

Ph. D. értekezés

Tézisek

**PLATINA NANORÉSZECSKÉK SBA-15 SZILIKÁTON: SZINTÉZIS, JELLEMZÉS ÉS
KATALITIKUS AKTIVITÁS**

MOLNÁR ÉVA

Témavezetők: Dr. Kiricsi Imre

Dr. Kónya Zoltán

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged

2007

1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

Napjainkban a modern anyagtudomány felgyorsult fejlődésének köszönhetően a nanoméretű anyagok vizsgálata egyre nagyobb szerepet kap. A nanorendszerek kutatása méltán tarthat nagy érdeklődésre számot, hiszen ezek a néhány száz-néhány ezer atomból álló részecskék az atomi, vagy molekuláris és a tömbfázisbeli állapottól is eltérő tulajdonságokkal bírnak. A felületi fématomokon lévő koordinátlanság speciális fizikai és kémiai sajátságok megjelenéséhez vezetnek, melyek általában a fémes jelleg megszűnésének határán az 1-2 nm-es tartományban fokozottabban észlelhetők.

A különböző fémek nanorészecskéi hatékonyan katalizálnak sok kémiai reakciót. A 20. század első felében a katalizátorok kutatása, fejlesztése terén a minél nagyobb aktivitás elérése volt a cél, vagyis, hogy időegység alatt minél több molekula alakuljon át a katalizátor felületén. Ma azonban a nem kívánt melléktermékek megjelenésének kiküszöbölésére, vagyis a 100%-os szelektivitás elérésére törekednek a kutatók. A katalizátorkészítés módja nagymértékben befolyásolhatja az aktivitást és a szelektivitást. Langmuir elmélete értelmében a felületi helyek energiaállapota és éppen ezért a hozzájuk kötődő vegyületek és a felület közötti kölcsönhatás erőssége is különböző. Jó példa erre a felület síkjában, az éleken, illetve sarkokon elhelyezkedő atomok energiaállapota közötti különbség.

A 100%-os szelektivitás eléréséhez és a fém nanorészecskék katalizátorként való alkalmazásának optimalizálásához olyan katalizátorkészítő módszerekre van szükség, amelyek lehetőséget adnak egy kívánt morfológia és szerkezet megvalósítására, ahol a részecskék mérete, alakja és elhelyezkedése tervezhető. A kontrollált szintézismódszerek kifejlesztésének köszönhetően ma már közel monodiszperz eloszlású, kívánt méretű és morfológiájú nanorészecskék állíthatók elő (catalyst engineering/tayloring) a szintézis paraméterek (a prekursor fémsó és a stabilizálószer anyagi minősége, relatív koncentrációja, az előállítás hőmérséklete, a redukálószer erőssége, egyéb környezeti paraméterek) változtatásával. A kristálygócok növekedését megfelelően megválasztott stabilizálószerrel térben irányíthatjuk, ily módon meghatározva a képződő részecske habitusát. A korszerű fizikai vizsgálati módszerek, mint pl. az elektronmikroszkópia és egyéb ultranagyvákuum- technikák megjelenése és elterjedése lehetővé teszi ezeknek a részecskék atomi szintű vizsgálatát, és segítségükkel meghatározható a háromdimenziós geometria.

A nagy felület/térfogat arányból következően a részecskék nagy felületi szabadenergiával rendelkeznek, ami különösen kolloid oldataikban aggregációhoz vezethet. A nanoméretű egységek

kapcsolódását korlátozhatjuk, ha egymástól viszonylag távol szilárd hordozóhoz rögzítjük őket. A hordozó felületén diszpergált fém kis méretének köszönhetően nagy felületet biztosít a katalitikus reakciók számára. Természetesen az aggregálódást ebben az esetben sem lehet teljesen kizárni. A nanorészecskék mozgékonyasága függ a felület érdességétől és a felülethez kapcsoló kötés erősségétől. Nagy fajlagos felülettel rendelkező anyagot választva hordozónak (pl.: Al_2O_3 , szilikagél, zeolit, mezopórusos anyagok, pl. SBA-15, stb.) nagy diszperzitás és homogén eloszlás érhető el.

A heterogén katalízisben gyakran használják átmeneti fémek egykristályait modellrendszerként, mivel a felületi struktúrájuk jól definiált, így jól használhatók annak tanulmányozására, hogy milyen hatással van a fém részecske felületének szerkezete a reaktánsok adszorpciójára, a termékek deszorpciójára és magára a katalitikus reakcióra.

Lehetőségünk nyílik adott katalitikus reakciók különféle kristályfelületeken történő lejátszódásának tanulmányozására és összehasonlítására is. Ilyen például a ciklohexén hidrogénezése-dehidrogénezése, melyet McCrea és munkatársai végeztek el platina egykristály felületeken. Azt figyelembe véve, hogy egy egykristály felületen végbemenő katalitikus folyamatok a felület atomi struktúrájától függenek, kutatások indultak olyan hordozott fém katalizátorok kifejlesztésére, melyek bírnak az egykristály jellemző tulajdonságaival, de nanométeres méretűek. A hordozóra felvitt részecskék további különleges tulajdonsága, hogy nagy oxid-fém határfelülettel rendelkezhetnek. Mivel maga a hordozó is részt vehet a katalitikus folyamatban (mint pl. a reformálás $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátora esetében), ennek a hatása is vizsgálható.

Mindezen megfontolások alapján munkánk során célul tűztük ki, hogy (a), jól definiált mérettel és alakkal, valamint egyenletes méreteloszlással rendelkező platina nanorészecskéket állítsunk elő. (b), A részecskéket rendezett szerkezettel, viszonylag nagy termikus stabilitással és fajlagos felülettel rendelkező hordozó felületére vigyük fel (c), és az így kapott háromdimenziós modellkatalizátor segítségével tanulmányozzuk a platina részecskék alakjának, méretének, a katalizátor előállítás módjának hatását a ciklohexén hidrogénezés-dehidrogénezés modellreakcióban.

2. Kísérleti módszerek

Munkánk során kontrollált mérettel és morfológiával rendelkező platina nanorészecskéket állítottunk elő és vittünk fel SBA-15 rendezett szerkezettel bíró mezopórusos hordozó felületére. A platina nanorészecskék méret- és alakeloszlásának kontrollálását a védőmolekula, a szintézis hőmérséklet és a redukáló ágens változtatásával valósítottuk meg.

A Pt-nanorészecskék alakját, méretét, méreteloszlását, valamint az SBA-15 szilikát morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek alapján határoztuk meg. A hordozó kristályszerkezetét, illetve a Pt részecskék méretét röntgen-diffraktometriás eljárással (porfelvétel) jellemeztük. A minták Pt tartalmát röntgenfluoreszcenciás analízissel ellenőriztük, termikus tulajdonságaik alakulását termikus analízissel követtük.

A fajlagos felület meghatározására nitrogén adszorpciós vizsgálatokat végeztünk. A fajlagos felületet BET-módszer segítségével számoltuk, a pórusméreteloszlást a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Barrett-Joyner-Halenda összefüggés segítségével határoztuk meg az izotermák deszorpciós ágát véve alapul.

Az előállított 3D modellkatalizátorok katalitikus aktivitását a ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés tesztreakcióban infravörös spektroszkópiával követtük. ^{13}C - és ^{29}Si MAS (Magic Angle Spinning) NMR spektroszkópiás mérések szolgáltatottak információt arról, hogy történt-e változás a mechanikai hatásnak kitett hordozó szerkezetében a minták preparálása során, illetve, hogy sikerült-e maradéktalanul eltávolítani a szerves anyagot a minták felületéről a katalitikus reakciót megelőzően.

3. Az értekezés tézisei

T.1. *A platina nanorészecskék alakjának szabályozása*

1.a. A Pt nanorészecskék szintézisekor különféle felületvédő polimereket alkalmaztunk. Igazoltuk, hogy Poli(vinil-pirrolidon) (**PVP**) jelenlétében zömében tetraéderes, Poli(N-izopropil-akrilamid) (**NIPA**) esetén kocka, míg Nátrium-poliakrilátot (**SPA**) alkalmazva főleg hexagonális (poliéder) részecskék keletkeznek. PVP és NIPA polimert alkalmazva alak és méret tekintetében is homodiszperz rendszert kaptunk.

1.b. Megmutattuk, hogy a hőmérséklet emelése, vagy a keverés a szintézis alatt csak kis mértékben befolyásolja a részecskeméretet, inkább az alakeloszlásra van hatással. Védőmolekula jelenléte nélkül széles alak- és méreteloszlású részecskehalmaz nyerhető.

T.2. *A katalizátor preparálás módjának hatása*

2.a. A katalizátorok előállításakor az impregnálás és az ultrahangos kezelés módszerét vetettük össze. Megállapítottuk, hogy a szonikálás optimális idő és koncentráció esetén egyenletesebb eloszlást eredményez a hordozó felületén/belsejében. Az impregnálás szerkezetkímélőbb hatású, tendenciózus változást sem a BET, sem a RTG méréseknél nem tapasztaltunk.

2.b. Vizsgáltuk a Pt tartalom növelésének hatását a hordozó szerkezetére. Röntgen és BET mérések segítségével kimutattuk, hogy a szilikát rendezett szerkezetében negatív változás, amorfizálódás következett be a Pt nanorészecskék bevitele következtében. Megállapítottuk, hogy a védőmolekula jelenléte nem járul hozzá jelentősen a felület csökkenéséhez. A vizsgálatok bebizonyították, hogy 0,1 m/m% Pt-koncentrációt meghaladóan a preparálásnak szerkezet romboló hatása van.

T.3. *A katalizátor stabilitása*

3.a. Optimalizáltuk a szerves anyag eltávolítását a katalizátor kandidátusokból oly módon, hogy lehetőség szerint sem a hordozó szerkezete, sem a platina nanorészecskék nagysága és morfológiája ne változzon meg a kezelés során. IR spektroszkópiával kimutattuk, hogy a vákuumban történő felfűtés 450 °C-ra, az etanolos extrakció, vagy a H₂O₂-os oxidáció nem vezet a szénhidrogének maradéktalan eltávolításához. Ózonnal történő kezelés esetén a szerves maradékok 300°C-on eltávolíthatók, de a katalizátor elveszti az aktivitását.

3.b. BET és röntgenmérésekkel alátámasztottuk, hogy a hőmérséklet emelése csak 800 °C fölött idéz elő károsodást az SBA-15 szerkezetben. IR spektroszkópiával bizonyítottuk, hogy 500 °C-on oxigén jelenlétében a szerves anyag maradéktalanul eltávolítható a felületről. TEM felvételekkel igazoltuk, hogy ezen a hőmérsékleten a Pt nanorészecskék még megőrzik méretüket és alakjukat, valamint, hogy ezen a hőmérsékleten nem aggregálódnak a felületen.

3.c. Mivel IR spektroszkópia segítségével követtük a különböző katalizátor minták aktivitásának alakulását, ezért előzetesen vizsgáltuk az anyag mechanikai stabilitását. Kimutattuk, hogy a hordozó mechanikai hatással szemben kevésbé ellenálló, már 5 bar nyomóerő esetén csökken a szerkezet rendezettsége és a pórusméreteloszlás bimodálissá válik. Ennél nagyobb erőhatás esetén a szerkezet összeomlik, a fajlagos felület és a pórusméret erősen csökken.

T.4. *A katalitikus reakció IR spektroszkópiás követése*

4.a. A katalizátorok aktivitását a ciklohexén hidrogénezés/dehid-rogénezés tesztreakcióban határoztuk meg. A kiindulási anyag és a lehetséges termékek gáz fázisú spektruma jelentősen átfed, elkülönítésük nehéz. Megállapítottuk, hogy a tesztanyagok spektruma csak kis mértékben tolódik el az adszorbeált fázisban a gáz fázishoz képest, ami az adszorpció gyenge voltára utal. Az OH sávok eltolódása azonban eltérően alakul a különböző gázok jelenlétében, ami lehetőséget nyújt az azonosításukra.

4.b. Pt mentes hordozót vizsgálva bizonyítottuk, hogy egyik kiindulási anyag és egyik lehetséges termék sem alakul át Pt jelenléte nélkül sem a hidrogénezés sem a dehidrogénezés körülményei között .

T.5. *A 3D modellkatalizátorok katalitikus aktivitása*

5.a. Megmutattuk, hogy már 0,05 m/m% Pt-tartalomú katalizátor is katalitikusan aktív. A hidrogénezés már szobahőmérsékleten végbemegy, a dehidrogénezéshez magasabb hőmérséklet szükséges. Kimutattuk, hogy a platina nanorészecskéken végbemenő átalakulás sebessége függ a részecske alakjától, méretétől és a katalizátor előállítás módjától.

5.b. Megmutattuk, hogy az egykristályoknál tapasztaltakkal ellentétben alacsony hőmérsékleten az (100) lapokkal rendelkező részecskék felületén gyorsabban játszódik le a

ciklohexén→ciklohexán átalakulás, mint (111) kristálylapokon. Dehidrogénezés körülményei között is a kocka alakú Pt részecskéken ment végbe gyorsabban a reakció.

5.c. A részecskék méretének szerepét hexagonális vetületű részecskéken vizsgáltuk. A méret növekedésével a reakciósebesség csökkenését tapasztaltuk.

5.d. 50 °C fölé emelve a hidrogénezés hőmérsékletét már nem tudtunk különbséget tenni a különböző alakú, és méretű részecskék felületén lezajló reakció sebességében.

5.e. 0,01 m/m% Pt jelenlétében katalitikus aktivitás alig tapasztalható. 0,05-0,1 m/m% esetén a hidrogénezés és dehidrogénezés jól nyomon követhető, 0,5 m/m% fölött a reakció pillanatszerű.

5.f. Az ultrahangos kezeléssel előállított minták aktívabbnak bizonyultak mindkét reakcióban az impregnált mintáknál, aminek oka a részecskék egyenletesebb eloszlása a felületen.

5. g. A H₂ nyomás szerepe jelentős volt minden katalizátor esetén. 1:1 mólarányt alkalmazva a reakció telítésbe futott, nem történt teljes átalakulás. A H₂ mennyiségét növelve köbös részecskéknél már 1:5 aránynál, tetraédres klaszterek esetén csak 1:10 aránynál beszélhetünk 100% -os konverzióról szobahőmérsékleten.

5.h. Köztiterméket sem a részecskeméret, sem az alak, sem a koncentráció változtatása során nem sikerült sem a felületen, sem a gázfázisban kimutatnunk.

T.6. *Dezaktiválódás*

6.a. A katalizátor élettartamát fárasztásos kísérlettel vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a Pt felület az idő előrehaladtával dezaktiválódik. TEM felvételek segítségével bizonyítottuk, hogy a részecskék nem aggregálódtak a kísérletek során. Az inaktíválódás oka a szerves anyag krakkolódása Pt felületen.

4. A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. **É. Molnár**, Z. Kónya, I. Kiricsi:

Thermal stability of platinum particles embedded in mesoporous silicates

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 79 (2005) 573-577,

IP:1,425

2. **É. Molnár**, G. Tasi, Z. Kónya, I. Kiricsi:

Infrared Spectroscopy Studies of Cyclohexene Hydrogenation and Dehydrogenation Catalyzed by Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silicate (SBA-15).

Catalysis Letters 101 (3-4) (2005) 159-167

IP:2,088

3. **É. Molnár**, Z. Kónya, G. Tasi, I. Kiricsi:

IR spectroscopic investigation of the particle size and morphology of platinum nanoparticles supported on mesoporous silicate

Studies in Surface Science and Catalysis 158 (2005) 1351-1358

IP: 0,307

4. Z. Kónya, **É. Molnár**, G. Tasi, K. Niesz, G. A. Somorjai, I. Kiricsi:

Pre-prepared platinum nanoparticles supported on SBA-15-preparation, pretreatment conditions and catalytic properties

Catalysis Letters 113 (1-2) (2007) 19-28

IF: 1,772 (2006.)

Összes impakt faktor: 5,592

5. Egyéb közlemények

1. L. Guzzi, G. Stefler, O. Geszti, Zs. Koppány, Z. Kónya, **É. Molnár**, M. Urbán, I. Kiricsi:
CO hydrogenation over cobalt and iron catalysts supported over multiwall carbon nanotubes: Effect of preparation
Journal of Catalysis 244 (1) (2006) 24-32
IF: 4,533
2. I. Kiricsi, Á. Fudala, D. Méhn, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Hodos, E. Horváth, M. Urbán, T. Kanyó, **É. Molnár**, R. Smajda
Tubular inorganic nanoclusters
Curr. Appl. Phys. 6(2) (2006) 212-215
IF: 1,116
3. Á. Pál, D. Méhn, **É. Molnár**, Sz. Gedey, P. Mészáros, T. Nagy, H. Glavinas, T. Janaky, O. von Richter, Gy Bathori, L. Szenté, P. Krajcsi:
Cholesterol Potentiates ABCG2 Activity in a Heterologous Expression System: Improved in Vitro Model to Study Function of Human ABCG2
The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics 321(3) (2007) 1085-1094
IF: 3,956 (2006)
4. H. Glavinas, E Kis, Á. Pál, R. Kovács, M. Jani, E. Vági, **É. Molnár**, Sz. Bánshági, Z. Kele, T. Janáky, Gy. Báthori, O. Von Richter, G. J. Koomen, P. Krajcsi:
ABCG2 (BCRP/MXR) ATPase assay-a useful tool to detect drug-transporter interactions
Drug metabolism and disposition: the biological fate of chemicals (2007) in press
IF: 3,638 (2006)

6. Konferencia előadások, poszterek

6.1. *Előadások*

1. **É. Molnár**, Z. Kónya, I. Kiricsi:

Expansion of 2D surface chemistry and catalysis to 3D. Synthesis and characterisation
X. Zeolite Forum, 2003.

2. **É. Molnár**, Z. Kónya, Gy. Tasi, I. Kiricsi:

IR spectroscopic investigation of the particle size and morphology of platinum nanoparticles supported on mesoporous silicate
3rd International FEZA Conference, 2005.

3. **É. Molnár**, R. Rémiás, Á. Kukovecz, G. Tasi, Z. Kónya, I. Kiricsi:

Reactions taking place on supported metal surfaces
XXVIII. European Congress on Molecular Spectroscopy 2006.

6.2. *Poszterek*

1. **É. Molnár**, J. Halász, I. Kiricsi:

Application of catalytic wet air oxidation (CWAO) in the wastewater treatment: removal of phenol in the presence of Cr-containing mesoporous catalysts
VI. International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States 2003.

2. **É. Molnár**, M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi

Spectroscopic studies on the transfer of surface chemistry from 2D to 3D systems
VIIth International Conference on Molecular Spectroscopy 2003.

3. **É. Molnár**, J. Halász, I. Kiricsi

Application of catalytic wet air oxidation (CWAO) in the wastewater treatment: removal of phenol in the presence of Cr-containing mesoporous catalysts
Interfaces Against Pollution 2004.

4. **É. Molnár**, Z. Kónya, I. Kiricsi

IR spectroscopic investigation of the particle size and morphology of platinum nanoparticles supported on mesoporous silicate

XXVII. European Congress on Molecular Spectroscopy 2004.

5. **É. Molnár**, Z. Kónya, I. Kiricsi

IR spectroscopic investigation of the particle size and morphology of platinum nanoparticles supported on mesoporous silicate

SIWAN 2004 2nd Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience

6. R. Rémiás, A. Gazsi, **É. Molnár**, T. Tóth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

Hydrogenation activity of Pt/SBA-15 catalysts in the conversion of cyclohexene to cyclohexane

Proc. 8th. Pannon Int. Symp. on Catal. Szeged, 2006 (Editor: I. Pálinkó) ISBN 963 06 0138 9, 227-232.

7. Á. Pál, D. Méhn, **É. Molnár**, E. Kis, M. Jani, Gy. Báthori, P. Krajcsi

Excipients may modulate the pathway in ADME/TOX via ABC transporters

MDO 2006 16th International Symposium on Microsomes and Drug Oxidation, Budapest 2006.