

SOFT- ÉS HARD TEMPLÁTTAL SZINTETIZÁLT MEZOPÓRUSOS OXIDOK ELŐÁLLÍTÁSA, JELLEMZÉSE ÉS FELHASZNÁLÁSA

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

DOBÓ DORINA GABRIELLA

Témavezetők: Dr. Kukovecz Ákos, egyetemi docens
Dr. Sági András, egyetemi adjunktus



Környezettudományi Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szeged
2018

1. Előzmények és célok

A nanoszerkezetű anyagok egyre nagyobb szerepet töltenek be napjainkban, köszönhetően néhány, a tömbi anyagokétól eltérő, előnyösebb tulajdonságuknak. A nanotechnológia ezen anyagok előállításával, vizsgálatával és felhasználási lehetőségeivel foglalkozik. Mivel ezen típusú anyagok iránt egyre nő a kereslet, fontos szempont a reprodukálható és gazdaságos előállításuk, illetve a termékek minél pontosabb és gyorsabb jellemzése.

Az IUPAC nevezéktan szerint a pórusos szilárd anyagok három csoportra oszthatók: a mikropórusos 2 nm alatti, a mezopórusos 2-50 nm, a makropórusos anyagok pedig 50 nm feletti pórusátmérővel bírnak. Nanopórusosnak általában a 100 nm-nél kisebb jellemző pórusátmérőjű anyagokat szokás nevezni. A nanopórusos szilárd anyagok készítése, analízise és felhasználása az anyagtudományban több évtizede folyamatosan kutatott téma. Ennek egyik oka a nagy fajlagos felületük ($\sim 100\text{-}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), amely katalizátorként, katalizátorhordozóként és adszorbensként történő felhasználására is lehetőséget ad. A fajlagos felület növelhető a pórusméret csökkentésével.

Doktori kutatásaim célja a különböző mezopórusos anyagok előállítása volt soft- és hard templátok alkalmazásával. Ezen belül elsősorban az előállítási körülmények változtatásának a termék tulajdonságaira gyakorolt hatását, másodsorban pedig a létrehozott új szerkezetek alkalmazhatóságát akartam jobban megismerni.

Munkánk egyik fő irányvonala a mag-héj struktúrák létrehozása, valamint az üreges nanoszerkezetek funkcionálizálása volt. Kutatásaink másik nagy témája a különböző mezopórusos oxidok előállítása és katalizátorhordozóként való felhasználása volt. Külön figyelmet fordítottunk a szilikahabokra, és azok nanokompozitokban történő felhasználására is.

2. Kísérleti rész

Munkánk során a mezopórusos anyagokon belül két nagy csoporttal foglalkoztunk. Egyrészt polisztirol-szilika mag-héj struktúrák szintézisével üreges szilika nanogömböket (HSNS) állítottunk elő. Hard templátként polisztirolt (PS) alkalmaztuk, amit hőkezeléssel távolítottunk el. A PS határozta meg a HSNS morfológiáját. A nanoszerkezetek méretét, morfológiáját transzmissziós (TEM) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) határoztuk meg. A megfelelő morfológiával és stabilitással rendelkező HSNS minták felületét funkcionalizáltuk: a felületi OH-csoportokat cseréltük le aminopropil-csoportokra toluolos, valamint metanolos közegben. A funkcionizálás sikerességét FTIR és Raman spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk.

Munkánk másik részében különböző soft- és hard templátok alkalmazásával állítottunk elő mezopórusos oxidokat. A soft templátok felhasználásával SBA-15 (Santa Barbara), SF (Silica Foam), MCF-17 (Mesoporous Cellular Foam) és KIT-6 (Korea Institute of Technology) mezopórusos szilikákat szintetizáltunk. Hard templátként az általunk előállított KIT-6-ot használtuk, így szintetizálva különböző mezopórusos oxidokat (Co_3O_4 , CeO_2 , MnO_2 , NiO). Minden esetben a mezopórusos oxidok morfológiáját és szerkezetét transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk. A mezopórusos oxidok szerkezetét röntgendiffrakciós (XRD) és kisszögű röntgenszórás (SAXS) vizsgálatoknak vetettük alá. A mezopórusos oxidok pórus szerkezetét nitrogén adszorpció-deszorpció izotermák alapján határoztuk meg. A mért adatokból a fajlagos felületet az adszorpció ágából a BET modell alapján, a pórusméret-eloszlást pedig az izoterma deszorpció ágából a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel számítottuk ki. Az SBA-15, MCF-17 és SF pórusos szilikákból méretkontrollált platina nanorészecskék felvitelével katalizátorokat készítettünk, valamint az SF mintákból foszforeszcens stroncium-alumináttal és titanát nanoszálakkal adalékolt nanokompozitokat is előállítottunk. A platina/szilika rendszereket az etanol gőzfázisú bontásában, valamint a fenil-acetilén és a trietil-szilán közötti folyadékfázisú hidroszililezési reakcióban teszteltük.

3. Új tudományos eredmények

T.1. Mezo- és makropórusos oxidformák előállításával kapcsolatos eredmények

- 1.1. Elsőként mutattuk meg, hogy az üreges szilika nanogömbök aminopropil funkcionálizálása toluolos közegben is elvégezhető anélkül, hogy az eljárás a morfológia sérülésével járna. Ehhez először polisztirol/SiO₂ mag-héj szerkezeteket állítottunk elő, majd hőkezeléssel eltávolítottuk a templátot, így üreges szilika nanogömböket kaptunk. Ezek felületi OH csoportjait aminopropil csoportokra cseréltük. A funkcionálizálás sikerességét Raman- és FTIR spektroszkópiai mérésekkel bizonyítottuk, a morfológia megőrzését TEM felvételekkel igazoltuk, az üreges szilika nanogömbök fajlagos felületét N₂ adszorpciós-deszorpciós mérésekkel határoztuk meg.
- 1.2. Felfedező alapkutatással járultunk hozzá a makropórusos szilikahabok (SF) gyakorlati alkalmazásának elősegítéséhez. Feltérképeztük a habok előállítási körülményei és a termék pórusszerkezete közötti összefüggéseket, és elsőként igazoltuk, hogy az eredeti szilikahab szintézis receptben szereplő Triton X-114 felületaktív anyag helyett a nála lényegesen olcsóbb Tween X-20-at használva is megfelelő szerkezetű hab készíthető. Módszereket dolgoztunk ki kétféle funkcionális módosító (titanát nanoszálak, foszfoszercens stroncium-aluminátok) szilikahabba építésére.
- 1.3. Kiszögű röntgenszórás mérésekből számított felületi fraktáldimenziók elemzésével kimutattuk, hogy a tömbökbe rendezett mezopórusos csatornákból álló SBA-15 pórusainak felülete lényegesen különbözik a mezopórusokat egy makropórusos rendszerbe integráltan tartalmazó szilikahabok (SF, MCF-17) pórusaiétól. Míg ez utóbbiak a sima felületet jelentő 2 körüli felületi fraktáldimenziót mutatják, addig az SBA-15 esetén ez az érték az érdes felületekre jellemző, 3 körüli érték.
- 1.4. Bizonyítottuk, hogy KIT-6 szilikát hard templátként használva lehetséges olyan mezopórusos fém-oxidokat (NiO, Co₃O₄, CeO₂, MnO₂) készíteni, amelyek morfológiájukban inverzen leképezik a templát KIT-6 szerkezetét. Az előállítási körülmények hangolásával megoldottuk a KIT-6 és a fém-oxidok gyártásának léptéknövelését. A NaOH-oldattal történő mosás idejének változtatása hatással van a mezopórusos fém-oxid morfológiájára; sikerült a 3D szerkezet mellett 2D nanoszálak előállítása is.

T.2. Mezo- és makropórusos oxidformák felhasználásával kapcsolatos eredmények

- 2.1. Kimutattuk, hogy az irodalomban általánosan elfogadott feltételezéssel szemben a pórusos szilika hordozók nem feltétlenül inerte heterogén katalitikus reakciókban. Ehhez pontosan szabályozott méretű, 6,6 nm átlagos átmérőjű platina nanorészecskéket vittünk fel SF, SBA-15 és MCF-17 hordozókra, majd az így kapott katalizátorokat a 100–300 °C hőmérséklet-tartományban gőzfázisú etanolbontási reakcióban teszteltük. Az SBA-15 hordozós katalizátor lényegesen aktívabbnak bizonyult a másik kettőnél (x2 turnover frequency érték), ami a pórusok felületének különbözőségével magyarázható (ld. 1.3 tézispont).
- 2.2. Elsőként határoztuk meg a különböző méretű platina nanorészecskékkel dekorált SBA-15 katalitikus aktivitását a fenil-acetilén és a trietil-szilán közötti hidroszililezési reakcióban 70 °C-on, folyadékfázisban, tetrahidrofurán közegben. Megállapítottuk, hogy a nagyobb (7,0 nm átlagos átmérőjű) Pt részecskékkel készített katalizátor használata lényegesen kedvezőbb a kisebb (1,6 nm átlagos átmérő) részecskékkel készítetténel, mivel előbbin kb. egy nagyságrenddel nagyobb konverzió és kb. 20%-al nagyobb főtermék-szelektivitás érhető el.

3. A doktori értekezés alapját képező közlemények

3.1. Morphology conserving aminopropyl functionalization of hollow silica nanospheres in toluene

Dorina G. Dobó, Dániel Berkesi, Ákos Kukovecz

JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE 1140 pp. 83-88. (2017)

IF (2016): 1,753 független hivatkozás: 1

3.2. Silica-Based Catalyst Supports Are Inert, Are They Not?: Striking Differences in Ethanol Decomposition Reaction Originated from Meso- and Surface-Fine-Structure Evidenced by Small-Angle X-ray Scattering

András Sápi, Dorina G. Dobó, Dániel Sebők, Gyula Halasi, Koppány L. Juhász, Ákos Szamosvölgyi, Péter Pusztai, Erika Varga, Ildikó Kálomista, Gábor Galbács, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 121 (9) pp. 5130-5136. (2017)

IF (2016): 4,536 független hivatkozás: 2

3.3. Photoelectrical response of mesoporous nickel oxide decorated with size controlled platinum nanoparticles under argon and oxygen gas

Juan Gómez-Pérez, Dorina G. Dobó, Koppány L. Juhász, András Sápi, Henrik Haspel, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

CATALYSIS TODAY 284: pp. 37-43. (2017)

IF (2016): 4,636 független hivatkozás: 2

3.4. Tuning the activity and selectivity of phenylacetylene hydrosilylation with triethylsilane in the liquid phase over size controlled Pt nanoparticles

Dorina G. Dobó, Dániel Sipos, András Sápi, Gábor London, Koppány L. Juhász, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

CATALYSTS 8 (1) pp 22. (2018)

IF (2016): 3,082 független hivatkozás:-

4. Előadások, poszterek, konferencia részvételek

4.1. Morphological characterization of inorganic nanocomposites

D. Dobó, A. Sápi, Á. Kukovecz

9th Students' Meeting Processing and Application of Ceramics (2011; Novi Sad, Serbia)-Book of Abstracts, ISBN 978-86-80995-97-7, p. 82 (2011) (szóbeli előadás)

4.2. Correlation of morphological and Raman spectroscopic properties in inorganic nanocomposites

Dorina Dobó, András Sápi, Ákos Kukovecz

31st European Congress on Molecular Spectroscopy (2012; Cluj-Napoca, Romania)-Book of Abstracts, ISBN: 978-973-647-912-0 p. 117 (2012) (szóbeli előadás)

4.3. Titanát nanoszerkezetekkel módosított kerámiák előállítása és jellemzése

Dobó Dorina, Sápi András, Dr. Kónya Zoltán

Helyi Tudományos Diákköri Konferencia, Kémia Szekció II. (2012; Szeged)
Elért helyezés: II. hely (szóbeli előadás)

4.4. Synthesis and characterisation of porous silica foam based phosphorescent strontium-aluminate composites

Dorina Dobó, Zoltán Györi, Viktor Havasi, Dr. Ákos Kukovecz, Dr. Zoltán Kónya

HSM Annual Meeting, 2013.05.23-25, Siófok (szóbeli előadás)

Díj: A Magyar Mikroszkópos Társaság Konferenciáján tartott kiváló előadásért

4.5. Foszforeszcens stroncium-aluminát adalékolt mezopórusos szilika habok szintézise és karakterizálása

Dobó Dorina, Györi Zoltán, Havasi Viktor, Dr. Kukovecz Ákos, Dr. Kónya Zoltán

XXXVI. Kémiai Előadói Napok, 2013.10.29. (szóbeli előadás)

4.6. Synthesis and characterisation of mesoporous silica foam based titanate nanostructure composites

Dorina Dobó, Tamás Somogyi, Dr. Ákos Kukovecz, Dr. Zoltán Kónya

HSM Annual Meeting, 2014.05.31, Siófok (szóbeli előadás)

4.7. 3D Mesoporous Oxide Supported Platinum Nanoparticles For Heterogenous Catalytic Applications – Gas vs. Liquid Phase Reactions,

Andras Sapi, H. Wang, C. Thompson, K. Juhasz, **D. Dobo**, M. Szabo, G. A. Somorjai, Z. Konya

11th Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, 2015.10.22.

4.8. Synthesis and Characterization of Platinum Nanoparticles with Controlled Size for Heterogen Catalytic Processes

K. L. Juhasz, M. Szabo, A. Szamosvolgyi, **D. Dobo**, A. Sapi, A. Kukovecz, Z. Konya

11th Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, 2015.10.23.

4.9. Pt nanorészecskékkel dekorált mezopórusos oxidok szintézise, karakterizálása, valamint felhasználása különböző felületkémiai reakciókban

Dobó Dorina, Juhász Koppány, Szabó Mária, Sipos Dániel, Boda László, Lázár Enikő, Szamosvölgyi Ákos, Dr. Sápi András, Dr. Kukovecz Ákos, Dr. Kónya Zoltán
XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, 2015.10.26-28., Szeged (szóbeli előadás)

ISBN 978-963-9970-64-9, p.76. (2015)

4.10. Synthesis and characterization of platinum nanoparticles with controlled size for heterogeneous catalytic processes

Koppány Levente Juhász, **D. Dobó**, D. Sipos, M. Szabó, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya

MMT Conference, Siófok, 21 May 2016

4.11. Synthesis and characterization of functionalized silica nanospheres

Dorina G. Dobó, Dániel Berkesi, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

33st European Congress on Molecular Spectroscopy 30 Jul-4 August 2016., Szeged, Hungary, ISBN: 978-963-9970-68-7 p. 67 (2016) (szóbeli előadás)

4.12. Silica based catalyst support are inert, aren't they? -Study of the 1.8 nm Pt nanoparticles anchored on different amorphous silica supports in ethanol decomposition reaction

Dorina G. Dobó, András Sápi, Gyula Halasi, Dániel Sebők, Koppány L. Juhász, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

13th Pannonian International Symposium on Catalysis, 19-23. September 2016. Siófok, Hungary, ISBN: 978-963-9970-56-4 p. 51 (2016) (szóbeli előadás)

4.13. Funkcionalizált szilika gömbök szintézise és karakterizálása/ Synthesis and characterization of functionalized silica nanospheres

Dorina G. Dobó, Dániel Berkesi, Dr. Ákos Kukovecz, Dr. Zoltán Kónya

HSM Annual Meeting, 2017.05.12. Siófok (szóbeli előadás)

4.14. Controlled Synthesis of Copper Nanocrystals with Various Shapes

M. Mohl, **D. Dobo**, P. Pusztai, A. Dombovari, A. Kukovecz, Z. Konya and K. Kordas

The Annual meeting of the NGS-NANO 18-19.09.2012, Åbo Akademi, Turku, Finland (2012)

4.15. Dramatically different mechanism and kinetics at solid/gas and solid/liquid interfaces for alcohol oxidation over size-controlled Pt nanoparticles,

András Sági, Hailiang Wang, Chris Thompson, Koppány Juhász, **Dorina Dobó**, Mária Szabó, Gabor A. Somorjai, Zoltán Kónya

MCM 2015 Multinational Congress on Microscopy, Eger, 2015.08.23-28.

4.16. Synthesis and Characterization of Pt Nanoparticles with Controlled Size for Catalytic Applications,

Koppány Levente Juhász, M. Szabó, **D. Dobo**, A. Szamosvolgyi, E. Lazar, T. Varga, A. Sapi, A. Kukovecz, Z. Konya

21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2015.09.28.

4.17. Study of 1.8 nm Pt nanoparticles anchored on different amorphous silica supports in ethanol decomposition reaction

Dorina G. Dobó, András Sági, Gyula Halasi, Dániel Sebők, Koppány L. Juhász, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, Hungary October 10, 2016. (poszter)

4.18. Liquid Phase Hydrosilylation over Size-Controlled Pt Nanoparticles

Dániel Sipos, **Dorina Dobó**, András Sápi

22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, Hungary October 10, 2016. (poszter)

4.19. Investigation of Pt/SiO₂ nanoparticles by solution and single particle mode

ICP-MS

Albert Kéri, Ildikó Kálomista, Ákos Szamosvölgyi, **Dorina Dobó**, Koppány Juhász, András Sápi, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Gábor Galbács

22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, Hungary October 10, 2016. (poszter)

4.20. Room temperature ethanol sensor with sub-ppm detection limit: improving the optical response by using mesoporous silica foam

Dániel Sebők, László Janovák, András Sápi, **Dorina G. Dobó**, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Imre Dékány

22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, Hungary October 10, 2016. (poszter)

4.21. Synthetisation and characterization of platinum nanoparticles in a wide range of size

Ákos Szamosvölgyi, Koppány Levente Juhász, András Sápi, Mária Szabó, **Dorina Dobó**, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, Hungary October 10, 2016. (poszter)

4.22. Understanding the photoelectrical response of mesoporous nikkell oxide decorated with controlled size platinum nanoparticles in different atmospheres

Juan Gómez-Perez, **Dorina G. Dobó**, Koppány L. Juhász, András Sápi, Henrik Haspel, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz

SIWAN7, 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary October 12-15, 2016. (poszter)

4.23. Size-controlled platinum nanoparticles: fabrication, characterization and application in heterogenous catalytic processes

Koppány L. Juhász, **D. Dobó**, M. Szabó, A. Sági, Á. Kukovecz, Z. Kónya
SIWAN7, 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary October 12-15, 2016. (poszter)

4.24. Optimization of SP-ICP-MS instrumental parameters for the measurement of surface modified nanoparticles

I. Kálomista, A. Kéri, Á. Szamosvölgyi, **D. Dobó**, K. Juhász, A. Sági, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya
SIWAN7, 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary October 12-15, 2016. (poszter)

4.25. Low ppm-range reflectometric ethanol sensor at room temperature: improving the optical response by using mesoporous materials

D. Sebők, A. Sági, **D. G. Dobó**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, L. Janovák, I. Dékány
SIWAN7, 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary October 12-15, 2016. (poszter)

4.26. Molecular level exploration of the complexity of hydrogenation of CO₂ over size controlled Pt nanoparticles supported on mesoporous NiO by in-situ DRIFTS and NAP-XPS techniques

Gyula Halasi, András Sági, János Kiss, **Dorina Dobó**, Kornélia Baán, Koppány Juhász, Zoltán Kónya
33RD European Conference on Surface Science, Szeged, Hungary, 27 Aug-1 Sep 2017.

4.27. Méretkontrollált nanorészecskék alkalmazása heterogén katalitikus folyamatokban

Juhász Koppány Levente, **Dobó Dorina**, Sipos Dániel, Sági András, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán
XI. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonkenese, 2017. október 15-17.

5. Egyéb közlemények

5.1. Interaction between amino-functionalized inorganic nanoshells and acid-autocatalytic reactions

Emese Lantos, Nirmali Prabha Das, Dániel Simon Berkesi, Dorina Dobó, Ákos Kukovecz, Dezső Horváth, Ágota Tóth

PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (20) pp. 13365, (2018)

IF (2017): 4,123 független hivatkozás:-

5.2. Molecular level exploration of the complexity of CO₂ hydrogenation over size controlled Pt nanoparticles supported on mesoporous NiO by in-situ DRIFTS and NAP-XPS techniques

András Sápi, Gyula Halasi, Janos Kiss, Dorina Dobó, Koppány Juhász, Vanessza Kolcsár, Gabor Vari, Vladimír Matolín, András Erdőhelyi, Akos Kukovecz, Zoltán Kónya

JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 122:(10) pp. 5553-5565. (2018)

IF (2016): 4,536 független hivatkozás:-

5.3. Photoelectrochemistry by Design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Performance

András Sápi, András Varga, Gergely F. Samu, Dorina Dobó, Koppány L. Juhász, Bettina Takács, Erika Varga, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Csaba Janáky

JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 121: pp. 12148-12158. (2017)

IF (2016): 4,536 független hivatkozás: 3

5.4. Room temperature ethanol sensor with sub-ppm detection limit: Improving the optical response by using mesoporous silica foam

Dániel Sebők, László Janovák, Dániel Kovács, András Sápi, Dorina G. Dobó, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Imre Dékány

SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL 243: pp. 1205-1213. (2017)

IF (2016): 5,401 független hivatkozás: 2

5.5. Determination of the platinum concentration of a Pt/silica nanocomposite decorated with ultra small Pt nanoparticles using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry

András Sápi, Albert Kéri, Ildikó Kálomista, **Dorina G. Dobó**, Ákos Szamosvölgyi, Koppány L. Juhász, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Gábor Galbács

JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY 32: pp. 996-1003. (2017)

IF (2016): 3,379 független hivatkozás: 2

5.6. Formation of CuPd and CuPt Bimetallic Nanotubes by Galvanic Replacement Reaction

Melinda Mohl, Dorina Dobo, Akos Kukovecz, Zoltan Konya, Krisztian Kordas, Jinquan Wei, Robert Vajtai, Pulickel M. Ajayan

JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 115:(19) pp. 9403-9409. (2011)

IF (2011): 4,085 független hivatkozás: 93

Összes referált közlemény: 10

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 4

Összesített impakt faktor: 40,068

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 14,007

Összes idegen hivatkozás: 105

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 5