

B3721

**A SZOL-GÉL MÓDSZER NÉHÁNY ALKALMAZÁSA  
ÚJ KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

PHD. ÉRTEKEZÉS

TÉZISEK

KUKOVECZ ÁKOS

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK

SZEGED

2001



**TÉMAVEZETŐ:**

**DR. KIRICSI IMRE**

**EGYETEMI TANÁR**

## **Bevezetés**

A modern kémia kezdetei óta az anyagtudomány fejlődésének egyik fő hajtóereje a vegyipar igénye a jobb ill. korábban nem is létező anyagokra, melyekkel az emberi élet általános minősége javítható. Közismert, hogy a mai vegyipari eljárások legalább 70%-a heterogén katalitikus folyamatokon alapul, ezért nyilvánvaló, hogy az új, hatékonyabb heterogén katalizátorok fejlesztése örökzöld téma, melynek tudományos művelése folyamatosan szükséges.

A katalitikus kutatás és a vegyipar figyelme napjainkban többek között a mezopórusos (20-100 Å pórusátmérő) katalizátorokra irányul. Ennek oka egyrészt az, hogy a nyersanyagkészletek (pl. kőolaj) csökkenése kikényszeríti a korábban nagy méretük miatt nem hasznosított (pl. elégetett, aszfaltba kerülő stb.) molekulák kémiai feldolgozását, másrészt pedig mezopórusos csatornarendszerekben már lehetséges lenne olyan nagyméretű biomolekulák immobilizálása/reagáltatása is, melyek méretüknél fogva eddig a homogén katalitikus eljárások privilégiumai voltak.

A mezopórusos tartomány meghódítására az 1990-es évek elején felfedezett M41S katalizátorcsalád (melynek legismertebb képviselője az MCM-41) igen ígéretesnek tűnt. Noha a terület kutatása jelenleg is zajlik, mára talán kijelenthető, hogy az M41S család nem váltotta be teljes mértékben a hozzá fűzött reményeket, elsősorban a minták kis termikus és mechanikus stabilitása miatt. Az új mezopórusos anyagok és szintézismódszerek fejlesztése éppen ezért nem állt meg; ezeknek a kutatásoknak egyik ága a jelenleg harmadik reneszánszát élő szol-gél módszer alkalmasságának tanulmányozása olyan heterogén katalizátorok szintézisére, amelyek ugyan nem kristályosak, de szerkezetük hosszabb távú rendezettségét mutat, azaz pórusrendszerük szabályos vagy ahhoz közeli.

Doktori munkám feladata új, kontrollált pórusrendszerű, szilikát alapú, katalitikusan funkcionizált kompozit anyagok előállítása, jellemzése és katalitikus célú felhasználhatóságuk vizsgálata volt.

## **Előzmények**

Mai értelmezésünk szerinti szol-gél anyagokat először Ebelmann és Graham állítottak elő a XIX. század közepén. A tudományos érdeklődés a módszer iránt újra feltámadt a századforduló környékén (Ostwald, Lord Rayleigh) majd az 1960-as években (Roy). Heterogén katalitikus célú alkalmazásra az 1980-as évekig gyakorlatilag nem került sor, azóta azonban a szol-gél módszerrel kapcsolatos publikációk és szabadalmak száma rohamosan növekszik.

A módszer egyik előnye az, hogy a készítendő anyag összetétele és tulajdonságai a nagyszámú szintézisparaméterrel igen széles határok között változtathatók, ezáltal lehetőségünk van az anyagok jellemzőinek rendszerezett tervezésére és finomhangolására. Ezáltal az alkalmazások széles köre lehetséges, a kerámiaipartól az optoelektronikán át a gyógyszeriparig, beleértve természetesen a heterogén katalízis területét is. A szakirodalom szerint a szol-gél módszer elsősorban bonyolult kompozitok szintézisére használható, melyek katalitikus irányú funkcionálizálása három fő irányban történhet:

- Kompozit oxidmátrix előállítása, pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  stb.
- Átmenetifémek beépítése egyszerűbb oxidmátrixba.
- Aktív molekulák (pl. savcentrumok, biomolekulák, gyógyszerhatóanyagok) beépítése egyszerűbb oxidmátrixba.

A készülő szol-gél anyag pórusrendszere első közelítésben az elemi összetételtől függetlenül befolyásolható. A hagyományosnak tekinthető amorf mezopórusos anyagok mellett a legújabb eredmények szerint szol-gél módszerrel teljesen új, a természetben nem létező szilikátformák: nanocsövek és habok is előállíthatók.

Munkám során a szol-gél kémia három területével foglalkoztam részletesebben:

- Egyes  $\text{SiO}_2$  bruttó összegképlettel leírható anyagi rendszerek pórusjellemzőinek befolyásolása és vizsgálata. A pórusok belső felületének tanulmányozása a felületi fraktáldimenzió alapján.
- Átmenetifémekkel vagy heteropolisavakkal funkcionálizált  $\text{SiO}_2$  és/vagy  $\text{TiO}_2$  rendszerek készítése és jellemzése.
- A minták heterogén katalitikus alkalmazhatóságának vizsgálata tesztreakciókkal.

## **Módszerek**

A legáltalánosabb értelmezés szerint a "szol-gél módszer" kifejezés használható minden olyan szintézismódszere, ami folyadék halmazállapotból indul ki, és gél halmazállapotú, azaz nem kristályos szerkezetű terméket eredményez. Jelen értekezés szóhasználatában (a nemzetközi szakirodalmi gyakorlatnak megfelelően) szol-gél módszeren félfém- és/vagy átmenetifém-alkoholátok kontrollált katalitikus hidrolízisét, valamint a keletkező gél utókezelését (öregítés, szárítás, kalcinálás stb.) értjük.

A kísérleti munka során nagyszámú szilikátalapú kompozitot készítettem szol-gél módszerrel. Az anyagok elemi összetételét egyrészt a szintéziselegy összetételének változtatásával, másrészt a kész minták szintézis utáni kezelésével (impregnálás) szabályoztam. Mezopórusos

csatornarendszer kialakításához a szintéziselegyhez etilén-glikolt adagoltam. A makropórusos szilika nanocsövek előállítása DL-borkősav templáton, a szilika habok előállítása pedig Triton X-114 nemionos tenziddel történt.

A következő mintacsoportokat tanulmányoztam részletesen: (i) egy ill. két átmenetifémet (Co, Fe, Ni) tartalmazó mezopórusos  $\text{SiO}_2$  és/vagy  $\text{TiO}_2$ , (ii) szol-gél módszerrel a falba épített heteropolisavat ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) tartalmazó mezopórusos  $\text{SiO}_2$ , (iii) szol-gél szilikaszintézist követően, külön lépésben impregnálással előállított mezopórusos  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} - \text{SiO}_2$ , (iv) szol-gél módszerrel készített szilika nanocső és ennek  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnálással előállított származékai, (v) egy lépésben, szol-gél módszerrel készített, hab alakú  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} - \text{SiO}_2$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  kompozitok.

A minták jellemzéséhez felhasznált analitikai módszerek:  $\text{N}_2$  adszorpció, termikus analízis, XRD, AAS, FT-IR, piridin adszorpció mérése, diffúz reflexió UV-VIS, TEM, SEM, ammónia TPD,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. A mintákat a következő heterogén katalitikus reakciókban teszteltem: (i) szén nanocsövek növesztése CVD módszerrel, (ii) 1-butén izomerizáció és (iii) az 1,3-ciklohexadién és az akrolein Diels-Alder típusú cikloadíciós reakciója. A reakciók követése elektronmikroszkópiával, gázkromatográfiásan illetve IR spektroszkópiával történt. A felületi fraktáldimenzió kiszámítása a  $\text{N}_2$  adszorpció-deszorpció izotermákból történt a Frenkel-Halsey-Hill egyenlet illetve a Wang módszer alkalmazásával.

## **Eredmények**

### **1. Új mezopórusos és makropórusos szilikátbázisú kompozitok előállításával kapcsolatos eredmények**

1.1 Két ismert szintézismódszer (a szol-gél habképzés, illetve a heteropolisav vagy Al beépítés) kombinálásával új, az irodalomban eddig még nem közölt anyagokat, szilárd savas szilikahabokat állítottunk elő reprodukálhatóan.

1.2 Méréseink alapján módszert dolgoztunk ki a savas szilikahabok Brønsted és Lewis savasságának tervszerű befolyásolására. Megállapítottuk, hogy a savas centrumok számát és típusát a savas funkciót biztosító anyag (szerkezeti Al ill. heteropolisav) minősége és mennyisége mellett az alkalmazott utókezelés (hidrotermális kezelés és kiegészítés) is meghatározza.

1.3  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR mérésekkel bizonyítani tudtuk a szilikahabok hidrotermális kezelésének előnyös voltát. A kalcinálás előtt hidrotermálisan is kezelt habok  $Q_2/Q_3$  sziliciumatomjainak

aránya 1,8-szerese a kezeletlen habokénak. Több  $Q_4$  típusú Si-atom jelenléte bizonyítottan nagyobb mértékű térhálósodást, ezért nagyobb mechanikai stabilitást jelent.

- 1.4 Részletes (IR, TPD, tesztreakció) vizsgálatok alapján optimalizáltuk a szol-gél módszerrel előállított mezopórusos heteropolisav–szilika kompozitok összetételét savasság szempontjából.
- 1.5 A szol-gél módszert szisztematikusan alkalmaztuk két átmenetifémet tartalmazó  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  és  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  kompozitok előállítására. Az anyagok diffúz reflexiós UV-VIS spektrumai alapján feltételezzük, hogy egyes szol-gél módszerrel beépített átmenetifém párok esetén bizonyos elektronátmenetek csatolódhatnak. A csatolódásra kísérleti bizonyítékot a kétfémes szol-gél kompozitok Lewis savasságára megállapított kooperatív effektus szolgáltatott.

## **2. Az anyagok katalitikus alkalmazhatóságával kapcsolatos eredmények**

- 2.1 Bizonyítottuk, hogy az általunk előállított heteropolisav–szilika kompozitok a hagyományos alumínium-szilikátokkal összemérhető katalitikus aktivitást mutatnak az 1,3-ciklohexadién akroleinnel végbemenő Diels-Alder típusú cikloaddíciós reakciójában.
- 2.2 Megállapítottuk, hogy poláros oldószerekben a szol-gél heteropolisav–szilika kompozitok kisebb savasságuk ellenére is lényegesen jobb katalizátorok, mint az impregnálással készített minták. Míg víz-etanol eleggyel történő mosással az impregnált mintákból a heteropolisav gyakorlatilag teljesen eltávolítható (és ezért katalitikus aktivitásuk nagyságrendekkel lecsökken), addig a szol-gél mintákban a kémiaileg rögzített savas funkció és ezáltal a minta katalitikus aktivitása a mosás után is megmarad.
- 2.3 Igazoltuk, hogy a szol-gél módszerrel előállított kétfémes szilikátok alkalmasak többfalú szén nanocsövek heterogén katalitikus szintézisére. A hagyományos katalizátorokkal szemben a szol-gél minták hátránya a kisebb nanocső kitermelés, előnyük viszont az elérhető nagy tisztaság és homogén felszerkezet.

## **3. Elméleti ill. módszertani eredmények**

- 3.1 Az irodalmi módszer alapján előállított szilika nanocsövek anomáliás, szögletes keresztmetszetére választ keresve a nanocsövek képződését új mechanizmussal magyaráztuk. Ennek lényege, hogy a hidrogénhidakkal rögzített DL-borkősav molekulaegyütteseket nem közvetlenül a nanocső, hanem szilika lapok templátjainak tekintjük, a nanocsőképződést pedig másodlagos folyamatként fogjuk fel.

- 3.2 Morfológiai oldalról közelítettük meg a szol-gél anyagok fraktáldimenziójáról a szakirodalomban folyó vitát. Azonos elemi összetételű, de más-más szerkezetű (amorf mezopórusos anyag, nanocső, hab) anyagok esetén alapvetően különböző fraktálviselkedést tapasztaltunk.
- 3.3 A szakirodalomban elsőként vizsgáltuk a szol-gél szilikátok felületi fraktáldimenziójának függését az anyag mechanikai stabilitásától. Megállapítottuk, hogy az eredetileg nem fraktál makropórusos szerkezetek nyomás hatására összetörnek, és a közelebb kerülnek ahhoz, hogy felületi fraktálnak tekinthessük őket. A jelenséget mind a szilika nanocsövek, mind a szilika habok esetén értelmeztük.
- 3.4 Módszert javasoltunk a heterogén katalitikus Diels-Alder reakciók „in situ” IR spektroszkópiás követésére a C=O vegyértékrezgéshez rendelhető IR sáv finomszerkezete alapján. A módszer alapja, hogy a Diels-Alder reakció megszünteti a karbonilcsoport és a C=C kettőskötés konjugációját, ezért az IR jel a magasabb hullámszámok felé eltolódik.

### **Az eredmények hasznosítása**

A dolgozatban bemutatott eredmények alapvető jellegűek. Véleményem szerint hasznosításuk nem közvetlenül a vegyipar valamelyik területén, hanem további, irányított kutatások megalapozásaként lehetséges.

A szol-gél anyagok felületi fraktáldimenziójával és annak nyomásfüggésével kapcsolatos eredmények reményeim szerint hasznosíthatóak lesznek a fraktalitás és a katalitikus aktivitás kapcsolatát feltáró elméleti munkákban. Munkám legfontosabb gyakorlati eredményének a savas szilikahabok szintézisének megvalósítását tartom, melyek a jövőben alapul szolgálhatnak majd pl. nagy átteresztőképességű ipari membránreaktorok kifejlesztéséhez.

### **Publikációk**

#### **Az értekezés alapját képező közlemények**

1. Á. Kukovecz, T. Kollár, Z. Kónya, I. Kiricsi:

An FT-IR study on the acidity of bimetallic silica composites prepared by a complexing agent assisted sol-gel method.

*J. Mol. Struct.*, **482/483**, 1999, 39.

2. I. Kiricsi, Á. Kukovecz, Á. Fudala, Z. Kónya, I. Willems, J. B. Nagy:

Synthesis, characterization and catalytic application of inorganic nanotubes.

*Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2000, 1115.

3. **Á. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamási, A. Fonseca. J. B.Nagy.**  
I. Kiricsi:  
Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol-gel silica-aluminas.  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2000, 3071.
4. **Á. Kukovecz, Z. Kónya, D. Mönter, W. Reschetilowski, I. Kiricsi:**  
UV-VIS investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol-gel SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> matrices.  
*J. Mol. Struct.*, **563/564**, 2001, 403.
5. **Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi:**  
An FT-IR and UV-VIS study on the structure and acidity of sol-gel derived silica foams.  
*J. Mol. Struct.*, **563/564**, 2001, 409.
6. **Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi:**  
An FT-IR study on Diels-Alder reactions catalysed by heteropoly acid containing sol-gel silica.  
*J. Mol. Struct.*, **565/566**, 2001, 121.
7. **Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Pálinkó, D. Mönter, W. Reschetilowski, I. Kiricsi:**  
On the surface fractal properties of morphologically different sol-gel derived silicates,  
*Chem. Mater.*, **13**, 2001, 345.
8. **Á. Kukovecz, Zs. Balogi, Z. Kónya, M. Toba, P. Lentz, S-I. Niwa, F. Mizukami, Á. Molnár, J. B.Nagy, I. Kiricsi:**  
Synthesis, characterisation and catalytic applications of sol-gel derived silica– phosphotungstic acid composites,  
*Appl. Catal. A*, közlésre előkészítve.

#### **Az értekezés anyagának bemutatása előadások és poszterek formájában**

9. **Á. Kukovecz, Zs. Balogi, I. Kiricsi :**  
Synthesis, characterization and catalytic applications of sol-gel derived acidic silica foams.  
*Solid State Chemistry 2000*, 2000, Prága, Csehország, előadás.
10. **Á. Kukovecz, I. Kiricsi:**  
FT-IR spektroszkópia alkalmazásai heterogén katalitikus Diels-Alder reakciók vizsgálatában,  
*41. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, 1998, Budapest, előadás.
11. **Á. Kukovecz, Á. Fudala, I. Kiricsi:**  
Szilárd savak Diels-Alder reakciókra gyakorolt katalitikus hatásának vizsgálata,  
*XXI Kémiai Előadói Napok*, 1998, Szeged, előadás.



12. **Á. Kukovecz**, Z. Kónya, I. Kiricsi:  
UV-VIS investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol-gel SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> matrices.  
*XXV EUCMOS*, 2000, Coimbra, Portugália, poszter.
13. **Á. Kukovecz**, Z. Kónya, I. Kiricsi:  
An FT-IR and UV-VIS study on the structure and acidity of sol-gel derived silica foams.  
*XXV EUCMOS*, 2000, Coimbra, Portugália, poszter.
14. **Á. Kukovecz**, Z. Kónya, I. Kiricsi:  
An FT-IR study on Diels-Alder reactions catalysed by heteropoly acid containing sol-gel silica.  
*XXV EUCMOS*, 2000, Coimbra, Portugália, poszter.
15. I. Kiricsi, **Á. Kukovecz**, Á. Fudala, Z. Kónya, J. B. Nagy:  
Synthesis, characterization and catalytic application of inorganic nanotubes,  
*12<sup>th</sup> ICC*, 2000, Granada, Spanyolország, poszter.
16. **Á. Kukovecz**, Z. Kónya and I. Kiricsi:  
On the pressure dependence of the surface properties of porous sol-gel materials,  
*1<sup>st</sup> FEZA Conference*, 1999., Eger, poszter.
17. **Á. Kukovecz**, T. Kollár, Z. Kónya, I. Kiricsi:  
An FT-IR study on the acidity of bimetallic silica composites prepared by a complexing agent assisted sol-gel method.  
*XXIV EUCMOS*, 1998., Prága, Cserhorország, poszter.
18. **Á. Kukovecz**, T. Kollár, Z. Kónya, I. Kiricsi:  
Characterization of metal silicates prepared by the sol-gel method.  
*4<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis*, 1998., Smolnice, Szlovákia, poszter.
19. Z. Kónya, **Á. Kukovecz**, J.B. Nagy, I. Kiricsi:  
Catalytic activity of metal silicates prepared by the sol-gel method in the synthesis of carbon nanotubes,  
*4<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis*, 1998., Smolnice, Szlovákia, poszter.
20. **Á. Kukovecz**:  
Szol-gél módszerrel előállított katalizátorok szintézise, jellemzése és katalitikus aktivitása,  
*MTA Katalízis Munkabizottságának őszi ülése*, 2000, Debrecen, előadás.
21. **Á. Kukovecz**:  
Katalizátorok tervezése, szintézise, jellemzése és alkalmazása,  
*MTA Katalízis Munkabizottságának őszi ülése*, 1998, Mátraháza, előadás.

**Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó közlemények**

1. P. Fejes, I. Kiricsi, Á. Kukovecz, K. Kovács, K. Lázár, I. Marsi, A. Oszkó:  
Vas beépítése szodalitok szerkezetébe és átalakításuk más. vasat tartalmazó zeolit-féleségekké,  
*Magy. Kém. Foly.* **103**, 2001, 107.
2. I. Pálinkó, Á. Kukovecz., B. Török, T. Körtvélyesi:  
On the mechanism of a modified Perkin condensation leading to  $\alpha$ -phenylcinnamic acid stereoisomers - experiments and molecular modeling,  
*Monat. Chem.*, **131**, 2000, 1097.
3. T. Körtvélyesi, Á. Kukovecz, S. Lovas, I. Pálinkó:  
Intramolecular hydrogen bonding in  $\alpha$ -phenylcinnamic acids and their heteroatom-containing derivatives studied by ab initio quantum chemical methods,  
*J. Mol. Struct. Theochem*, **535**, 2001, 139.
4. G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó, M. Toba, Á. Kukovecz:  
Positional isomerization of dialkylphthalenes: a comprehensive interpretation of the selective formation of 2,6-DIPN over HM zeolite  
*J. Phys. Chem. A*, nyomdában.
5. Á. Kukovecz, I. Pálinkó:  
Calculated vs. measured IR characteristics of  $\alpha$ -phenylcinnamic acid stereoisomers: structural consequences,  
*J. Mol. Struct.*, **482/483**, 1999, 463.
6. Á. Kukovecz, J.T. Kiss, I. Pálinkó:  
Multimerization of Z- $\alpha$ -phenylcinnamic acid in solution: analysis via deconvoluted FTIR spectra,  
*J. Mol. Struct.*, **408/409**, 1997, 325.

**Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó előadások és posztterek**

7. Á. Kukovecz, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger:  
Low-Z EXAFS spectroscopy as a tool for the determination of the relation between structure and acidity in aluminosilicates,  
*Tudományos Diákköri Konferencia*, 1998, Temesvár, Románia, előadás.

8. **Á. Kukovecz**, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger:  
Structural XAFS investigations on aluminosilicates: Determination of relation between structure and acidity,  
*XX Kémiai Előadói Napok*, 1997, Szeged, előadás.
9. **Á. Kukovecz**, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger:  
Szerkezet és savasság kapcsolatának vizsgálata zeolitokban XAFS spektroszkópiával.  
*Magyar Zeolit Társaság éves közgyűlése*, 1997. Budapest, előadás.
10. **Á. Kukovecz**, I. Kiricsi:  
A ciklopropán adszorpciója módosított LTA zeolitokon,  
*Magyar Zeolit Társaság éves közgyűlése*, 1995, Budapest, előadás.
11. **Gy. Tasi**, F. Mizukami, I. Pálinkó, M.Toba, **Á. Kukovecz**, S-I. Niwa, Y. Kiyozumi,  
I. Kiricsi:  
Selective dialkylation of naphthalene: a combined theoretical and experimental study,  
*International Symposium on Zeolites and Microporous Materials*, 2000. Sendai, Japán. poszter.
12. **Á. Kukovecz**, I. Pálinkó:  
Calculated vs. measured IR characteristics of  $\alpha$ -phenylcinnamic acid stereoisomers: structural consequences,  
*XXIV EUCMOS*, 1998, Prága, Csehország, poszter.
13. **Á. Kukovecz**, J.T. Kiss, I. Pálinkó:  
Multimerization of Z- $\alpha$ -phenylcinnamic acid in solution: analysis via deconvoluted FTIR spectra,  
*XXIII EUCMOS*, 1996, Balatonfüred, poszter.