el és TEM-el vizsgáltuk. Az 5.33. ábra az előállított katalizátorok TEM felvételeit mutatja. Látható, hogy a kisebb méretű Pt-nanorészecskék nem csak a hordozó felszínén, de annak pórusaiban is elhelyezkedhetnek.



5.33. ábra: 1,6 nm, 5,0 nm és 7,0 nm Pt-nanorészecskékkel dőpolt SBA-15. Az 1,6 nm Pt/SBA-15 rövidítés az 1,6 nm-es Pt-nanorészecskékkel, az 5,0 nm PT/SBA-15 jelölés az 5,0 nm-es Pt-nanorészecskékkel, míg a 7,0 nm Pt/SBA-15 rövidítés a 7,0 nm-es Pt-nanorészecskékkel dekorált SBA-15 hordozók felhasználásával előállított katalizátorokat jelölik.

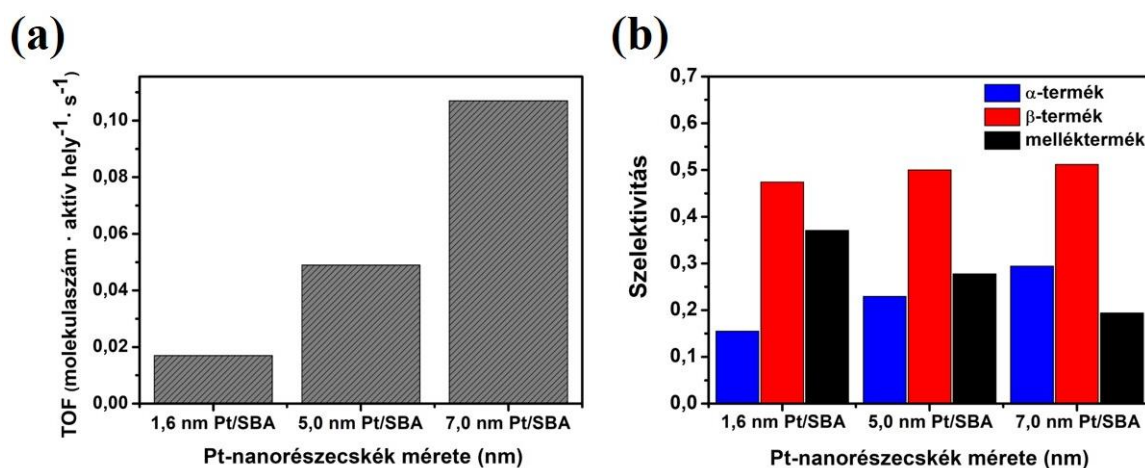
Az ICP-MS mérések a tényleges platinakoncentráció megállapításához voltak szükségesek. Az ICP-MS mérések alapján megállapítható, hogy a tervezett 1%-os platina tartalmú katalizátorok valódi platinatartalma alacsonyabb a bemértnél. A valódi koncentrációkat az 5.5. táblázat tartalmazza. Az eltérések oka egyfelől a szintézist követő pontatlan visszamérés (koncentráció beállítása), másfelől az etanolos mosás során a platina egy részének kimosódása lehet.

5.5. táblázat: Adott Pt-nanorészecskéhez tartozó katalizátorok ICP-MS-sel meghatározott valódi koncentrációja a tervezett 1%-os névleges koncentrációhoz képest.

Pt-nanorészecskék mérete	Pt %
1,6 nm	0,353
5,0 nm	0,809
7,0 nm	0,328

A katalizátorok felhasználásával elvégzett folyadékfázisú hidroszililezési reakciók során GC-MS méréssel azonosítottuk a kapott termékeket (4.2. ábra) és meghatároztuk mennyiségüket.

Az 5.34. ábra szemlélteti a különböző méretű Pt-nanorészecskékkel dekorált SBA-15 hordozók TOF értékeit, illetve a hidroszililezési reakciók szelektivitását.



5.34. ábra: Hidroszililezési reakciók során alkalmazott különböző méretű Pt-nanorészecskékkel dekorált SBA-15 hordozók (a) TOF értékei, illetve (b) szelektivitásuk a reakció során a fő- és melléktermékekre.

A 7,0 nm Pt/SBA-15 katalizátor alkalmazása mellett ( $\text{TOF} = 0,107$  molekulaszám aktív hely<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) az aktivitás ~2-szer nagyobb, mint az 5,0 nm Pt/SBA-15 ( $\text{TOF} = 0,049$  molekulaszám aktív hely<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), illetve ~10-szer nagyobb, mint az 1,6 nm Pt/SBA-15 ( $\text{TOF} = 0,017$  molekulaszám aktív hely<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) katalizátorok esetében (5.34. ábra). A mérési eredmények alapján elmondható (5.34. ábra), hogy a nagyobb Pt-nanorészecskéket tartalmazó katalizátorokkal végzett hidroszililezési reakciók során több főterméket ( $\alpha$ -fenil-vinil-trietil-szilán és cisz- $\beta$ -fenil-vinil-trietil-szilán) és kevesebb mellékterméket (trietil-szilán, ditrietil-szilán,  $\alpha$ -fenil-etil-trietil-szilán,  $\beta$ -fenil-etil-trietil-szilán és tetrahidrofuran-1-trietilszilán) kapunk, mint a kisebb méretű Pt-nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok esetében. A mérési eredmények különbsége valószínűleg a részecskék méretének köszönhető. Mivel az SBA-15 pórusainak átlagos mérete 4 nm, a kisebb méretű (1,6 nm-es) Pt-nanorészecskék a pórusokban is megtalálhatók. A nagyobbak azonban – méretüknél fogva – csak a külső felületen találhatók meg, a pórusokba nem jutnak be. Ezen kívül a hordozó (SBA-15) és a fém nanorészecskék határfelülete is befolyásolja az eredményt, ugyanis más méretű Pt-nanorészecskék a határfelületen máshogy helyezkedhetnek el. Kisebb nanorészecskék kisebb felületen érintkeznek a hordozóval, de mivel azok a pórusokban is elhelyezkedhetnek, így az aktív helyek száma változhat.

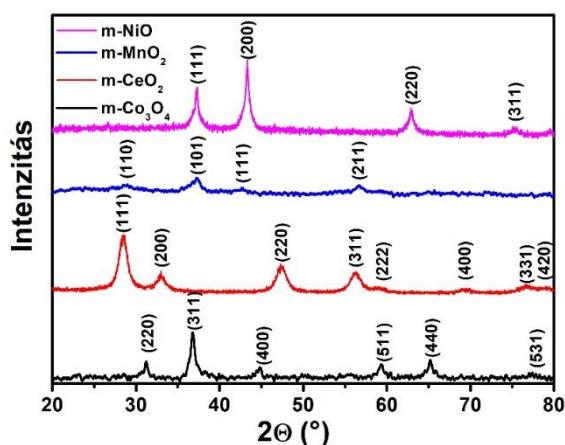
Összefoglalásként megállapítható, hogy nagyobb Pt-nanorészecskék (7,0 nm) esetében ~10-szer nagyobb a konverzió, mint a kisméretű Pt-nanorészecskékkel (1,6 nm) dópolt mezopórusos szilika hordozók esetében. Elmondható, hogy nagyobb Pt-nanorészecskékkel dekorált hordozók esetében a főtermékek képződésére szelektívebb a reakció, kevesebb melléktermék keletkezik, mint kisméretű Pt-nanorészecskék alkalmazásával. 1,6 nm-es Pt-nanorészecskékkel dekorált SBA-15 esetében több melléktermék keletkezik.

### 5.3.3 Hard templáttal előállított mezopórusos fém-oxidok jellemzése

Az előző fejezetekben soft templáttal előállított mezopórusos szilikákat vizsgáltunk különböző reakciókban. Megmutattuk, hogy a katalitikus tesztreakciókban a felhasznált szilika típusa nagyban befolyásolja a katalizátor aktivitását, valamint szelektivitását. Munkánk ezen részében a merev szilikaváz segítségével előállított mezopórusos fém-oxidokat jellemezzük, majd vizsgáljuk viselkedésüket néhány lehetséges felhasználási területen (szenzorikai mérések, CO<sub>2</sub> hidrogénezési reakció). A hard templát segítségével

előállított mezopórusos oxidok szintézise minden esetben ugyanúgy történt, ezért a kiértékelésüket is együtt tárgyaljuk. Kísérleteink során soft templáttal szintetizált KIT-6-ot alkalmaztunk szilikátvázként. Utóbbi határozta meg a képződött oxidok morfológiáját. Az alkalmazott KIT-6 eltávolítása NaOH-oldatos mosással és hőkezeléssel történt.

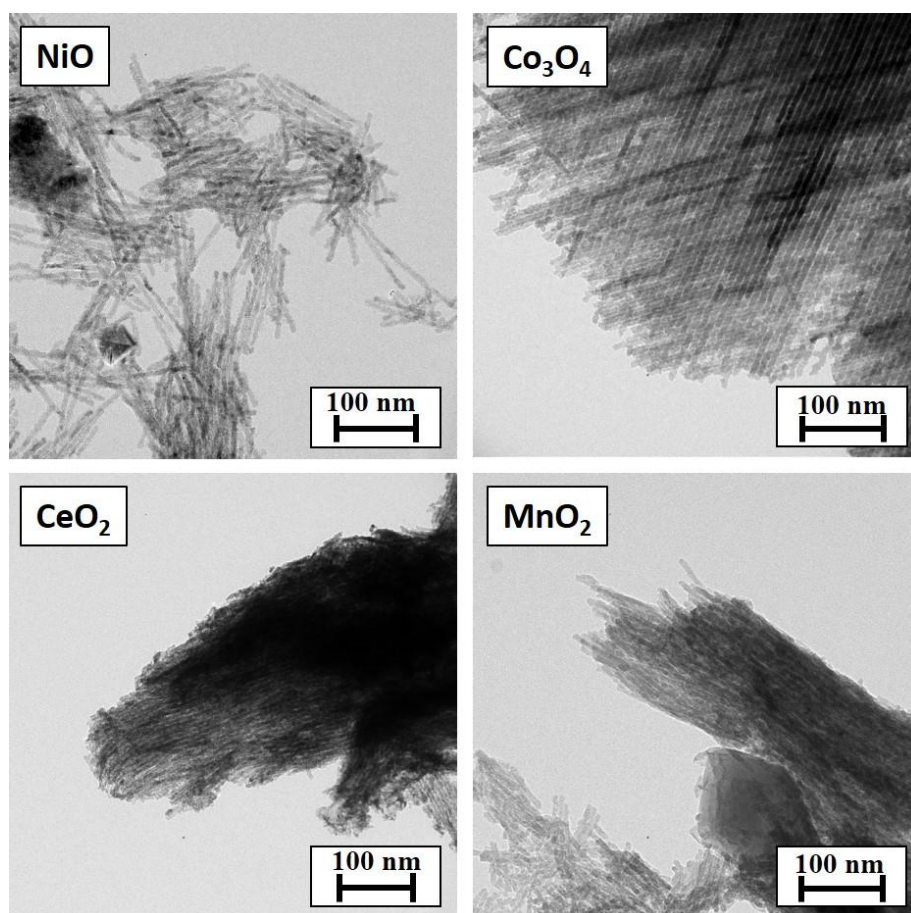
A szintézist követően minden esetben először röntgendiffraktometriás (XRD) méréseket végeztünk a kristályszerkezet meghatározása céljából. A diffraktogramok az 5.35. ábra láthatóak.



5.35. ábra: Hard templáttal előállított mezopórusos fém-oxidok ( $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) röntgendiffraktogramjai.

A 37,26 (111), 43,3 (200), 62,9 (220) és a 75,46 (311)  $2\theta$  foknál megjelenő reflexiók alapján megállapítható, hogy az előállított anyag a köbös kristályszerkezetű (fcc - face centered cubic) mezopórusos  $\text{NiO}$  [89],[96],[98]. Az ugyancsak köbös (fcc) mezopórusos  $\text{CeO}_2$  esetében a 28,55 (111), 33,08 (200), 47,49 (220), 56,35 (311), 59,1 (222), 69,42 (400), 76,71 (331) és a 79,01 (420)  $2\theta$  foknál megjelenő reflexiók [86],[96], a mezopórusos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mintánál a köbös kristályszerkezetet (fcc) a 31,27 (220), 36,84 (311), 44,8 (400), 59,35 (511), 65,22 (440), és a 68,62 (531)  $2\theta$  foknál [95],[96],[97], valamint a mezopórusos  $\text{MnO}_2$  esetében a 28,64 (110), 37,31 (101), 42,76 (111) és az 56,59 (211)  $2\theta$  foknál megjelenő reflexiók jelölik a tetragonális kristályszerkezetet [99],[166].

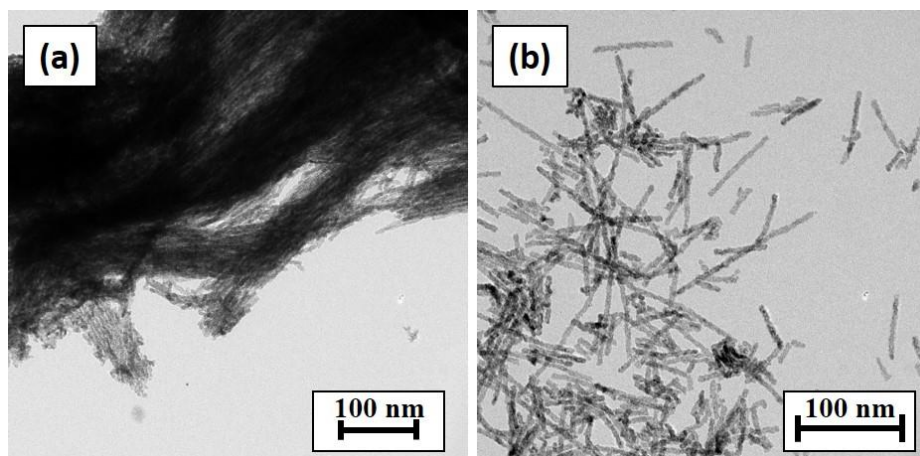
Az XRD mérési eredmények után a mintáinkat transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatnak vetettük alá, amely feltárja a mezopórusos fém-oxidok pórusainak elrendeződését, szerkezetét. A TEM felvételeket az 5.36. ábra szemlélteti.



5.36. ábra: Hard templáttal előállított mezopórusos fém-oxidok (NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>) TEM felvételei.

A TEM felvételeken jól látszik, hogy a hard templátként alkalmazott KIT-6 morfológiáját kaptuk vissza: annak inverz szerkezetét. Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a NaOH-oldattal történő mosás időtartamát alacsonyan kell tartani, mivel a hosszabb ideig tartó mosás során a morfológia teljesen széteshet szálak szerkezetre. Az 5.37. ábra TEM felvételein a mezopórusos CeO<sub>2</sub> morfológiája változását láthatjuk (a) NaOH-oldatos mosás és (b) három napig NaOH-oldatban történő tárolás, valamint az azt követő hőkezelés után.

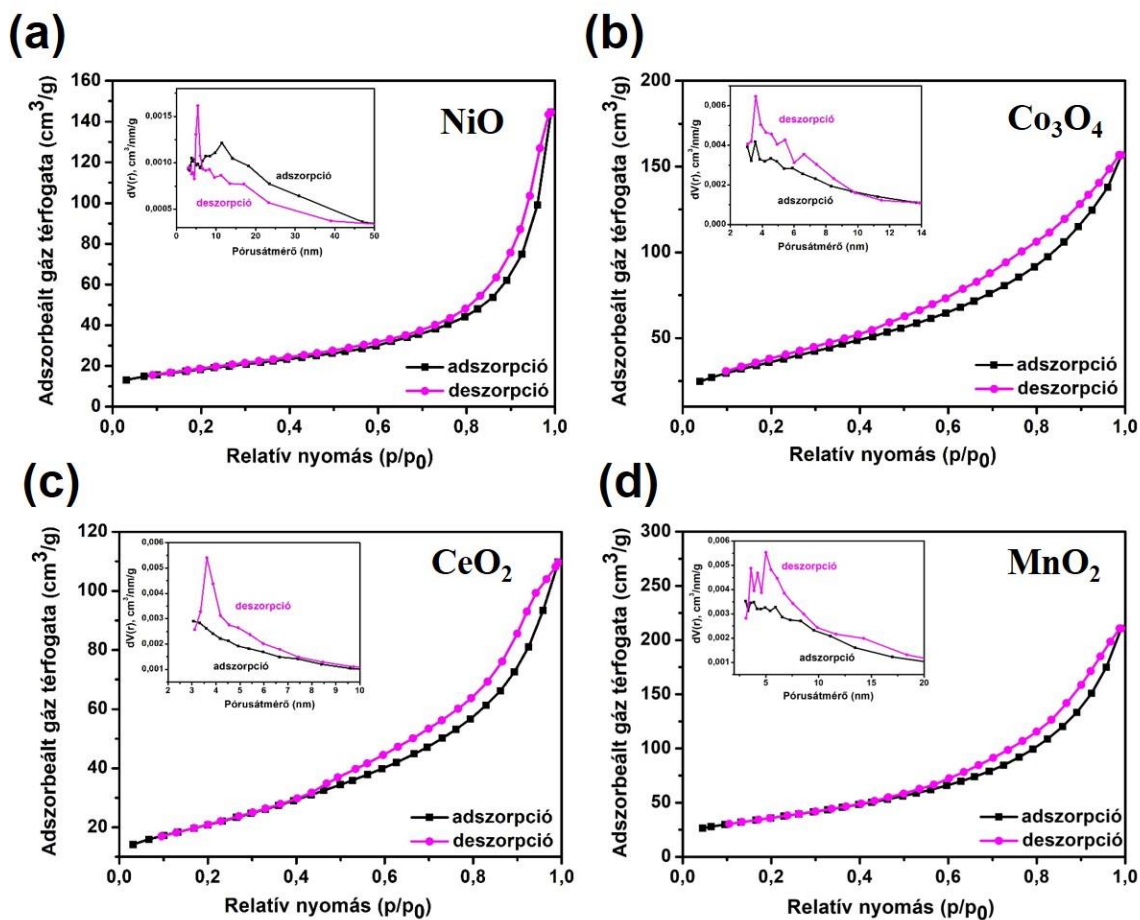




5.37. ábra:  $\text{CeO}_2$  minta morfológiáját bemutató TEM felvételek (a) gyors  $\text{NaOH}$ -oldatos mosás és (b) 3 napig a  $\text{NaOH}$ -oldatban történő tárolás, valamint hőkezelés után.

A minták fajlagos felületét a BET-egyenlet illesztésével, míg a pórusátmérőket ebben az esetben is a BJH-módszerrel határoztuk meg adszorpciós-deszorpciós mérések segítségével. Ezek eredményét az 5.38. ábra és az 5.6. táblázat mutatja be. Az adszorpciós-deszorpciós izotermák ebben az esetben is IV. típusúak, minden oxid esetében hiszterézishurokkal. Az előállított oxidok tehát mezopórusosak. A fajlagos felületek nagysága hasonló:  $\text{NiO}$  esetében  $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mintánál  $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a  $\text{CeO}_2$  és a  $\text{MnO}_2$  esetében rendre  $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  és  $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Elmondható tehát, hogy a hasonló anyagokra a szakirodalomban fellelhető adatokkal jól egyező értékeket kaptunk [99],[166].

Ji és munkatársai mezopórusos  $\text{CeO}_2$  előállításához templátként MCM-48-at alkalmaztak, anyagukban a fajlagos felület  $145 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , míg az átlagos pórusátmérő  $3,7 \text{ nm}$  volt. Bár utóbbi számok nagyságrendileg megegyeznek a mi eredményeinkkel, érdemes megjegyezni, hogy esetükben a kiindulási szilika (MCM-48) fajlagos felülete ( $1223 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) nagyobb volt, mint az általunk alkalmazott KIT-6 fajlagos felülete [86]. A Bai és kollégái által szintetizált mezopórusos  $\text{MnO}_2$  ugyanakkor csak  $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  fajlagos felületű volt [166], míg Yue és munkatársai FDU-12 és SBA-16 templát segítségével állítottak elő mezopórusos átmenetifém-oxidokat. Ebben az esetben például a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fajlagos felülete  $151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , illetve  $122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  az alkalmazott templáttól függően [98].



5.38. ábra: Hard templáttal előállított mezopórusos fém-oxidok: (a) NiO, (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (c) CeO<sub>2</sub> és (d) MnO<sub>2</sub> adszorpciós-deszorpciós izotermái és pórusméret-eloszlás görbéi adszorpciós, illetve deszorpciós ágból számolva (beszúrt panelek).

A mezopórusos fém-oxidok esetében H4 típusú hiszterézishurok jelenik meg. Az adszorpciós-deszorpciós izotermák alakja azonos az irodalomban szereplő mezopórusos fém-oxidok izotermájával. Az izotermák alakja a keskeny pórusokkal rendelkező mezopórusos fém-oxidokra jellemző [167] [168].

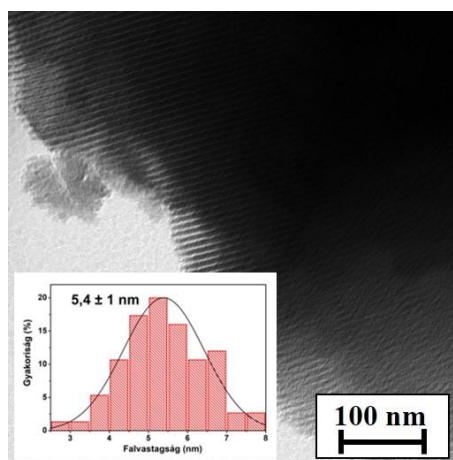
H4 típusú hiszterézishurok esetén a pórusátmérők nagyságát a deszorpciós ágból határozzuk meg. A NiO esetében így 3,8 nm, a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mintánál 3,2 nm, a CeO<sub>2</sub> mintánál 3,6 nm, míg a MnO<sub>2</sub>-nál átlagosan 3,5 nm értékre tehető a pórusok átlagos nagysága.



5.6. táblázat: Mezopórusos fém-oxidok fajlagos felülete, átlagos pórusmérete, és pórustérfogata.

mezopórusos fém-oxid	fajlagos felület ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	átl. pórusméret (nm) (BJH desz. ágból)	pórustérfogat ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
NiO	108	3,8	0,236
$\text{Co}_3\text{O}_4$	95	3,2	0,213
$\text{CeO}_2$	133	3,6	0,214
$\text{MnO}_2$	130	3,5	0,271

Az így kapott átlagos pórusméreteket a TEM felvételekből meghatározott értékekkel vetettük össze. A hard templátként alkalmazott mezopórusos szilika TEM felvételein megmértük annak falvastagságát. Tekintve, hogy a mezopórusos fém-oxidjainkat a KIT-6 inverzeként kapjuk vissza, a falvastagságnak közel azonosnak kell lenni a korábban kapott átlagos pórusátmérővel. Az 5.39. ábra a hard templátként alkalmazott KIT-6 TEM felvételét, valamint a felvétel alapján meghatározott falvastagság-eloszlást (beszárt panel) mutatja.



5.39. ábra: A hard templátként alkalmazott mezopórusos szilika (KIT-6) TEM felvétele, valamint a felvétel alapján meghatározott falvastagság-eloszlás (beszárt panel).

A TEM felvételekből számolt falvastagság a KIT-6 szilika esetében  $5,4 \pm 1 \text{ nm}$ , mely jó egyezésben van az adszorpciós-deszorpciós mérések során a deszorpciós ágból BJH-módszerrel számolt értékekkel.

Összefoglalásként megállapítható, hogy sikeresen állítottunk elő mezopórusos fém-oxidokat szilikátemplát segítségével. Az alkalmazott hard templát a korábban előállított

KIT-6 volt, melyet oldószeres (NaOH) mosással, valamint hőkezeléssel távolítottunk el. A szintézis során nyert mezopórusos átmenetifém-oxidok morfológiáját a KIT-6 morfológiájának inverze határozta meg. TEM felvételekkel, illetve mérésekkel is igazoltuk, hogy a KIT-6 pórusméretét, valamint falvastagságát kaptuk vissza. Azonban a termék esetében a falvastagság a korábbi pórusok, míg a pórusok a korábbi falvastagság értékeivel azonosak.

### 5.3.3.1 Néhány felhasználási lehetőség

A p-típusú mezopórusos NiO egyik felhasználási lehetősége a szenzorikában ismert. A csoportunkban az általunk előállított katalizátorokon ilyen típusú méréseket Juan Gómez-Pérez végzett. Fotoelektrokémiai tulajdonságok meghatározása során különböző méretű Pt-nanorészecskékkel (1,6 nm, 6,4 nm és 7,9 nm) dópolt mezopórusos NiO-ok tulajdonságait vizsgáltuk. A mezopórusos fém-oxidok egy másik felhasználási lehetőség a heterogén katalízisben hordozóként történő alkalmazás. Tanszékünkön CO<sub>2</sub> hidrogénezési reakcióban vizsgáltuk egy mezopórusos fém-oxid, jelen esetben a NiO szerepét a reakcióban. Munkánk során 4,8 nm-es Pt-nanorészecskékkel dekoráltunk mezopórusos NiO-t, az eredményeket SBA-15 mezopórusos szilika hordozóhoz hasonlítottuk. A vizsgált katalizátorok 1 és 5 tömeg% Pt-nanorészecskét tartalmaztak. A CO<sub>2</sub> hidrogénezési folyamatok során szén-monoxidot, metánt és etánt állítottunk elő a 220–400 °C hőmérséklet-tartományban.

## 6. Összefoglalás

A nanoszerkezetű anyagok egyre nagyobb szerepet töltenek be napjainkban, köszönhetően a tömbi fázisú anyagokkal szemben mutatott előnyös tulajdonságaiknak. A háromdimenziós határfelülettel rendelkező szilárd anyagokat pórusos anyagoknak nevezzük. Az IUPAC nevezéktan szerint a pórusos szilárd anyagok három csoportra oszthatók: a mikropórusos anyagok 2 nm alatti, a mezopórusosak 2-50 nm, a makropórusosak pedig 50 nm feletti pórusátmérővel bírnak. A nanopórusos szilárd anyagok előállítása, analízise és felhasználása régóta az anyagtudományi kutatások fókuszában található. Nagy fajlagos felületük ( $\sim 100\text{-}1000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) katalizátorként, katalizátorhordozóként és adszorbensként történő felhasználásukra ad lehetőséget. A fajlagos felület nagysága tovább növelhető a pórusméret csökkentésével.

Munkánk során különböző mezopórusos oxidokat szintetizáltunk. Optimalizáltuk az előállítási körülményeket, ügyelve a reprodukálhatóságra. Mezopórusos anyagok előállítása soft- és hard templát alkalmazásával lehetséges. A templát olyan molekula vagy nagyobb egység, amely egy új anyag létrejöttéhez mintául szolgál. A soft templát esetében szol-gél eljárást alkalmaztunk, vagyis a kolloid mérettartományba eső (1-500 nm) szemcséket prekursor anyagból kiindulva folyadékközegeben állítottuk elő. Hard templátos szintézis folyamán a soft templátot alkalmaztuk vázként, melyet a szintézist követően fizikai vagy kémiai úton eltávolítottunk, így alakítva ki a kívánt morfológiát.

Polisztirol(PS)/SiO<sub>2</sub> mag-héj nanoszerkezeteket állítottunk elő hard templátos eljárással, az alakot meghatározó polisztirol gömböket hőkezeléssel távolítva el. Az üreges szilika nanogömbök mérete minden esetben a PS templát méretétől függött. A héjak vastagsága átlagosan  $37\pm 6,5$  nm-re volt tehető. Az előállított üreges szilika nanogömbök felületén sikeres funkcionálizálást hajtottunk végre, a felületi OH-csoportokat aminopropil-csoportokra cseréltük le. A funkcionálizálást kétféle oldószerben végeztük, sikerességét Raman és FT-IR-spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk.

Munkánk másik nagy témakörében soft- és hard templátok alkalmazásával állítottunk elő mezopórusos fém-oxidokat. Soft templátként különböző tenzideket alkalmaztunk, melyekkel SF (szilikahab), MCF-17 (Mesoporous Cellular Foam), SBA-15 (Santa Barbara) és KIT-6 (Korea Institute of Technology) mezopórusos szilikákat szintetizáltunk. Hard templátként KIT-6-ot alkalmaztunk, mellyel NiO-ot, CeO<sub>2</sub>-ot, MnO<sub>2</sub>-ot és Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ot készítettünk. A hard templátot oldószeres mosással és hőkezeléssel távolítottuk el. A mezopórusos oxidok felhasználása széleskörű. Munkánk során különböző

nanokompozitokat, valamint katalizátorhordozókat állítottunk elő. Az általunk kifejlesztett szilikahabokat TiONW- és stroncium-aluminát-tartalmú, mint új típusú nanokompozitok előállításánál is alkalmaztuk.

Munkánk további részében katalitikus tesztreakciókban vizsgáltuk a mezopórusos szilikahordozók, illetve a katalizátorként alkalmazott Pt-nanorészecskék méretének hatását. Először különböző mezopórusos szilikahordozókat (SBA-15, SF, MCF-17) 6,6 nm-es Pt-nanorészecskékkel dekoráltunk, majd gőzfázisú etanol (EtOH) bomlási tesztreakcióban vizsgáltuk őket a 100-300 °C hőmérséklet-tartományban. A Pt/SF katalizátor esetében ~2-szer nagyobb az acetaldehid képződése (55%), mint a Pt/MCF-17 katalizátor (29%) és Pt/SBA-15 katalizátor (25%) esetében. A Pt/MCF-17 és Pt/SBA-15 katalizátoroknál a metán:acetaldehid képződési arány 2,44 és 2,97 körüli, amelyek ~4-szer nagyobbak, mint a Pt/SF katalizátor esetében. Az etén képződése mindhárom katalizátor esetében a többi termékhez viszonyítva alacsony. Az EtOH bomlási folyamatok 300 °C-on a Pt/SBA-15 katalizátor esetében ~2-szer gyorsabb ( $\text{TOF} = 0,073 \text{ molekulaszám} \cdot \text{aktív hely}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), mint a Pt/MCF-17 ( $\text{TOF} = 0,042 \text{ molekulaszám} \cdot \text{aktív hely}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) és a Pt/SF ( $\text{TOF} = 0,040 \text{ molekulaszám} \cdot \text{aktív hely}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) katalizátorok alkalmazásával. A legaktívabb katalizátoron (Pt/SBA-15) a bomlás 200 °C felett kezdődik és ~4% a konverzió a véghőmérséklet eléréséig (300 °C). Az etanol bomlási reakciók során kapott eredmények alapján megállapítottuk, hogy a reakció során szerepe van az alkalmazott mezopórusos szilikának. Kiszögű röntgenszórás (SAXS) kísérletekben bebizonyítottuk, hogy az alkalmazott mezopórusos szilikák felületi morfológiája nagyban befolyásolja a hordozó viselkedését a katalitikus reakcióban. Azt találtuk, hogy nem csak a pórusok elrendezése, hanem azok felületének szerkezete is különböző az egyes szilikákban. Az SBA-15 esetében „durva”, az MCF-17 és SF minták esetében „sima” a pórusok felülete, diffúz fázishatárokkal. Ez eredményezheti az aktivitások, illetve szelektivitások közötti különbségeket. A legaktívabb katalizátornak a Pt/SBA-15 bizonyult. A Pt/SF katalizátor esetében a főtermék acetaldehid, míg a Pt/MCF-17 és Pt/SBA-15 katalizátorok esetében metán képződik legnagyobb mennyiségben.

A továbbiakban hidroszililezési tesztreakcióban vizsgáltunk SBA-15 hordozott rendszereket, mivel korábban ez bizonyult a legaktívabb hordozónak az etanol bomlási folyamatoknál. A hidroszililezési reakciók során (ahol különböző méretű Pt-nanorészecskékkel dekoráltuk az SBA-15 szilikát) a nagyobb Pt-nanorészecskék (7,0 nm) esetében ~10-szer nagyobb konverziót értünk el, mint a kisméretű Pt-nanorészecskékkel (1,6 nm) dekorált mezopórusos szilikahordozók esetében. A 7,0 nm Pt/SBA-15 katalizátorok

alkalmazása mellett ( $\text{TOF} = 0,107$  molekulaszám aktív hely<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) az aktivitás ~2-szer nagyobb, mint az 5,0 nm Pt/SBA-15 ( $\text{TOF} = 0,049$  molekulaszám aktív hely<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), illetve ~10-szer nagyobb, mint az 1,6 nm Pt/SBA-15 ( $\text{TOF} = 0,017$  molekulaszám aktív hely<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) katalizátorok esetében. Továbbá, nagyobb Pt-nanorészecskék alkalmazásával a főtermékek ( $\alpha$ -fenil-vinil-trietil-szilán és cisz- $\beta$ -fenil-vinil-trietil-szilán) képződésére szelektívebb a reakció, azaz kevesebb melléktermék (trietil-szilán, ditrietil-szilán,  $\alpha$ -fenil-etil-trietil-szilán,  $\beta$ -fenil-etil-trietil-szilán és tetrahidrofurán-1-trietilszilán) keletkezik, mint kisméretű Pt-nanorészecskék alkalmazásával.

## 7. Summary

Nowadays, several materials science studies focus on nanoscale materials due to their unique properties (electronic, thermal, mechanical, magnetic, etc.). The latter stem from their nanometre-scaled size, which makes these materials different from their bulk counterparts. Solid materials with a three-dimensional interface are porous materials. According to the IUPAC nomenclature, porous solids can be divided into three groups: microporous below 2 nm, mesoporous 2-50 nm, and macroporous materials having a pore diameter above 50 nm. The preparation, characterization and application of mesoporous materials is important in materials science and engineering. Since these systems possess high specific surface area ( $\sim 100\text{-}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), they can be used as catalysts, catalyst supports, adsorbents etc. Their specific surface area can be increased further by reducing their pore size.

In the presented work different mesoporous oxides were synthesized and the conditions of the preparations were optimized. Considerable emphasis was put on reproducibility, since, despite its importance, it is often overlooked in the literature. For the synthesis of mesoporous oxides both soft- and hard template methods were used. As soft templates different surfactants (tensides) were utilized, while previously prepared mesoporous materials (e.g., different silicates) served as hard templates throughout the study. Hard templates were removed by subsequent thermal treatment and/or solvent washing, whereas soft templates were removed solely by thermal treatment.

Polystyrene (PS)/SiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures were synthesized by using hard templates. The PS template was then removed by hydrothermal treatment. First, hollow silica nanospheres were obtained, whose surface was further functionalized: surface OH-groups were replaced by aminopropyl-groups.

The material was prepared using approx.  $532\pm 40$  nm diameter spherical polystyrene particles as a hard template, and sol-gel chemistry to create the approx.  $37\pm 6,5$  nm thick silica shell. The polystyrene template was removed by thermal treatment. 3-aminopropyl trimethoxysilane was utilized to anchor the aminopropyl functional group onto the silica surface by a room temperature condensation reaction between the surface silanol-OH and the methoxy groups. Electron microscopic characterization verified that the spherical morphology was preserved during the whole synthesis. The successful attachment of the aminopropyl groups was proven by infrared and Raman spectroscopy. Aminopropyl groups can be attached to hollow silica shells in toluene without adverse effects on particle

morphology. The introduction of the amine functionality adds amphoteric character to the silica shell and this was clearly mirrored in the zeta potential vs. pH function. Unlike pristine silica particles, amino-functionalized nanosphere aqueous sols can be stable at both acidic and basic conditions.

The other theme in our work is synthesis of different mesoporous oxides by soft or hard templates. Our soft templates were different tensides (Triton-X114, Tween-20, Pluronic P123, CTAB). We used these templates for different mesoporous silicates (SF, KIT-6, MCF-17, SBA-15). KIT-6 was used as a hard template to synthesize mesoporous NiO, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Silica foams (SF) were combined with TiONW and strontium aluminates into nanocomposites. Furthermore, the mesoporous silicates were tested in two different catalytic reactions. The three mesoporous silicas investigated in the ethanol decomposition reaction (MCF-17, SBA-15, and SF) were synthesized with similar chemical and different pore and wall structure. 6,6 nm Pt nanoparticles were anchored on the surface of the supports, and the as-prepared catalysts were tested in the ethanol decomposition reaction in the gas phase at <300 °C. The reaction on the Pt/SBA-15 was ~2 times faster (0,073 molecules·site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) compared with Pt/MCF-17 (0,042 molecules site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) and Pt/SF (0,040 molecules site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) at 300 °C. In the case of Pt/SF, selectivity towards acetaldehyde was ~2 times higher (55%) compared with the Pt/MCF-17 (29%) and Pt/SBA-15 (25%) catalysts. In the case of Pt/MCF-17 and Pt/SBA-15, the methane-to-acetaldehyde ratio was ~4 times higher compared with the Pt/SF catalyst. SAXS studies revealed striking differences in the surface, porosity, pore- and mesostructure of the silica supports, as well as the Pt nanoparticle-decorated catalysts. MCF-17 and SBA-15 have ordered mesostructure, while SF is disordered. There is also a striking difference in the surface fine structure of the different silica supports.

The other reaction attempted using mesoporous silicates was the hydrosilylation reaction. Size controlled Pt nanoparticles exhibited size-dependent activity and selectivity in the case of phenylacetylene hydrosilylation with triethylsilane in the liquid phase. Pt nanoparticles with controlled sizes between 1,6–7,0 nm were anchored onto the surface and pores of SBA-15 silica support. The catalysts were tested in liquid phase hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane. The activity of the 7,0 nm Pt nanoparticles anchored onto the surface of SBA-15 in hydrosilylation (TOF = 0,107 molecules site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) was ~2 times higher compared to the 5,0 nm Pt/SBA-15 (TOF = 0,049 molecules site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) catalyst and ~10 times higher compared to the 1,6 nm Pt/SBA-15 (TOF = 0,017 molecules site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

catalyst. Regarding the selectivity, bigger nanoparticles produced more vinylsilane-type products ( $\alpha$ - and  $\beta$ -(E)-products) and less side products (mainly ditriethylsilane, triethyl(1-phenylethyl)silane and triethyl(phenethyl)silane derived likely from the reduction of the vinylsilane products). However, the selectivity towards the  $\beta$ -(E)-triethyl(styryl)silane was higher in the case of 1,6 nm Pt/SBA-15 catalyst compared to 5,0 nm Pt/SBA-15 and 7,0 nm Pt/SBA-15, respectively, which can be attributed to the beneficial effect of the size differences of the Pt nanoparticles as well as to the differences in the quality and quantity of Pt/mesoporous silica interfaces.



## Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőimnek, *Dr. Kukovecz Ákos* egyetemi docensnek és *Dr. Sági András* egyetemi adjunktusnak a munkám során nyújtott segítségért és tanácsokért.

Köszönöm *Dr. Kiricsi Imre* néhai és *Dr. Kónya Zoltán* jelenlegi tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken kezdhettem tudományos pályafutásom.

Köszönöm *Dr. Haspel Henriknek* a dolgozatom során nyújtott segítséget, a hitet, a támogatást és biztatást a legnehezebb időszakban is. Köszönöm végtelen türelmét, tanácsait, nélküle ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Köszönöm *Dr. Sebők Dánielnek* a SAXS mérések és kiértékelések, valamint *Dr. London Gábornak* a hidroszililezési reakciók során nyújtott segítséget.

Köszönettel tartozom a *tanszék összes dolgozójának* a családi háttér megteremtéséért és a sok segítségért.

Külön köszönöm *Dr. Halasi Gyulának*, *Kozma-Simon Tímeának*, *Dr. Orosz-Ábel Mariettának*, *Nagy Krisztinának*, *Nagy Lászlónak* és *Patakiné Sziveri Ildikónak* a vidám perceket, melyekkel színesebbé varázsolták a hétköznapiakat. Köszönöm a támogatást, biztatást, hogy nem csak munkatársként, de barátként is mellettem álltak. Köszönöm *Varga Tamásnak* segítőkészségét, valamint türelmét, mikor kérdésekkel fordultam hozzá.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm *testvéreimnek*, *szüleimnek*, *nagyszüleimnek*, *az egész családomnak*, valamint *barátaimnak*, hogy mellettem álltak, támogattak és hittek bennem. Nélkületek nem sikerült volna.

## Irodalomjegyzék

1. Csanády Andrásné, et al., Nanoszerkezetű anyagok csoportosítása. *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, **2009**, 15-19.
2. Csanády Andrásné, et al., Nanopórusos anyagok. *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, **2009**, 62-69.
3. Bekkum E., et al., Studies in surface science and catalysis, in Introduction to Zeolite Science and Practice. *Science*, **1991**.
4. Ohmacht R., et al., Hydrothermal treatment of silica gel. *Chromatographia*, **1984**, 19 (1) 473-476.
5. Lebeda R., et al., Effect of the hydrothermal treatment method in an autoclave on the silica gel porous structure. *Materials Chemistry and Physics*, **1995**, 42 (1) 7-11.
6. Zhang L., et al., Hollow Silica Spheres: Synthesis and Mechanical Properties. *Langmuir*, **2009**, 25 (5) 2711-2717.
7. Hwang, H.S., et al., Synthesis of silica-polystyrene core-shell nanoparticles via surface thiol-lactam initiated radical polymerization. *European Polymer Journal*, **2010**, 46 (8) 1654-1659.
8. Wan, Y. et al., On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews*, **2007**, 107 (7) 2821-2860.
9. Holland, B.T., et al., Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*, **1998**, 281 (5376) 538-40.
10. Lu, Y., et al., Synthesis and Crystallization of Hybrid Spherical Colloids Composed of Polystyrene Cores and Silica Shells. *Langmuir*, **2004**, 20(8) 3464-3470.
11. Zhu, Y., et al., Folate-Conjugated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Hollow Mesoporous Spheres for Targeted Anticancer Drug Delivery. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114 (39) 16382-16388.
12. Zhao, W., et al., Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, 103 (1-2) 181-189.
13. El-Toni, A.M., et al., Simple and facile synthesis of amino functionalized hollow core-mesoporous shell silica spheres using anionic surfactant for Pb(II), Cd(II), and Zn(II) adsorption and recovery. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 251, 441-451.

14. Hu, H., et al., Facile synthesis of amino-functionalized hollow silica microspheres and their potential application for ultrasound imaging. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 358 (2) 392-398.
15. Cestari, A.R., et al., The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica—A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 138 (1) 133-141.
16. Károly, B., Makromolekulák kémiája, *BME*. **1996**.
17. Pearce, E.M., Principles of polymerization (third edition), by George Odian, Wiley-Interscience, New York, 1991, 768 pp. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, 30 (7) 1508-1508.
18. Schmid, A., et al., Polystyrene–Silica Colloidal Nanocomposite Particles Prepared by Alcoholic Dispersion Polymerization. *Chemistry of Materials*, **2007**, 19 (10) 2435-2445.
19. Gu, S., et al., Preparation of Monodisperse, Micron-Sized Polystyrene Particles with Single-Stage Polymerization in Aqueous Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 207 (1) 113-118.
20. Sandberg, L.I.C., et al., Synthesis of Hollow Silica Nanospheres by Sacrificial Polystyrene Templates for Thermal Insulation Applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2013**, 6.
21. Du, X. et al., Facile size-controllable syntheses of highly monodisperse polystyrene nano- and microspheres by polyvinylpyrrolidone-mediated emulsifier-free emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 108 (3) 1755-1760.
22. Stöber, W., et al., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26 (1) 62-69.
23. An, Y., et al., Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 311 (2) 507-513.
24. Deng, T.-S., et al., A one-step method to coat polystyrene particles with an organo-silica shell and their functionalization. *Materials Chemistry and Physics*, **2015**, 162, 548-554.
25. Tong, Y., et al., Reverse-Bumpy-Ball-Type-Nanoreactor-Loaded Nylon Membranes as Peroxidase-Mimic Membrane Reactors for a Colorimetric Assay for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Sensors*, **2016**, 16 (4) 465.

26. Shang, F., et al., Direct synthesis of acid–base bifunctional mesoporous MCM-41 silica and its catalytic reactivity in Deacetalization–Knoevenagel reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 134 (1) 44-50.
27. Liberman, A., et al., Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface science reports*, **2014**, 69 (2-3) 132-158.
28. Watermann, A. et al., Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Delivery Vehicles in Cancer. *Nanomaterials*, **2017**, 7 (7) 189.
29. Lee, J. et al., Facile and high-efficient immobilization of histidine-tagged multimeric protein G on magnetic nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, **2014**, 9 (1) 664-664.
30. Wang, J., et al., Amino-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *J Colloid Interface Sci*, **2010**, 349 (1) 293-9.
31. Leyden, D.E., Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface By E. F. Vansant, P. Van Der Voort, and K. C. Vrancken (University of Antwerp, Belgium). Elsevier: The Netherlands. 1995 *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118 (12) 3071-3071.
32. Ritter, H., et al., A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 121 (1) 79-83.
33. Hozhabr Araghi, et al., Configurational study of amino-functionalized silica surfaces: A density functional theory modeling. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **2015**, 59 (Supplement C) 21-30.
34. Li, W., et al., Facile synthesis and unique photocatalytic property of niobium pentoxide hollow spheres and the high optoelectronic performance of their nanofilm. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, 411, 220-229.
35. Jelle, B.P., et al., The path to the high performance thermal building insulation materials and solutions of tomorrow. *Journal of Building Physics*, **2010**, 34 (2) 99-123.
36. Klein, L.C., Processing of nanostructured sol-gel materials. *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, **1996**, 147-164.
37. Inagaki, S., et al., Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1993**, (8) 680-682.

38. Csanády Andrásné, et al., Folyadékfázisú módszerek. *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, **2009**, 86-89.
39. Ferenc, S., *A kolloidkémia alapjai*. **1987**.
40. Kresge, C.T., et al., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **1992**, 359 710.
41. Wu, C.-G. et al., Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41. *Chemical Communications*, **1996**, (8) 925-926.
42. Vartuli, J.C., et al., The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials, in Synthesis. *Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg*, **1998**, 97-119.
43. J.C. Vartuli, et al., Zeolites and Related Microporous Materials: *State of Art*. **1994**.
44. Beck, J.S., et al., Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves. *Chemistry of Materials*, **1994**, 6 (10) 1816-1821.
45. Beck, J.S., et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114 (27) 10834-10843.
46. Vartuli, J.C., et al., Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chemistry of Materials*, **1994**, 6 (12) 2317-2326.
47. Debasish Das, et al., Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous molecular. *Chem. Commun.*, **1999**, 473–474
48. Grün, M., et al., Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27 (2) 207-216.
49. Sangchoom, et al., High temperature synthesis of exceptionally stable pure silica MCM-41 and stabilisation of calcined mesoporous silicas via refluxing in water. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22 (36) 18872.
50. Miyazawa, K. et al., Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemical Communications*, **2000**, (21) 2121-2122.
51. Zhao, D., et al., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, **1998**, 279 (5350) 548-552.

52. Ryoo, R., et al., Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network? *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104 (48) 11465-11471.
53. Zhao, D., et al., Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, **2000**, 12 (2) 275-279.
54. Liao, C., et al., Synthesis and characterization of SBA-15/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hybrid membrane. *Desalination*, **2010**, 260 (1) 147-152.
55. Feliczak-Guzik, A., et al., Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 220 (Supplement C) 231-238.
56. Sayari, A., Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. *Chemistry of Materials*, **1996**, 8 (8) 1840-1852.
57. Schmidt-Winkel, P., et al., Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows. *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121 (1) 254-255.
58. Lettow, J.S., et al., Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas. *Langmuir*, **2000**, 16 (22) 8291-8295.
59. Schmidt-Winkel, P., et al., Microemulsion Templating of Siliceous Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores. *Chemistry of Materials*, **2000**, 12 (3) 686-696.
60. Lezanska, M., et al., Synthesis and characterization of carbonaceous replicas of multilayered vesicular siliceous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 111 (1) 463-469.
61. Tsung, C.-K., et al., Sub-10 nm Platinum Nanocrystals with Size and Shape Control: Catalytic Study for Ethylene and Pyrrole Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (16) 5816-5822.
62. Piumetti, M., et al., Novel vanadium-containing mesocellular foams (V-MCF) obtained by direct synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 142 (1) 45-54.
63. Musselwhite, N., et al., The Pathway to Total Isomer Selectivity: n-Hexane Conversion (Reforming) on Platinum Nanoparticles Supported on Aluminum Modified Mesoporous Silica (MCF-17). *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136 (47) 16661-16665.

64. Kleitz, F., et al., Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chemical Communications*, **2003**, (17) 2136-2137.
65. Wang, W., et al., Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 194 (Supplement C) 167-173.
66. Alam, S., et al., Comparative study on the magnetic properties of iron oxide nanoparticles loaded on mesoporous silica and carbon materials with different structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 121 (1) 178-184.
67. Tsoncheva, T., et al., Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 89 (3) 365-374.
68. Gierszal, K.P., et al., Adsorption and Structural Properties of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized by Using Various Carbon Precursors and Ordered Siliceous P6mm and Ia3d Mesostructures as Templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109 (49) 23263-23268.
69. Kleitz, F., et al., Transformation of highly ordered large pore silica mesophases (Fm3m, Im3m and p6mm) in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. *Chemical Communications*, **2004**, (13) 1536-1537.
70. Wu, Z., et al., Nanocasting fabrication of ordered mesoporous phenol–formaldehyde resins with various structures and their adsorption performances for basic organic compounds. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 128 (1) 165-179.
71. Shi, Y.F., et al., Highly Ordered Mesoporous Silicon Carbide Ceramics with Large Surface Areas and High Stability. *Advanced Functional Materials*, **2006**, 16 (4) 561-567.
72. Shon, J.K., et al., Facile synthesis of highly ordered mesoporous silver using cubic mesoporous silica template with controlled surface hydrophobicity. *Chemical Communications*, **2009**, (6) 650-652.
73. Zhou, L., et al., Comprehensive understanding on the formation of highly ordered mesoporous tungsten oxides by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 109 (1) 248-257.

74. Zhang, Z., et al., Hard template synthesis of crystalline mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20 (11) 2206-2212.
75. Kim, H. et al., Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO<sub>2</sub>/lithium battery anode materials. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18 (7) 771-775.
76. Liu, H., et al., Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21 (9) 3046-3052.
77. Ma, C.Y., et al., Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts for Low-Temperature Oxidation of Trace Ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132 (8) 2608-2613.
78. An, K., et al., Enhanced CO Oxidation Rates at the Interface of Mesoporous Oxides and Pt Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135 (44) 16689-16696.
79. Bagshaw, S.A., Morphosynthesis of macrocellular mesoporous silicate foams. *Chemical Communications*, **1999**, (9) 767-768.
80. Bagshaw, S.A., et al., Mesoporous [M]-MSU<sup>x</sup> metallo-silicate catalysts by non-ionic polyethylene oxide surfactant templating. Dedicated to Professor Lovat V.C. Rees in recognition and appreciation of his lifelong devotion to zeolite science and his outstanding achievements in this field. 1: Acid [N<sup>0</sup>(N<sup>+</sup>)X<sup>-</sup>T<sup>+</sup>] and base (N<sup>0</sup>M<sup>+</sup>T<sup>-</sup>) catalysed pathways. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 22 (1) 419-433.
81. He, X. et al., Recent Advances in Synthesis and Applications of Transition Metal Containing Mesoporous Molecular Sieves. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41 (2) 214-229.
82. Zhen, M., et al., Crystalline mesoporous transition metal oxides: hard-templating synthesis and application in environmental catalysis. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **2013**, 7 (3) 341-355.
83. Ren, Y., et al., Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Chem Soc Rev*, **2012**, 41 (14) 4909-27.
84. Yue, W. et al., Crystalline mesoporous metal oxide. *Progress in Natural Science*, **2008**, 18 (11) 1329-1338.
85. An, K., et al., Enhanced CO oxidation rates at the interface of mesoporous oxides and Pt nanoparticles. *J Am Chem Soc*, **2013**, 135 (44) 16689-96.



86. Ji, P., et al., Ordered Mesoporous CeO<sub>2</sub> Synthesized by Nanocasting from Cubic Ia3d Mesoporous MCM-48 Silica: Formation, Characterization and Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112 (46) 17809-17813.
87. Jana, N.R., et al., Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach. *Chemistry of Materials*, **2004**, 16 (20) 3931-3935.
88. Zhu, K., et al., Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by SBA-15. *Chemical Communications*, **2003**, (1) 98-99.
89. Wang, Y.-g. et al., Electrochemical capacitance characterization of NiO with ordered mesoporous structure synthesized by template SBA-15. *Electrochimica Acta*, **2006**, 51 (16) 3223-3227.
90. Mehandjiev, D. a et al., Changes in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst composition during catalytic oxidation of CO. *Journal of Catalysis*, **1980**, 65 (2) 475-477.
91. Miao, S. et al., Au–Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for methane combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 31 (3) L1-L4.
92. Wu, R.-J., et al., Nanogold on powdered cobalt oxide for carbon monoxide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2003**, 96 (3) 596-601.
93. Tian, B., et al., General Synthesis of Ordered Crystallized Metal Oxide Nanoarrays Replicated by Microwave-Digested Mesoporous Silica. *Advanced Materials*, **2003**, 15 (16) 1370-1374.
94. Tian, B., et al., Facile Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous and Mesorelief Oxides with Gyroidal Structures. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126 (3) 865-875.
95. Wang, Y., et al., Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica. *Advanced Materials*, **2005**, 17 (1) 53-56.
96. Yue, W., et al., Synthesis of Porous Single Crystals of Metal Oxides via a Solid–Liquid Route. *Chemistry of Materials*, **2007**, 19 (9) 2359-2363.
97. Yue, W., et al., Mesoporous single-crystal Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> templated by cage-containing mesoporous silica. *Chemical Communications*, **2007**, (24) 2518-2520.
98. Yue, W., et al., Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica. *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17 (47) 4947-4952.

99. Deng, J., et al., Ultrasound-Assisted Nanocasting Fabrication of Ordered Mesoporous MnO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with High Surface Areas and Polycrystalline Walls. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114 (6) 2694-2700.
100. Palombari, R. a et al., Ni(III) doped NiO as the electrode material for electrochemical devices employing protonic conductors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 433 (1) 213-217.
101. Silva, A.M.T., et al., Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 47 (4) 269-279.
102. Lundberg, M., et al., Crystallography and porosity effects of CO conversion on mesoporous CeO<sub>2</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 69 (3) 187-195.
103. Shen, W., et al., Mesoporous CeO<sub>2</sub> and CuO-loaded mesoporous CeO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 85 (1) 157-162.
104. Kapoor, M.P., et al., Chemical promotional effect of gold added to palladium supported on cerium oxide in catalytic methanol decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 213 (2) 251-255.
105. Yokoyama, T. et al., Hydrogenation of aliphatic carboxylic acids to corresponding aldehydes over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 276 (1) 179-185.
106. Jiao, F., et al., Mesoporous Crystalline  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, **2007**, 19 (5) 657-660.
107. Thackeray, M.M., et al., The versatility of MnO<sub>2</sub> for lithium battery applications. *Journal of Power Sources*, **1993**, 43 (1) 289-300.
108. Lahousse, C., et al., Evaluation of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst. *Journal of Catalysis*, **1998**, 178 (1) 214-225.
109. Zhou, Q., et al., Synthesis and Electrochemical Properties of Semicrystalline Gyroidal Mesoporous MnO<sub>2</sub>. *Chinese Journal of Chemistry*, **2006**, 24 (7) 835-839.
110. Luo, J.-Y., et al., Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporous  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*, **2006**, 18 (23) 5618-5623.
111. Miklós, B., et al., Kontakt katalízis, *Akadémiai Kiadó (Budapest)*, **1966**, 498-500.
112. Xing, S.-K. et al., Reaction mechanism of ethanol decomposition on Mo<sub>2</sub>C(100) investigated by the first principles study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2013**, 377 (Supplement C) 180-189.

113. Song, C., Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, **2006**, 115 (1) 2-32.
114. Choi, Y. et al., Mechanism of Ethanol Synthesis from Syngas on Rh(111). *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (36) 13054-13061.
115. Klouz, V., et al., Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. *Journal of Power Sources*, **2002**, 105 (1) 26-34.
116. Zhou, W., et al., Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 46 (2) 273-285.
117. Dijkstra, A., et al., Efficient and Selective Aerobic Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones Using Ruthenium/TEMPO as the Catalytic System. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123 (28) 6826-6833.
118. Choi, Y. et al., Understanding of ethanol decomposition on Rh(111) from density functional theory and kinetic Monte Carlo simulations. *Catalysis Today*, **2011**, 165 (1) 64-70.
119. Lee, A.F., et al., A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{111}. *Surface Science*, **2004**, 548 (1) 200-208.
120. Bowker, M., et al., Molecular beam studies of ethanol oxidation on Pd(110). *Surface Science*, **1997**, 370 (2) 113-124.
121. Guenard, R.L., et al., Selective surface reactions of single crystal metal carbides: alkene production from short chain alcohols on titanium carbide and vanadium carbide. *Surface Science*, **2002**, 515 (1) 103-116.
122. Alcalá, R., et al., DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111). *Journal of Catalysis*, **2003**, 218 (1) 178-190.
123. Pistonesi, C., et al., DFT study of methanol adsorption and dissociation on  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C(001). *Surface Science*, **2008**, 602 (13) 2206-2211.
124. Farkas, A.P., et al., Adsorption and reactions of ethanol on Mo<sub>2</sub>C/Mo(100). *Surface Science*, **2007**, 601 (1) 193-200.
125. Kim, K.S., et al., Adsorption and decomposition of aliphatic alcohols on titania. *Langmuir*, **1988**, 4 (3) 533-543.
126. Alonso, F., et al., Hydrosilylation of alkynes catalysed by platinum on titania. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696 (1) 368-372.

127. Rioux, R.M., et al., High-surface-area catalyst design: Synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica. *J Phys Chem B*, **2005**, 109 (6) 2192-202.
128. Jiménez, R., et al., Metal supported catalysts obtained by sol-gel in the hydrosilylation of phenylacetylene with  $R_3SiH$  organosilanes ( $R_3 = Ph_3, Ph_2Me,$  and  $PhMe_2$ ). *Canadian Journal of Chemistry*, **2000**, 78 (11) 1491-1495.
129. Eulalia Ramírez-Olivaa, A.H., et al., Effect of the synthetic method of Pt/MgO in the hydrosilylation of phenylacetylene. *Arkivoc*, **2006**, V. 126-136.
130. Chauhan, M., et al., Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 645 (1) 1-13.
131. Zhang, D., et al., Synthesis of heterogeneous shape-controllable nano-hyperbranched polymer/Pt(0) catalyst with high catalytic activity in hydrosilylation. *Macromolecular Research*, **2012**, 20 (6) 549-551.
132. Kasuga, T., et al., Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Advanced Materials*, **1999**, 11 (15) 1307-1311.
133. Horváth, E., et al., Hydrothermal Conversion of Self-Assembled Titanate Nanotubes into Nanowires in a Revolving Autoclave. *Chemistry of Materials*, **2007**, 19 (4) 927-931.
134. Valeur, B., et al., A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education*, **2011**, 88 (6) 731-738.
135. Gillmore, G.K., et al., Radium dial watches, a potentially hazardous legacy? *Environ Int*, **2012**, 45, 91-8.
136. Zhang, Q.Y., et al., Recent progress in quantum cutting phosphors. *Progress in Materials Science*, **2010**, 55 (5) 353-427.
137. Clabau, F., et al., On the phosphorescence mechanism in  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  and its codoped derivatives. *Solid State Sciences*, **2007**, 9 (7) 608-612.
138. Györi, Z., et al., Luminescence properties of  $Ho^{3+}$  co-doped  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$  long-persistent phosphors synthesized with a solid-state method. *Journal of Molecular Structure*, **2013**, 1044 (Supplement C) 87-93.
139. Kuo, T.W., et al., Novel yellowish-orange  $Sr_8Al_{12}O_{24}S_2:Eu^{2+}$  phosphor for application in blue light-emitting diode based white LED. *Opt Express*, **2010**, 18 Suppl 2. 231-236.

140. Qian, C., et al., Photometric and Colorimetric Assessment of LED Chip Scale Packages by Using a Step-Stress Accelerated Degradation Test (SSADT) Method. *Materials*, **2017**, 10 (10) 1181.
141. Lin, Y., et al., Preparation of the ultrafine  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$  needle-like phosphor and its optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, **2000**, 65 (1) 103-106.
142. Akiyama, M., et al., Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence intensity. *Journal of Luminescence*, **2002**, 97 (1)13-18.
143. Chandra, B.P., et al., Strong mechanoluminescence induced by elastic deformation of rare-earth-doped strontium aluminate phosphors. *Journal of Luminescence*, **2009**, 129 (7) 760-766.
144. Hirai, H., et al., Preparation of Colloidal Rhodium in Poly(vinyl Alcohol) by Reduction with Methanol. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, **1978**, 12 (8) 1117-1141.
145. Hirai, H., et al., Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcohols or Ethers. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, **1979**, 13 (6) 727-750.
146. Kim, K.-S., et al., Size-Selective Synthesis of Gold and Platinum Nanoparticles Using Novel Thiol-Functionalized Ionic Liquids. *Langmuir*, **2004**, 20 (3) 556-560.
147. Sing, K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*. **1985**, 603.
148. Tsuneto, Y., et al., The Preparation of Alkyltriethylinoninium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1990**, 63 (4) 988-992.
149. Fran~oise Rouquerol, J.R.a. et al., Hysteresis loops, in Adsorption by Powders and Porous Solids. *Academic Press*. **1999**, 204.
150. Fran~oise Rouquerol, J.R.a. et al., General Conclusions and Recommendations, in Adsorption by Powders and Porous Solids. *Academic Press*. **1999**, 444.
151. Groen, J.C., L.A.A. Pfeffer, a et al., Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 60 (1) 1-17.
152. Jiang, H.B., et al., Anatase  $\text{TiO}_2$  Crystals with Exposed High-Index Facets. *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50 (16) 3764-3768.

153. Ferreira Odair, P., et al., Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2006**, 17 (2) 393-402.
154. Wei, M., et al., Ultralong single-crystal TiO<sub>2</sub>-B nanowires: Synthesis and electrochemical measurements. *Chemical Physics Letters*, **2006**, 424 (4) 316-320.
155. Suzuki, Y., et al., Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *Journal of Materials Research*, **2005**, 20 (4) 1063-1070.
156. Meng, X.-d., et al., Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites. *Materials Research Bulletin*, **2004**, 39 (14) 2163-2170.
157. Pótári, G., et al., Rh-Induced Support Transformation Phenomena in Titanate Nanowire and Nanotube Catalysts. *Langmuir*, **2013**, 29 (9) 3061-3072.
158. Xue, Z., et al., Synthesis and luminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> hollow microspheres via a solvothermal co-precipitation method. *Journal of Rare Earths*, **2013**, 31 (3) 241-246.
159. Anesh, M.P., et al., Developments in Eu<sup>2+</sup>-Doped Strontium Aluminate and Polymer/Strontium Aluminate Composite. *Advances in Polymer Technology*, **2014**, 33(S1)
160. Das, S., et al., Role of rhodamine-B dye encapsulated mesoporous SiO<sub>2</sub> in color tuning of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> composite long lasting phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2016**, 27 (12) 13217-13228.
161. Chang, C.-C., et al., Preparation and photoluminescence properties of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors synthesized via the microemulsion route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2013**, 24 (5) 1458-1462.
162. Sourav Das, J.M., et al., Rhodamine 6G Dye Encapsulated Mesoporous SiO<sub>2</sub>/SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Composite Yellow Long Persistent Phosphor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5, **2016**, 5 (6) 98-103.
163. Chang, C., et al., Long lasting phosphorescence of Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> thin films by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **2004**, 460 (1) 48-52.
164. Varga, N., et al., Mesoporous silica core-shell composite functionalized with polyelectrolytes for drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 213, 134-141.

165. Xu, J., et al., Mesostructured graphitic carbon nitride as a new base catalyst for the efficient synthesis of dimethyl carbonate by transesterification. *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3 (12) 3192-3199.
166. Bai, B., et al., Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous MnO<sub>2</sub> and its catalytic performance in formaldehyde oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, **2016**, 37 (1) 27-31.
167. Pal, N., et al., Ceria Containing Ordered Mesoporous Silica: Synthesis, Properties, and Applications. *ChemCatChem*, **2016**, 8 (2) 285-303.
168. Jiao, F., et al., Synthesis of Ordered Mesoporous NiO with Crystalline Walls and a Bimodal Pore Size Distribution. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130 (15) 5262-5266.