

**DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS**

**MCM-41 ÉS SBA-15 MEZOPÓRUSOS SZILIKÁTOK  
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZERKEZETÉNEK  
TANULMÁNYOZÁSA**

**SOLYMÁR EDIT**

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM  
ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK  
SZEGED  
2005**

**TÉMAVEZETŐK:**

**DR. KIRICSI IMRE**

**DR. HALÁSZ JÁNOS**

**DR. KÓNYA ZOLTÁN**

# Tartalomjegyzék

<b><u>1. BEVEZETÉS</u></b> .....	<b>3</b>
<b><u>2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK</u></b> .....	<b>5</b>
2.1. <u>AZ MCM-41 ÉS AZ SBA-15 FELFEDEZÉSE, TULAJDONSÁGAIK</u> .....	5
2.2. <u>AZ MCM-41 ÉS AZ SBA-15 SZINTÉZISE</u> .....	11
2.2.1. <u>Az MCM-41 szintézise és a szintézis mechanizmusa</u> .....	11
2.2.2. <u>Szintéziskörülmények</u> .....	16
2.2.3. <u>SBA-15 szintézise és a szintézis mechanizmusa</u> .....	17
2.3. <u>AZ MCM-41 ÉS SBA-15 FELÜLETÉNEK MÓDOSÍTÁSA</u> .....	19
2.3.1. <u>Átmenetifém-ionokat tartalmazó MCM-41</u> .....	19
2.3.2. <u>Átmenetifém-ionot tartalmazó SBA-15</u> .....	22
2.4. <u>A TEMPLÁTMOLEKULÁK ELTÁVOLÍTÁSA</u> .....	23
2.5. <u>AZ MCM-41 ÉS SBA-15 TULAJDONSÁGAI ÉS JELLEMZÉSÜK</u> .....	24
2.5.1. <u>Az MCM-41</u> .....	24
2.5.2. <u>Az SBA-15</u> .....	29
2.6. <u>A MEZOPÓRUSOS ANYAGOK ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI</u> .....	31
2.6.1. <u>Katalitikus alkalmazás</u> .....	31
2.6.2. <u>Adszorpció</u> .....	33
2.6.3. <u>Gazdaszerkezet</u> .....	33
<b><u>3. CÉLKITŰZÉS</u></b> .....	<b>35</b>
<b><u>4. KÍSÉRLETI RÉSZ</u></b> .....	<b>36</b>
4.1. <u>FELHASZNÁLT ANYAGOK</u> .....	36
4.2. <u>SZINTÉZISMÓDSZEREK</u> .....	37
4.2.1. <u>Si-MCM-41 szintézis</u> .....	37
4.2.2. <u>Ti-MCM-41 szintézis</u> .....	37
4.2.3. <u>V-MCM-41 szintézis</u> .....	37
4.2.4. <u>Zr-MCM-41 szintézis</u> .....	38
4.2.5. <u>Fe-MCM-41 szintézis</u> .....	38
4.2.6. <u>Fe-MCM-41 (gömb)</u> .....	39
4.2.7. <u>SBA-15 szintézis</u> .....	39
4.2.7.1. <u>Ti-, V- és Zr-SBA-15 szintézis</u> .....	39
4.3. <u>TEMPLÁT-ELTÁVOLÍTÁSI MÓDSZEREK</u> .....	40
4.4. <u>VIZSGÁLATI MÓDSZEREK</u> .....	40
4.4.1. <u>Röntgendiffraktometria</u> .....	40
4.4.2. <u>Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok</u> .....	41
4.4.3. <u>Fajlagos felület és pórusméreteloszlás meghatározása</u> .....	41
4.4.4. <u>Termogravimetria - tömegspektrometria</u> .....	42
4.4.5. <u>Infravörös spektroszkópia</u> .....	42
4.4.6. <u>NMR spektrometria</u> .....	42
4.4.7. <u>UV-látható spektrometria</u> .....	42
4.4.8. <u>Katalitikus tesztreakció</u> .....	43
<b><u>5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK</u></b> .....	<b>44</b>
5.1. <u>ELŐVIZSGÁLATOK</u> .....	44
5.2. <u>RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIA</u> .....	48
5.2.1. <u>MCM-41</u> .....	48
5.2.2. <u>SBA-15</u> .....	49
5.3. <u>TRANZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSZKÓPOS VIZSGÁLATOK</u> .....	50
5.3.1. <u>MCM-41</u> .....	50

---

<u>5.3.2. SBA-15</u> .....	51
<u>5.4. FAJLAGOS FELÜLET ÉS PÓRUSMÉRETELOSZLÁS MEGHATÁROZÁSA</u> .....	53
<u>5.4.1. MCM-41</u> .....	53
<u>5.4.2. SBA-15</u> .....	55
<u>5.5. INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA</u> .....	59
<u>5.6. TERMOGRAVIMETRIA - TÖMEGSPEKTROMETRIA</u> .....	63
<u>5.6.1. Si-MCM-41</u> .....	63
<u>5.6.2. Si-SBA-15</u> .....	65
<u>5.7. UV-LÁTHATÓ SPEKTROMETRIA</u> .....	67
<u>5.7.1. Az MCM-41 UV-látható spektrumai</u> .....	67
<u>5.7.2. Az SBA-15 UV-látható spektrumai</u> .....	68
<u>5.8. NMR SPEKTROMETRIAI VIZSGÁLATOK</u> .....	71
<u>5.9. KATALITIKUS TESZTREAKCIÓ</u> .....	73
<u>5.9.1. Toluol alkilálása benzil-kloriddal</u> .....	74
<u>5.9.2. 2,6-diterc-butilfenol oxidációja hidrogén-peroxiddal</u> .....	75
<u>6. ÖSSZEFOGLALÁS</u> .....	77
<u>7. SUMMARY</u> .....	82
<u>8. IRODALOMJEGYZÉK</u> .....	87

## 1. Bevezetés

Kémia és modern vegyipar nélkül nincs fejlett civilizáció. A kémiai tudomány és az eredményét hasznosító iparágak – elsősorban a vegyipar – vitathatatlanul nagymértékben hozzájárultak az emberiség életkörülményeinek javításához és anyagi jólétének emeléséhez. Ezzel párhuzamosan azonban a rohamosan fejlődő vegyipar felelős az emberi környezetben bekövetkezett romlásért is, így a környezetvédők egyik célpontja épp a kémia és a vegyipar. Ez részben talán igaz, viszont meg kell értenünk azt is, hogy környezetünk védelmét, épségének megóvását, az okozott károk helyreállítását egyebek mellett éppen a kémia tudományának és alkalmazásának eredményei szolgálják.

A katalitikus technológiák kulcsszerepet játszanak a gazdasági fejlődésben és a vegyipari termelésben. A környezetszennyezéssel kapcsolatos egyre szigorúbb törvények új, „tisztá technológiák” kifejlesztését és alkalmazását követelik meg, melyek alapja lehet a heterogén katalízis. Míg a heterogén katalitikus folyamatokat széles körben alkalmazzák a petrokémiai iparban, addig sok finomvegyszer és speciális vegyület előállítására folyadékfázisú homogén katalitikus reakción alapul. Számos folyamatot ezek közül még az előző századfordulón fejlesztettek ki, és inkább termeléscentrikusak, figyelmen kívül hagyva a reakció során termelődő szerves és szervetlen hulladék és toxikus melléktermékek környezetre gyakorolt hatását. Manapság komolyan számolni kell ezen hulladékok ártalmatlanításának költségeivel, ezek gyakran összevethetők a termék értékével. A heterogén katalitikus folyamatok előnyei a termékek és a katalizátor könnyebb elválasztása, a katalizátor újrahasznosíthatósága és a kevesebb szennyező melléktermék képződése.

A katalizátorkutatás során előtérbe került az olyan katalizátorok szintézise és alkalmazása, melyek előre meghatározott alakú és méretű üregeket, csatornákat tartalmaznak, melyekben a reagáló molekulák a reakció számára kedvező konformáció felvételére kényszeríthetők. A zeolitok voltak azok az első ilyen, csatornákkal és üregekkel rendelkező katalizátorok, melyeket széles körben alkalmaztak és alkalmaznak most is, elsősorban a petrokémiai iparban. Sok kutatási jelentés és cikk tárgyalja felhasználhatóságukat finomvegyszerek és más speciális vegyületek előállításában is. Pórusméret-tartományuk (0,5-1,2 nm) azonban határt szab alkalmazhatóságuknak,

mivel nagyobb molekulák nem férnek be az üregekbe, így az aktív centrumok számukra nem hozzáférhetők.

További, nagyobb pórusátmérőjű katalizátorok keresése során jutottak el a mezopórusos M41S családhoz, melynek legtöbbet vizsgált tagja az MCM-41. Ez az anyag szabályos pórusrendszerrel, de amorf falakkal rendelkezik, így a pórusméret és a beépíthető ionok minősége és mennyisége tág határok között változtatható. Ezzel a felfedezéssel megindult a különböző fémionokat tartalmazó MCM-41 savas és redox katalízisben való alkalmazhatóságának vizsgálata.

Nem sokkal később egy nagyobb pórusátmérőjű, de ugyanolyan rendezettséggel bíró mezopórusos molekulaszűrőt is feltaláltak, melyet SBA-15-nek neveztek el.

Mindkét mezopórusos anyag szintéziséhez meghatározott felületaktív szerves anyagra is szükség van, melyek szerepe a szerkezet kialakulásának irányítása, de ezt az adalékot a szerkezet felépülése, rendeződése után el kell távolítani annak érdekében, hogy szabadon hozzáférhető, átjárható pórusrendszer álljon rendelkezésre a katalitikus folyamatok lejátszódására. A hagyományos eltávolítás során azonban a szerkezet sérülhet, így különböző alternatív templáteltávolítási megoldásokat kezdtek keresni és fejleszteni a kutatók. Ehhez a fejlesztési témakörhöz kapcsolódva készült el ez a munka is, célunk olyan módszerek kialakítása, fejlesztése és tesztelése volt, amelyek alkalmazásával stabilis szerkezetű, adott méretű pórusokkal rendelkező, aktív és szelektív mezopórusos katalizátorok állíthatók elő.

## 2. Irodalmi előzmények

### 2.1. Az MCM-41 és az SBA-15 felfedezése, tulajdonságaik

Az elmúlt ötven évben az anyagtudomány területén végzett kísérletek és fejlesztések eredményeképpen a szervesetlen molekulaszűrők napjainkban meghatározó szerepet töltenek be a katalízisben. Számos előnyös tulajdonságuknak (egységes pórusméret, nagy fajlagos felület, stb.) köszönhetően az utóbbi évtizedben jelentősen nőtt ipari felhasználásuk.

A molekulaszűrők legrégebben ismert képviselői a természetes zeolitok, melyek nagy kristályossági fokú aluminoszilikátok, háromdimenziós, nyitott vázszerkezettel. Barrernak a zeolitszintézis terén végzett úttörő munkája óta több száz különböző szintézisleírás ismeretes, amelyekben a szintézis körülményeit megfelelően megválasztva tervezetten lehet szabályozni a termékzeolit kémiai összetételét és morfológiáját [1]. Számos olyan különleges tulajdonságuk van, ami érdemessé teszi őket az iparban, főként az adszorpciós elválasztási folyamatokban és a katalízisben történő, széleskörű alkalmazásra [2]. Ezek a tulajdonságok:

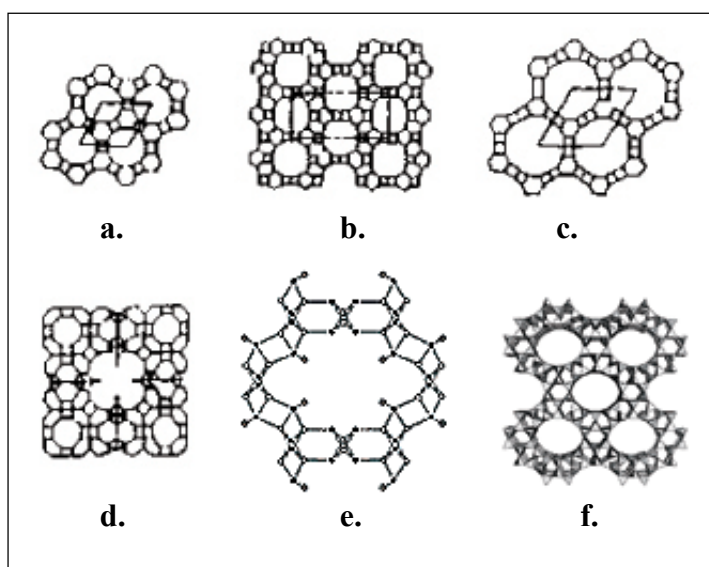
1. nagy fajlagos felület és adszorpciós kapacitás,
2. az anyagok hidrofób/hidrofil tulajdonságainak beállításával befolyásolhatók az adszorpciós tulajdonságok,
3. a pórusokban kialakuló elektrosztatikus tér, ami sok reaktánst aktiválhat,
4. a kontrollálható pórusszerkezet és a molekulák kölcsönhatása miatt fellép az alakszelektivitás jelensége (reaktáns, átmeneti állapot, termék).

Természetesen ezek a tulajdonságok az anyagok termális és hidrotermális stabilitásától is függenek. Fontos az anyag hővel, gőzzel és kémiai hatásokkal szembeni ellenállása, főleg katalizátorként való felhasználhatóságuk terén. Bár ma már igen stabilis zeolitokat tudunk előállítani, még mindig vannak alkalmazási határaik, pl. a csatornáik (~0,8 nm) és az üregeik (~1,3 nm) korlátozott mérete.

A zeolitok az IUPAC osztályozása szerint a mikropórusos anyagok csoportjába tartoznak [3], ezek pórusátmérője kisebb, mint 2 nm, míg a mezopórusos anyagok közé azokat soroljuk, melyek pórusátmérője definíciószerűen 2–50 nm között van. Mikropórusos anyagok például az amorf szilikátok, szervesetlen gélek és különböző

kristályos anyagok, mint az alumínium-szilikátok (zeolitok) [4], alumínium-foszfátok, gallium-foszfátok.

Ezek az anyagok nagyobb molekulák esetében nem alkalmazhatók adszorbensként, mivel azok nem férnek be a pórusokba. A nagyméretű molekulák átalakításának igénye megindított egy újabb kutatási hullámot nagyobb pórusméretű anyagok szintézisét megcélózva, de megtartva azt a kristályos szerkezetet, ami olyan hasznosnak bizonyult a zeolitoknál.



*1. ábra: Nagypórusú zeolitok*

*a.) AIPO<sub>4</sub>, b.) AIPO<sub>4-8</sub>, c.) VPI-5, d.) kloverit, e.) JDF-20, f.) UTD-1.*

Az Union Carbide munkatársai a 80-as évek elején fedezték fel az AlPO<sub>4</sub> szerkezeteket, melyek pórusmérete 1,3–1,5 nm. Ezt követte a 14-tagú gyűrűvel rendelkező, ultranagy pórusú alumíniumfoszfát, az AlPO<sub>4-8</sub> szintézise [5], majd a VPI-5 [6], a kloverit [7] és a JDF-20 [8] előállítás. A közös hátrányos vonás ezekben az anyagokban a gyenge termális és hidrotermális stabilitás. A nagypórusú kristályos anyagok szintézisében a legfontosabb előrelépés a nagy szilíciumtartalmú zeolit, az UTD-1 előállítása volt, amit Balkus és munkatársai valósítottak meg [9]. Ez már lényegesen stabilisabb, mint elődei, azonban legfőbb hátránya a túl komplex szerkezetirányító komponens, ami egy nagyméretű fémorganikus Co-komplex. Ezt el kell távolítani, illetve a pórusokban maradó kobaltot savval ki kell mosni, ami erősen korlátozza ezen zeolit gyakorlati felhasználását.

Mindent összevetve azt mondhatjuk, hogy az említett nagypórusú kristályos zeolitok nem, vagy alig alkalmazhatók a katalízisben, bár nagy szerepük volt a



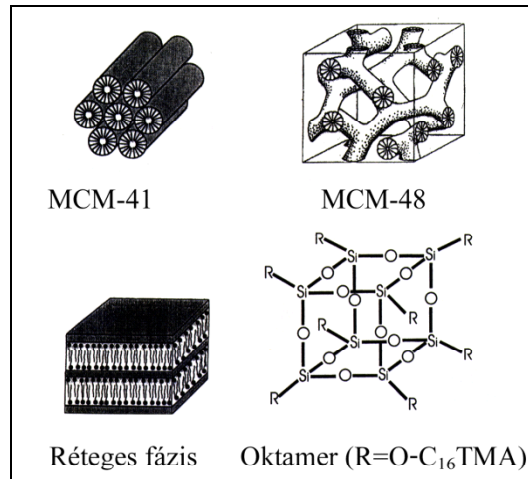
fejlődésben, elsősorban a szintézismódszerek finomításában. Szerkezetüket az 1. ábrán láthatjuk.

1988-ban Yanagisawa és munkatársai egy olyan rendezett mezopórusos anyag szintézisét közölték, amely szűk pórusméreteloszlással és nagy fajlagos felülettel rendelkezett [10]. Ezt az anyagot Iganaki és munkatársai egy kétlépcsős mechanizmus szerint kanemitből (réteges poliszilikát) állították elő, és FSM-16-nak nevezték [11]. A szintézis során a kanemit  $\text{Na}^+$ -ionjait  $\text{CTMA}^+$ -ionra (cetil-trimetil-ammónium-ion) cserélték, miáltal a rugalmas kanemit-lemezek hatszöges rendszerűvé „hajtogatódtak”, miközben a rétegek között új kötések alakultak ki.

Valamivel később, 1992-ben, a Mobil Research and Development Corporation kutatói, egy az FSM-16-hoz kísértetiesen hasonló, de a képződési folyamatában gyökeresen eltérő új mezopórusos anyag, az MCM-41 szintézisét publikálták [12]. Ez az anyag a folyadékkristály templátos módszerrel előállítható M41S család tagja, melynek képviselőit és azok szerkezetét a 2. ábrán tüntettük fel.

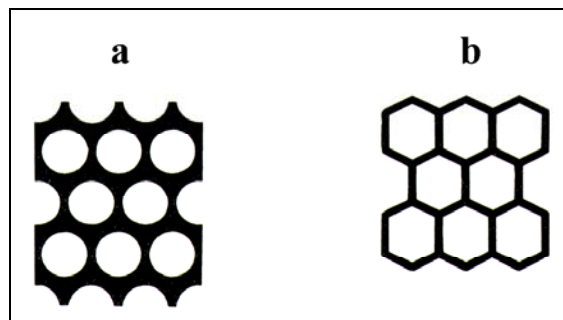
Az M41S csoportba tartozó, egységes pórusmérettel, nagyfokú rendezettséggel, nagy fajlagos felülettel és pórustérfogattal bíró anyagok szintézise önrendeződő felületaktív molekulák által kialakított vázszerkezet közreműködésével történik. Az MCM-48 köbös szerkezetű, háromdimenziós csatornarendszerű, az MCM-41 egydimenziós, hexagonális elrendezésű pórusszerkezettel rendelkezik. Az MCM-50 réteges elrendezésű, míg az Oktamer tulajdonképpen egy templát- $\text{SiO}_2$  kompozitnak tekinthető. Az MCM-41 és MCM-48 kielégítő stabilitásúak, viszont az MCM-50 és az Oktamer nem bizonyulnak stabilis anyagnak [13].

A legtöbbet vizsgált családtag az MCM-41, amit olyan kiváló tulajdonságainak köszönhet, mint a nagyfokú rendezettség, jól definiált, finoman szabályozható, egységes pórusméret,  $>0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$  pórustérfogat,  $700\text{--}1500 \text{ m}^2/\text{g}$  fajlagos felület, jó termális, kémiai és mechanikai stabilitás.



2. ábra: Az M41S család tagjainak négy nagy csoportja

Ki kell hangsúlyozni, hogy ezek az anyagok alapjaiban különböznek a zeolitoktól, mivel a pórusaik falai amorfak, és valódi falvastagsággal rendelkeznek.



3. ábra: Az MCM-41 hengeres és hatszöges szerkezeti modellje

Az amorf falak leírására, Feuston és Higgins [14] közölt egy elképzelést, miszerint a pórusszerkezet hengeres. A  $10^3$ – $10^4$  számú atommal dolgozó molekuladinamikai szimulációs modelljük alapján a rácsállandót 4,46 nm-nek, a minimális falvastagságot 0,84 nm-nek becsülték. Az így kapott falvastagság jó egyezést mutat a röntgendiffrakciós mérési eredményekből származó értékekkel. Azt is megállapították, hogy az átmérő és a falvastagság között fordított arányosság van, azaz a hexagonálisan rendezett hengerek méretének csökkenésével a falak vastagsága növekszik. Behrens a szerkezet leírására hatszöges szerkezetű pórusokat javasolt,  $\sim 3,5$  nm pórusok közti távolsággal (3. ábra) [15].

Mind a hengeres, mind a hatszöges geometriájú pórusszerkezetről sikerült elektronmikroszkópos felvételt készíteni. Az alapvető geometriai eltéréstől eltekintve

mindkét modell megegyezik abban, hogy az MCM-41 pórusátmérője jelentősen nagyobb a zeolitokénál, míg pórusrendszerének felépítését tekintve közel olyan szabályosnak tekinthető, mint mikropórusos elődei.

Az M41S anyagok felfedezése áttörést jelentett a mezopórusos anyagok előállítására terén, és azóta jelentős haladást értek el a hasonló módon előállított új mezopórusos anyagok kutatásában. A szintézis körülményeitől, a szilíciumforrástól és a felületaktív anyagtól függően sok, az M41S családhoz hasonló tulajdonságú anyagot állítottak elő (HMS, MSU, KIT, SBA, ...), melyeket az 1. táblázatban foglaltunk össze. Az  $S^+$ : kationos-, az  $S^0$ : semleges-, az  $N^0$ : nemionos felületaktív anyagot, az  $I^-$ : anionos-, az  $I^+$ : kationos-, az  $I^0$ : semleges szervesetlen komponenst, míg az  $X^-$ : negatív töltésű elleniont jelöl.

1. táblázat: A különböző mezopórusos szerkezetek szintéziskörülményei

	Reakció- közeg	Templát		Mezofázis neve
<i>Erős elektrosztatikus kölcsönhatás</i>				
Közvetlen kölcsönhatás	pH > 7	Ammónium tartalmú felületaktív anyag	$S^+I^-$	KIT-1, PCH, MCM-41,-48, FSM-16
Anion közvetített kölcsönhatás	pH < 7	Ammónium tartalmú felületaktív anyag	$S^+XI^+$	SBA-1,-2,-3
		Triblokk-kopolimer Etilén oxid	$(S^0H^+)XI^+$	SBA-15,-16 SBA-11,-12,-13
<i>Gyenge kölcsönhatás</i>				
Hidrogénhíd-kötés	pH > 7	Amin tartalmú felületaktív anyag	$S^0I^0$	HMS
Hidrogénhíd-kötés	pH = 7	Nem ionos etilén oxid	$N^0I^0$	MSU

A nagypórusú szerkezetek közül figyelemre méltó lehet az SBA-15, melyet Stucky és munkatársai állítottak elő először Santa Barbarában a Kaliforniai egyetemen [16]. Az MCM-41-hez hasonlóan ez az anyag is nagyfokú rendezettséggel és

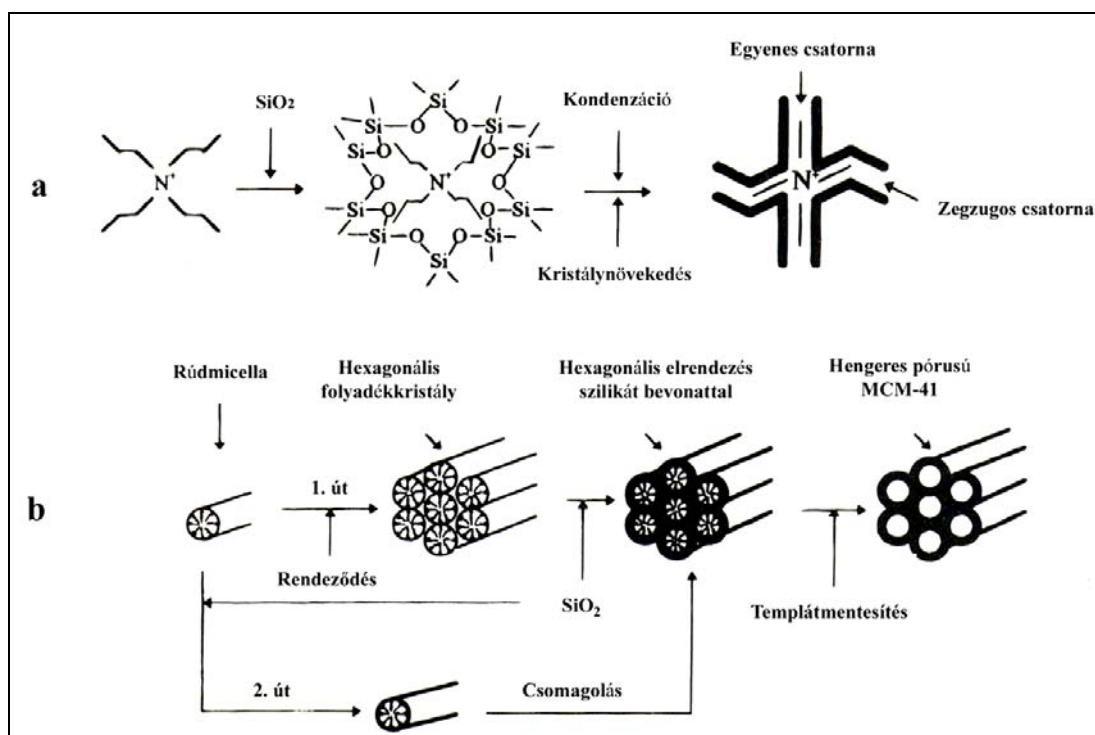
hexagonális pórus szerkezettel bír, de már nagyobb pórusokkal (4,5-30 nm), falvastagsággal (3-7 nm) és hidrotermális stabilitással rendelkezik, így pórusaiba könnyebben beférnek a nagyobb reaktánsmolekulák, azaz könnyebben hozzáférnek az aktív centrumokhoz.

## 2.2. Az MCM-41 és az SBA-15 szintézise

### 2.2.1. Az MCM-41 szintézise és a szintézis mechanizmusa

Az eredeti MCM-41 szintézist vizes közegben, lúgos körülmények között hajtották végre, melyben a szilikácionok hidrolízise és polikondenzációja játszódik le. A zeolitok szintéziséhez hasonlóan, ha felületaktív szerves anyag (templát) is jelen van, akkor kiépül egy rendezett, szerves-szervetlen kompozit anyag [17]. A kiégetés során a felületaktív anyag eltávozik, és adott szerkezetű, pórusos szilikátvázat hagy maga után, de a zeolitokkal ellentétben itt a templát nem egy „magányos” szerves molekula, hanem folyadékkristályos, önrendeződő felületaktív molekulák halmaza. A 4. ábra a kétféle mechanizmust hasonlítja össze a ZSM-5 és az MCM-41 példáján.

A nagy modulusú zeolitok esetében a kristályosodás a tetrapropil-ammonium kation körül bekövetkező szilikátkondenzáció révén kezdődik, és ez határozza meg a kialakuló kristályformát, magként irányítva a képződési folyamatot.



4. ábra: A zeolitok (ZSM5) és a mezopórusos anyagok (MCM-41) képződési mechanizmusa

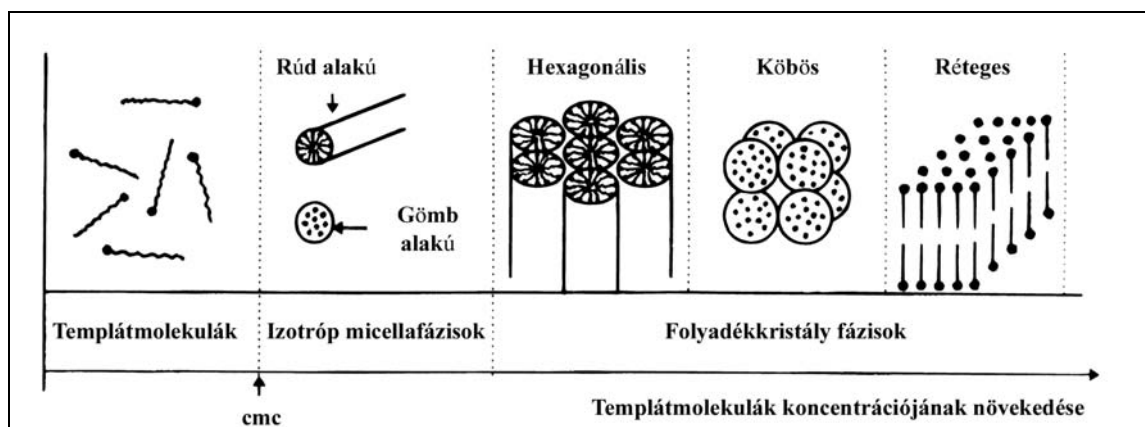
Ezzel szemben az MCM-41 esetén a felületaktív anyag, általában CTMA-bromid, -klorid, vagy -hidroxid vizes oldatához, amelyben az említett anyagokból rúd

alakú micellák képződtek, adnak valamilyen oldott szilíciumforrást, pl. nátrium-szilikát oldatot, vagy tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) [18]. A szilíciumforrások hidrolízisét követő kondenzáció révén kapjuk a szabályozottan felépült szilikátvázat.

Ismeretes, hogy egy egyszerű, kétkomponensű víz/felületaktív anyag rendszerben különböző módon rendezett szerkezetek jönnek létre a koncentrációtól függően. A koncentráció növekedésével elérjük a kritikus micellakonzentrációt (cmc), ahol a magányos felületaktív molekulák először izotróp micellákká rendeződnek, majd a koncentráció további növekedésével folyadékkristályos fázisokká alakulnak, mint azt az 5. ábra is mutatja.

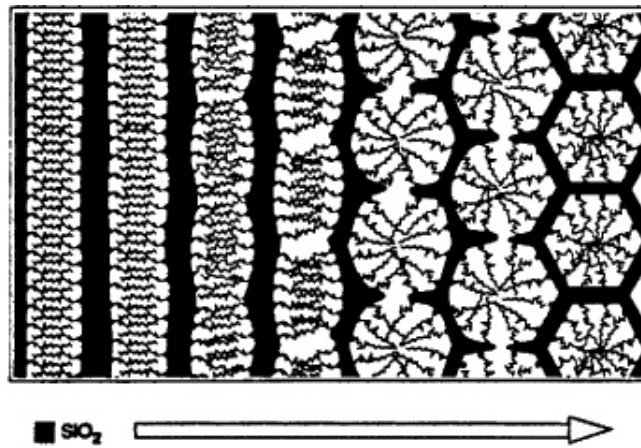
Sok tanulmány foglalkozott már az MCM-41 képződési mechanizmusával. Beck és munkatársai az MCM-41 felfedezése után az ún. „Liquid Crystal Templating” (LCT) mechanizmust javasolták [18]. A szerzők két lehetséges utat adtak meg (4. b ábra):

- a kialakult micellák hexagonális folyadékkristályos fázissá rendeződnek, majd a szilíciumforrás hozzáadása után a hengerek felszínén szervesetlen  $\text{SiO}_2$  réteg alakul ki;
- a szilíciumforrás hozzáadása váltja ki a rúdmicellák rendeződését, mely egyben a szilikát beépülését is eredményezi.



5. ábra: Víz-felületaktív anyag rendszerben kialakuló fázisok

Bizonyos tanulmányok szerint az első út nem túl valószínű, mivel a szintéziseleegyben lévő felületaktív anyag mennyisége nem elegendő ahhoz, hogy a tiszta vízben folyadékkristályos fázis alakuljon ki [19]. Monnier és munkatársai részletesen foglalkoztak azzal az esettel, amikor a felületaktív anyag koncentrációja 1 % körül van [20], és egy háromlépéses mechanizmust javasoltak a felületaktív anyag/szilícium-dioxid kompozit képződésére, ami a következő lépéseket tartalmazza:



6. ábra: A töltéssűrűség kiegyenlítésének hatására bekövetkező fázisátalakulás.

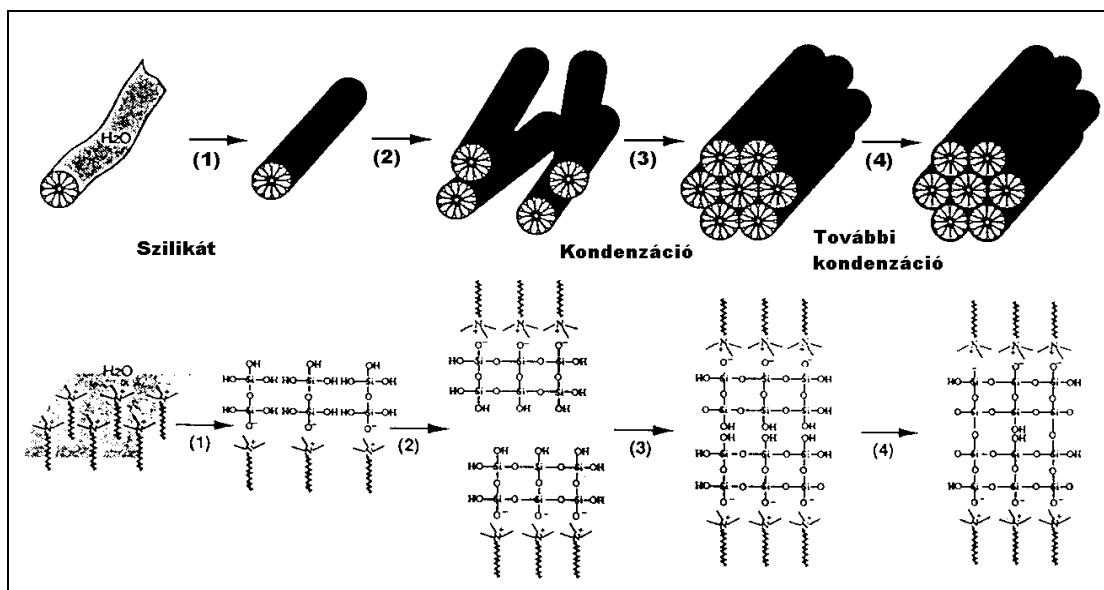
1. először az oligomer szilikátpolianion többfogú ligandumként viselkedik a felületaktív anyag fejcsoportjaival szemben, ami egy erős felületaktív anyag/szilícium-dioxid határfelületi kölcsönhatáshoz vezet, lamelláris fázis kialakulása közben;
2. a következő lépésben megtörténik a szilikát polimerizációja a határfelületi régióban, ami a negatív töltés csökkenéséhez vezet a határfelületen;
3. a felületaktív anyag és a szilikát közötti töltéssűrűség kiegyenlítéssel fázisátalakulást eredményez, hexagonális felületaktív anyag/szilikát kompozitot kialakítva, ami a 6. ábrán látható.

Később megállapították, hogy a réteges köztitermék jelenléte nem mindig szükséges, mert a töltéssűrűség kiegyenlítődés egyenesen a hexagonális vagy köbös fázishoz vezethet.

Alfredsson és munkatársai az MCM-41 szintézisének vizsgálatához  $^{14}\text{N}$  NMR módszert használtak [21]. Azt találták, hogy a szilikátkomponens hozzáadása a felületaktív anyag vizes oldatához közvetlenül a hexagonális folyadékkristályos fázis kialakulásához vezet, majd ezek a hengeres rudak beépülnek a rendezett szilikátrétegek közé, és az oldat „öregítésével” átalakulnak MCM-41 szerkezetté. Az eljárást transzmissziós elektronmikroszkóppal is követték, és a kapott terméket  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroszkópiával vizsgálták.

Chen és munkatársai is  $^{14}\text{N}$  NMR vizsgálatokat végeztek [22], melyek alapján viszont az állapították meg, hogy az MCM-41 kialakulása során nincs jelen

folyadék-kristályos fázis a szintéziselegységben. Szerintük a véletlenszerűen elrendeződött rúdmicellák kölcsönhatásba lépnek a szilícium-dioxid oligomerekkel, így a hengerek külső felszínén 2-3 réteg vastagságú szervesetlen bevonat képződik, kompozit jellegű anyagot eredményezve. E kompozitrészek spontán szerveződésük során, kondenzáció révén hozzák létre a rendezett MCM-41 szerkezetet (7. ábra). Hosszabb kezelési idő és/vagy magasabb hőmérséklet az anyag stabilitásának növekedéséhez vezet, mivel növeli a kondenzálódott szilanolcsoportok számát.



7. ábra: Rúdmicellák rendeződése MCM-41 szerkezetté

Hasonló mechanizmust javasoltak *in situ* elektron paramágneses rezonancia (EPR) mérésekből kiindulva, 2 %-nál kisebb felületaktív anyag koncentráció esetén Zhang és munkatársai [23]. Véleményük szerint először a micelláris rudakat szilikácionok veszik körbe, kialakítva így a hexagonális elrendeződést, majd a szilikácionok polimerizálódnak a határfelületen, ami a szervesetlen fázis megszilárdulását eredményezi. Nagy koncentráció esetén a felületaktív anyag liotróp mezofázist [24] hoz létre, ami a felületaktív anyag természetétől, a koncentrációtól és a hőmérséklettől függően lehet hexagonális, köbös, vagy lamelláris szerkezetű.



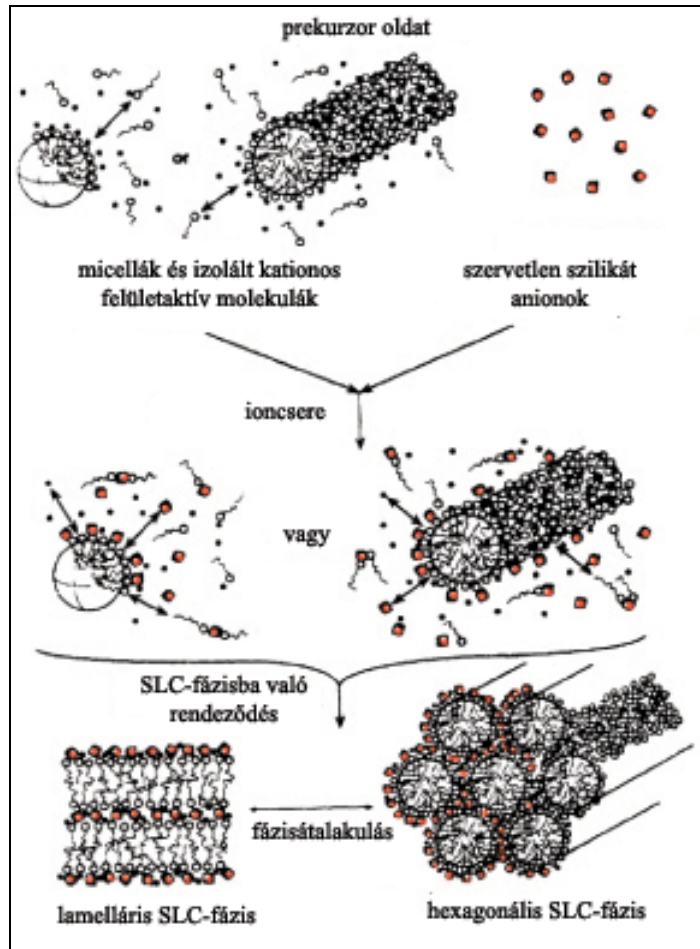


8. ábra: Szilikátrétegek gyűrődése hexagonális fázissá

Steel és munkatársai [25] a kezdetben kialakuló réteges szerkezetet tanulmányozták, amire az úgynevezett „gyűrődéses rétegmodell” javasolták. Szerintük a szilikátrészek vizes oldatban réteges szerkezetet alakítanak ki, és a további rendeződés a szilícium-dioxid rétegek „gyűrődéséből” ered, miáltal hexagonális csatornák alakulnak ki (8. ábra). A folyamat emlékeztet az FSM-16 előállításánál korábban leírt jelenségre.

A szervetlen-szerves kompozit képződése elektrosztatikus kölcsönhatáson alapul, a pozitív töltésű felületaktív anyag és a negatív töltésű szilikát részek között. Huo és Firouzi [26] szerint a szervetlen rész töltéssűrűsége határozza meg azt, hogy mennyi felületaktív anyag társul minden egyes szervetlen elemhez, illetve befolyásolja a felületaktív anyag fejcsoportjának előnyben részesített irányítottságát is a szervetlen részhez képest. Más szóval, a töltéssűrűség kiegyenlítés egyértelműen meghatározza az átlagos távolságot a felületaktív fejcsoportok között. E kényszer hatására a szervetlen részek közötti kölcsönhatás miatt preferált folyadékkristályszerű morfológia alakul ki. A folyamat három lépésben összegezhető (9. ábra):

1. A monoanionok ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) ioncseréje polianionos (szervetlen) részekkel.
2. Új, folyadékkristályszerű rendeződés („silicatropic liquid crystal” (SLC) fázis) kialakulása.
3. A szervetlen fázis kondenzációja.



9. ábra: Folyadékkristályszerű („silicatropic liquid crystal”) fázis kialakulása

### 2.2.2. Szintéziskörülmények

A szintéziseleegyben lévő kiindulási anyagok relatív koncentrációja lényegesen befolyásolja a végső pórusszerkezetet. Vizsgálták a felületaktív anyag láncosságának szerepét, és azt találták, hogy hosszabb szénlánc alkalmazása esetén a kapott MCM-41 pórusátmérője is nagyobb lett [27].

Lényeges hatása van a keletkező MCM-41 szerkezetére az alkalmazott felületaktív anyag/Si aránynak is. Ha a felületaktív anyag cetil-trimetil-ammónium-klorid, és a felületaktív anyag/Si arány kisebb, mint egy, akkor hexagonális MCM-41 keletkezik, de ha egynél nagyobb, akkor köbös MCM-48 fázis jön létre. Az arány további növelésével lamelláris fázist kapunk [28].

A pH is döntő szerepet játszhat az M41S anyagok szintézisében. A kiindulási szintéziseleegy pH-jának szabályozásával 1,6–2,7 nm közötti falvastagságú MCM-41-et

tudtak előállítani. Az előállított minta utókezelésével is lehet javítani az MCM-41 minőségén. Ha a szintézis során a pH-t csökkentjük, akkor a keletkezett MCM-41 rendezettségének és stabilitásának lényeges javulását tapasztaljuk [29,30].

Összefoglalva, az MCM-41 előállításával kapcsolatos vizsgálatok [20,31] azt mutatják, hogy ez a mezopórusos anyag igen változatos körülmények között sikeresen szintetizálható.

Huo és munkatársai négy csoportba foglalták össze a szintéziseket [32]:

1. Az ( $S^+I$ ) szintézisút. Ebben az esetben kationos felületaktív anyagot ( $S^+$ ) használnak szerkezetirányító ágensként az anionos szervesetlen összetevő ( $I^-$ ) rendezésére. Ez az M41S típusú anyagok eredeti szintézismódszere.
2. Az ( $S^-I^+$ ) szintézisút. Ebben az esetben anionos felületaktív anyag ( $S^-$ ) lép reakcióba kationos szervesetlen komponenssel ( $I^+$ ).
3. Az ( $S^+X^-I^+$ ) szintézisút. Itt mind a szervesetlen, mind a szerves fázis pozitív töltésű, amelyeket egy negatív töltésű ellenion ( $X^- = Cl^-, Br^-, \dots$ ) köt össze.
4. Az ( $S^-M^+I^-$ ) szintézisút. Ez esetben a felületaktív anyag és a szervesetlen komponens anionos, és egy pozitív töltésű ellenion ( $M^+ = Na^+, K^+, \dots$ ) köti őket össze.

Az ionos kölcsönhatásokon alapuló szintéziseken kívül más kölcsönhatásokon alapuló megközelítéseket is felfedeztek. Semleges körülmények között mezoszerkezet alakul ki semleges ( $S^0$ ) [33] vagy nem ionos ( $N^0$ ) [34] felületaktív anyag alkalmazásával. Ebben a megközelítésben ( $S^0/N^0I^0$ ) a mezofázis kialakulásának hajtóerejeként a hidrogénhíd-kötés tekinthető.

### 2.2.3. SBA-15 szintézise és a szintézis mechanizmusa

Az MCM-41 típusú anyagok pórusátmérője többnyire a 2–5 nm tartományba esik. A kísérletek előrehaladtával igény támadt ennél nagyobb pórusmérettel rendelkező, de még a mezopórusos tartományba tartozó anyagok szintézisére. Így megindultak a kutatások az MCM-41 pórusméretének tágítását, illetve új anyagok előállítását megcélózva.

A nemionos megközelítést alkalmazva, Zhao és munkatársai triblokk-kopolimert (poli-(etilén-oxid)/poli-(propilén-oxid)/poli-(etilén-oxid):  $PEO_x$ - $PPO_y$ - $PEO_x$ ) használtak templátként [16,35]. A fő különbség ebben a megközelítésben az, hogy „nem-amfifil” tulajdonságú templát molekulát alkalmaztak, ami azonban képes folyadékkristályos

szerkezet kialakítására erősen savas reakcióközegben. Ilyen körülmények között az EO és a kationos szilícium-dioxid részek egy savas elektrosztatikus kölcsönhatás segítségével rendeződnek, és megjelenik a  $\text{PEO}_{x-m}[(\text{EO})\cdot\text{H}_3\text{O}^+]_m\cdots\text{mX}^-\cdots\text{I}^+$  (azaz  $(\text{S}^0\text{H}^+)\text{X}\text{I}^+$ ) összetétellel jellemezhető kompozit. A PEO csoport méretétől függően a periodikus elrendeződés hexagonális (SBA-15) vagy köbös (SBA-16) szimmetriájú lehet. Összehasonlítva más mezopórusos anyagokkal az SBA-15 és -16 akár 30 nm-es pórusmérettel és figyelemreméltó ( $>6,4$  nm) falvastagsággal rendelkezhet.

Ezekben az anyagokban mikropórusok is találhatóak a falakban, és mennyiségük a szintézis hőmérsékletével és a TEOS/felületaktív anyag arányának változtatásával szabályozható [36]. Azt találták, hogy a hőmérséklet növelésével a pórusméret nő, miközben a falon belüli porozitás és a falvastagság csökken. Több tanulmány jelent már meg az SBA-15 szintézisének témakörében, melyben olyan érdekességek is találhatóak, mint mikrohullám segítségével történő szintézis tizenöt perces reakcióidővel [37].

## 2.3. Az MCM-41 és SBA-15 felületének módosítása

A tiszta, azaz csak szilíciumot tartalmazó MCM-41 és SBA-15 anyagoknak elektromosan semleges vázszerkezetük van, ami korlátozza a katalizátorként, hordozóként, molekulaszűrőként és adszorbensként történő felhasználhatóságukat. Sok esetben módosító lépés szükséges a felület aktiválásához, ami leggyakrabban átmenetifém-ionoknak a vázszerkezetbe való beépítésével történik.

Ha háromértékű kationokat ( $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) juttatunk a mezopórusos szilícium-dioxid falába, a szerkezet negatív töltésű lesz, és Brønsted savas centrumok alakíthatók ki, míg négyértékű fémionok ( $Ti^{4+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) alkalmazásával a szerkezet semleges marad, illetve redox centrumok képezhetők.

### 2.3.1. Átmenetifém-ionokat tartalmazó MCM-41

Négyértékű fémionok rácsba történő beépítésekor, mivel a szerkezet elektromosan semleges marad, a fémionok vegyértékváltó sajátságainak köszönhetjük a speciális reakciócentrumok létrejöttét. Tulajdonságaikat tekintve ezek az anyagok inkább mezopórusos rendezett keverénoxidoknak tekinthetők [38].

Óriási különbséget jelent a szubsztituált zeolit és a mezopórusos szilícium-dioxid között az, hogy a zeolitokban az aktív részek a csatornában vannak (nincs falvastagság), és így elvileg mindegyikük hozzáférhető a reaktánsmolekulák számára, míg a mezopórusos molekulaszűrők esetén az aktív centrumok nagy mennyiségben a falakban találhatóak és nem hozzáférhetőek. Ez annak eredménye, hogy a fémforrás a szilíciumforrással együtt kerül a szintéziselegybe. Ennek kiküszöbölésére fejlesztették ki azt a módszert, amikor a szintézist követően a tiszta szilikát mezopórusainak felületén utólagos beültetéssel („*grafting*”) alakítják ki az aktív centrumokat [39]. Így minden aktív centrum elérhető, és ezek az anyagok katalitikusan aktívabbnak mutatkoznak.

Egy másik nagy különbség a zeolitokhoz képest a rács természetéből fakad, ugyanis a tiszta szilícium-dioxid zeolitok (szilikalit) csatornáiban sokkal kevesebb a hibahelyek, pl.: szilanolcsoportok száma, mint az MCM-41-ben. Következésképpen ezek a zeolitok kifejezettebb hidrofób karakterrel rendelkeznek, ami jól alkalmazható a vizes közegű oxidációs reakciókban. Ezzel szemben a mezopórusos szilikátok nagy

mennyiségű szilanolcsoportot tartalmaznak a mezopórusokban, melyek képesek hidrogénhid-kötéssel kapcsolódni a vízmolekulákhoz [40], ami jelentősen befolyásolja a vizes közegű katalitikus reakciókban történő alkalmazhatóságukat.

Az olyan titántartalmú szilikátok, mint a TS-1 és TS-2, kitűnő katalizátoroknak bizonyultak az olefinek epoxidációjában [41]. Ebből kiindulva kezdtek el a kutatók foglalkozni a titántartalmú MCM-41 előállításával, hiszen nagyobb pórusmérete miatt nagyobb molekulák átalakításában is részt vehet. A cél az volt, hogy a katalitikusan aktív titánt beépítsék a mezopórusos szilikátmátrixba anélkül, hogy jelentősen megváltozna a fajlagos felület és a pórusméret. Kresge és munkatársai [42] állítottak elő először Ti-MCM-41-et, majd számos kutatócsoport kezdett el foglalkozni a témával. Tanev és csoportja semleges primer amin segítségével szobahőmérsékleten előállított Ti-MCM-41-ről (HMS) számolt be [43]. Corma [44] és munkatársai nátriummentes közegben, hidrotermális körülmények között, izomorf szubsztitúcióval állították elő a Ti-MCM-41-et, ahol a titánion beépülését infravörös- és UV-látható spektroszkópiával bizonyították, és a katalizátort a norbornén *terc*-butil-hidroperoxiddal (TBHP) történő reakciójában aktívnak találták. Tanev és munkatársai a 2,6-*diterc*-butil-fenol (2,6-DTBP) és a benzol hidrogén-peroxiddal történő oxidációs reakciójában vizsgálták, és találták hatékonynak a katalizátort. Reddy és csoportja számos más szubsztrát oxidációjában vizsgálta és megállapította, hogy a Ti-MCM-41 katalizátor aktivitással rendelkezik az aromások, olefinek és alkoholok oxidációjában [45].

A vanádiumionok mezopórusos szerkezetbe történő beépítése sem minden alap nélküli ötlet volt. Már korábban előállítottak V-tartalmú zeolitokat, melyek kitűnő katalitikus tulajdonságokkal bírtak a különböző szerves molekulák szelektív oxidációjában. Reddy és munkatársai 1994-ben publikálták először az izomorf szubsztitúcióval előállított V-MCM-41 szintézisét, illetve annak kitűnő aktivitását az 1-naftol és a ciklododekán  $H_2O_2$ -dal történő oxidációs reakciójában [46]. Később kiemelkedő kinonszelektivitását írták le 2,6-DTBP TBHP-dal való oxidációjában [47]. Gontier és Tuel az anilin folyadékfázisú oxidációjában alkalmazta sikeresen a V-MCM-41-et [48]. Vizsgálták más alkoholok és aromások oxidációs reakcióiban nyújtott aktivitását is, amiből kiderült, hogy míg az aromások esetén kitűnő konverziót és szelektivitás értékeket kaptak, addig az alkoholok esetén ezek az értékek már alacsonyabbak voltak [49].

Az irodalomban azt is megtaláljuk, hogy több szerző tapasztalatai szerint a vanádium beépülése a szerkezetbe nem teljes [46, 50], s a vanádiumvesztésre nemcsak a

kiégetetlen minták [38], hanem a templátmentesített katalizátorok is hajlamosak. A jelenség függ a reakciókörülményektől, a vanádiumforrás, az oldószer és a reaktánsok minőségétől is. Nagyobb stabilitás várható vízmentes közegben, TBHP alkalmazásával [47].

Tuel és munkatársai állítottak elő először cirkóniumtartalmú mezopórusos MCM-41-et hexadecil-amin, mint felületaktív anyag és cirkónium izopropoxid felhasználásával szobahőmérsékleten [51]. A kapott mintában (Zr-MS) a cirkóniumion sokkal erősebben kötődik a szilikátvázhhoz, mint azt a vanádium esetében tapasztalták. Piridin adszorpciójával kimutatták, hogy erősebb Lewis-savas centrumokat tartalmaz, mint a Ti-MCM-41, amiben a Brønsted-savas centrumok dominálnak. Vélhetőleg épp ez az erős savasság az oka annak (mivel kisebb a gyűrűnyitó aktivitás), hogy epoxidációs reakciókban gyengébb szelektivitást mutat, a 2,6-DTBP oxidációs reakciójában viszont jó konverziót és nagy kinonszelektivitást ad [38].

Háromértékű ionok, mint pl. a vas(III), rácsba történő beépítésével erős Brønsted-savas centrumokat kapunk; ezek igen hatékonyak lehetnek savkatalizált reakciókban. A vas azért is érdekes, mert különböző vegyértékállapotaiban ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , sőt  $\text{Fe}^{4+}$ ) lehet jelen, attól függően, hogy redukív vagy oxidatív karakterű a reakcióelegy [52]. Először Yuan és munkatársai számoltak be a Fe-MCM-41 előállításáról, 1995-ben [53]. Azóta számos munka foglalkozott vele, feltérképezték fizikai-kémiai tulajdonságait és különböző katalitikus tesztreakciókban vizsgálták. Aktívnak bizonyult  $\text{N}_2\text{O}$  NO-á [54] és az acetone mezitil-oxiddá és trimetil-benzollá [55] történő átalakításában. Benzol, sztirol és 1-hexén  $\text{H}_2\text{O}_2$ -al történő oxidációjában kisebb konverziót eredményezett [56], míg ciklohexán  $\text{H}_2\text{O}_2$ -al és TBHP-al végrehajtott reakciójában a Ti-MCM-41-éhez hasonló aktivitást mutatott [57]. Pinakol átrendeződésében jó konverzióval és szelektivitással vett részt [58].

Sikeresen állítottak elő Cr-MCM-41-et is, de csak viszonylag alacsony fajlagos felületű anyagot kaptak, ezt azonban aktívnak találták a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal történő anilin oxidációban, fenol, 1-naftol [59], valamint benzol hidroxilezésében [60]. De Chapus és munkatársai a krómtartalom közel felét [61] híg ecetsavas kezelés segítségével a Cr-MCM-41 szerkezetéből könnyen kioldhatónak találták.

További átmenetifém- és másodfajú fém-ionokat tartalmazó MCM-41 szintézisét is megtaláljuk az irodalomban (pl. Co-, Cu- [62], Mn- [63], és Sn-MCM-41 [64]).

### 2.3.2. Átmenetifém-iont tartalmazó SBA-15

Az MCM-41-hez hasonlóan, az SBA-15 szerkezetbe is próbáltak beépíteni különböző heteroionokat, hogy aktívvá tegyék a katalizátort. Kézenfekvő volt, hogy az MCM-41-nél már bevált fémionokkal próbálkoznak először.

1999-ben Luan és munkatársai [65] állítottak elő Ti-SBA-15-öt, a kiégetett SBA-15 minta impregnálásával, etanolban oldott titán-izopropoxidot alkalmazva. Egy évvel később a Si-SBA-15 csatornáinak titán-dioxiddal való molekuláris kibélelésével, az un. „graftingolásos” módszerrel igen nagy termikus stabilitású mintát sikerült előállítani [66]. A Ti-SBA-15 direkt szintézisével Newalkar és munkatársai foglalkoztak; azt hidrotermális körülmények között, mikrohullámon, 2 óra alatt valósították meg, különböző Si/Ti arányokkal [67]. Ezen anyagok katalitikus aktivitásáról addig nem számoltak be. Han és munkatársai igen erősen savas (pH <0) körülmények között állítottak elő Ti-SBA-15-öt (MTS-9) és vizsgálták katalitikus aktivitását a fenol hidroxilezési reakciójában. Eredményeik szerint a kapott konverzió megközelíti a TS-1 katalizátor alkalmazásával kapott értékeket [68]. Később sztirol TBHP-dal történő epoxidációs reakciójában vizsgálták és találták aktív és szelektív katalizátornak [69]. Zhang és munkatársai izomorf szubsztitúcióval állítottak elő Ti-SBA-15-öt, fluoridot alkalmazva a szilícium-dioxid prekursor hidrolízisének felgyorsításához [70]. Ahn és csoportja pedig 2,6-*diterc*-butilfenol hidroxilezési reakciójában mutatott katalitikus aktivitását vizsgálta. A kapott eredmények szerint a Ti-SBA-15 aktív katalizátor, bár ez függ a titántartalomtól [71].

A V-SBA-15 már kevesebb figyelmet kapott. Szintén impregnálással állították elő először, hexánba kevert vanádium-oxid-triizopropoxid segítségével [72]. Valamivel később Lin és csoportja szintén impregnálással, metanolban oldott  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  alkalmazásával szintetizálta a mintát ( $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ ), és propán oxidatív dehidrogénezésében tanulmányozta. Az eredmények azt mutatták, hogy a V-tartalomtól függően aktív és szelektív katalizátort kaptak [73]. Később metán parciális oxidációjában vizsgálták, és azt kapták, hogy aktivitása hasonló a  $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$  katalizátor aktivitásához [74].

Zr-szubsztituált SBA-15-öt Newalkar és munkatársai állítottak elő először, hidrotermális körülmények között, 2 óra alatt, mikrohullámon, bár katalitikus aktivitását nem vizsgálták [75]. Zhu és munkatársai cirkónium-propoxid segítségével állították elő a mintát „graftingolásos” módszerrel, és különböző aldehidek és ketonok Meerwein-



Ponndorf-Verley redukciós reakciójában vizsgálták. A katalizátor jó konverziót és szelektivitást adott többek között benzaldehyd, fahéjaldehyd, ciklohexanon és 4-*terc*-butil-ciklohexanon esetében [76].

A fentiek mellett más fémiontartalmú, pl. Al- [77], Fe- [78], Co- [79] és Mo-SBA-15 [80] szintézisét is leírták.

## 2.4. A templátmolekulák eltávolítása

A templát jelenlétében megvalósított szintézismódszer egyik lényeges lépése a templátmolekula eltávolítása a szerkezetből. Így megnyílnak a pórusok, csatornarendszerek, és kialakul a végső hálózat. A választott módszer azonban erősen befolyásolhatja a kapott anyag tulajdonságait.

A legelterjedtebb a „hagyományos” módszer, ami tulajdonképpen a templát kiégetése; ennek népszerűsége egyszerűségében rejlik. A mintát először nitrogénáramban, majd oxigén- vagy levegőáramban fokozatosan hevítik fel 500 °C körüli értékre, így távolítva el a felületaktív molekulákat [16,81]. Ez az eljárás azonban köztudottan befolyásolja a minta fajlagos felületét, pórusméretét és pórustérfogatát [82].

Ennek elkerülésére különböző alternatív módszerek dolgoztak ki. Ilyenek pl. az oldószeres és szuperkritikus extrakció, a savas és oxigénplazmás, a trialkil-kloroszilánokkal, vagy ózonnal történő kezelés.

Az oldószeres extrakció [83,84] során általában a friss, száraz MCM-41 vagy SBA-15 mintát savas alkohol-oldatban, semleges alkoholos sóoldatban, vagy ezek keverékében érintkeztetik néhány órán át. A módszer hátránya, hogy nagy mennyiségű szerves oldószer szükséges az alkil-trimetil-ammónium templát, vagy a  $\text{PEO}_x\text{PPO}_y\text{PEO}_x$  eltávolításához. Az esetek többségében ezt az oldószeres mosást még egy utólagos, közel 500 °C-on végrehajtott kiégetéses lépésnek is követnie kell, mert az extrakciós módszerrel tökéletes templáteltávolítás nem érhető el.

A szuperkritikus extrakció [85] alkalmazásával, összehasonlítva a kiégetéssel nyert mintával, egy jobb fizikai tulajdonságokkal bíró anyagot kapunk, és visszanyerjük a templátot is.

Antochshuk és Jaroniec [86] kifejlesztettek egy hatékony extrakciós módszert a felületaktív molekulák eltávolítására, mely során trialkil-kloroszilánokkal történő kezelést alkalmaztak a szintézist követően. Az eljárás előnye, hogy nemcsak a

templátmolekulák eltávolítását eredményezi, hanem szilanolréteget visz fel a szilikát felületére, ezzel megváltoztatja a felület hidrofilitását, és egységes pórusszerkezet kialakulását idézi elő.

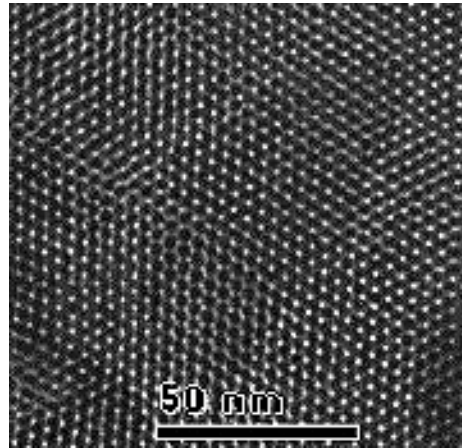
Keene és csoportja az ózonnal történő templát-eltávolítási módszert dolgozta ki [87]. Szobahőmérsékleten UV-lámpa alkalmazásával állították elő az MCM-41 minta kiégetéséhez szükséges ózont. Bár a folyamat sokáig tartott, és csak kis mennyiség esetén volt hatékony, mégis a templátmolekulák teljes eltávolítását írták le. Megállapították, hogy a kapott minta pórusmérete nagyobb, pórusméreteloszlása szűkebb lett, és a hexagonális elrendeződés tökéletesebbnek tűnt a hagyományos módon kiégetett MCM-41 minta elrendeződéséhez képest, valamint az ózonnal kezelt mintával nagyobb Si-OH csoportosűrűséget tapasztaltak, mint a kiégetett mintákban. E módszer fő előnye a többi kezeléssel szemben az, hogy a szerves molekulák szobahőmérsékleten való eltávolítása a termálisan kevésbé stabil mezoszerkezetű anyagoknál is megvalósítható, illetve nincs szükség szerves oldószerekre. Tanszékünkön is folytak hasonló kísérletek, melyek során oxigénből ózongenerátorral állították elő ózonáramot, s ezzel 150 °C-on Si-, illetve Al-MCM-41 kezelték. A fent említett 24 órával szemben, 2 óra elegendő volt a teljes templátmentességhez. A friss Al-MCM-41-et magas hőmérsékletű égetéssel, illetve ózonos eljárással is templátmentesítették, és a kapott mintákat <sup>27</sup>Al NMR módszerrel vizsgálták. Eredményül azt kapták, hogy míg az ózonnal kezelt anyag csak tetraédes koordinációjú alumíniumot tartalmazott, az oxigénes égetéskor nagy mennyiségű oktaédes koordinációjú alumínium jelent meg. Az alacsonyabb hőmérsékleten végrehajtott oxidáció során tehát a szerkezet kevésbé sérül [82].

## **2.5. Az MCM-41 és SBA-15 tulajdonságai és jellemzésük**

### **2.5.1. Az MCM-41**

A legmeglepőbb dolog az MCM-41-ben az, hogy bár amorf szilícium-oxidból áll, mégis hexagonálisan rendezett szerkezettel rendelkezik, ami jól látszik a 10. ábrán. A méhsejtszerű mezopórusokat kb. 1-1,5 nm vastag fal választja el egymástól. Az MCM-41-re jellemző még a feltűnően nagy fajlagos felület (~1000 m<sup>2</sup>/g), a szűk pórusméreteloszlás, és a 2-4 nm közötti pórusátmérő. Ezen mezopórusos anyag

röntgendiffraktogramja csak néhány elkülönülő reflexiót mutat kis szögtartományban ( $2\Theta < 6^\circ$ ), mely reflexiók helyzete a hexagonális rács  $hkl$  indexeinek megfelelő. Találtak már csupán egy reflexiót mutató ( $2\Theta = 2^\circ$  környékén) mintát is, amit szintén MCM-41-ként azonosítottak [43].



10. ábra: MCM-41 TEM felvétele

A TEM és a XRD mellett a folyékony nitrogén forráspontján végrehajtott nitrogénadszorpció eljárás a legelterjedtebben alkalmazott módszer az MCM-41 fizikai tulajdonságainak meghatározására. A fajlagos felületet általában a Brunauer-Emmet-Teller (BET) módszerrel számítják, ami a teljes felületet adja, és egyes szerzők szerint túlbecsüli a valós értéket [88]. Tény azonban az, hogy általában  $800\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$  fajlagos felületről számolnak be, de mértek már  $1400\text{ m}^2/\text{g}$  körüli értéket is. A pórusméreteloszlás meghatározására különféle módszerek ismeretesek, de a mezopórusok esetében a leggyakrabban az adszorpció-deszorpció adatokat felhasználó BJH (Barrett-Joyner-Halenda) módszer használatos, ami a Kelvin egyenleten alapul [89]. Azonban elméleti számítások szerint a mikropórusokat kitöltő közeg tulajdonságai erősen függenek a pórusok méretétől, így a  $2\text{ nm}$ -nél kisebb átmérőjű üreget kitöltő közeg a pórusfalak által rá gyakorolt erők miatt nem folyadékfázisként viselkedik. Ezért célszerű az említett mérethatár alatt a szilárd-folyadék kölcsönhatást is figyelembe vevő (pl. a Horváth-Kawazoe [90]) modellt alkalmazni.

Az MCM-41  $^{29}\text{Si}$  NMR spektruma igen hasonló az amorf szilícium-dioxid spektrumához, ami nem meglepő a fentiek ismeretében. Ez a módszer alkalmas a Si-OH csoportok kvantitatív jellemzésére, így szolgáltatva információt a szerkezetről.

Ha ipari alkalmazásban gondolkodunk az MCM-41-et tekintve, akkor számolnunk kell néhány kritikus körülménnyel. Köztudott, hogy a termális-, hidrotermális- és mechanikai stabilitás döntő fontosságú paraméterek a lehetséges alkalmazási területeket nézve. A por alakú anyagokat általában granulálják, és ellenállónak kell lenniük a szélsőséges reakciókkal, illetve a regenerálási körülményekkel szemben is. Az MCM-41 jó termikus stabilitást mutat száraz, vagy alacsony víztartalmú levegőben. Chen és munkatársai Si-MCM-41 vizsgálatakor azt találták, hogy az anyag száraz levegőben 850 °C, míg 1 kPa (8 torr) vizet tartalmazó levegőben 800 °C hőmérsékletig hevíthető a szerkezet összeomlása nélkül [91]. A hidrotermális stabilitása vizes oldatban, vagy gőzzel telített levegőben kicsi, ami a relatíve vékony amorf szilícium-dioxid falakban lévő Si–O–Si kötések adszorbeált víz jelenlétében végbemenő hidrolízisének tulajdonítható [92]. Mechanikai stabilitásuk kisebb, mint a zeolitoké, ami lehet a nagyobb pórusméret és a stabilizáló kristályos szerkezet hiányának eredménye. Granuláló nyomáson (kb. 440 MPa) lényegében elveszítik minden mezoporozitásukat [93]. A stabilitás növelésére különböző módszereket dolgoztak ki, melyek közül az egyik lehetőség, hogy a kristályosodási folyamat során szervetlen vagy szerves sókat (pl.: nátrium-klorid, nátrium-acetát, nátrium-fluorid, tetraalkil-ammónium-ion) adagolnak a szintéziselegyhez, melynek segítségével egy szintézis utáni hidrotermális átrendeződés megy végbe, ami fokozza a stabilitást a forrásban lévő vízben [94,95]. Egy másik hatékony módszer a felület részleges vagy teljes hidrofóbizálása szililezéssel [96, 18].

A pórusfalak felületi tulajdonságairól különböző molekulák adszorpciójának infravörös spektroszkópiás (IR) analízisével kaphatunk információt. Ciklohexán [91], benzol [18] és víz [97] adszorbeálásával egyértelművé válik az MCM-41 hidrofób karaktere, bár némi felületi OH-csoportot találtak és legkevesebb háromféle szilanolcsoportot különböztettek meg piridinadszorpcióval [98]. A szilanolcsoportok jelenléte fontos lehet a felület módosításánál, pl.: a felület hidrofóbizálásánál szililezéssel.

A savasság vizsgálatára sok adatot találunk az irodalomban, elsősorban az Al-tartalmú MCM-41 mintákra vonatkozólag. A piridinadszorpció FT-IR, valamint az NH<sub>3</sub>-TPD mérések során kapott eredmények elemzésekor azt találták, hogy ezek az MCM-41 minták a ZSM-5-höz képest csupán gyengén és közepesen erős savas helyeket tartalmaznak. Brønsted- és Lewis-savas helyeik inkább az amorf alumínium-

szilikátokéhoz hasonlítanak [91]. A titán, vanádium és cirkónium jelenléte fokozza a savasságot [99,100].

A tiszta Si-MCM-41 IR spektrumát vizsgálva megállapították, hogy vázrezgései az amorf szilícium-dioxid vázrezgéseivel hasonlítanak [91]. A Ti-MCM-41 esetén jellegzetes sáv jelenik meg a spektrumon  $960\text{--}963\text{ cm}^{-1}$ -nél, melyet a Si-O-Ti szilícium- és oxigénatomja közti kötés nyújtórezgéséhez rendelnek, és a tetraédres koordinációban beépült titán kvalitatív és kvantitatív jellemzőjének tekintik. A sáv Ti- és más átmenetifém-iont tartalmazó MCM-41 minták spektrumában is jelen van [101,102]. A  $930\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sáv azonban a hidratált vagy dehidratált Si-OH, valamint a Si-O-Si típusú fészkek [104] jelenlétére utal, ami nem feltétlenül a helyettesítő ion tetraédres környezetben való elhelyezkedését jelenti. Reddy és munkatársai továbbá azt is megállapították, hogy a  $960$ , illetve  $800\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávok aránya a titánt tartalmazó minta esetén mindig nagyobb, mint a tiszta Si-MCM-41 minta esetén. Ezt a jelenséget véleményük szerint a titán jelenléte és/vagy a szilanolcsoportok megnövekedett sűrűsége okozhatja [46].

Az UV-látható spektroszkópiás mérésekkel az átmenetifém-ionok szerkezetbeli állapota tanulmányozható. A különböző hullámhosszaknál megjelenő sávokhoz, különböző fémion-formák rendelhetők [38], mint azt a 2. táblázat is jól szemlélteti.

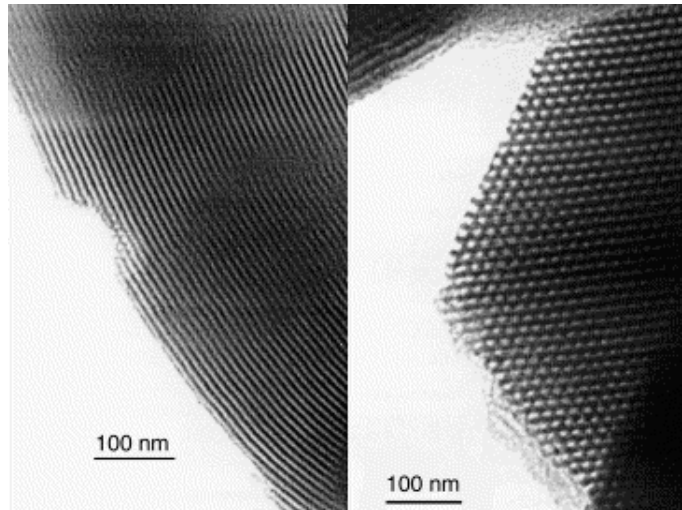
Különböző alkalmazásoknál, mint pl. a katalízisben, vagy a kémiai érzékelésben, illetve optikai egységként való alkalmazásnál meghatározott morfológiát írnak elő. A különböző szintézis eljárások különböző méretű és formájú anyagot eredményeznek. Az MCM-41 előállítható gömb, pálcika, korong vagy giroid formában [105], továbbá üreges gömb [106], monolit gél vagy vékonyfilm [107] alakban is. Rendezett mezopórusos filmek növekedése megvalósítható szubsztráttal, vagy anélkül. Üreges csövecskék állíthatók elő a szintéziskörülmények gondos szabályozásával. Gömb MCM-41-et nyerhetünk a jól ismert Stöber szintézis [108] módosításával [109], amit eredetileg monodiszperz szilícium-dioxid gömbök előállítására dolgoztak ki.

2. táblázat: UV-látható sávok és azonosításuk MCMC-41 esetén

Helyettesítő ion	UV-látható elnyelés hullámhossza ( $\lambda$ )	Hozzárendelt fémion-forma	Hivatkozás sorszáma
<b>Titán</b>	220	izolált, rácsban elhelyezkedő $Ti^{4+}$	[38, 110, 111]
		rácson kívüli titán	[38]
	270	hatszorosan koordinált, részlegesen polimerizálódott forma	[110] [111]
		öt-hatszorosan koordinált, nanodomént alkotó forma	
	312		[111]
	325	anatáz	[110]
	330		[38]
<b>Vanádium</b>	245		[112, 38]
	275,340		[38]
	340	tetraéderes $V^{5+}$	[113]
	295,340		[114]
	280,340		[115]
	270		[113]
	350-450	négyszetes piramisos	[112]
	410		[115]
	320-500		[115]
	340-420	torzult oktaéderes	[113]
	380	(vízzel koordinálódott)	[38]
	440		[112]
	500		[114]
	200-285, 415	$V^{4+}$	[114]
	315		[38]
240, 320, 385	$V_2O_5$	[114]	
320,385		[38]	
<b>Cirkónium</b>	210	nem azonosított	[38]
	240-250	$ZrO_2$	

### 2.5.2. Az SBA-15

Nem sokkal az MCM-41 felfedezése után a kutatók foglalkozni kezdtek a pórusok méretének szabályozásával. Számos cikk jelent meg a pórusok szűkítésének, illetve tágításának lehetséges módszereiről. A tágítás egyik alapvető módszere például az 1,3,5-trimetil-benzol szintéziselegyebe történő bekeverése. Ez az anyag megduzzasztja a templámicellákat, így eredményezve nagyobb pórusokat [18], de az így kapott minta röntgendiffraktogramja már kevésbé rendezett szerkezetéről árulkodik. Sok más módszert is kipróbáltak, míg végül triblokk-kopolimert alkalmazva templátként sikerült kitolni a pórusméret-tartományt kb. 30 nm-ig. Így született meg az SBA-15-nek nevezett hexagonálisan rendezett mezopórusos anyag, ami gyakorlatilag az MCM-41 nagyobb pórusú testvére. Kiszögű röntgendiffrakcióval négy határozott csúcsot tudtak elkülöníteni, melyek helyzete a hexagonális rács *hkl* indexeinek megfelelő, és az MCM-41-hez viszonyítva valamivel kisebb  $2\Theta$  szögtartományban található. Az SBA-15 minta TEM felvételén (11. ábra) is jól látszik a nagyfokú hexagonális elrendeződés, a nagyobb pórusméret és a nagyobb falvastagság [35].



11. ábra: SBA-15 TEM felvétele

A nitrogénadszorpció vizsgálatok során hasonló izotermát kaphatunk, mint az MCM-41 izotermája, természetesen nagyobb hiszterézissel. A kapott BET felület valamivel kisebb ( $600-900 \text{ m}^2/\text{g}$ ), míg a pórusátmérő (5-30 nm), és a falvastagság (2-5 nm) nagyobb, mint az MCM-41 minta esetében kapott értékek. A rendezett

mezopórusos csatornák mellett az SBA-15 minta amorf falaiban jelentős mennyiségű mikro- és mezopórusok jelenlétét is kimutatták [35].

Cassiers és munkatársai [116] különböző mezopórusos anyagok stabilitását vizsgálták, és azt találták, hogy az SBA-15 termálisan és hidrotermálisan sokkal stabilisabb, mint az azonos szilíciumforrással készült MCM-41. Ezen tulajdonságait a majdnem háromszor nagyobb falvastagsággal magyarázták. A mechanikai stabilitást tekintve nem találtak lényeges különbséget, a granulálás nyomásán minden mezopórusos anyag szerkezete összeomlott. Ezt a zeolitokhoz képest gyengébb stabilitást a nagyobb porozitás, és a stabilizáló kristályos szerkezet hiányával magyarázták.

A piridinadszorpciós infravörös spektroszkópiás mérések azt mutatják, hogy az SBA-15 nyomokban gyenge Lewis-savas helyeket tartalmazhat, illetve a beépített átmenetifém-ionok fokozhatják a savasságot [117].

A csak szilíciumot, illetve átmenetifém-iont is tartalmazó SBA-15 minták infravörös spektrumát tekintve ismét felvetődik a kérdés, hogy a  $930\text{--}960\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál megjelenő sáv a fém beépülését jelzi-e, vagy sem. Mindenesetre több szerző is elfogadja a sáv megjelenését a fém beépülésének bizonyítékaként [66].

Hasonlóan az MCM-41-hez, az SBA-15 esetében is vizsgálták a beépült átmenetifém-ionok szerkezetbeli állapotát UV-látható spektroszkópiával (3. táblázat).

Az SBA-15-öt is sikerült már különböző formákban előállítani, mint pl. film [118], szivacszerű szerkezet, üreges gömb [119], pálcika vagy tömör gömbformákban. A szivacszerű szerkezetet és a pálcika alakot szervesetlen sók adagolásával [120], míg a gömbformát cetil-trimetil-ammonium-bromid, mint társ-felületaktív anyag alkalmazásával érték el [121].



3. táblázat: UV-látható sávok és azonosításuk SBA-15 esetén

Helyettesítő ion	UV-látható elnyelés hullámhossza ( $\lambda$ )	Hozzárendelt fémion-forma	Hivatkozás sorszáma
Titán	215	izolált, rácsban elhelyezkedő	[69]
	225	tertraéderes $Ti^{4+}$	[122]
	200-230		[123]
	240-250	rácson kívüli	
	260	penta- vagy oktaéderes fázis	[123]
	270		[122]
	300		[124,70]
	330	anatáz	[67]
	350		[123, 69]
	Vanádium	250,270,	
240,275		tetraéderes $V^{5+}$	[74]
300,320			
354			[125]
		polimerizált V-O-V forma	
340, 460			[72]
375		$V_2O_5$	[125]
450		[74]	
Cirkónium	450	oktaéderes $V^{5+}$	[125]
	210	izolált $Zr^{4+}$	[75]
	240	Zr-O-Zr forma	

## 2.6. A mezopórusos anyagok alkalmazási lehetőségei

### 2.6.1. Katalitikus alkalmazás

Az MCM-41 és az SBA-15 különleges tulajdonságai teszik felhasználhatóvá ezeket az anyagokat a katalízis számára. A nagy fajlagos felület hozzájárul a nagy katalitikus aktivitáshoz, hozzáférhetővé téve az aktív centrumokat. A nagy pórusméret

lehetővé teszi a nagyméretű aktív komplexek rögzítését, csökkenti a reaktánsok diffúziós gátlását, és a nagyobb molekulák számára is biztosítja az aktív centrumokhoz való hozzáférhetőséget, így a reakciók lejátszódását. Bár ezek az anyagok csak egydimenziós póruscsatornákkal rendelkeznek, egyszerű szintézisük miatt nagy figyelmet kaptak a kutatásban.

Az első katalitikus alkalmazással foglalkozó munkák a szubsztituált MCM-41 anyagokkal foglalkoztak, melyekbe izomorf szubsztitúcióval juttatták be az aktív centrumokat. Ezek főleg oxidációs és savkatalizált reakciók voltak.

Mint már említettük, négyértékű fémionok rácsba történő beépítésével redox centrumok képezhetők. Ezek a mezopórusos anyagok kitűnően alkalmazhatók paraffinok, olefinek és alkoholok szelektív oxidációjában [45,123].

Háromértékű kationok szerkezetbe juttatásával Brønsted savas helyeket kapunk. A savkatalízis témakörén belül a legtöbb publikáció Friedel–Crafts alkilezéssel és acilezéssel foglalkozik [126,127]. Az acilezési reakciókban általánosan alkalmazott, de környezetvédelmi szempontból mára már nem kívánatosnak tekintett  $\text{AlCl}_3$  katalizátor kiváltására zeolit-katalizátorokat javasolnak. Bizonyították, hogy az MCM-41 és az SBA-15 ugyanúgy felhasználható nagyobb méretű reaktánsok reakciói esetén, mint a zeolitok a kismolekuláknál [128]. Alkáli- vagy alkáliföldfém ioncserével gyenge bázicitás kialakítása is lehetséges, báziskatalizált reakciókban aktív katalizátort eredményezve [129,130,131].

Különböző átmenetifém-ion tartalmú mezopórusos molekulaszűrőket katalitikusan aktívnak találtak a benzol vagy fenol hidroxilezési reakciójában [60]. Az óntartalmú MCM-41-et sikeresen alkalmazták laktid gyűrűnyitódással járó polimerizációjában [132].

A mezopórusos anyagok nagy fajlagos felületük miatt előnyösen alkalmazhatók katalizátorhordozóként különböző katalitikus reakciókban. Ha heteropolisavat, vagy szupersavat viszünk fel a felületre, erős Brønsted-savas centrumokat alakíthatunk ki. Az így kapott katalizátor aktívnak bizonyult a TBP izobuténnel történő alkilálásában [133].

$\text{Cs}_2\text{O}$  kristályok MCM-41 felületén való diszpergálásával erős bázikus katalizátort kapunk [2].

A zeolitokhoz hasonlóan az MCM-41-et is sikeresen alkalmazták a nitrogén-oxidok ammóniával történő szelektív katalitikus redukciójában. Az MCM-41 hordozóra felvitt vanádium- és titán-oxid katalizátor aktívnak bizonyult [134]. Az SBA-15

felületére felvitt  $\text{TiO}_2$ -ot heterogén fotokatalitikus reakcióban alkalmazták a cianidok szennyvízből történő elbontására [135].

Redox funkcióscsoport is rögzíthető a mezopórusos molekulaszűrő felületére. Katalitikusan aktív komplexek rögzíthetők „graftingolással” az MCM-41 vagy SBA-15 belső falainak felületére. Másik lehetőség, ha a szilanolcsoportokat funkcionálizálják szilánnal, majd átmenetifém-kompleket kötnek a felületre. Joseph és munkatársai [136] aminnal funkcionálizált MCM-41 és SBA-15 mintába ültettek be ruténiumkompleket, és az így kapott minták aktív katalizátornak bizonyultak olefinek hidrogénezési reakciójában.

### 2.6.2. Adszorpció

Az MCM-41 és az SBA-15 a pórustérfogat és a pórusméret nagyfokú változtathatósága miatt jól alkalmazható a különböző gázok és folyadékok adszorpciójára. Már korán felismerték nagy benzoladszorpciós kapacitásukat [18]. Mivel ezen anyagok adszorpciós kapacitása akár egy nagyságrenddel is meghaladhatja a hagyományos adszorbensek kapacitását, olyan különböző elválasztási technikákban is ígéretes szelektív adszorbensek lehetnek, mint a HPLC, vagy a szuperkritikus folyadékkromatográfia [109,137,138]. A legújabb kutatások szerint az SBA-15 alkalmas lehet a teratogén és karcinogén nitrozamin eltávolítására is [139]. A hidroxilcsoportok tetrametilszililezésével növelhető a felület hidrofób jellege, így csökken a poláris molekulák megkötődése [86]. Ha tiol-funkcionálizált trisz-(metoxi/propoxi)-merkaptó-propilszilánt juttatunk az MCM-41 felületére, akkor alkalmassá válik nehézfém-ionok, mint higany, ezüst és ólom eltávolítására a szennyvizekből [140]. Hasonló módon, ha SBA-15-öt funkcionálizálunk 1-allil-3-propil-tiokarbamiddal, akkor Hg-ionok adszorbeálására használható [141].

### 2.6.3. Gazdaszerkezet

Ezek a mezopórusos anyagok gazdaszerkezetek is lehetnek. Különböző fémek, fémoxidok, félvezető klaszterek, nanoszálak, proteinek és enzimek zárhatók be a pórusokba. Ilyenkor az egységes pórusszerkezet szilárd oldószerként viselkedik, és befolyásolja a bezárt részecskék méretét és topológiáját. Zhao és munkatársai sikeresen zártak be  $\text{TiO}_2$  és  $\text{MoO}_3$  részecskéket MCM-41 csatornáiba az eredeti szerkezet

összeomlása nélkül [142]. Különböző proteinek és enzimek immobilizálását vizsgálták mindkét anyag esetében, és ígéretesnek találták őket erre a célra, a jól rendezett szerkezetük és szabályozható pórusméretük miatt [143]. Egy érdekes példa az SBA-15 gentamicin-adagoló rendszerként való alkalmazása. Gentamicin szulfáttal töltötték fel a pórusokat, és vizsgálták a kibocsátást. A hagyományos tárolókhöz képest (krém, injekció, szuszpenzió, stb.) megfelelőnek találták a diffúziót, mivel a kibocsátás nem pillanatnyi volt, hanem folyamatos [144].

Rendezett mezopórusos szén előállításához szacharóz pirolízisének termékét adszorbeálták a mezopórusos szilícium-dioxid mátrix pórusfalainak felületére, majd HF-os kioldással, vagy 1100–1600 °C-on történő égetéssel eltávolították a szilícium-dioxid mátrixot. Itt gyakorlatilag templátként alkalmazták a kész mezopórusos molekulaszűrőt, hogy egy másik értékes adszorbenst, illetve hordozót nyerjenek [145]. Ugyanígy templátként alkalmazták az SBA-15-öt a kristályos WO<sub>3</sub> nanoszál előállítására is, ami alkánok oxidatív dehidrogénezésében, vagy nitrogén-oxidok szelektív redukciójában lehet aktív katalizátor [146]. Hasonló módon sikerült már előállítani Pt-Ru nanoszálakat is [147]. Tanszékünkön az MCM-41 csatornáiba szintetizáltak bele a templátmolekulák egyszerű, levegőtől elzártan történő grafitizálásával többfalú szén nanocsöveket [148].

### 3. Célkitűzés

A rendezett szerkezetű, mezopórusos anyagok szintéziséhez általában használnak valamilyen szerves vegyületet, amelynek a szerepe a szerkezet kialakulásának irányítása. Ezeket az anyagokat, amelyekről a bevezetésben, illetve az irodalmi ismertetésben szóltunk, felhasználás, illetve az anyag bizonyos jellemzőinek meghatározása előtt el kell távolítani. Ezáltal az anyag pórusai szabaddá válnak és biztosítják az adszorbátumok számára az adszorpciót, illetve a reaktánsmolekulák számára a katalitikus centrumokat. Az irodalom több esetet ismertet, amikor az említett templát nem távolítható el úgy az illető anyagból, hogy annak szerkezete, azaz pórusrendszere és annak rendezettsége ne sérüljön. Az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszékén intenzíven foglalkoznak a két rendezett szerkezetű mezopórusos szilikátsalád és származékaik szintézisével és az anyagok jellemzésével, valamint alkalmazási lehetőségeikkel. Egyik előzetes eredményük szerint nem csak levegőt, illetve oxigént lehet a templátmolekulák kiégetésére használni, hanem ózont is. Korábban kidolgozták a rendezett szerkezetű anyagok jellemzésére alkalmas technikákat. Ebbe a kutatásba bekapcsolódva végeztem kísérleti munkámat, amelyek elé az alábbi célokat tűztük ki.

A mezopórusos anyagok szerkezeti stabilitásának vizsgálatához kapcsolódva arra kerestünk választ, hogy a két legtöbbet vizsgált mezopórusos szilikát család, az MCM-41 és az SBA-15 templátmentesítéséhez milyen oxidálószer alkalmazhatók. Ezért tanulmányoztuk a templáteltávolítás lehetőségét és következményeit oxigén mellett ózonnal, dinitrogén-oxiddal és nitrogén-dioxiddal. Ezeket a vizsgálatokat elvégeztük nem csak Si-ot hanem más elemeket – úgy mint V, Ti, Zr – tartalmazó szilikátok esetében is.

A különböző összetételű mezopórusos anyagok templáttartalmú és templátmentes változatait szerkezetvizsgáló, műszeres analitikai módszerekkel, tanulmányoztuk. Felvilágosítást vártunk az MCM-41 és SBA-15 anyagok összehasonlításából az említett idegen elemek beépülésére, az anyagok morfológiai tulajdonságaira, szerkezeti stabilitására.

Néhány szintetizált és szerkezeti vizsgálatokkal jellemzett anyag katalitikus aktivitását is tesztelni kívántuk sav-bázis, illetve redox jellegű tesztreakciókban.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

#### Szintézisekhez használt anyagok

- Nátrium-szilikát oldat (Aldrich), ~ 14 % NaOH, ~ 27 % SiO<sub>2</sub>
- Ludox HS-40 (Aldrich), 40 % SiO<sub>2</sub>, pH = 9,7
- SiO<sub>2</sub> (Fumed silica, Aldrich) 99,8 %
- Tetraetil-ortoszilikát (Aldrich)
  
- Ti(IV)-etoxid (Aldrich)
- VOSO<sub>4</sub> × H<sub>2</sub>O (Aldrich)
- Zr(IV)-propoxid (Aldrich), 70 %
- Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Fluka)
- Fe(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> × 9H<sub>2</sub>O (Fluka)
- Hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (Aldrich)
- Hexadecil-trimetil-ammónium-klorid (Aldrich), 25 %-os vizes oldat
- Pluronic123 (BASF)
  
- Tetrametil-ammónium hidroxid (Aldrich), 25 %-os vizes oldat
- Tetraetil-ammónium hidroxid (Aldrich), 20 %-os vizes oldat
- cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 %-os NH<sub>3</sub> oldat , 4 M-os HCl
- Tetrahidrofurán (Reanal), etanol

#### Katalitikus vizsgálatok során használt anyagok

- Toluol (Molar), 99 %
- Benzil-klorid (Aldrich), 99 %
- 2,6-diterc-butilfenol (Aldrich), 99 %
- Aceton (Molar), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fluka), 30 %

## 4.2. Szintézismódszerek

### 4.2.1. Si-MCM-41 szintézis

A Si-MCM-41 mintát Beck és munkatársai által leírt módon állítottuk elő [17]. A templátként alkalmazott hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr) 53,6 g-ját keverés és enyhe melegítés mellett 318,4 g desztillált vízben feloldottuk, majd ismét szobahőmérsékletre hűtöttük. Ehhez az oldathoz keverés mellett lassan 65,4 g nátrium-szilikát-oldatot, majd 17,9 g 10 %-os kénsavoldatot csepegtettünk. 30 perc keverési idő elteltével az elegy pH-ját 10-re állítottuk be 50 %-os kénsavoldattal.

Ezután a szintéziselegyet teflonbélésű acélköpenyes autoklávba tettük és 6 napon keresztül 100 °C-on hidrotermális kezelésnek vetettük alá.

Szobahőmérsékletre hűtés után a keletkezett anyagot leszűrtük, majd desztillált vízzel alaposan átmostuk, és 80 °C-on, levegőn szárítottuk.

### 4.2.2. Ti-MCM-41 szintézis

A titántartalmú MCM-41 előállítására számos recept található az irodalomban. Mi Reddy és munkatársai módszere szerint titánforrásként titán-etoxidot, szilíciumforrásként pedig Cab-O-Sil-t használtunk [45].

27,49 g CTMABr-ot az előzőekhez hasonlóan kevertetés és melegítés mellett 96,04 g vízben oldottunk fel, majd az oldathoz 4,15 g ammóniaoldatot csöpögtettünk. Ezután óvatosan 26 g SiO<sub>2</sub>, 41,09 g TMAOH és 109,14 g desztillált víz keverékét adagoltuk hozzá, majd egy órás keverést követően az elegyhez előhűtött fecskendő segítségével 1,647 g titán-etoxidot adtunk. További félórás intenzív keverés után az elkészült homogén keveréket teflonbélésű autoklávokba tettük.

A hidrotermális kristályosítást 30 órán keresztül, 150 °C-on hajtottuk végre. Szűrést és alapos mosást követően anyagunkat 80 °C-on szárítottuk.

### 4.2.3. V-MCM-41 szintézis

Az előállítás az előzőekhez hasonlóan történt az irodalomban fellelhető módszernek megfelelően [115].

A templátmolekula itt is CTMABr volt, melynek 32,03 g-ját 194,67 g desztillált vízben feloldottunk, majd óvatosan 33,67 g nátrium-szilikát oldatot adagoltunk hozzá. Alapos, 30 perces keverést követően 0,657 g – a vanádiumforrásként alkalmazott –  $\text{VOSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$  20 g desztillált vízzel készült oldatát csepegtettük az elegyhez. Ezután a pH-t 10 %-os kénsavoldat segítségével 11-12 közötti értékre állítottuk be. További egy óras keverés után világoszöld, hígán folyó keveréket kaptunk, melyet autoklávba öntöttük, majd 6 napig 100 °C-on kristályosítottuk.

A szűrés, mosás és szárítás a korábbiaknak megfelelően történt.

#### 4.2.4. Zr-MCM-41 szintézis

Az Occelli és munkatársai által leírt előállítási módszerben a templát CTMACl volt, míg a cirkóniumforrás cirkónium-propoxid [99].

A templát 281,62 g 25 %-os vizes oldatához 6,86 g cirkónium-propoxid és 56,16 g tetraetil-ammónium-hidroxid oldat keverékét adagoltuk, majd ehhez 52,20 g Ludox-HS-40 kolloidális  $\text{SiO}_2$ -ot csepegtettünk. Az elegyet alapos keverés után autoklávban 3 napon keresztül 110 °C-on kristályosítottuk.

Szűrést és mosást követően 110 °C-on szárítottuk.

#### 4.2.5. Fe-MCM-41 szintézis

Az irodalomban különböző receptúrákat találunk a Fe-MCM-41 előállítására, melyek különböző fémforrásokat alkalmaznak. Mi  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ot alkalmaztunk különböző mennyiségben [149].

A CTMABr-ot vízben, állandó kevertetés és enyhe melegítés közben feloldottuk, majd a  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ -al enyhén megsavanyított oldatát és a nátrium-szilikát megfelelő mennyiségét hozzáadtuk a szintéziselegyhez. A gélösszetétel a következő volt: 1  $\text{SiO}_2$  : x $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0,204  $\text{Na}_2\text{O}$  : 0,083  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : 0,29 CTMA : 50  $\text{H}_2\text{O}$ . A kapott elegyet teflonbélésű autoklávba 95 °C-on 170 órán át hidrotermális kezelésnek vetettük alá. A kezelés után a mintát mostuk, szűrtük, szárítottuk és a hagyományos módon távolítottuk el a templátot.



#### 4.2.6. Fe-MCM-41 (gömb)

A gömb Fe-MCM-41-et módosított Stöber szintézissel állítottuk elő, mely eredetileg monodiszperz szilikagömbök előállítását írja le [108]. A szintézis során 2,5 g CTMABr templátot 46,3 g desztillált vízben oldottunk, amit 60 g etanollal és 4,7 g TEOS-szal kevertünk el. Ehhez az elegyhez adtuk a különböző mennyiségű  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ -t, majd kevertettük 30 percig. A kapott világossárga, áttetsző oldathoz 16,9 g 25 %-os  $\text{NH}_3$  oldatot adva világos bézs színű gélt kapunk. A gélt többször mostuk és szűrtük, míg semleges pH-t nem kaptunk. A mintát 12 órán át 90 °C-on szárítottuk. A templát eltávolítása itt is hagyományos módon történt.

#### 4.2.7. SBA-15 szintézis

Stucky és munkatársai írták le először az MCM-41 szerkezetéhez hasonló, de nagyobb pórusmérettel rendelkező SBA-15-öt [35].

A szintézis során [150] 5 g Pluronic P123 márkanevű triblokk-kopolimert (EO20-PO70-EO20, BASF) 112,6 g desztillált vízben feloldottunk, majd hozzáadtunk 75 g 4 M-os HCl oldatot. Ezt az elegyet kevertettük, majd 7,75 g TEOS hozzáadása után az elegyet állandó kevertetés közben felfűtöttük 40 °C-ra, és ezen a hőmérsékleten tartottuk 20 órán keresztül. Ezután hozzáadtunk 5 cm<sup>3</sup> tetrahidrofuránt, és az elegyet 1 napig 100 °C-on hidrotermális kezelésnek vetettük alá. A kapott terméket mostuk, szűrtük, és szobahőmérsékleten szárítottuk.

##### 4.2.7.1. Ti-, V- és Zr-SBA-15 szintézis

Az irodalomban leírt SBA-15 szintézist módosítottuk annyiban, hogy a titán, illetve cirkónium tartalmú komponenst feloldottuk a tetrahidrofuránban, a vanádiumsót, pedig desztillált vízben, és kevertetés közben lassan adagoltuk a szintéziselegyhez.

### 4.3. Templát-eltávolítási módszerek

A templáteltávolítás különböző hőmérsékleteken és különböző oxidáló ágensekkel történt, 200, 400 és 540 °C-on, oxigén, ózon, dinitrogén-oxid és nitrogén-dioxid áramban.

Minden esetben a mintát 2 °C/perc sebességgel felfűtöttük az adott oxidáló ágens áramában az adott hőfokra, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk további két órán keresztül.

Az ózont, ózongenerátor (OZOMATIC MODULAR 2) segítségével állítottuk elő.

*A gázok áramlási sebessége:*

- a N<sub>2</sub>O és az O<sub>2</sub> esetében: 170 ml/min
- az O<sub>3</sub> áramnál: az oxigén áram 4167 ml/min volt, amely 3 % ózont tartalmazott (~ 126 ml/min),
- a NO<sub>2</sub> esetén: a vivőgáz (O<sub>2</sub>) áramlási sebessége 40 ml/min volt, a NO<sub>2</sub> pedig „*in situ*” állítottuk elő salétromsav és réz reagáltatásával.

### 4.4. Vizsgálati módszerek

Különböző fizikai és kémiai eljárásokat ismerünk az anyagok szerkezetének meghatározására. Azért, hogy egyértelmű szerkezeti információt kapjunk több ilyen vizsgálati módszert is alkalmaznunk kell. A leggyakrabban használt szerkezetvizsgáló módszerek a röntgendiffraktometria (XRD), a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), és az adszorpciós analízis. Fontos információkat kaphatunk még termogravimetriás (TG/DTG), infravörös- (IR), NMR-, és UV-látható spektroszkópiás mérésekből valamint különböző katalitikus tesztreakciók elvégzésével.



#### 4.4.1. Röntgendiffraktometria

A diffraktogramokat számítógéppel összekapcsolt DRON3 típusú, orosz gyártmányú készülékkel vettük fel a  $2\Theta = 1-10^\circ$  tartományban az MCM-41 minták esetén, és  $2\Theta = 0,6-10^\circ$  tartományban az SBA-15 mintáknál. Az alkalmazott hullámhossz  $\lambda = 0,15418$  nm (Cu K<sub>α</sub>) volt, a diffraktogramokat a Bragg egyenlet

alapján értékeltük. A számításoknál a csúcsok súlyvonalának helyzetét vettük figyelembe.

Az analízis az anyagainkra jellemző rendezettség igazolásán túl lehetővé tette a  $d_{100}$  bázislap-távolságok meghatározását, s a csatornarendszer méretében bekövetkező változások követését is.

#### 4.4.2. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

A TEM egy kitűnő vizsgálati eszköz a mezopórusos anyagok szerkezetének, hexagonális pórusainak megjelenítésére.

A templátmentesített mintáinkat vizsgáltuk transzmissziós elektronmikroszkóppal. A vizsgálathoz a mintákat kétféle módon készítettük el. Egy részüket ragasztóanyag segítségével felvittük Cu-rostélyra. Ily módon az anyagból egy reprezentatív részt tudunk vizsgálni. A ragasztó elkészítésénél beáztattunk 100 ml kloroformban 0,5 m ragasztószalagot (Scotch, 19 mm), majd leszűrtük. Másik részükből etanolos szuszpenziót készítettünk, majd a szuszpenzió egy cseppjét pipettával felvittük membrános gridre. A mintákról Philips CM10 típusú mikroszkóppal TEM felvételeket készítettünk.

#### 4.4.3. Fajlagos felület és pórusméreteloszlás meghatározása

A templátmentesített anyagok fajlagos felületét és jellemző pórusméretét egy Quantachrome NOVA2200 típusú automata volumetrikus adszorpciós berendezés segítségével határoztuk meg. A templátmentesített minták előkezelése 150 °C-on, 1 órán keresztül vákuumban történt. A nitrogénadszorpciós-deszorpciós méréseket a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) végeztük.

A készülékhez tartozó program, az izoterma pontjainak meghatározását a Kelvin egyenlet alapján, a fajlagos felület kiszámítását (az adszorpciós izoterma 0,1-0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET módszer szerint végezte. A pórusméret-eloszlás meghatározását a deszorpciós ág alapján a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Barrett-Joyner-Halenda összefüggés [151] segítségével végezte.

#### 4.4.4. Termogravimetria - tömegspektrometria

A hőkezelés hatását termikus analízissel követtük oxigén, nitrogén illetve hélium áramban, a hőkezelés során keletkezett termékeket pedig egy tömegspektrométerrel azonosítottuk. A minták termogravimetriás analíziséhez Netzsch STA 409 PC lux típusú készüléket, míg a termékek azonosítására Balzers típusú készüléket használtunk. A felfűtési sebességet  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ -nek választottuk.

#### 4.4.5. Infravörös spektroszkópia

A spektrumokat a  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  tartományban Mattson Genesis 1 típusú készülék segítségével vettük fel, háttérként 200 mg tiszta KBr-ből készített pasztillát használtunk. Ez a módszer alkalmas a minták templátmentességének, illetve a szerkezetben található hibahelyek kimutatására. A mérésekhez 0,1 mg mintát homogenizáltunk 200 mg vízmentes KBr mátrixban, majd a keverékből kis mechanikai nyomás ( $\sim 0,5\text{ N}/\text{cm}^2$ ) alkalmazásával pasztillákat készítettünk.

#### 4.4.6. NMR spektrometria

A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR méréseket Bruker MSL-400 típusú spektrométerrel, 79,4 MHz-en végezték B.Nagy János laboratóriumában (Laboratoire de RMN, Facultes Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgium). A  $^{29}\text{Si}$  kémiai eltolódásának számításához referenciaként folyékony  $\text{Me}_4\text{Si}$ -t használtak. A felvételek készítésekor  $4,0\text{ }\mu\text{s}$ -os ( $\Theta = \pi/6$ ) impulzust és  $6,0\text{ s}$ -os ismétlési időt alkalmaztak.

#### 4.4.7. UV-látható spektrometria

A különböző fémionok mezopózusos szerkezetbe való beépüléséről adhat információt ez a vizsgálati módszer. A spektrumokat pormintáinkról reflexiós módszerrel készítettük, a  $190\text{-}800\text{ nm}$ -es tartományban, egy Perkin-Elmer Lambda 15 UV/VIS spektrofotométer segítségével. A mintákat alapos, dörzsmozsárban történő porítás után, egy rézből készült mintatartóba helyeztük, felületüket üveglap segítségével simítottuk el. Referenciaként hasonlóképpen előkészített  $\text{MgO}$ -ot használtunk.

#### 4.4.8. Katalitikus tesztreakció

Az átmenetifémmel módosított katalizátorok aktivitását és szelektivitását Friedel-Crafts acilezési és katalitikus oxidációs tesztreakciókban vizsgáltuk

**Friedel-Crafts acilezés:** 100 mmol toluolt és 10 mmol benzil-kloridot mértünk be egy fűthető, kevertethető lombikba, majd mintavétel után hozzáadtunk még 0,1 g katalizátort, és állandó kevertetés mellett a reakcióelegyet felmelegítettük 114 °C-ra (a minta forráspontjára). 2 óra elteltével mintát vettünk a lombikból és a minták összetételét gázkromatográfiás elemeléssel határoztuk meg.

**Oxidációs reakció:** 10 mmol 2,6-diterc-butilfenolhoz hozzámértünk 30 mmol 30 %-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ot, és oldószerként 10 g acetont. Az elegyből mintát vettünk és hozzámértünk 0,1 g katalizátort. Az alkotórészek arányát úgy választottuk meg, hogy egyfázisú rendszert kapjunk. Fűthető, kevertethető lombikban állandó keverés mellett felfűtöttük 65 °C-ra és 2 óra elteltével mintát vettünk.

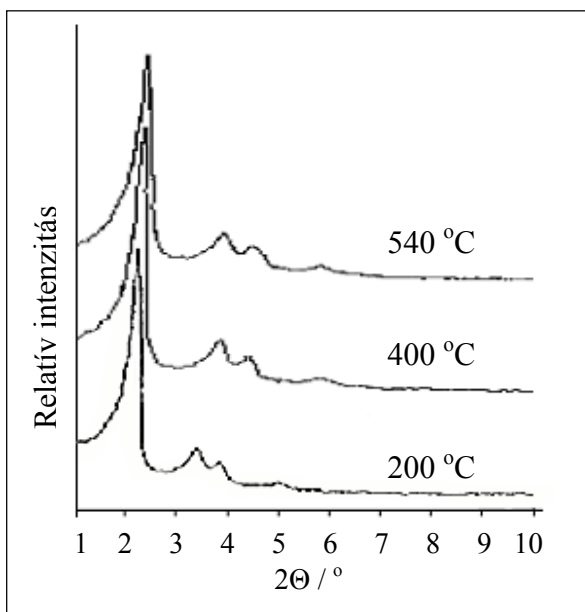
A tesztreakció előtt és után a reakcióelegyből vett minták összetételének vizsgálatát Shimadzu GC-16 gázkromatográf segítségével végeztük. Az elválasztás 30 m-es, SPB-1 (metil-fenil-szilikon) töltetű, SUPELCO kapilláris kolonnán történt. A vivőgáz nitrogén (25 cm<sup>3</sup>/perc), a detektor lángionizációs típusú volt. A mérések során a mintaadagoló egységet és a detektort 250 °C-ra fűtöttük fel, míg a kapilláris oszlop hőmérsékletét az összetevők tökéletes elválasztásának elérése érdekében hőmérsékletprogram szerint változtattuk. A kezdeti 5 perces 50 °C-os izoterm szakasz után a hőmérsékletet 10 °C/perc sebességgel 250 °C-ra emeltük, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk további 10 percig, hogy az összes bejuttatott anyag távozását biztosítsuk. A kromatogramok kiértékelése CSW 1.6. típusú integrátorral történt.

## 5. Eredmények és értékelésük

Tanszékünkön már foglalkoztak az alacsony hőmérsékletű, ózonos templáteltávolítás, és a hagyományos, oxigénes hőkezelés hatásának összehasonlításával. Ebből a munkából egyértelműen kiderült, hogy az alacsony hőmérsékleten, ózonnal kezelt minta tulajdonságai sokkal kedvezőbbek voltak, mint a hagyományos kiégetéssel nyert mintáké. Annak érdekében, hogy teljes képet kapjunk, további két oxidáló ágenssel ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) kiegészítve a vizsgálatot, 200, 400 és 540 °C-on hajtottuk végre Si-MCM-41 minták kiégetését. A kapott eredmények alapján egy hőmérsékletet kiválasztva, a templáteltávolítást elvégeztük a különböző átmenetifém-ionokat ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), mint lehetséges katalitikus centrumokat tartalmazó MCM-41 és SBA-15 mintákon is, és összehasonlítottuk a kapott eredményeket, melyeket az alkalmazott vizsgálati módszerek szerint foglaltunk össze.

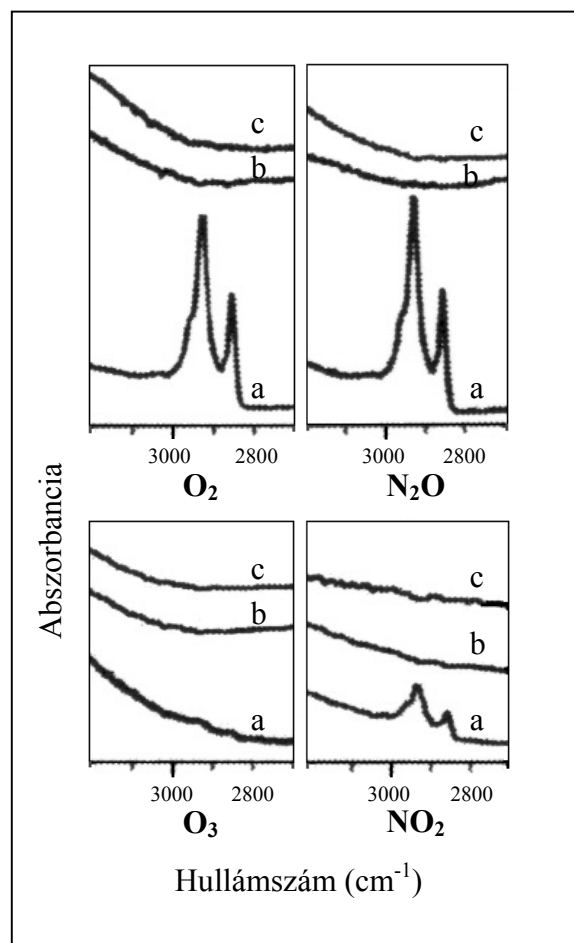
### 5.1. Elővizsgálatok

A 200, 400, és 540 °C-on,  $\text{O}_3$ -,  $\text{O}_2$ -,  $\text{N}_2\text{O}$ - és  $\text{NO}_2$ -áramban kiégetett Si-MCM-41 mintákat röntgendiffraktometriás, infravörös spektroszkópiás és nitrogénadszorpciós vizsgálatokkal jellemeztük.



12. ábra: Különböző hőmérsékleten ózongázban kiégetett Si-MCM-41 minták röntgendiffraktogramja

A 12. ábra az ózonáramban, különböző hőmérsékleten kiégetett Si-MCM-41 minták röntgendiffraktogramjait mutatja. A  $2\Theta = 2^\circ$  környékén megjelenő éles reflexión kívül, amely a ( $d_{100}$ ) bázislap-távolsághoz rendelhető, megfigyelhetők a hexagonális rendezettségre utaló, jóval kisebb intenzitású jelek is. Jól látható, hogy az első reflexió helye a hőmérséklet növelésével a nagyobb szögek felé tolódik el, ami a ( $d_{100}$ ) bázislap-távolság csökkenését jelenti (4. táblázat, 14. ábra), vagyis a szerkezet valamiféle zsugorodása figyelhető meg. Ez a zsugorodás annak köszönhető, hogy a felületen lévő szilanolcsoportok a hőmérséklet emelkedésével vízkilépés mellett összekapcsolódnak.



13. ábra Si-MCM-41 minta infravörös spektrumai különböző oxidáló ágensekkel a.) 200 °C, b.) 400 °C, c.) 540 °C-on kezelve

Az infravörös spektroszkópiás mérésekből azonban egyértelműen kiderül, hogy az ózonos kezeléssel kivül, a többi oxidáló ágenssel, 200 °C-on nem sikerült eltávolítani a templátot. A 13. ábrán megfigyelhető, hogy a 200 °C-on történő kezelés esetén még jelenlévő, C-H vegyértékrezgésekre jellemző sávok (2920 és 2850  $\text{cm}^{-1}$ -nél) 400 és 540

$^{\circ}\text{C}$ -on történő kezelés hatására eltűntek, ami azt jelenti, hogy a templátot teljes mértékben sikerült eltávolítani a csatornarendszerből.

Ugyanezt támasztják alá a nitrogénadszorpciós mérésekkel kapott fajlagos felület és pórusméreteloszlás értékek is, melyeket a 4. táblázatban foglaltunk össze.

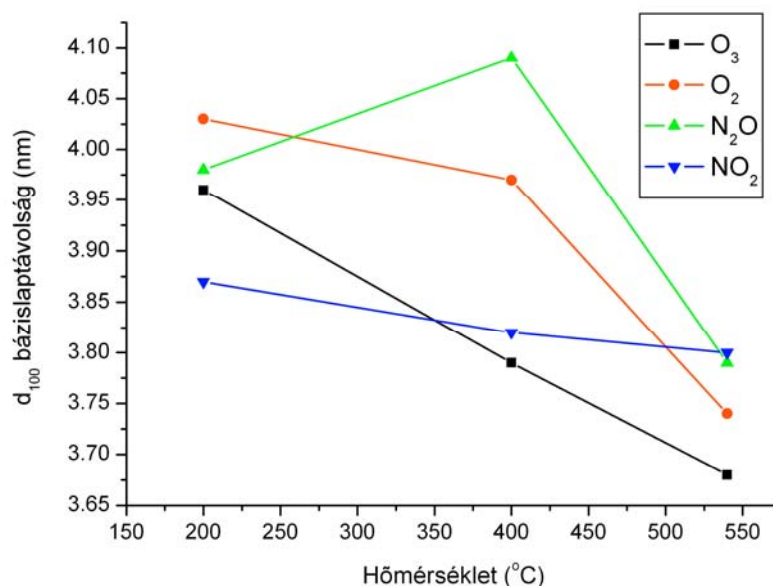
Az eredmények teljes mértékben konzisztensek, mert az infravörös spektrumok, melyeket  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on oxigénben, dinitrogén-oxidban és nitrogén-dioxidban való kezelés után vettünk fel, mutatják a szénhidrogén jelenlétét a mintákban. Legkevesebbet a nitrogén-dioxiddal kezelt mintában találtunk (itt a legkisebb az infravörös sávok intenzitása a három minta közül), a fajlagos felület értéke viszont itt a legnagyobb. A négy oxidálószerrel összehasonlítva az látszik, hogy  $400$  és  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os kezelést követően nem maradnak IR spektroszkópiával detektálható mennyiségben szerves anyagok a mintákban, továbbá az is megállapítható, hogy az így kezelt minták nagy fajlagos felülettel rendelkeznek.

Az adatokból az is látható, hogy az ózonnal,  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on kezelt minta fajlagos felületének értéke nagyon hasonló a többi oxidáló ágenssel, magasabb hőmérsékleten kezelt minták értékeihez. Ezen eredmények alapján a templát eltávolítására két módszert javasolunk, az ózonos kezelést  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  körüli hőmérsékleten vagy oxigénben való kiégetést  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot meghaladó hőmérsékleten. Ha az anyag termikus stabilitása engedi, az oxigénes kezelés alkalmazandó, amely nem kíván extra munkavédelmi felügyeletet. Az ózonos kezelés, megfelelő körültekintéssel végezve és az esetlegesen el nem reagált ózon kicsapódásával, vagy aktív szén adszorbensen történő megkötésével alkalmazható akár ipari méretekben is.



4. táblázat: Különböző hőmérsékleten és különböző oxidáló ágenssel kiégetett Si-MCM-41 minták fajlagos felület, pórusméreteloszlás, bázislap-távolság és falvastagság értékei

Si-MCM-41	Oxidáló ágens	Fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	Pórusátmérő (nm)	(d <sub>100</sub> ) bázislap-távolság (nm)	Falvastagság (nm)
200 °C	O <sub>3</sub>	1064	3,20	3,96	1,37
	O <sub>2</sub>	318	3,01	4,03	1,64
	N <sub>2</sub> O	188	3,04	3,98	1,56
	NO <sub>2</sub>	357	3,08	3,87	1,39
400 °C	O <sub>3</sub>	993	3,06	3,79	1,32
	O <sub>2</sub>	1070	3,02	3,97	1,56
	N <sub>2</sub> O	1072	3,18	4,09	1,54
	NO <sub>2</sub>	1071	3,04	3,82	1,37
540 °C	O <sub>3</sub>	973	3,00	3,68	1,25
	O <sub>2</sub>	1087	3,02	3,74	1,30
	N <sub>2</sub> O	1003	3,04	3,79	1,34
	NO <sub>2</sub>	1132	3,18	3,80	1,21

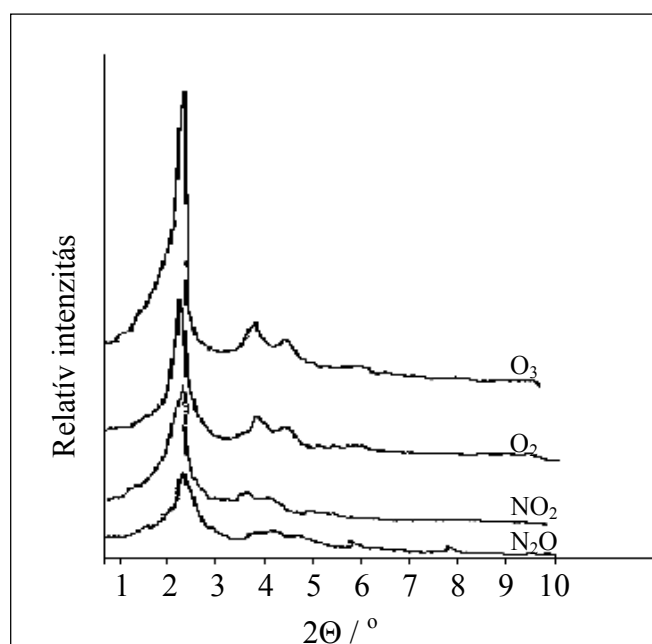


14. ábra: Különböző hőmérsékleten és különböző oxidáló ágenssel kiégetett Si-MCM-41 minták bázislap-távolsága a hőmérséklet függvényében

## 5.2. Röntgendiffraktometria

Első megközelítésben a röntgendiffraktometria elég kevésbé használható vizsgálati módszernek tűnik az olyan, alapvetően amorf anyag tanulmányozásában, mint az MCM-41 és SBA-15, mivel ezzel a módszerrel főként a kristályosságra vonatkozólag szerezhetünk információt. A röntgendiffraktogramok létrejöttének előfeltétele azonban az, hogy a vizsgált anyag nagyfokú rendezettséget mutasson, és mint az az elektronmikroszkópos felvételekből (17-19. ábra) kiderül, az MCM-41 és az SBA-15 egyértelműen rendezett szerkezettel bírnak. Mivel ezek a mezopórusos szilikátok atomi szinten nem rendezettek, csak kisebb szögeknél jelennek meg reflexiók.

### 5.2.1. MCM-41



15. ábra: V-MCM-41 minták röntgendiffraktogramjai

A 15. ábrán látható a V-MCM-41 különböző oxidáló ágenssel történő templáteltávolítás után kapott minták röntgendiffraktogramjai, amelyek jellemzőek az MCM-41 szerkezetre. Tipikusan 3-5 reflexió jelenik meg a  $2\theta = 2-10^\circ$  tartományban [12,42,44]. Az első éles reflexió  $2^\circ$  környékén található, mely a ( $d_{100}$ ) reflexiónak felel meg. A minták röntgendiffraktogramján az első reflexió helye nem változik olyan jelentős mértékben, mint azt a különböző hőmérsékleten azonos oxidáló ágenssel

kiégetett mintákra kapott eredményekből láthattuk, azaz a hőmérséklet jobban befolyásolja a pórusátmérő zsugorodását, mint a templáteltávolító oxidáns. Az 5. táblázat adatai alapján mégis megfigyelhető, hogy ózon és nitrogén-dioxid alkalmazása esetén kisebb bázislap-távolságokat kapunk, mégha nem is olyan jelentős a különbség.

Hasonló eredményeket kaptunk a titánt, cirkóniumot, vagy tisztán szilíciumot tartalmazó mintáink esetében is, ami megerősíti azt, hogy a hőmérséklet jobban befolyásolja a pórusátmérő zsugorodását, mint a templáteltávolító oxidáns. Az első, nagy intenzitású reflexió helyéből a Bragg egyenlet segítségével számított  $d_{100}$  értékeket a 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat: A röntgendiffraktogramokból számított bázislap-távolság értékek

Minta	(d <sub>100</sub> ) bázislap-távolság (nm)			
	Oxidáló ágens			
	O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>
Si-MCM-41	3,79	3,97	4,09	3,82
Ti-MCM-41	3,79	3,90	3,85	3,80
V-MCM-41	3,88	3,96	3,92	3,73
Zr-MCM-41	3,92	4,01	3,94	3,88

### 5.2.2. SBA-15

A 16. ábra a tiszta szilíciumot és a különböző átmenetifém-ionokat tartalmazó anyagok 400 °C-on ózon jelenlétében kiégetett mintáinak röntgendiffraktogramjait mutatja. A röntgendiffraktogramokon három jól elkülöníthető reflexiót láthatunk, melyek itt is a hexagonális rendezettségre utalnak. Az első intenzívebb reflexió a  $d_{100}$  bázislap-távolságnak felel meg, és  $2\Theta = 0,9^\circ$  körül jelenik meg. A  $d_{110}$  és  $d_{200}$ -nak megfelelő reflexiók  $2\Theta = 1,6^\circ$  és  $1,8^\circ$  körül találhatók, jó egyezésben az irodalmi adatokkal [123]. Az ábrán jól látszik, hogy vanádium- és cirkónium-tartalmú szilikátok esetében a reflexiók kisebb szögek felé tolódnak, de ez független az alkalmazott oxidáló ágenstől, mint azt a 6. táblázatban összefoglalt adatokból is láthatjuk. A többi minta esetén is hasonló diffraktogramokat kaptunk.

6. táblázat: A röntgendiffraktogramokból számított bázislap-távolság értékek

Minta	(d <sub>100</sub> ) bázislap-távolság (nm)			
	Oxidáló ágens			
	O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>
<b>Si-SBA-15</b>	9,05	9,07	9,07	9,11
<b>Si-SBA-15 +THF*</b>	9,17	9,22	9,12	9,23
<b>Ti-SBA-15</b>	9,21	9,26	9,31	9,26
<b>V-SBA-15</b>	9,58	9,56	9,49	9,60
<b>Zr-SBA-15</b>	9,64	9,58	9,53	9,44

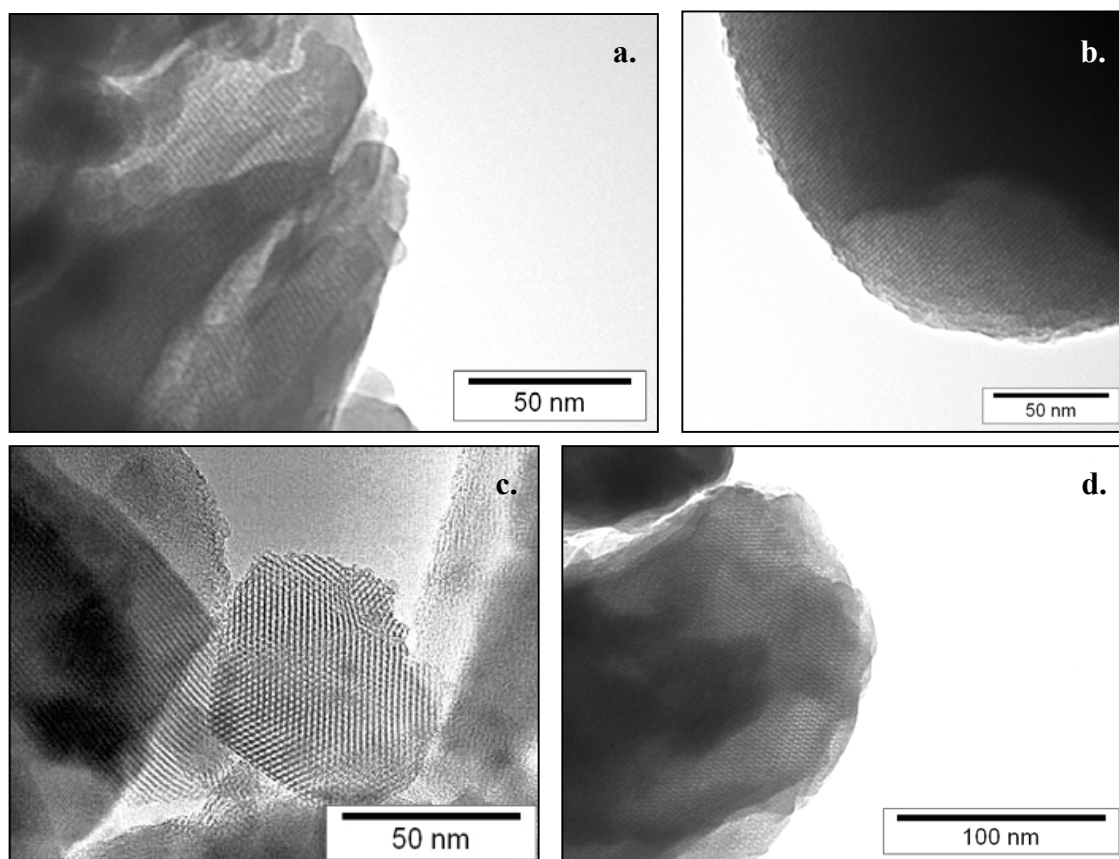
\* THF = tetrahydrofuran

### 5.3. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok

A transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek láthatóvá teszik számunkra az MCM-41 és az SBA-15 szerkezetet. Hátránya, hogy csak az anyag kis részét vizsgálja, és segítségével kevés felvételtől nem állapítható meg, hogy valójában a minta mekkora része rendezett szerkezetű, és mekkora része rendezetlen. Továbbá, a felvételekből származó pórusméret csak közelítő értékű, ezért annak pontos megadásához kiegészítő mérések szükségesek.

#### 5.3.1. MCM-41

A 17. ábrán különböző oxidáló ágenssel templátmentesített, különböző fémion-tartalmú MCM-41 minta TEM felvételét látjuk. Megfigyelhetők a hexagonálisan rendezett, egységes, kb. 3 nm átmérőjű pórusok, az úgynevezett méhsejtszerű szerkezet, illetve a párhuzamosan futó csatornák.

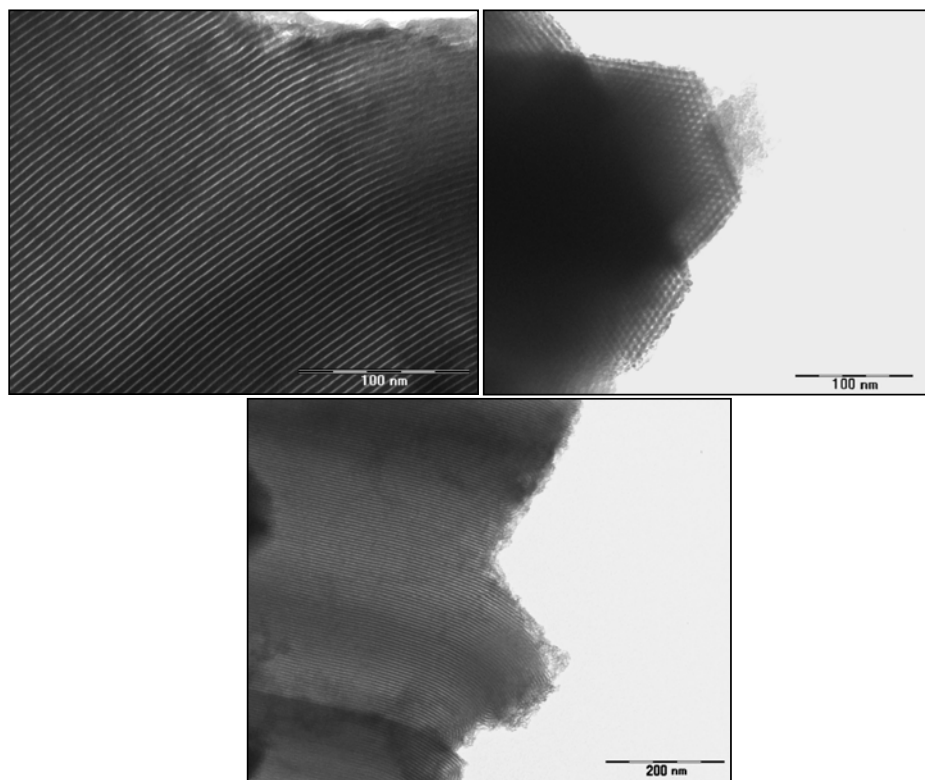


17. ábra: Különböke oxidáló ágenssel kezelt különböző MCM-41 minták TEM felvételei a.) V-MCM-41/NO<sub>2</sub> b.) Ti-MCM-41/O<sub>2</sub> c.) Si-MCM-41/O<sub>3</sub> d.) Zr-MCM-41/N<sub>2</sub>O

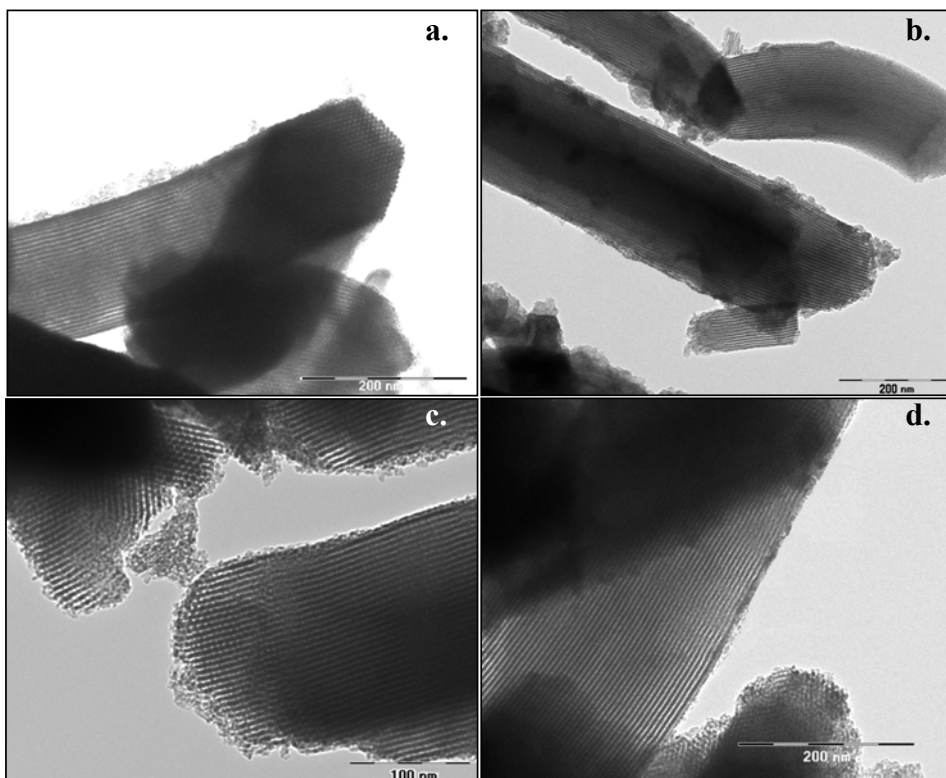
### 5.3.2. SBA-15

A 18. ábra a Si-SBA-15 TEM képét mutatja, melyen szintén jól látszik a hexagonális elrendeződés, illetve a párhuzamosan futó csatornák. Az is látható, hogy a csatornák átmérője jóval nagyobb itt, mint az MCM-41 esetén.

A 19. ábrán tiszta szilíciumot és a különböző átmenetifém-ionokat tartalmazó, különböző oxidáló ágenssel kezelt minta TEM felvétele látható. Egyik oxidáló ágenssel kezelt minta sem szenvedett TEM-al kimutatható morfológiai változást, azaz a templátmentes MCM-41 és/vagy SBA-15 mintákban megmarad az illető szilikátra jellemző hexagonálisan rendezett pórusszerkezet.



18. ábra: Ózonnal kezelt Si-SBA-15 minta TEM felvételei



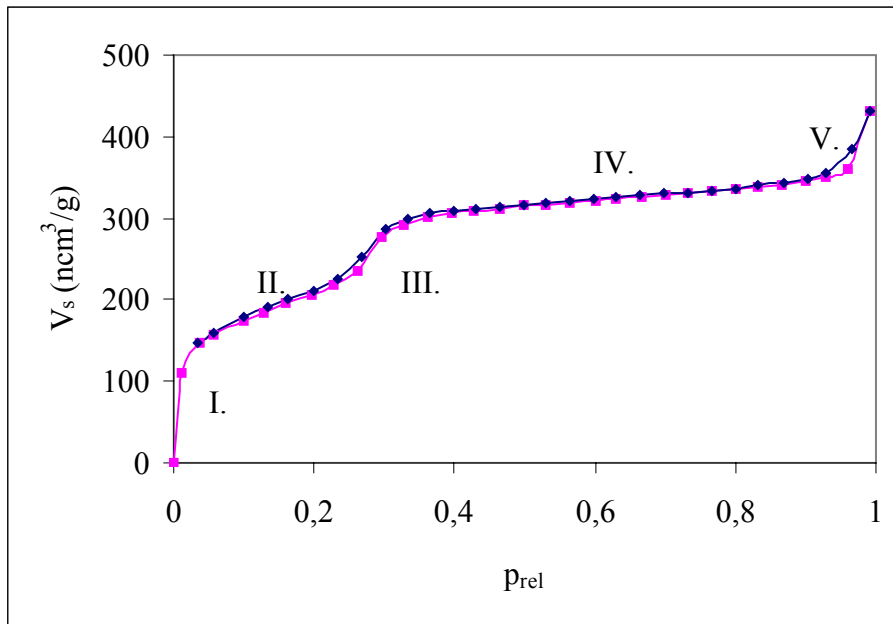
19. ábra: Különféle oxidáló ágenssel kezelt különböző SBA-15 minták TEM felvételei  
 a.) Si-SBA-15/ $\text{NO}_2$  b.) V-SBA-15/ $\text{N}_2\text{O}$  c.) Ti-SBA-15/ $\text{O}_3$  d.) Zr-SBA-15/ $\text{O}_2$

## 5.4. Fajlagos felület és pórusméreteloszlás meghatározása

A (szilikát)katalizátorok fajlagos felületének és pórusméreteloszlásának meghatározására széles körben alkalmazott módszer a nitrogénmolekulák adszorpciója a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K), azaz az adszorpciós izotermák felvétele és kiértékelése.

### 5.4.1. MCM-41

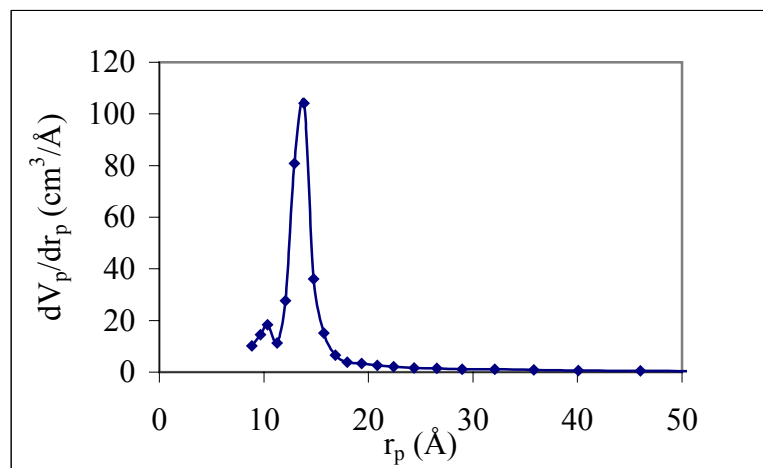
A mezopórusos MCM-41 nitrogénadszorpciós izotermája az IUPAC osztályozás szerint a IV-es típusba tartozik. A 20. ábrán egy tipikus MCM-41 izoterma látható, melyen öt különböző szakasz található. Az első részben igen kis relatív nyomáson ( $p/p_0$ ) igen nagy mennyiségű nitrogén fiziszorbeálódik. Az ilyen alacsony nyomáson a nitrogén fiziszorpciója általában az anyag mikropórusaiban történik, de mivel az MCM-41 egy egységesen mezopórusos anyag, és nem tartalmaz mikropórusokat, ezért ebben az esetben a minta felületén végbemenő nitrogén monoréteg kialakulásáról van szó, mind a külső felületen, mind a mezopórusokban. A monoréteg kialakulása után, további rétegek kezdenek képződni nagyobb relatív nyomáson, ennek felel meg az izoterma II-vel jelölt része. Majd hirtelen növekedés figyelhető meg (III. rész), ami a mezopórusokban lejátszódó kapilláris kondenzáció miatt alakul ki. Amikor a pórusok megtelnek nitrogénnel, már csak az MCM-41 külső felülete marad hozzáférhető a nitrogénmolekulák számára, így a IV. szakasz a külső felületen történő multiréteg adszorpcióval kapcsolható össze. A lapos emelkedő mutatja, hogy az MCM-41 külső felülete igen kicsi. Végül a relatív nyomás 1-hez tart, a nitrogénadszorpció a mintán ismét megnövekszik, és a deszorpciós ág ezzel az adszorpciós szakasszal kis hiszterézis hurkot ad (V. szakasz), ami a pórusokban lejátszódó kondenzációnak köszönhető. A deszorpciós ág ezután szorosan követi az adszorpciós ágat.



20. ábra: Oxigénnel 400 °C -on hőkezelt Si-MCM-41 adszorpciós-deszorpciós izotermája

A különböző fémiont tartalmazó, és különböző oxidáló ágenssel templátmentesített minták adszorpciós izotermáit is hasonlóan találtuk.

A deszorpciós görbéből BJH módszerrel számoltuk a minták pórusméreteloszlását. A 21. ábrán egy MCM-41 minta éles maximummal rendelkező pórusméreteloszlási grafikonját láthatjuk, ahol a jellemző pórusugár 1,53 nm.



21. ábra: Oxigénnel 400 °C-on templátmentesített Si-MCM-41 minta pórusméreteloszlása



Az MCM-41 minták fajlagos felület, pórusátmérő, bázislap-távolság és falvastagság értékeit foglaltuk össze a következő táblázatban.

7. táblázat: Az MCM-41 minták fajlagos felület, pórusátmérő, bázislap-távolság és falvastagság értékei

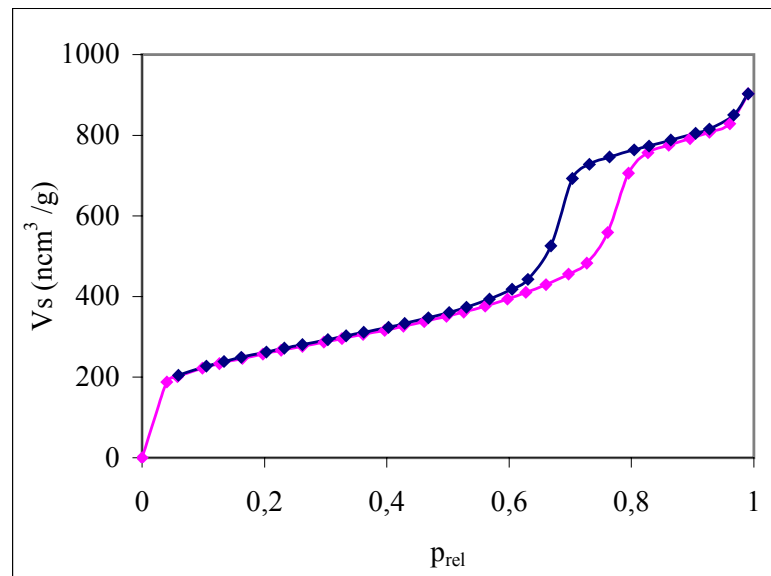
Minta	oxidáló ágens	Fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	Pórusátmérő (nm)	(d <sub>100</sub> ) bázislap- távolság (nm)	Falvastagság (nm)
<b>Si-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	993	3,06	3,79	1,32
	O <sub>2</sub>	1070	3,02	3,97	1,56
	N <sub>2</sub> O	1072	3,18	4,09	1,54
	NO <sub>2</sub>	1071	3,04	3,82	1,37
<b>Ti-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	1053	3,08	3,79	1,30
	O <sub>2</sub>	1087	3,08	3,90	1,42
	N <sub>2</sub> O	1021	3,06	3,85	1,39
	NO <sub>2</sub>	1014	3,08	3,80	1,31
<b>V-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	838	2,96	3,88	1,52
	O <sub>2</sub>	862	3,06	3,96	1,51
	N <sub>2</sub> O	875	2,96	3,92	1,57
	NO <sub>2</sub>	955	2,96	3,85	1,49
<b>Zr-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	921	3,06	3,92	1,47
	O <sub>2</sub>	868	3,08	4,01	1,55
	N <sub>2</sub> O	844	3,06	3,94	1,49
	NO <sub>2</sub>	943	3,04	3,88	1,44

A táblázatból látszik, hogy az értékek nem változnak jelentősen az oxidáló ágenssel, ami jelzi, hogy mind a négy oxidáló ágens 400 °C-on eltávolította a templátot az üregrendszerből. A fémionok beépítésével sem a fajlagos felület, sem a pórusátmérő nem változik jelentősen.

#### 5.4.2. SBA-15

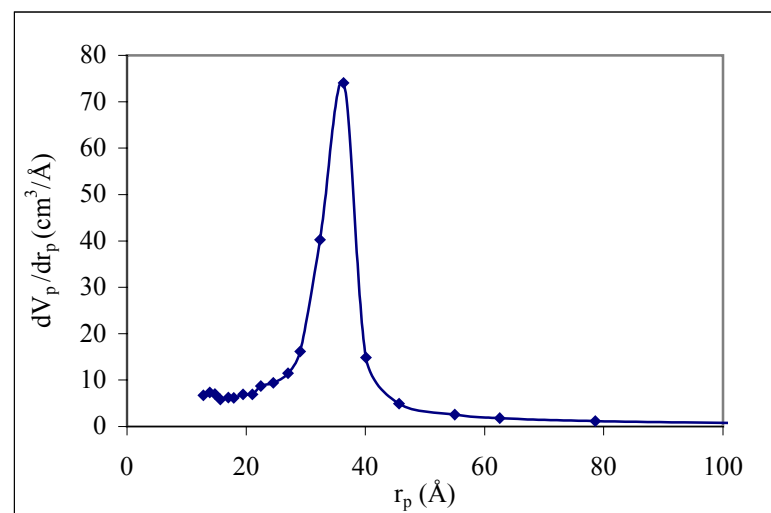
Az SBA-15 nitrogénadszorpció izotermája is a IV-es típusba tartozik, melyen ugyanazon szakaszok fedezhetők fel, mint az MCM-41 esetén, csak nagyobb relatív

nyomástartomány felé tolódva. A mezopórusos MCM-41 minták izotermájával szemben azonban, az SBA-15 minták izotermáján tisztán látható egy H1 típusú hiszterézis hurok.



**22. ábra: Oxigénnel 400 °C-on hőkezelt Zr-SBA-15 adszorpciós-deszorpciós izotermája**

A 22. ábrán láthatjuk az ózonnal kezelt Zr-SBA-15 minta nitrogénadszorpciós izotermáját és a 23. ábrán a pórusméreteloszlási görbét, melyen a jellemző pórusugár 3,38 nm. Valamennyi SBA-15 minta izotermáját és pórusméreteloszlási görbét hasonlónak találtuk.



**23. ábra: Oxigénnel 400 °C-on templámentesített Zr-SBA-15 minta pórusméreteloszlása**

A különböző oxidáló ágenssel templátmentesített, és különböző fémiont tartalmazó SBA-15 minták fajlagos felület, pórusátmérő, bázislap-távolság és falvastagság értékeit a 8. táblázatban adtuk meg.

A táblázatból jól látszik, hogy a tetrahidrofurán hozzáadásával előállított SBA-15 minták fajlagos felülete megnőtt a hagyományos módon előállított SBA-15 minták fajlagos felületéhez képest, míg a pórusátmérő nem változott. Ez a fajlagos felületnövekedés a fémion-tartalmú minták esetében is megmarad, így megállapíthatjuk, hogy a fémion oldott állapotban történő bevitelére alkalmazott tetrahidrofurán javítja a minták minőségét. A titántartalmú minták esetén a pórusátmérő sem változott a tiszta SBA-15 minták értékeihez képest, míg vanádium- és cirkóniumsók alkalmazásánál a pórusátmérő megnövekedett. Ezt a jelenséget úgy lehet magyarázni, hogy az elsődlegesen képződött nanokristályok megváltoztatják a micellák méretét, ezáltal megnövelik a szilikát rácsállandóját [152].

A THF tehát ezekben a szintézisekben nem úgy működik, azaz nem tölti be azt a szerepet, mint a mezitilén az MCM-41 szintézisekben: nem növeli meg a pórusátmérőt. Szerepe a fémionok oldott állapotban való tartására szűkül.

A mezopórusos szilikátoknál az izomorf szubsztitúció fogalma nem értelmezhető pontosan úgy, mint a zeolitoknál. Egy zeolitkristályban az atomok vagy ionok pozícióját pontosan le lehet írni. Elméletileg minden szilíciumion vagy az azt helyettesítő más ion tetraéderesen koordinált. Mivel ezek úgy kapcsolódnak egymáshoz közös oxigénatomokon keresztül, hogy molekuláris méretű üregeket és csatornákat alakítanak ki, amelyek egymással kommunikálnak különböző tagszámú gyűrűkön keresztül, a zeolitoknál nem értelmezhető a pórusok közötti „falvastagság” fogalma. A mezopórusos anyagoknál, amelyek tulajdonképpen rendezett pórusszerkezetű (ezáltal a zeolitokhoz hasonló) amorf anyagok, (ez megkülönbözteti őket a zeolitoktól) van a csatornák között véges vastagságú fal.

A zeolitoknál az izomorf szubsztitúcióval beépített elemek torzítják, növelik, vagy csökkentik a T-O távolságot azáltal is, hogy a Si-ot helyettesítő ion, pontosabban ion átmérője nagyobb vagy kisebb. Ez oda vezet, hogy a zeolitkristály röntgendiffrakciós adataiból jó becslést lehet adni a beépített elem koncentrációjára. Ezt nem lehet megtenni a mezopórusos anyagok esetén, ahogy ezt az ionátmérők és a pórusátmérők összehasonlítása is mutatja.

8. táblázat: Az SBA-15 minták fajlagos felület, pórusátmérő, bázislap-távolság és falvastagság értékei

Minta	oxidáló ágens	Fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	Pórusátmérő (nm)	(d <sub>100</sub> ) bázislap- távolság (nm)	Falvastagság (nm)
<b>SBA-15</b>	O <sub>3</sub>	693	5,97	9,10	4,54
	O <sub>2</sub>	750	6,00	9,07	4,47
	N <sub>2</sub> O	679	6,02	9,07	4,45
	NO <sub>2</sub>	679	6,04	9,11	4,48
<b>SBA-15 + THF</b>	O <sub>3</sub>	813	6,00	9,20	4,62
	O <sub>2</sub>	793	6,08	9,22	4,57
	N <sub>2</sub> O	800	6,03	9,12	4,50
	NO <sub>2</sub>	784	6,01	9,23	4,65
<b>Ti-SBA-15</b>	O <sub>3</sub>	836	5,94	9,20	4,68
	O <sub>2</sub>	801	6,01	9,26	4,68
	N <sub>2</sub> O	835	6,02	9,31	4,73
	NO <sub>2</sub>	805	5,99	9,26	4,70
<b>V-SBA-15</b>	O <sub>3</sub>	890	6,72	9,60	4,37
	O <sub>2</sub>	928	6,70	9,56	4,34
	N <sub>2</sub> O	871	6,74	9,49	4,22
	NO <sub>2</sub>	860	6,74	9,60	4,35
<b>Zr-SBA-15</b>	O <sub>3</sub>	865	6,73	9,60	4,36
	O <sub>2</sub>	899	6,76	9,58	4,30
	N <sub>2</sub> O	860	6,76	9,53	4,24
	NO <sub>2</sub>	903	6,72	9,44	4,18

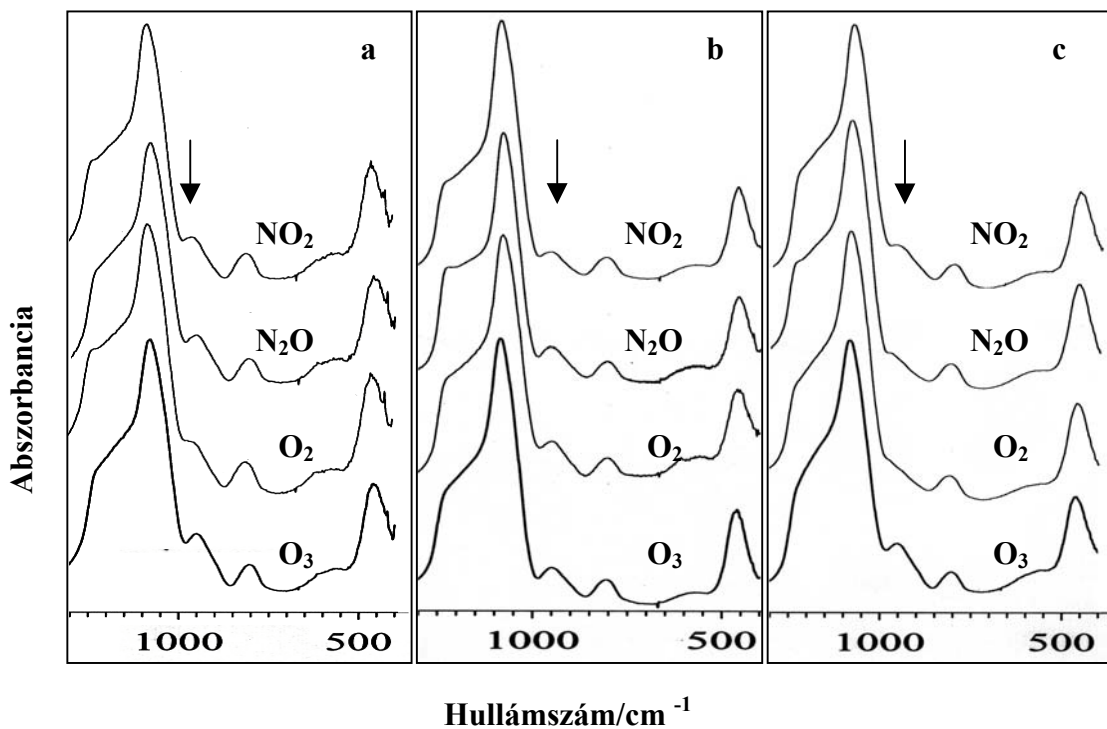
9. táblázat: *Különböző helyettesítő ionok ionátmérői és ezeket tartalmazó MCM-41 és SBA-15 minták pórusátmérői*

<b>T-atom</b>		<b>Si</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>
<b>Ionátmérő [pm]</b>		40	49,5	56	73
<b>T-MCM-41</b> <b>pórusátmérő</b> <b>[nm]</b>	O <sub>3</sub>	3,06	2,96	3,08	3,06
	O <sub>2</sub>	3,02	3,06	3,08	3,08
	N <sub>2</sub> O	3,18	2,96	3,06	3,06
	NO <sub>2</sub>	3,04	2,96	3,08	3,04
<b>T-SBA-15</b> <b>pórusátmérő</b> <b>[nm]</b>	O <sub>3</sub>	6,00	6,72	5,94	6,73
	O <sub>2</sub>	6,08	6,70	6,01	6,76
	N <sub>2</sub> O	6,03	6,74	6,02	6,76
	NO <sub>2</sub>	6,01	6,74	5,99	6,72

Megállapítható tehát, hogy a mezopórusos szerkezetekben a helyettesítő ion átmérőjében lévő a szilíciuméhoz viszonyított különbség kiegyenlítődik az amorf anyagban, és így nem tükröződik az illető szilikát pórusátmérőjében.

## 5.5. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia hasznos vizsgálati módszernek bizonyult az elővizsgálatok során a templátmolekulák teljes eltávolításának bizonyításában. Zeolitok esetén az infravörös spektroszkópiát szerkezeti jellemzésre is fel szokták használni Flanigen szerint ugyanis a zeolitok IR spektrumában megjelennek az illető zeolitra jellemző és szerkezetre érzékeny sávok [153]. Az irodalomban például a TS-1 esetén a szerkezetbe beépült titánrészek jellemzésére is felhasználták az IR spektroszkópiát [154]. Ez a módszer kevésbé pontos a titántartalmú mezopórusos anyagok jellemzésére.



24. ábra: Különböző oxidáló ágenssel 400 °C-on kezelt a) Ti-, b) V-, c) Zr-MCM-41 minták infravörös spektrumai

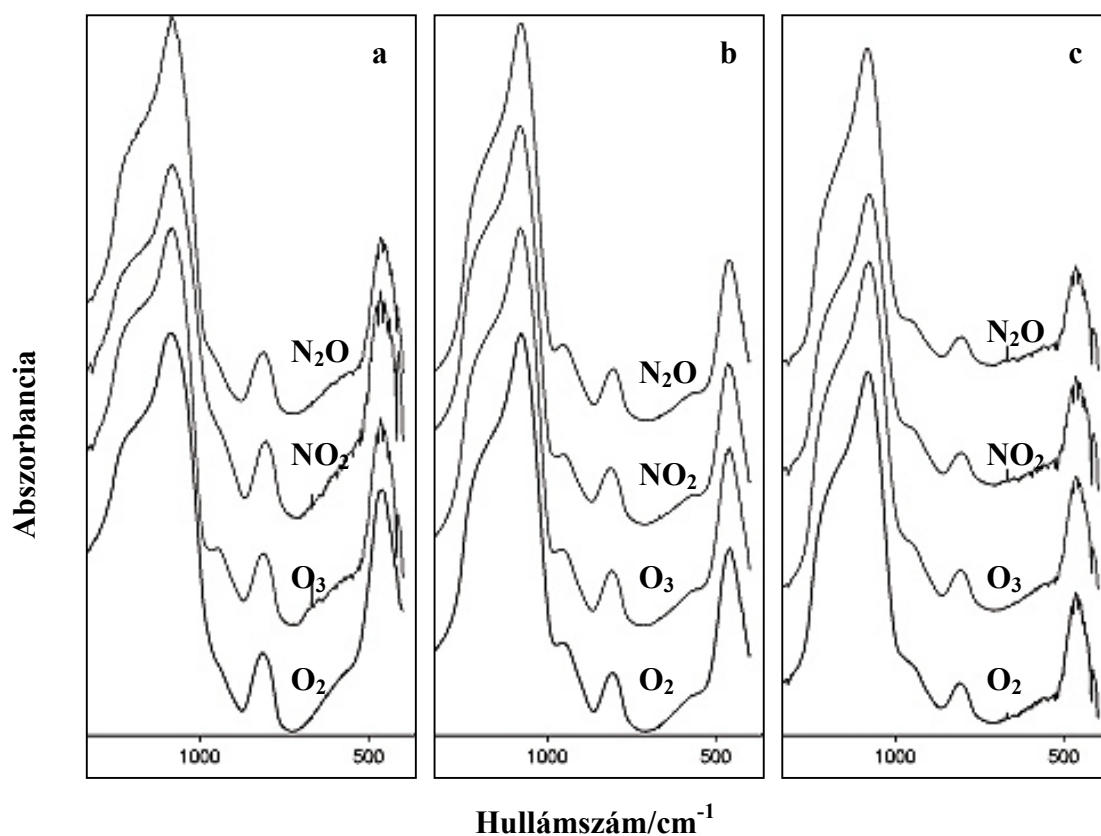
Az MCM-41 és SBA-15 minták infravörös spektruma jellegzetes sávokat tartalmaznak 460, 805 és 960  $\text{cm}^{-1}$  környékén, melyek a  $\delta(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ , és a  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-M})$  rezgéseknek felel meg (M = fém). Köztudott azonban, hogy a 960  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávról eltérően vélekednek az irodalomban. Egyesek a fém egyértelmű beépülésének tekintik, mások viszont tiszta mezopórusos szilikátokban is kimutatták ezt a sávot. Ismét mások szerint, pedig ezt a sávot két sáv alkotja, melyek szétválaszthatók a mérés előtti adszorbeálódott víz eltávolításával, és a szilanol csoportok dehidroxilációjával. Ekkor egy 930-945  $\text{cm}^{-1}$  körüli sáv marad, amit egyértelműen a mezopórusos szerkezetben lévő fém jelenlétének tekintenek.

A 24. ábrán láthatjuk a Ti-, V- és Zr-tartalmú MCM-41 minták infravörös spektrumait a 400-1300  $\text{cm}^{-1}$  tartományban, 400 °C-on, különböző oxidáló ágenssel való templáteltávolítás után.

A spektrumokon jól látszik, hogy lényeges különbség nincs a 960  $\text{cm}^{-1}$  körül megjelenő sáv intenzitásában. Talán az ózonnal kezelt minták esetén nagyobb a sávok intenzitása, ami az így kezelt anyagok falaiban lévő hibahelyek, hidroxilfészkek

nagyobb mennyiségben való jelenlétére utalhat. Ezen sáv intenzitása a Zr-MCM-41 minta oxigénnel és dinitrogén-oxiddal történő kezelése után a legkisebb.

A 25. ábra az SBA-15 minták infravörös spektrumait mutatja ugyanebben a tartományban.



25. ábra: Különböző oxidáló ágenssel 400 °C-on kezelt a) Ti-, b) V-, c) Zr-SBA-15 minták infravörös spektrumai

Ennél az anyagcsoportnál is megfigyelhető a  $960\text{ cm}^{-1}$  körül megjelenő sáv. A sáv intenzitása kicsi, és nem változik szisztematikusan sem a helyettesítő ion minőségével, sem az oxidáló ágens kémiai természetével

A  $930\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál jelentkező sáv hozzárendelése az izomorf módon helyettesített szilícium helyén lévő elemhez egyre vitathatatlanabbnak tűnik a zeolitikémiában. Ebben a hozzárendelésben az lehet kicsit furcsa, hogy a hullámszám nem különbözik lényegesen egymástól különböző elemek ionjai esetén ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ , stb.). Ha ezekhez az  $\text{Al}^{3+}$ -ot is hozzávesszük – noha ennél a zeolitnál az említett sávot nem észlelik – bizonytalanná válhat a sáv azonosítása. Zeolitok esetén, ahol minden szilícium, vagy azt helyettesítő ion tetraéderez koordinációban van, a  $930\text{-}960$

$\text{cm}^{-1}$  sáv azonosítása egy meghatározott molekuláris környezetű kristályrács elemmel lehetségesnek tűnik.

Nehezebbnek tűnik a helyzet az értekezésben vizsgált esetben, ahol kristályosságról nincsen szó, az anyag csak rendezett pórusszerkezetű. Az ilyen mezopórusos szilikátoknál az idegen elem ugyanúgy többféle koordinációban lehet, mint a szilícium. Következésképpen egy IR sáv hozzárendelése az amorf anyag egy építőeleméhez még nehezebb.

Vizsgálataink során nem tapasztaltuk, hogy a  $930\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  sáv helyzete vagy intenzitása szisztematikusan változott volna a szilikát kezelésének körülményeivel, azaz a templáteltávolítás során az égetéshez alkalmazott oxidálószer minőségével, vagy egy-egy oxidálószerrel a kezelés hőmérsékletével a vizsgált tartományon belül. A rendezett pórusszerkezetű, mezopórusos anyagoknál az idegen elem topológiai helyzete is változhat a zeolitoknál tapasztaltaktól eltérően. Az ion elhelyezkedhet az amorf falban különböző koordinációban, a pórus belső felületén különböző számú vegyértékkel kötődve a szilikát falhoz, és lehet – a körülményektől függően - ioncsere helyzetben is. Ebből következik, hogy több lehetséges molekuláris környezet nem valószínű, hogy egyetlen IR frekvenciával jellemezhető.

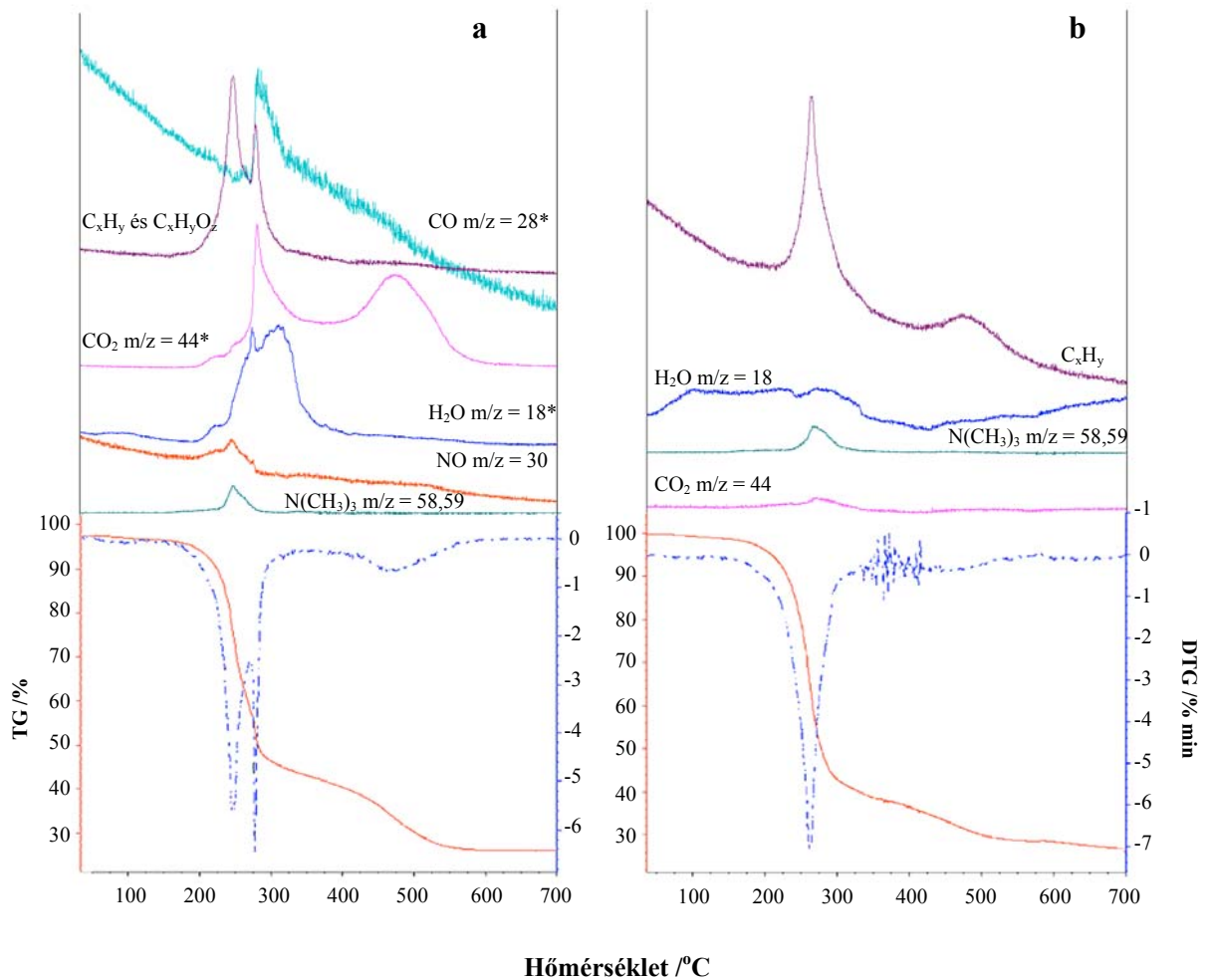
Méréseink szerint – figyelembe véve az alkalmazott feloldást és a mérések pontosságát – egyetlen, nem felbontható, kissé kiszélesedett sáv észlelhető mind az idegen elemet tartalmazó, mind a tisztán szilíciumtartalmú anyagoknál a templát kiégetését követően. Úgy gondoljuk, hogy ez a sáv ugyanúgy új molekuláris környezetű Si–O–Si kötésektől ered, mint amit több évvel ezelőtt Fejes és munkatársai tételeztek fel részlegesen dealuminált zeolitoknál [155]. A sáv megjelenését az említett szerzők az alumíniumionnak a zeolitrácsból, azaz egy meghatározott koordinációból a zeolitok csatornarendszerébe való eltávozásának eredményének tulajdonították. Ezt az elgondolást követve a rendezett szerkezetű mezopórusos anyagokban is lehetséges, hogy az idegen ion elhagyva a pórusfalbeli pozícióját a pórusban helyezkedik el a templáteltávolítás körülményei között.



## 5.6. Termogravimetria - tömegspektrometria

### 5.6.1. Si-MCM-41

Ahhoz, hogy tisztább képet kapjunk a templáteltávolítás során lejátszódó folyamatokról, a szintézis után kapott, még kiégetés előtt álló tiszta Si-MCM-41 és Si-SBA-15 mintákat termogravimetrikus méréseknek vetettük alá, ahol a keletkező termékeket tömegspektrometriával azonosítottuk. Az alkalmazott közeg oxigén, nitrogén, illetve hélium volt.



26. ábra: Si-MCM-41 a) oxigénben és b) nitrogénben történő hőkezelése során kapott TG-MS eredmények

\* A Si-MCM-41 oxigénes kiégetése során, a tömegspektrumon a keletkező CO, CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O intenzitása jóval nagyobb volt, mint a többi komponensé, ezért azt az ábrázolhatóság kedvéért redukáltam. A CO intenzitását 10-el, a H<sub>2</sub>O-ét 5-tel, a CO<sub>2</sub>-ét pedig 2-vel osztottam.

A Si-MCM-41 oxigénben történő kiégetéséről kapott derivatogramon (26/a. ábra) jól látható, hogy a templáteltávolítás folyamatát három fő lépésre oszthatjuk.

A hőmérséklet emelésével 50 és 150 °C között, endoterm folyamatban a fiziszorbeált víz távozott el, mely 3,5 %-os tömegcsökkenést okozott.

150 és 400 °C között a szerves fragmensek két lépésben deszorbeálódtak. 150 és 270 °C között a trimetil-amin fejcsoport leszakadt, és a hosszú szénláncok rövidebb szénláncokra töredezték ( $m/z = 15, 29, 42, 96$ ). Ezeket a tömegspektrumon a trimetil-amin ( $m/z = 59$ ) és a megfelelő imin ( $m/z = 58$ ), valamint nitrogén-monoxid és további víz kíséri [81]. Itt a tömegvesztés kb 38 %-os volt. 270 és 400 °C között éles exoterm csúcs jelent meg, itt nagy mennyiségű szén-monoxid, szén-dioxid és víz távozott a rendszerből, további különböző lánchosszúságú fragmensekkel ( $m/z = 26, 27, 41$ ) együtt, 18 %-os tömegcsökkenést okozva.

Végül 400 és 550 °C között még CO<sub>2</sub>-dá alakulnak a maradék szerves komponensek, vagyis 400 °C-on még nem távozott el az összes templát a csatornákból. Ez kb. 13,5 % további tömegvesztést jelent. A tömegállandóság 580 °C körül következett be és teljes tömegvesztés 74 %-os volt.

A 400 °C fölött még megmaradó templátmaradékok pontos természete még nem ismert. Lehetséges, hogy a szénlánc és az aminrészek összekapcsolódnak, és a mezopórusokban egy igen stabilis polimert képeznek, vagy éppen kokszt rakódik le. Az ilyen részek sokkal nehezebben oxidálhatók, magasabb hőmérsékletet és tovább tartó kezelést igényel az eltávolításuk [81,156].

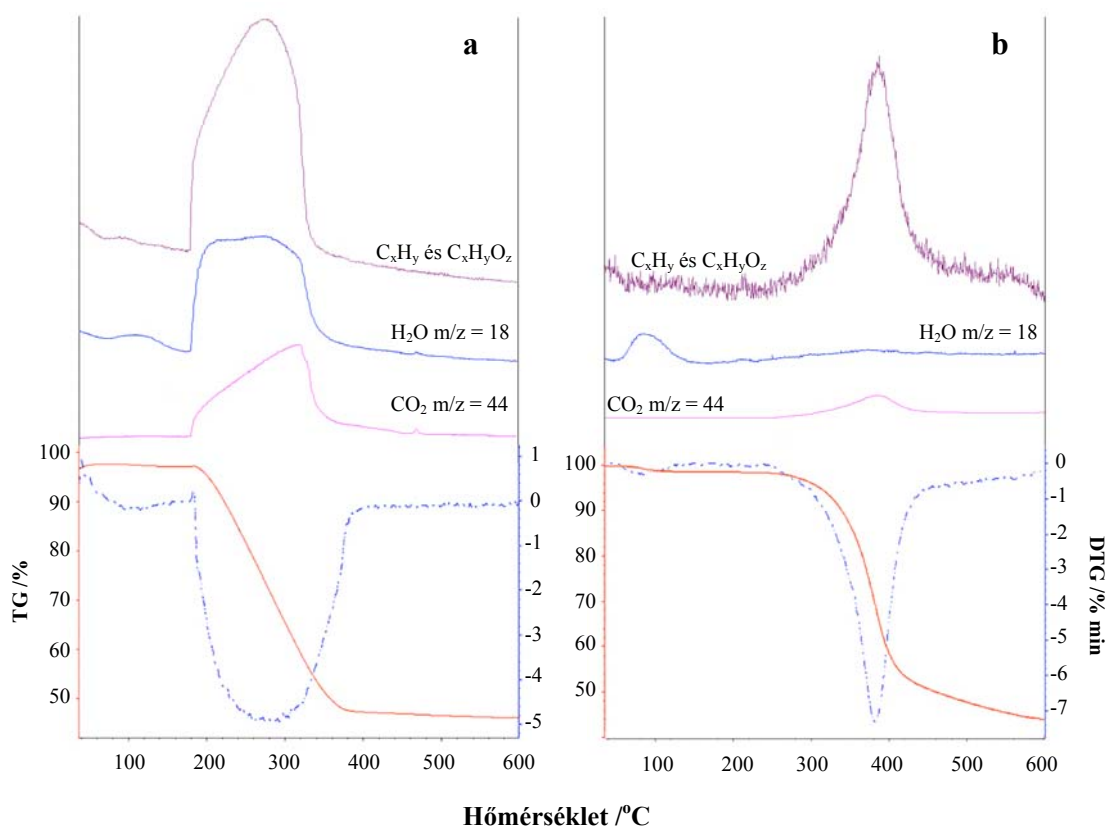
A Si-MCM-41 nitrogénben történő hőkezeléséről kapott derivatogram (26/b. ábra) egy kicsit más képet mutat. Az első lépés itt is a fiziszorbeált víz eltávolítása 50 és 150 °C között, mely 1,5 % tömegcsökkenéssel járt.

A második lépésben azonban 150 és 400 °C között csak egy exoterm lépésben deszorbeálódtak a szerves fragmensek ( $m/z = 15, 27, 41, 42, 43, 96$ ). Ebben a hőmérsékleti tartományban jelent meg még a trimetil-amin ( $m/z = 59$ ), a megfelelő imin ( $m/z = 58$ ), valamint minimális szénmonoxid és kevés víz. Ez kb. 62 % tömegvesztést jelentett.

A harmadik lépésben 400 és 600 °C között nitrogénben történő kezelés esetén a maradék szerves fragmensek távoztak ( $m/z = 27, 39, 41, 42, 43$ ), 8 % tömegvesztéssel. 700 °C-ig a teljes tömegvesztés 73,5 % volt, de meg kell jegyeznünk, hogy itt még nem állt be a tömegállandóság.

### 5.6.2. Si-SBA-15

Az oxigénben kezelt Si-SBA-15 minta esetén az irodalommal ellentétben [157] mi nem egy éles, hanem egy széles hőmérsékleti tartományt kaptunk, melyben a szerves templát bomlása zajlott (27/a. ábra).



27. ábra: Si-SBA-15 a) oxigénben és b) héliumban történő hőkezelése során kapott TG-MS eredmények

Az előzőekhez hasonlóan 150 °C-ig eltávozott a fiziszorbeált víz, ami 2,5 % tömegsökkenéssel járt. 175 és 380 °C között a blokk-kopolimer exoterm bomlásával a tömegspektrumon az ebből adódó fragmensek ( $m/z = 14, 15, 26, 27, 29, 30, 31, 42, 43, 45$ ) jelei jelentek meg. A bomlás további két jellegzetes terméke a víz és a széndioxid is ebben a tartományban távozott el a rendszerből, ahol a tömegveszteség 49,5 % volt.

470 °C körül egy további éles, de kis intenzitású csúcs jelenik meg a víz és a CO<sub>2</sub> tömegspektrumán. Az oxigénnel történő kiegészítés során a tömegállandóság kb. 500 °C-on állt be, és a teljes tömegsökkenés 53,5 % volt.

Héliummal kezelt minta esetén (27/b. ábra) a fő lépés, azaz a templát bomlása kitolódott magasabb hőmérsékleti tartományba. Az adszorbeálódott víz távozása után

(tömegcsökkenés = 1,5 %) az exoterm bomlás csak 250 °C-nál kezdődik meg és 500 °C-ig tart. Ebben a tartományban minimális víz és széndioxid mellett a templát bomlásából adódó szerves fagmenseket ( $m/z = 15, 16, 26, 27, 29, 30, 41, 42, 43, 58$ ) találtunk, és az ezzel járó tömegcsökkenés 50,5 %-nak adódott. 500 és 600 °C között további 4,5 % tömegcsökkenés volt tapasztalható, ami a maradék széntartalmú szerves fragmensek ( $m/z = 26, 27, 41, 42$ ) távozásának köszönhető. A Si-SBA-15 héliummal történő kezelése során 600 °C-ig a teljes tömegveszteség 56,5 % lett, ám a tömegállandóság ezen a hőmérsékleten még nem állt be.

Az irodalomban foglalkoztak azzal, hogy oxigénes kezeléssel a nemionos templát eltávolítása mezpórusos SBA-15 molekulaszűrőkből alacsonyabb hőmérsékleten, és egy lépésben következik be, ellentétben a kationos felületaktív anyagot tartalmazó MCM-41-el. Továbbá azt is megállapították, hogy az SBA-15-nél ez a kiégetés nem jár az elemi cella zsugorodásával [157]. Solovyov és munkatársai [158] azt vizsgálták, hogy a blokk-kopolimer sokkal egységesebben oszlik el a nagypórusú SBA-15 csatornáiban, mint a CTAB az MCM-41-ben. Kleitz szerint [157] ezek a megfigyelések azt sugallják, hogy a blokk-kopolimer templát feltehetőleg különböző reakciókba lép a szilícium-dioxid felületével. Úgy tűnik a szerves váz katalizálja a blokk-kopolimer alacsony hőmérsékleten oxigén jelenlétében történő termális bomlását és oxidációját, mivel nitrogénáramban ez a bomlás magasabb hőmérsékleti tartományba tolódik [84].

A TG-MS vizsgálatokból megállapíthatjuk, hogy a Si-MCM-41 minták esetén az oxigénnel való kiégetés során a templát bomlásának nagy része 150 és 400 °C között játszódik, azonban a csatornában lévő szerves templát maradványok csak 580 °C-ig távoznak el a mintából, és ezen a hőmérsékleten áll be a tömegállandóság. A nitrogénes kezelésnél a bomlás hőmérséklete nem tér el különösebben az oxigénes kezelésnél tapasztaltaktól, azonban a folyamatok nem fejeződnek be 580 °C-ig, további szerves templát (vagy templát-fragmens) maradt a csatornában.

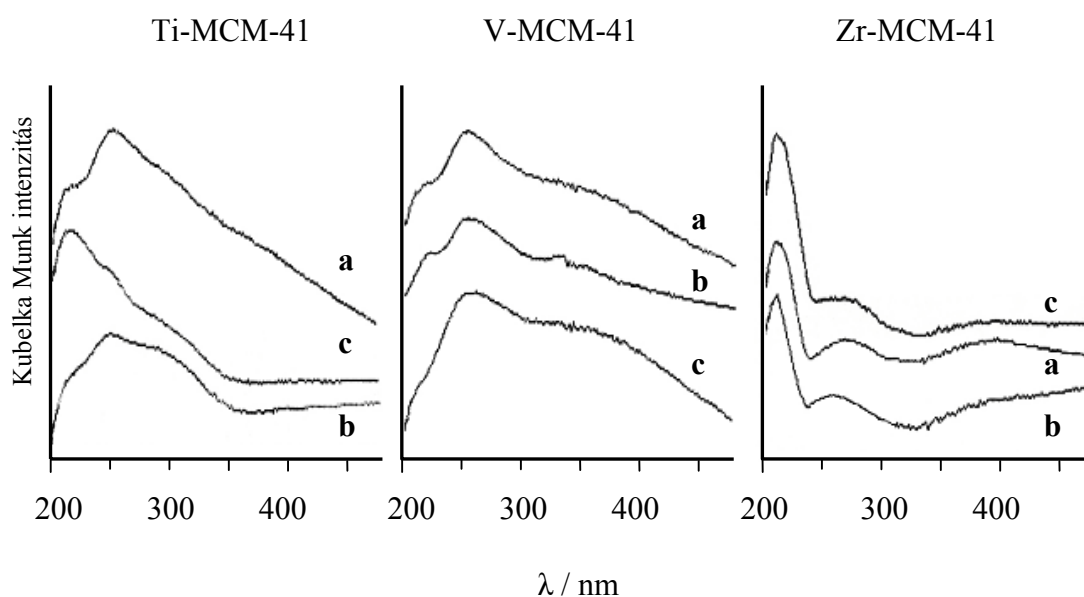
A Si-SBA-15 minták esetén, az oxigénben illetve héliumban történő kezelés során a blokk-kopolimer bomlási hőmérsékletének kapott értékek már jobban eltérnek. Az oxigénben történő égetés esetén a templát bomlása 175 és 370 °C között játszódik le, és a tömegállandóságot 500 °C-on eléri a minta. A héliumos kezelés esetén a bomlás csak 250 és 600 °C között történik, és 600 °C-on még nem éri el a minta a tömegállandóságot.

## 5.7. UV-látható spektrometria

Az UV-látható spektrometria általánosan alkalmazott és talán a legjobb vizsgálati módszer a szerkezeti és szerkezeten kívüli átmenetifém-ionok kimutatására és koordinációs állapotuk meghatározására. Kristályos anyagokban, mint amilyenek a zeolitok, a heteroionok többsége tetraéderes környezetben található, s a rájuk jellemző UV-látható sáv többnyire megkülönböztethető a rácson kívüli oktaéderes formára, vagy az átmenetifém saját oxidjára jellemző sávtól.

### 5.7.1. Az MCM-41 UV-látható spektrumai

A 28. ábrán a különböző oxidáló ágenssel templátmentesített, átmenetifém-ionokat tartalmazó MCM-41 minták UV-látható spektrumait láthatjuk.



28. ábra: Az átmenetifém-ionokat tartalmazó MCM-41 minták UV-spektrumai:  
a) oxigén b) ózon c) dinitrogén-oxiddal templátmentesített minták

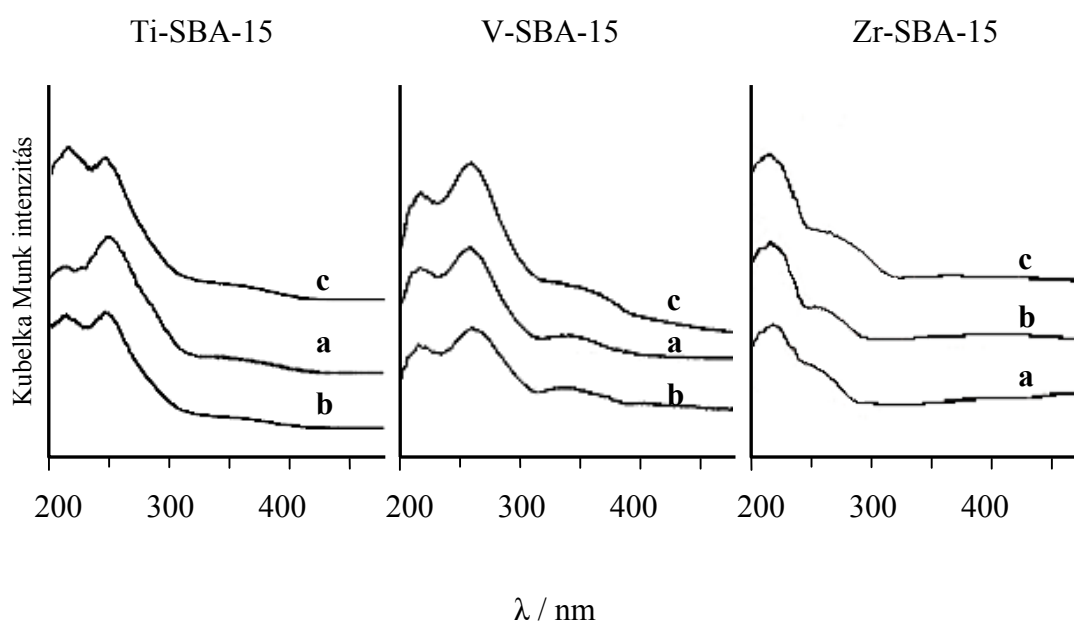
A Ti-MCM-41 minták spektrumában 210-220 nm-nél megjelenő sáv a rácspan izoláltan, tetraéderes koordinációban elhelyezkedő titán ionokhoz rendelhető. Nitrogén-dioxiddal kezelt minta esetén ez a sáv a legintenzívebb, és a 240-250 nm körül megjelenő sáv csak gyenge vállként jelenik meg a spektrumon. Az oxigénnel és ózonnal kezelt minták esetén ez a csúcs a legintenzívebb, mely a hatszorosan koordinált,

részlegesen polimerizálódott titán formára jellemző sáv. 330-350 nm-nél az anatózfázis jelenik meg, ami az ózonnal és a nitrogén-dioxiddal templátmentesített mintákban látható gyenge vállként.

A V-MCM-41 minták UV-spektrumai már nem olyan eltérőek, mint az előző esetben. Itt a 260-270 nm-nél megjelenő sáv a falakban lévő tetraéderesen koordinált  $V^{5+}$  ionokra jellemző [107], míg 330-350 nm-nél megjelenő váll, a falak felületén lévő tetraéderesen koordinált  $V^{5+}$  ionokra jellemző, vagy  $V_2O_5$  keletkezését jelezheti.

Zr-MCM-41 minták esetén a legintenzívebb, éles abszorpciós sáv 210 nm-nél látható, mely az izolált  $Zr^{4+}$  ionok jelenlétére utal. 260-270 nm körül jelenik meg egy újabb sáv, mely valószínű, hogy a magasabb hullámhossz értékeknél megjelenő elnyelés négyenél nagyobb koordinációs számmal rendelkező, rácsból kilépett cirkóniumforma, vagy akár  $ZrO_2$  keletkezésére utal. Ez utóbbi jellemző abszorpciós sávja 250 nm-nél található.

### 5.7.2. Az SBA-15 UV-látható spektrumai



29. ábra: Az átmenetifém-ionokat tartalmazó MCM-41 minták UV-spektrumai:

a) oxigén b) ózon c) dinitrogén-oxiddal templátmentesített minták

Az SBA-15 minták esetében is hasonló UV-spektrumokat kaptunk, mint az MCM-41 mintáknál (29. ábra). A Ti-SBA-15 minták spektrumaiban is 210-220 nm-nél és 240-260 nm körül jelenik meg két jellegzetes sáv. Az előbbi a rácsban izoláltan,

tetraédes koordinációban elhelyezkedő, míg az utóbbi oktaédes koordinációjú titánionokhoz rendelhető. Itt is a nitrogén-dioxiddal kezelt mintánál intenzívebb az első sáv, bár nem olyan jelentős a különbség, mint az MCM-41 mintánál. 330-350 nm körül megjelenő sávot az anatózsfázisnak tulajdonítják, ami ezeken a spektrumokon csak igen gyenge vállként jelenik meg.

A V-SBA-15 minták UV-spektrumain a 260 nm-nél megjelenő sáv, mint a V-MCM-41 esetén a falakban lévő tetraédesen koordinált  $V^{5+}$ -ionokra jellemző [72], míg 330-350 nm-nél megjelenő váll a  $V_2O_5$  keletkezését jelezheti.

Zr-SBA-15 minták esetén nem olyan éles a 210 nm-nél látható abszorpciós sáv, mint a Zr-MCM-41-nél, de itt is az izolált  $Zr^{4+}$ -ionok jelenlétére utal, melyre egy váll épül 260-270 nm körül, ami a  $ZrO_2$  jelenlétét bizonyítja.

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy valamennyi átmenetifém-ion tartalmú minta esetén a 400 °C-on, mindhárom oxidáló ágenssel végzett templátmentesítés eredményeképp az ionok bizonyos hányada a szerkezetből részlegesen vagy teljesen kilép. Továbbá, az eredményeket a pórusméreteloszlási értékekkel összevetve megerősíthetjük azt, hogy a V-, és Zr-SBA-15 minták esetén a nagyobb pórusátmérőt nanokristályok képződése okozhatja. Ezt az UV-spektrumokon a  $V_2O_5$  és  $ZrO_2$ -nak megfelelő sávok jelenléte bizonyítja, összhangban az említett irodalmi adatokkal [152].

Az UV-VIS spektrumok előbbieken leírt jellemzői jól mutatják azokat az eltéréseket, amelyek jelen lehetnek az izomorf módon szubsztituált zeolitok és a rendezett pórusrendszerű helyettesített szilikátok szerkezetében. Utóbbi esetben az UV-látható sávok sokkal szélesebbek és átlapoltabbak, néha annyira, hogy nem lehet szignifikáns különbséget tenni a sávok között. Ebből következik, hogy utóbbi esetben a helyettesítő ion koordinációjának leírásakor nem tudunk másra, csak a kristályos zeolitoknál megszerzett tapasztalatokra hagyatkozni.

Ha egy kristályos anyag szerkezetébe valamilyen más elemet építünk be, akkor az idegen elem csökkenti a befogadó kristály stabilitását. Ez az állítás a zeolitok esetén könnyen belátható, hiszen nagyon sok kísérleti adat gyűlt össze arra, hogy az elemi cella Si/Al aránya határozza meg a zeolit termikus stabilitását, azaz minél több alumínium épült be a szilikátrácsba, annál alacsonyabb hőmérsékleten történik meg a rácsösszeomlás. Ez a folyamat úgy kezdődik, hogy az alumínium, mint idegen ion kilép a rácsból, és a zeolit csatornarendszerében foglal helyet. Valószínű az ilyen folyamatok lejátsszódása rendezett pórus szerkezetű szilikátoknál is. Ezekben a helyettesítő ion kivándorolhat a falat alkotó amorf fázisból a fal felületére, vagy elhagyhatja a fal

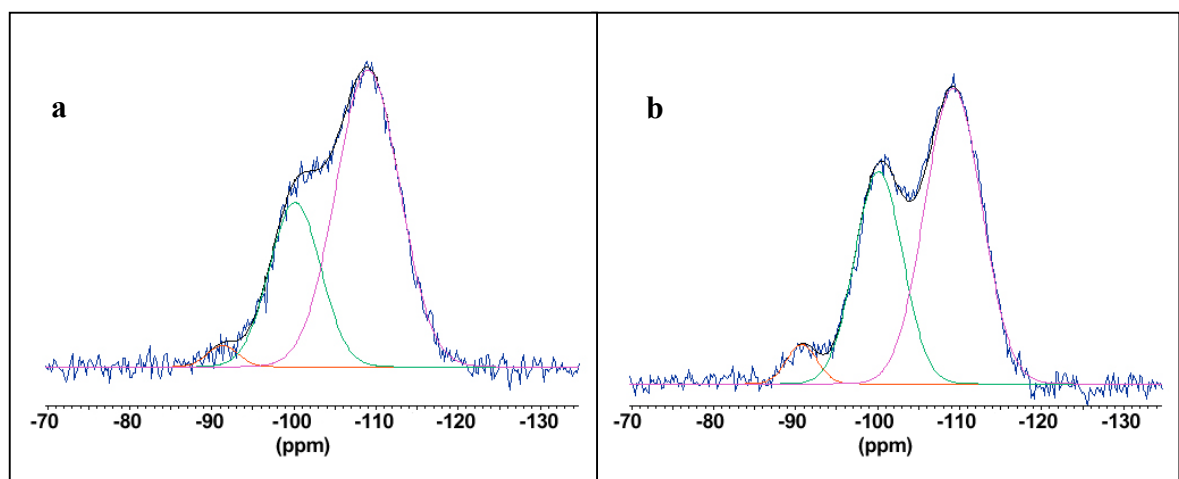
felületét, és a pórusokban rakódik le. A zeolitokhoz képest a mezopórusos anyagokban a mozgási lehetőségek száma lényegesen nagyobb. Ez okozza az UV-látható spektrumok komplexebb voltát ezeknél az anyagoknál.

A helyettesítő ionokat tartalmazó szilikátoknál egy komplex, különböző mérési technikákat felvonultató kísérletsorozat adhatna megbízható támpontot a szerkezeti stabilitásra, illetve a helyettesítő ionok molekuláris környezetére. Az ilyen vizsgálatokhoz, amelyet mi is terveztünk elvégezni, és amelyről ez az értekezés is szól, azonban ugyanolyan módon előkezelt anyagok kellenek. Esetünkben igyekeztünk ezt a feltételt teljesíteni. A felvonultatott technikák mellett nagy jelentőségű lett volna az XPS, a Mössbauer spektroszkópia, valamint az ESR spektroszkópia alkalmazása. Ezen technikák által szolgáltatott adatok jelentősen bővítették volna ismereteinket a helyettesítő ionok viselkedéséről. Ezek hiányában azonban csak a megszerzett és leírt jellemzők alapján tudunk következtetést levonni.



## 5.8. NMR spektrometriai vizsgálatok

Az NMR spektroszkópia több módon is segíthet anyagaink jellemzésében. A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR technika segítségével a Si-OH csoportok koncentrációjának változása elemezhető kvantitatívan a különböző templáteltávolítási eljárások alkalmazását követően. A Si-OH csoportok egyrészt a szerkezetkialakító felületaktív molekula távozása után maradnak vissza a felületen, másrészt a falszerkezet belsejében vannak jelen hibahelyként. E hidroxilfészkek termikus stabilitása igen kicsi, hőmérsékletemelkedés hatására – amint az a termogravimetriás adatokból is látható volt – dehidroxilációval könnyen átalakulnak.



30. ábra.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektrumok és felbontásuk

a) ózonban b) oxigénben égetett Si-MCM-41

A 30. ábra a Si-MCM-41 minta  $540\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő kiégetésének hatását mutatja. Egyértelműen kijelenthető, hogy a magas hőmérsékleten intenzív dehidroxiláció játszódott le, azaz a Q2 atomok aránya csökken bármilyen kiégetés hatására. Látható, hogy a minták az oxidatív templáteltávolítást követően Q2, Q3 és Q4 koordinációban helyet foglaló Si-atomokat tartalmaznak, ahol a Q2 atomok aránya nagyon alacsony. Megfigyelhető, hogy az oxigénes hőkezelést követően a Q4/Q3 atomarány kisebb, mint az ózonos kiégetés után, bár a különbség nem jelentős. (Itt kell megjegyezni, hogy a  $\text{NO}_2$ -vel, illetve  $\text{N}_2\text{O}$ -val történt kiégetés után vizsgált minták  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumai szinte teljesen megegyeznek az ózonos kiégetéssel kapott minta spektrumával.)

A 10. táblázatban mutatjuk be a különböző oxidáló ágensekkel templátmentesített, heteroatomokat tartalmazó MCM-41 minták  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumainak számszerűsített eredményeit.

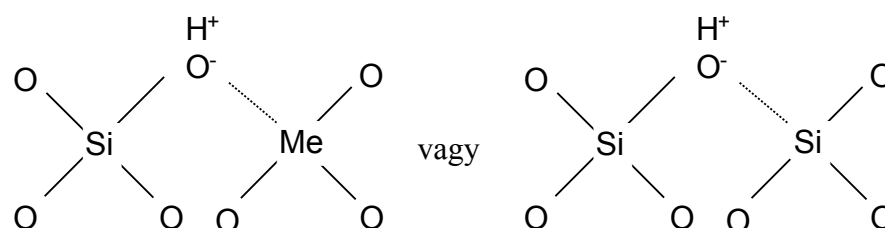
10. táblázat: Az MCM-41 minták  $^{29}\text{Si}$  NMR eredményei

Minta	Oxidáló ágens	I (%)					
		normál spektrum			CP spektrum		
		-91 ppm	-100 ppm	-109 ppm	-91 ppm	-100 ppm	-109 ppm
<b>Si-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	4	36	60	9	67	24
	O <sub>2</sub>	2	30	68	8	66	26
	NO <sub>2</sub>	1	27	72	4	63	33
	N <sub>2</sub> O	2	30	68	9	60	31
<b>Ti-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	3	27	70	11	64	25
	O <sub>2</sub>	3	26	71	11	65	24
	NO <sub>2</sub>	2	23	75	10	63	27
	N <sub>2</sub> O	3	26	71	11	57	32
<b>V-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	2	25	73	9	59	32
	O <sub>2</sub>	2	25	73	11	61	28
	NO <sub>2</sub>	2	25	73	7	62	31
	N <sub>2</sub> O	3	25	72	9	55	36
<b>Zr-MCM-41</b>	O <sub>3</sub>	4	29	67	12	55	33
	O <sub>2</sub>	7	26	67	14	55	31
	NO <sub>2</sub>	5	27	68	16	54	30
	N <sub>2</sub> O	5	27	68	13	52	35

Az integrálértékek vizsgálata alapján azt mondhatjuk, hogy a dehidroxilezés hajtóereje elsősorban a hőmérséklet és nem az oxidálószer minősége. Az is jól látszik, hogy a heteroatomok jelenléte nem befolyásolja szignifikánsan a templáteltávolítás során kialakuló Q2/Q3/Q4 atomok arányát.

## 5.9. Katalitikus tesztreakció

Amikor valamilyen reakciót választunk ki arra, hogy vizsgáljuk egy potenciális szilárd katalizátor aktivitását, akkor arra kell figyelnünk, hogy a kiválasztott reakció érzékeny legyen arra a katalitikusan aktív centrumtípusra, melyet tanulmányozunk. Sokszor előfordul, hogy különböző analitikai módszerekkel nem mérhető mennyiségű, sőt nem detektálható koncentrációjú aktív centrumok jelenléte katalitikus tesztreakcióval kimutatható. Ilyen esetre mutattak példát Fejes és munkatársai, amikor a Brönsted-savas centrumokra nagyon érzékeny ciklopropán  $\rightarrow$  propilén reakcióval bizonyították, hogy szelektív mérgezéssel a NaY-FAU zeolitből az összes savcentrum eltávolítható [159]. A savcentrum-mentes katalizátor esetén a ciklopropán bomlássebessége a gázfázisú homogén bomlás sebességéhez közeli értékre csökkent le. A tesztreakció alkalmazása tehát kiegészíti a műszeres analitikai technikákat. Ha feltételezzük, hogy a mezopórusos anyagok pórusainak falában:



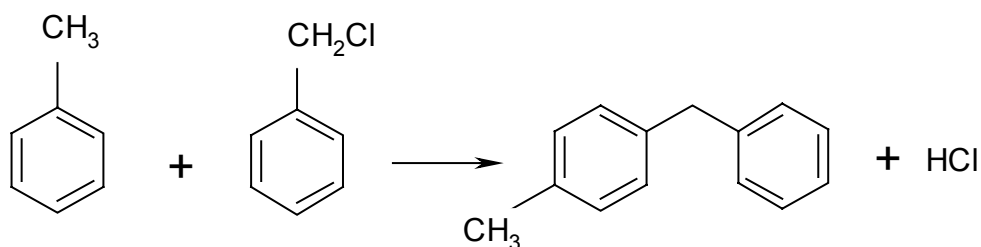
elemek fordulhatnak elő, akkor ezeknek az anyagokban Brönsted-savas centrumoknak kell lenniük. Ezek a centrumok lehetnek nagyon gyengék, de erősek is, szerkezetüktől és összetételüktől függően. Koncentrációjukat elsősorban az idegen ion határozza meg. Az általunk vizsgált katalizátoroknál a szilikátban átmenetifém-ionok vannak. Ezek redox tulajdonságot mutatnak. Ebből következik, hogy az anyagnak mutatnia kell katalitikus aktivitást oxidációs reakciókban.

Mivel mindkét típusú katalitikus centrum jelenlétére számítottunk, két különböző tesztreakciót használtunk. A kapott eredményeket az alábbiakban foglaljuk össze.

### 5.9.1. Toluol alkilálása benzil-kloriddal

A 11. táblázatban foglaltuk össze a katalitikus eredményeket. Két oxidáló ágens hatását vizsgáltuk a vanádiumot, titánt vagy cirkóniumot tartalmazó minták esetén. Két tendenciát lehet kiolvasni az eredményekből. Az egyik a két szilikát közötti különbséget mutatja. Az oxigénben előkezelt minták esetén az MCM-41-nél nagyon kicsi, míg az ugyanilyen idegen ionokat tartalmazó SBA-15-nél jelentős katalitikus aktivitás volt tapasztalható. Ennek a tendenciának a fordítottja mutatkozott az ózonnal kezelt katalizátoroknál, azaz az SBA-15 mintáknál nem volt lényeges különbség azon megfelelő minták között, amelyeket oxigénben vagy ózomban kezeltünk elő.

Reakció:



Az ózomban kezelt minták esetén a templátmolekulák égésekor jelentős lokális felmelegedés fordulhat elő a mezopórusokban. Ez a felmelegedés, amelyet nagyon nehéz lenne megmérni, oda vezethet, hogy a helyettesítő ionok részlegesen vagy teljesen kilépnek a falból. Ezáltal hibahelyek képződnek, amelyeket a templátégés termékeként képződő vízmolekulák foglalhatnak el. Ezek az adott környezetben úgy polarizálódhatnak, hogy egyik hidrogénjükön jelentős parciális pozitív töltés születhet, azaz savas centrumként viselkedhetnek. Tehát annak az anyagnak lesz a nagyobb a savkatalizálta reakcióban az aktivitása, amelyikből könnyebben lépnek ki a helyettesítő ionok. Az MCM-41 szerkezetből ez valószínűbb a kisebb falvastagság és a kisebb termikus stabilitás miatt.

Ha változik a helyettesítő ion koncentrációja, változik a savas centrumok száma is. Erre vonatkozó kísérleti adatok olvashatók egyik közleményünkben [160].

11. táblázat: A Friedel-Crafts alkilezés eredményei (konverzió %)

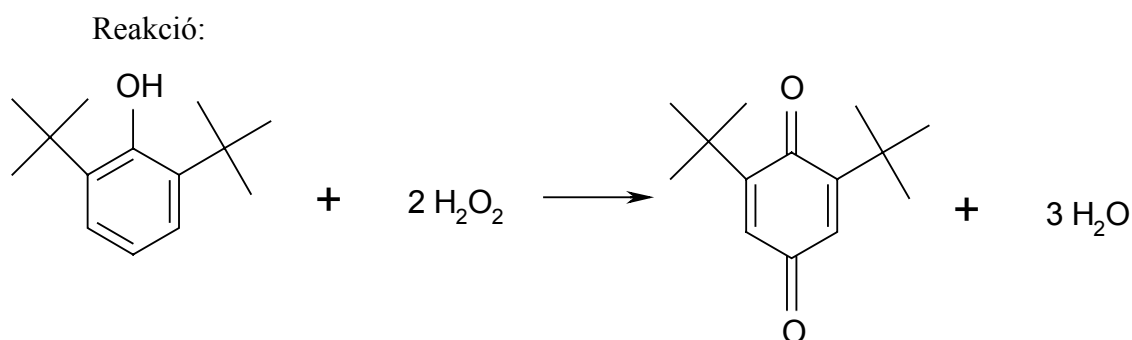
Konverzió (%)				
	Si-MCM-41	V-MCM-41	Ti-MCM-41	Zr-MCM-41
O <sub>2</sub>	0	0	1,9	1,3
O <sub>3</sub>	87,5	99,1	16,9	39

	SBA-15	V-SBA-15	Ti-SBA-15	Zr-SBA-15
O <sub>2</sub>	1,7	17,6	14,8	100
O <sub>3</sub>	1,1	18,6	14,4	100

### 5.9.2. 2,6-diterc-butilfenol oxidációja hidrogén-peroxiddal

A vegyipar nagy kihívása a szerves vegyületek szelektív katalitikus oxidációjához környezetbarát, olcsó oxidálószer (pl. molekuláris oxigén vagy hidrogén-peroxid), valamint heterogén fázisú, könnyen újrahasznosítható katalizátort találni. A hidrogén-peroxidos oxidáció igen szelektív és hatékony katalizátorának bizonyult a mikropórusos titán-szilikalit (TS-1), alkalmazása azonban limitált kis pórusmérete miatt. A szabályos szerkezetű mezopórusos anyagok felfedezésével megindultak a kísérletek a nagyobb méretű szubsztrátmolekulák szelektív oxidációjára. A titántartalmú MCM-41, MCM-48, HMS alkalmasnak bizonyultak ezen molekulák oxidációjának katalizálására. Ezért az ózonnal és oxigénnel kezelt, titán- és vanádiumtartalmú MCM-41 és SBA-15 minták, valamint különböző vastartalmú hexagonális és gömb alakú MCM-41 minták redox katalitikus aktivitását a 2,6-diterc-butilfenol hidrogén-peroxiddal történő oxidációjában vizsgáltuk.



A 12. táblázatban az oxigénben és ózonban templátmentesített titán- és vanádiumionokat tartalmazó MCM-41 és SBA-15 szilikátok katalitikus aktivitása látható. Megfigyelhető, hogy ennél a reakciónál az ózonban kezelt anyagok katalitikus aktivitása szignifikánsan nagyobb, mint az oxigénben előkezelteké. Ennek az oka a pórusok falából azok felületére vagy magukba a pórusokba kilépő idegen elemek lehetnek.

12. táblázat: Oxidációs reakció eredményei (konverzió %)

	Konverzió (%)			
	Ti-MCM-41	V-MCM-41	Ti-SBA-15	V-SBA-15
<b>O<sub>2</sub></b>	14,5	29,3	7,7	7,7
<b>O<sub>3</sub></b>	15,5	59,8	12	12,4

A 13. táblázatban a hagyományos módon, nitrogénben felfűtve majd oxigénnel 540 °C-on kezelt, különböző morfológiájú és vastartalmú MCM-41 minták konverzióértékeit gyűjtöttük össze. A kapott adatok azt mutatják, hogy növekvő vastartalommal nőtt a konverzió, amit a katalitikus aktivitás jellemzőjeként használhatunk. Az is látható, hogy az MCM-41 morfológiája nem befolyásolja jelentősen a katalitikus aktivitást.

13. táblázat: Az oxidációs reakció eredményei (konverzió %)

Minta	Si/Fe			
<b>Fe-MCM-41 gömb</b>	10	20	50	100
<b>Konverzió (%)</b>	17,8	9,1	7,9	6

Minta	Si/Fe			
<b>Fe-MCM-41 hexag.,</b>	20	25	125	
<b>Konverzió (%)</b>	11	9	8,2	

## 6. Összefoglalás

Az utóbbi másfél évtized katalizátorfejlesztési munkáinak egyik meghatározó területét jelentik a mezopórusos szilikátok előállításának, jellemzésének és katalitikus alkalmazásának érdekében végzett különböző szintű vizsgálatok. Munkánk során ehhez a témakörhöz kapcsolódva két mezopórusos, szilikátvázú anyagot (MCM-41 és SBA-15) tanulmányoztunk több oldali megközelítésben.

Kiindulásként irodalmi adatokra támaszkodva mindkét (MCM-41 és SBA-15) szerkezetet előállítottuk egyrészt csak tiszta szilíciumos, másrészt a vázban izomorf helyettesítőként idegen iont is tartalmazó formákban. A szilíciumiont ezekben az anyagokban részben helyettesítettük titán-, cirkónium-, vanádium- vagy vasionokkal. Az átmenetifém-ionok beépítéséhez az SBA-15 esetén tetrahidrofurános oldatot használtunk az adott ionok homogén eloszlásának biztosítására.

A mezopórusos szilikátok szintézisének befejező lépése a szerkezet kialakításához használt szerves templátmolekulák eltávolítása. Ez a lépés jelentős szerepet játszhat a katalitikus aktivitás terén is, a folyamat részleteinek felderítése érdekében különböző oxidálószerket és reakciókörülményeket alkalmaztunk. Vizsgáltuk a szerves anyag kiégetésének körülményeit oxigén, ózon, nitrogén-dioxid és dinitrogén-oxid atmoszférában, a 200-450 °C hőmérséklettartományban. A kiindulási anyagokat és az egyes kezelések után kapott közti vagy végtermékeket a rendelkezésünkre álló műszeres analitikai módszerekkel vizsgáltuk. A következő technikák alkalmazására nyílt lehetőségünk: röntgendiffraktométer, automata adszorpciós berendezés BET felület, pórusméret és pórusméreteloszlás meghatározásához, termikus analízis (derivatográf), infravörös-spektrofotométer, UV-VIS spektrofotométer, transzmissziós elektronmikroszkóp, NMR-spektrométer szilárd feltétellel ellátva, katalitikus teszthez alkalmas berendezés gázkromatográfiás termékanalízissel.

Korábbi munkák eredményei bizonyították, hogy az alacsony hőmérsékleten, ózonnal kezelt minták szerkezeti és katalitikus tulajdonságai sokkal kedvezőbbek, mint a hagyományos kiégetéssel nyert mintáké. Annak érdekében, hogy ezen a téren teljesebb képet kapjunk, további két oxidáló ágenssel ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) egészítettük ki a vizsgálatokat, és mind a négy reaktánsal 200, 400 és 540 °C hőmérsékleten hajtottuk végre Si-MCM-41 minták kiégetését.

A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a szerves templát 200 °C-on csak ózónáramban történő kezeléssel távolítható el teljes mértékben, a többi oxidáló ágens használata esetén a szerves anyag kisebb-nagyobb mértékben a szerkezetben marad. 400 és 540 °C-on végzett hőkezelés után azonban már egyik oxidáló ágens esetén sem található templátmolekulákra jellemző C-H vegyértékrezgési sáv az IR spektrumokon. A röntgendiffrakciós mérések, továbbá a nitrogénadszorpciós vizsgálatok eredményei azt is egyértelműsítik, hogy hőmérséklet jobban befolyásolja a pórusátmérő csökkenését, azaz a pórus zsugorodását, mint a templáteltávolító oxidáló ágens minősége. Mivel 400 °C-on végzett kezeléseket követően templátmolekulák bizonyítottan nincsenek már jelen a szerkezetben, a további vizsgálatokat a különböző átmenetifém-ionokat (Ti, V, Zr), mint lehetséges katalitikus centrumokat tartalmazó MCM-41 és SBA-15 mintákkal, ezen, az irodalomban szokásosnál (540 °C) alacsonyabb hőmérsékleten végeztük.

Az XRD mérésekkel kapott diffraktogramok mindegyik átmenetifém-iont tartalmazó MCM-41 minta esetén jellemzőek az MCM-41-szerkezetre, azaz tipikusan 3-5 reflexió jelenik meg a  $2\Theta = 2-10^\circ$  tartományban.

A minták röntgendiffraktogramjain az első (a legnagyobb intenzitású) reflexió helye nem változik olyan jelentős mértékben, mint azt a különböző hőmérsékleten azonos oxidáló ágenssel kiégetett mintákra kapott eredményekből láthattuk, azonban az ózon és nitrogén-dioxid alkalmazása esetén kisebb bázislap-távolságokat kapunk, még ha nem is olyan jelentős a különbség.

SBA-15 minták esetén is a szerkezetre jellemző röntgendiffraktogramokat kaptunk. A vanádium- és cirkónium-tartalmú anyagok esetében a reflexiók kisebb szögek felé tolódnak, ami a számított bázislap-távolságok növekedését eredményezi. Az adatokból megállapítható, hogy ez a viselkedés független az alkalmazott oxidáló ágensstől.

A transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételeken mind az MCM-41, mind az SBA-15 minták esetén tisztán látszanak a hexagonálisan rendezett, egységes pórusok, az úgynevezett méhsejtszerű szerkezet, illetve a párhuzamosan futó csatornák, illetve az is, hogy egyik oxidáló ágenssel kezelt minta sem szenvedett (az adott módszerrel kimutatható) morfológiai változást.

A nitrogénadszorpciós mérések eredményei szerint az MCM-41 minták izotermája az irodalmi adatoknak megfelelő, azaz az IUPAC osztályozás szerint a IV-es típusba tartozik, ami a mezopórusos anyagokra jellemző. A fajlagos felület,



pórusátmérő, bázislap-távolság és falvastagság értékeket összehasonlítva megállapíthattuk, hogy azok nem változnak jelentősen az oxidáló ágenssel, ami jelzi, hogy mind a négy reaktánsal 400 °C-on a templát eltávolítható az üreghrendszerből. A fémionok beépítésével sem a fajlagos felület, sem a pórusátmérő nem változik jelentősen.

Az SBA-15 minták izotermája is IV-es típusúnak adódott, de itt a nagyobb pórusátmérő miatt nagyobb, H1 típusú hiszterézis hurkot kaptunk. Az eredményekből kitűnik, hogy a tetrahidrofurán hozzáadásával előállított SBA-15 minták fajlagos felülete nagyobb, mint a hagyományos módon előállított SBA-15 minták fajlagos felülete, azonban a pórusátmérő nem különbözik, azaz a THF ezekben a szintézisekbe nem úgy működik, mint a mezitilén az MCM-41 szintézisekben, nem növeli meg a pórusátmérőt. Szerepe véleményünk szerint a fémionok oldott állapotban való tartására szűkül.

A titán tartalmú minták esetén a pórusátmérő sem változott a tisztán csak szilíciumot tartalmazó SBA-15 minták értékeihez képest, míg vanádium- és cirkónium-ionok beépítésekor a pórusátmérő megnövekedett. Ezt a jelenséget úgy lehet magyarázni, hogy az elsődlegesen képződött nanokristályok megváltoztatják a micellák méretét, ezáltal megnövelik a szilikát rácsállandóját. Továbbá megfigyeltük azt is, hogy a helyettesítő ion átmérőjében lévő, a szilíciumhoz viszonyított különbség kiegyenlítődik az amorf anyagban, és így nem tükröződik az illető szilikát pórusátmérőjében.

Az MCM-41 és SBA-15 minták infravörös spektrumai jellegzetes sávokat tartalmaznak. Az irodalomban a 960 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenő sávot a fémion egyértelmű beépülésének tekintik, vagy azt állítják, hogy ezt a sáv valójában két sáv szuperpozíciójaként jön létre, és szétválasztható a mérés előtti adszorbeálódott víz eltávolításával, és a szilanolcsoportok dehidroxilezésével. Ekkor egy 930-945 cm<sup>-1</sup> körüli sáv marad, amit egyértelműen a mezopórusos szerkezetben lévő fémion jelenlétének tekintenek. A spektrumokon jól látszik, hogy lényeges különbség nincs a 960 cm<sup>-1</sup> körül megjelenő sáv intenzitásában, és nem változik szisztematikusan sem a helyettesítő ion minőségével, sem az oxidáló ágens kémiai természetével.

Méréseink szerint egyetlen, nem felbontható, kissé kiszélesedett sáv észlelhető mind az idegen elemet tartalmazó, mind a tisztán szilícium tartalmú anyagoknál a templát kiegészítését követően. Úgy gondoljuk, hogy ez a sáv ugyanúgy új molekuláris környezetű Si–O–Si kötésektől ered.

Szabályos pórusrendszerrel rendelkező kristályos anyagokban, mint amilyenek például a zeolitok, a heteroionok többsége tetraédes környezetben található, s a rájuk jellemző UV-látható sáv többnyire megkülönböztethető a rácson kívüli oktaédes formára, vagy az átmenetifém saját oxidjára jellemző sávtól. Az idegen elem jelenléte a szerkezetben csökkenti a befogadó kristály stabilitását, amit zeolitok esetén már többször is bizonyítottak. A rendezett pórus szerkezetű szilikátoknál a helyettesítő ion kivándorolhat a falat alkotó amorf fázisból a fal felületére, vagy elhagyhatja a fal felületét, és a pórusokban rakódhat le. A zeolitokhoz képest a mezopórusos anyagokban a mozgás lehetőségeinek száma megnövekszik. Ez okozza az UV-VIS spektrumok komplexebb voltát ezeknél az anyagoknál. Az eredményeket tekintve elmondhatjuk, hogy valamennyi átmenetifém-ion tartalmú minta esetén a 400 °C-on, mindhárom oxidáló ágenssel végzett templátmentesítés eredményeképp a heteroionok bizonyos hányada a szerkezetből részlegesen vagy teljesen kilép.

Az NMR vizsgálatok alapján azt mondhatjuk, hogy a templáteltávolítás hajtóereje elsősorban a hőmérséklet és nem az oxidálószer minősége. Azt is kimutattuk, hogy a heteroatomok jelenléte nem befolyásolja szignifikánsan a templáteltávolítás során kialakuló Q2/Q3/Q4 atomok arányát.

A TG-MS vizsgálatokból megállapíthatjuk, hogy a Si-MCM-41 minták esetén az oxigénnel való kiegészítés során a templát bomlásának nagy része 150 és 400 °C között lejátszódik, azonban a csatornában lévő szerves templát maradékok csak 580 °C-ig távoznak el a mintából, és ezen a hőmérsékleten beáll a tömegállandóság. A nitrogénes kezelésnél a bomlás hőmérséklete nem tér el különösebben az oxigénes kezelésnél tapasztaltaktól, azonban a folyamatok nem fejeződnek be 580 °C-ig, további szerves templát maradt a csatornákból.

A Si-SBA-15 minták esetén, az oxigénben illetve héliumban történő kezelés során a blokk-kopolimer bomlási hőmérsékletére jellemző értékek már jobban eltérnek. Az oxigénben történő égetés esetén a templát bomlása 175 és 370 °C között játszódik le, és a tömegállandóságot 500 °C-on eléri a minta. A héliumos kezelés esetén a bomlás csak 250 és 600 °C között történik, és 600 °C-on még nem áll be a tömegállandóság, tehát a templát eltávozásában az oxidációnak alapvető szerepe van.

Teszteltük néhány szintetizált és szerkezeti vizsgálatoknak alávetett minta katalitikus aktivitását. Ezen az anyagok az aktivitása származhat a Brønsted-savas centrumok jelenlétéből, melyek koncentrációját elsősorban az idegen ion határozza meg. Mivel a vizsgált mintáinkba átmenetifém-ionokat építettünk be, ezek redox típusú

---

aktivitást mutathatnak. Sav-bázis jellegű reakciónak a toluol benzil-kloriddal történő alkilálását, míg redoxi folyamatnak a 2,6-*diterc*-butilfenol hidrogén-peroxiddal történő oxidációját választottuk.

A toluol benzil-kloriddal történő alkilálása esetén két oxidáló ágens (oxigén és ózon) hatását vizsgáltuk a vanádiumot, titánt, és cirkóniumot tartalmazó mintáknál. Azt tapasztaltuk, hogy az oxigénben előkezelt minták esetén az MCM-41-nél nagyon kicsi, míg az ugyanilyen idegen ionokat tartalmazó SBA-15-nél jelentős katalitikus aktivitás volt tapasztalható. Az ózonnal kezelt katalizátoroknál az SBA-15 és az MCM-41 mintáknál aktivitásában nem volt lényeges különbség, mindkét szerkezet esetén nagy aktivitást regisztráltunk.

Az oxigénben és ózonban templátmentesített titán- és vanádium-ionokat tartalmazó MCM-41 és SBA-15 szilikátok redox katalitikus aktivitását a 2,6-*diterc*-butilfenol hidrogén-peroxiddal történő oxidációjában vizsgáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy ennél a reakciónál az ózonban kezelt anyagok katalitikus aktivitása szignifikánsan nagyobb, mint az oxigénben kezeltéké, melynek oka a pórusok falából azok felületére vagy magukba a pórusokba kilépő idegen elemek lehetnek.

A hagyományos módon, nitrogénben felfűtve majd oxigénnel 540 °C-on kezelt, különböző morfológiájú és vasion tartalmú MCM-41 minták konverzióértékei azt mutatják, hogy növekvő vastartalommal nőtt a konverzió értéke, amit a katalitikus aktivitás jellemzőjeként használhatunk. Azt is megállapítottuk, hogy az MCM-41 morfológiája nem befolyásolta jelentősen a katalitikus aktivitást.

---

## 7. SUMMARY

One of the most important results in the development of catalysts and catalytic technology in the last two decades is the synthesis, characterization and application of mesoporous silicates. In connection with this field, we have performed detailed studies to learn about the nature of two mesoporous silicate structures, they are MCM-41 and SBA-15.

On the basis of literature data, both structures were prepared in either pure siliceous form or when silicon in the framework was isomorphously substituted by transition metal ions (titanium, zirconium, vanadium or iron). For the synthesis of the MCM-41 materials the conventional methods literature recipe was followed, while during the preparation of SBA-15 samples solutions of transition metal ion precursors were dissolved in tetrahydrofuran (THF) to assure the homogeneous distribution of modifier ions.

The final step in the synthesis of mesoporous silicates is the removal of the structure directing organic template. Since this process may also have importance in the development of catalytic activity, the effects of various oxidative agents and reaction conditions on template removal were studied as well. It was performed with pure oxygen, ozone, nitrogen dioxide or dinitrogen oxide in the 200–540 °C temperature range. The starting („as-synthesized”) materials, the intermediates and the final products were characterized with all the available instrumental techniques. The following methods were used: X-ray diffraction, automatic adsorption equipment for determining the specific surface area, pore size and pore size distribution, thermal analysis (derivatograph), IR spectrometry, UV-VIS spectrometer with diffuse reflectance adapter, transmission electron microscope, solid-state NMR spectroscopy and catalytic test reactions with gas-chromatographic product analysis.

The results of earlier studies proved that a low-temperature ozone treatment was beneficial regarding the structural and catalytic properties of the samples, at least compared to samples prepared by the conventional removal process. In order to learn more about the template removal process two additional oxidants (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) beside O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> were also used at 200, 400 and 540 °C reaction temperatures for the Si-MCM-41 samples.

The results confirmed that at 200 °C the organic template could only be removed fully with treatment in ozone, while the other oxidative agents left part of the organic material in the silicate structure. After heat treatments at 400 or 540 °C with any of the oxidants, C-H valence vibration bands characteristic of the organic template could not be found in the infrared spectra verifying that the template removal was complete, indeed.

The X-Ray diffraction patterns, as well as the results of nitrogen adsorption measurements have unambiguously proved that the decreases in the pore diameter, i.e. the shrinkage of pores are affected by the temperature in much larger extent than that of the template removal agent. Since after heat treatment at 400 °C, template molecules did not remain in the structure, the further investigations with the additional MCM-41 and SBA-15 samples containing transition metal (Ti, Zr, V) ions were performed at this temperature, and not at 540 °C generally applied in studies already published.

The XRD powder diffractograms obtained are characteristic of the MCM-41 structure, i.e. 3-5 typical reflections could be detected in the range of  $2\Theta = 2-10^\circ$ . The position of the first (and main) reflection changed to a smaller extent than for the samples treated with the same oxidant at higher temperatures. However, smaller pore diameter could be observed upon using ozone or nitrogen dioxide as template burning agents.

For the SBA-15 samples characteristic XRD patterns could also be registered. On the diffractograms of the vanadium- or zirconium-containing samples shifts towards smaller angles were detected indicating increase in pore diameters. This behaviour is independent of the agent used for treatment.

On the transmission electron micrographs the ordered hexagonal channel system of the MCM-41 samples well as the parallel pores characteristic of SBA-15 can be observed, proving that the oxidative treatments did not cause any observable morphological changes.

The nitrogen adsorption isotherms of MCM-41 samples correspond to the literature data. They are of type IV according to the IUPAC classification, and this type is characteristic of mesoporous materials. The measured BET surface areas, the calculated pore diameters and wall thicknesses all prove that the template organic molecules could be removed from the channel system at 400 °C with any of the oxidizing agents.

The isotherms of the SBA-15 samples can also be described as type IV, however, higher hysteresis loops (H1 type) could be generally obtained because of the larger pore diameters. Although the BET surface areas of the SBA-15 samples synthesized in the presence of THF are larger than those of the materials prepared by conventional method, the pore diameters are the same. At the beginning, THF was assumed to have similar role as mesitylene has in synthesis of MCM-41 – to increase the pore diameter –, however, on the basis of later the results a different picture can be drawn. The role of THF was established to keep the metal ions in the synthesis solution.

The pore size diameters of titanium containing SBA-15 samples are the same as that of the pure siliceous material; however, an increase in the pore size could be detected for the vanadium- and zirconium-containing samples. This effect may be explained by the formation of nanocrystallites enlarging the lattice constant of silicate structure. Moreover, it could be established that the differences between the diameters of the silicon and the modifier ions may equalize in the amorphous material, therefore the differences do not appear in the pore diameter of the given silicate.

Peculiar bands in the infrared spectra of MCM-41 and SBA-15 are characteristic to specific structure properties. It is accepted in the literature that the band appearing at  $960\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to metal ions in the framework structure. Others state that this band is actually formed through the superposition of two bands, which can be separated by the removal of water adsorbed before the measurement and the dehydroxylation of silanol groups. Performing this procedure, the remaining band at around  $930\text{-}945\text{ cm}^{-1}$  is accepted as an indication of the metal ion in the framework structure. IR spectra of our samples revealed that there was no significant difference in the intensity of the band at around  $960\text{ cm}^{-1}$ , there was no systematic change in the band by altering the metal ions to be built in. The spectra only showed one, non-separable band in this region both for the pure siliceous sample and the substituted materials. We suppose that the origin of this band – in each case - is the formation of Si-O-Si bonds in the new molecular environment.

In the crystalline materials with ordered pore system the T atoms exist in tetrahedral positions, therefore the characteristic UV-VIS bands can generally be distinguished from the specific bands of octahedral extra-framework formations or from the bands characteristic for the transition metal oxide. Several investigations with zeolites confirmed that the presence of extraneous T atom in the structure decreases the stability of the original crystalline material. The substituent ions can migrate to the

surface of the pore wall of the amorphous phase or these species can leave the surface to form some kind of deposit in the channel system. In the mesoporous materials the possibility of movements is higher in comparison with the zeolites resulting in more complex UV-VIS spectra. Considering our results, it could be established that during the template removal procedure at 400 °C using all of the oxidative agents, certain part of the T atoms exits the framework.

The Si NMR spectroscopic data revealed that the driving force of the template removal is rather the temperature than the nature of the oxidant. We showed that the presence of the heteroatoms did not affect significantly the ratio of Q2/Q3/Q4 atoms formed during the template removal procedure.

The TG-MS investigations pointed out that using oxygen as a template removal agent the main part of decomposition (or burning) of the organic template took place between 150 and 400 °C in Si-MCM-41, however, a rest of organics remained inside the channel system disappeared only at 580 °C. The mass stability was achieved only at this temperature. In helium atmosphere the characteristic temperature of template decomposition differed only to a small extent from the value detected using oxygen, however, the decomposition of organics did not finish at 580 °C, part of the template remained in the channel system.

For the SBA-15 samples the characteristic temperature of the block copolymer template decomposition differed depending on whether the treatment was performed in oxygen or helium atmosphere. Using oxygen the burning of the template took place between 175 and 370 °C and a final mass stability can be observed at 500 °C. Upon treatment in helium atmosphere the template decomposition starts only at 250 °C and it takes place until 600 °C, however, a real mass stability can reach only at higher temperature. These results prove the crucial role of oxidation in the template removal procedure.

The synthesized and characterized samples were also tested in catalytic reactions. The catalytic activity of these materials can originate from the presence of Brønsted acid sites. This activity is determined by the concentration of substituted T atoms. Moreover, the transition metal-containing samples may possess redox type catalytic activity. As test reactions, the alkylation of toluene with benzyl chloride as acid-base reaction and the oxidation of 2,6-ditert-butyl-phenol with hydrogen peroxide as redox process were chosen.

In the alkylation of toluene, the difference in the catalyst pretreatment – whether the template was removed with ozone or oxygen – was investigated over the various catalysts. The MCM-41 catalyst samples pretreated in oxygen had relatively low alkylation activity, while using catalysts of SBA-15 structure with the same modifiers high activities could be observed. For catalysts treated in ozone atmosphere there were no significant differences in the alkylation activities. Both structure types showed high activities independently from the modifier.

The oxidative catalytic activities of the MCM-41 and the SBA-15 samples containing titanium or vanadium pretreated in oxygen or ozone atmosphere were tested in the oxidation of 2,6-*ditert*-butyl phenol oxidation with hydrogen peroxide. Significantly higher activities of the samples pretreated in ozone were observed compared to the materials treated with oxygen. The differences may be explained by the presence of extra-framework species deposited on the surface of the walls or in the channel system.

The detected conversion in the oxidation test reaction over the iron-containing MCM-41 samples pretreated by the conventional template removal procedure clearly showed that the activities of the catalysts increased with the growing iron content, and the morphology of MCM-41 did not affect these activities.



## 8. Irodalomjegyzék

- 1 R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, (1982)
- 2 A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- 3 IUPAC manual of symbols and terminology, *Pure Appl. Chem.* 31 (1978) 578.
- 4 J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, DecaGen, Szeged, 1998.
- 5 S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- 6 M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* 331 (1998) 698.
- 7 M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* 352 (1991) 320.
- 8 R.H. Jones, J.M Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, A.M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 204.
- 9 C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davis, *Nature* 381 (1996) 295.
- 10 T. Shimizu, T. Yanagisawa, K. Kuroda, C. Kato, *Annual Meeting of the Chemical Society of Japan Abstract No. IXII D42* (1988), p. I761.
- 11 S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 680.
- 12 C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- 13 J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.I. Roth, M.E Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olsen, E.W. Sheppard, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art* [J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderlich, (Szerk.)] Elsevier, Amsterdam, 1994.
- 14 B.P. Feuston, J.B. Higgins, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4459.
- 15 G. Behrens, G.D. Stucky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 696.
- 16 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- 17 J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, W.J. Roth, S.E. Schramm, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1816.

- 18 J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- 19 G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 89-90 (2001) 439.
- 20 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* 261 (1993) 1299.
- 21 V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G.D. Stucky, K.K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 8 (1994) 921.
- 22 C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.* 2 (1993) 27.
- 23 J. Zhang, Z. Luz, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7087.
- 24 P.A. Windsor, in: G.W. Gray, P.A. Windsor (Eds.), *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, vol. 1, Ellis Horwood, Chichester, 1974.
- 25 A. Steel, S.W. Carr, M.W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1571.
- 26 A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science* 267 (1995) 1138.
- 27 J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2317.
- 28 J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlender. 1992. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- 29 N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Commun.* (1994) 967.
- 30 C.F. Cheng, W.Z. Zhou, D.H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 359.
- 31 Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* 368 (1994) 317.
- 32 Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176.
- 33 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- 34 S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.

- 
- 35 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- 36 K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun.* (2000) 2121.
- 37 B.L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki, *Chem. Commun.* (2000) 2389.
- 38 A. Tuel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 151.
- 39 R.D. Oldroyd, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, P.A. MacFaul, D.W. Snelgrove, K.U. Ingold, D.M. Wayner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2787.
- 40 A. Jentys, N.H. Pham, H.J. Vinek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3287.
- 41 I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1144.
- 42 C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, U.S. Patent 5,250,282, 1993.
- 43 P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321.
- 44 A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 147.
- 45 J.S. Reddy, A. Dicko, A. Sayari, *Synthesis of Porous Materials, Zeolites, Clays, and Nanostructures* 69 (1996) 405.
- 46 K.M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1994) 1059.
- 47 J.S. Reddy, P. Liu, A. Sayari, *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1996) 7.
- 48 S. Gontier, A. Tuel, *J. Catal.* 157 (1995) 124.
- 49 V. Pârvulescu, C. Anastasescu, B.L. Su, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 249.
- 50 Z. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinovski, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19595.
- 51 A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.* (1996) 651.
- 52 G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, P. Fisicaro, A. Zecchina, I. Rossetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, C. Lamberti, *J. Catal.* 208 (2002) 64.
- 53 Z.Y. Yuan, S.Q. Liu, T.H. Chen, J.Z. Wang, H.X. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 973.
- 54 G. Grubert, M.J. Hudson, R.W. Joyner, M. Stockenhuber, *J. Catal.* 196 (2000) 126.
- 55 H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Micropor. Mater.* 9 (1997) 13.
- 56 V. Pârvulescu, B.L. Su, *Catal. Today* 69 (2001) 315.

- 57 Y. Kuang, N. He, J. Wang, P. Xiao, C. Yuan, Z. Lu, *Coll. Surf. A* 179 (2001) 177.
- 58 M. Hsien, H.T. Sheu, T. Lee, S. Cheng, J. F. Lee, *J. Mol. Catal. A.: Chem*, 181 (2002) 189.
- 59 N. Ulagapan, C.N.R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 1047.
- 60 W. Zhang, J. Wang, P.T. Tanev, T.J. Pinnavia, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1996) 979.
- 61 T. Chapus, A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache, *Zeolites* 14 (1994) 349.
- 62 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068.
- 63 D. Zhao, D. Goldfarb, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1995) 875.
- 64 T.K. Das, K. Chaudari, A.J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2495.
- 65 Z.H. Luan, E.M. Maes, P.A.W. van der Heide, D.Y. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3680.
- 66 M.S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 898.
- 67 B.L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.* 13 (2001) 552.
- 68 Y. Han, F.S. Xiao, S. Wu, Y.Y. Sun, X.J. Meng, D.S. Li, S. Lin, F. Deng, X.J. Ai, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7963.
- 69 G. Calleja, R. van Grieken, R. Garcia, J.A. Melero, J. Iglesias, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 182 (2002) 215.
- 70 W.H. Zhang, J.Q. Lu, B. Han, M.J. Li, J.H. Xiu, P.L. Ying, C. Li, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3413.
- 71 W.S. Ahn, S.H. Jang, M.J. Kim, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 223 (2002) 286.
- 72 Z.H. Luan, J.Y. Bae, L. Kevan, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3202.
- 73 Y.M. Liu, Y. Cao, K.K. Zhu, S.R. Yan, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, *Chem. Commun.* 23 (2002) 2832.
- 74 V. Fornes, C. Lopez, H.H. Lopez, A. Martinez, *Appl. Catal. A:Gen.* 249 (2003) 345.
- 75 B.L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8356.
- 76 Y.Z. Zhu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.* 218 (2003) 396.
- 77 Y.H. Yue, A. Gedeon, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. D'Espinose, J. Fraissard, *Chem. Commun.* 19 (1999) 1967.
- 78 C. Nozaki, C.G. Lugmair, A.T. Bell, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13194.

- 79 Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today* 68 (2001) 3.
- 80 E. Briot, J.Y. Piquemal, J.M. Bregeault, *New J. Chem.* 26 (2002) 1443.
- 81 F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44 (2001) 95.
- 82 Á. Fudala, *Doktori értekezés JATE, Szeged* (1999) 75.
- 83 S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* 168 (1997) 194.
- 84 M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961.
- 85 S.Kawi, M.W. Lai, *Chem. Commun.* (1998) 1407.
- 86 V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* (1999) 2373.
- 87 M.T.J. Keene, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1998) 2203.
- 88 K. Sing, *Collids Surf. A.* 187-188 (2001) 3.
- 89 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- 90 G. Horváth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (1983) 470.
- 91 C.Y. Chen, H.X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.* 2 (1993) 17.
- 92 P. Van Der Voort, M. Baltés, E.F. Vansant, *Catal. Today* 68 (2001) 119.
- 93 T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant, *Adv. Coll. Int. Sci.* 103 (2003) 121.
- 94 J.M. Kim, S. Jun, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6200.
- 95 L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1216.
- 96 X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1556.
- 97 P.L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.K. Unger, *Langmuir* 11 (1995) 574.
- 98 X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6525.
- 99 M.L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 231.
- 100 V. Pârvulescu, C. Anastasescu, B.L. Su, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 249.
- 101 F.M.A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 557.
- 102 B. Notari, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253.
- 103 J. Wang, F. Lefebvre, J. Patrin, J. Basset, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2001) 269.
- 104 P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, *Zeolites* 4 (1984) 73.
- 105 H. Yang, G. Vovk, N. Coombs, I. Solkolov, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 743.

- 
- 106 L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1623.
- 107 H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G.A. Ozin, *Nature* 379 (1996) 703.
- 108 W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid. Interf. Sci.* 26 (1968) 62.
- 109 M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.* 9 (1997) 254.
- 110 W.S. Ahn, D.H. Lee, T.J. Kim, J.H. Kim, G. Seo, R. Ryoo, *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 39.
- 111 K.A. Koyano, T. Tatsumi, *Micropor. Mater.* 10 (1997) 259.
- 112 A.B.J. Arnold, J.P.M. Niederer, T.E.W. Nießen, W.F. Hölderlich, *Micropor. Mesopor. Mater.* 28 (1999) 353.
- 113 Z.Y. Yuan, J.Z. Wang, Z.L. Zhang, T.H. Chen, H.X. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 43 (2001) 227.
- 114 J. Kornatowski, B. Wichtlerová, J. Jirkovský, E. Löffler, W. Pilz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1067.
- 115 K.J. Chao, C.N. Wu, H. Chang, L.J. Lee, Sh. Hu, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 6341.
- 116 K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2317.
- 117 W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 170 (2001) 195.
- 118 E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9770.
- 119 H.P. Lin, S. Cheng, C.Y. Mou, *Micropor. Mater.* 10 (1997) 111.
- 120 D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1174.
- 121 D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 275.
- 122 S. Wu, Y. Han, Y.C. Zou, J.W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.Z. Liu, F.S. Xiao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 486.
- 123 F. Chiker, J.P. Nogier, F. Launay, J.L. Bonardet, *Appl. Catal. A: Gen.* 243 (2003) 309.
- 124 N.N. Trukhan, V.N. Romannikov, A.N. Shmakov, M.P. Vanina, E.A. Paukshtis, V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kriventsov, I.Yu. Danilov, O.A. Kholdeeva, *Micropor. Mesopor. Mater.* 59 (2003) 73.
- 125 M. Baltes, K. Cassiers, P. Van der Voort, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, E.F. Vansant, *J. Catal.* 197 (2001) 160.

- 126 E.A. Gunnewegh, S.S. Gopie, H. Van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 106. (1996) 151.
- 127 J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop, B.F. Chmelka, *J. Catal.* 221 (2004) 400.
- 128 E. Armengol, M.L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M.T. Navarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 519.
- 129 K.R. Kloetsra, M. van Laren, M. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1211.
- 130 Y.V.S. Rao, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2661.
- 131 I. Rodriguez, S. Iborra, A. Corma, F. Rey, J.L. Jordá, *Chem. Commun.* (1999) 593.
- 132 T.M. Abdel Fattah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1996) 665.
- 133 I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 30 (1995) 241.
- 134 J.S. Beck, R.F. Socha, D.S. Shihiba, J.C. Vartuli (Mobil Oil Corp.), *USA 5143707*, (1992) [*Chem. Abstr.* 118 (1993) 26784.]
- 135 R. van Grieken, J. Aguado, M.J. Lopez-Munoz, J. Marugan, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 315.
- 136 T. Joseph, S.S. Deshpande, S.B. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst, M. Hartmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 13.
- 137 M. Raimondo, P.M. Sinibaldi, A. de Stefanis, A.A.G. Tomlinson, *Chem. Commun.* (1997) 1343.
- 138 Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Colloid. Surf. A* 229 (2003) 1.
- 139 Z. Yun, Y. Xu, J. Xu, Z. Wu, Y. Wei, Z. Zhou, J. H. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 72 (2004) 127.
- 140 L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* 9 (1997) 500.
- 141 V. Antochshuk, M. Jaroniec, S.H. Joo, R. Ryoo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 141 (2002) 607.
- 142 X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *J. Porous Mater.* 3 (1996) 61.
- 143 H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino, S. Inagaki, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44 (2001) 755.
- 144 A. L. Doadrio, E. M. B. Sousa, J. C. Doadrio, J. Pérez Pariente, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, *J. Contr. Release* 97 (2004) 125.

- 
- 145 H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, S.H. Joo, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 60 (2003) 139.
- 146 K.K. Zhu, H.Y. He, S.H. Xie, X. Zhang, W.Z. Zhou, S.L. Jin, B. Yue, *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003) 317.
- 147 W.C. Choi, S.I. Woo, *J. Power Sources* 124 (2003) 420.
- 148 M. Urbán, Z. Kónya, D. Méhn, J. Zhu, I. Kiricsi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2003) 111.
- 149 G. Pál-Borbély, Á. Szegedi, K. Lázár, H.K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 150.
- 150 J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 296 (1998) 195.
- 151 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Hallenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373
- 152 Z. Kónya, V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Nano Lett.* 2 (2002) 907.
- 153 E.M. Flanigen, *Zeolite Chem. and Catal.* 171 (1976) 80.
- 154 G. Bellussi V. Fattore *Zeolite Chem. and Catal.* 69 (1991) 79.
- 155 P. Fejes, J. B.Nagy, K. Kovács, G. Vanko, *Appl. Catal. A.* 145 (1996) 155.
- 156 B. Paweewan, P.J. Barrie, L.F. Gladden, *Appl. Catal. A: Gen.* 185 (1999) 259.
- 157 F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 65 (2003) 1.
- 158 L.A. Solovyov, O.V. Belousov, A.N. Shmakov, V.I. Zaikovskii, S.H. Joo, R. Ryoo, E. Haddad, A. Gedeon, S.D. Kirik, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 146 (2003) 299.
- 159 P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, K. Varga, *Acta Phys. Chem.*, 24 (1978) 119.
- 160 A. Szegedi, G. Pál-Borbély, E. Meretei, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 820.