

# Felületi köztitermékek azonosítása kísérleti és elméleti módszerekkel

KIRICSI Imre,<sup>a,\*</sup> KÓNYA Zoltán,<sup>a</sup> KUKOVECZ Ákos,<sup>a</sup> TASI Gyula,<sup>a</sup> GÁBOR A. Somorjai,<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, Rerrich Béla tér 1., 6720 Szeged, Hungary

<sup>b</sup>Chemistry Department, University of California Berkeley, Berkeley 94720, California, USA

## 1. Bevezetés

Amikor nanotechnológiáról hallunk, azonnal a számítógépek és a mikroelektronikai eszközök jutnak eszünkbe, joggal. Ebbe az ipari területbe több mint ezer milliárd USA Dollárt investáltak ez ideig. Köztudott az is, hogy ez az egyik legintenzívebben fejlődő ipar- és tudományterület. Kevésbé ismert viszont, hogy a kémiában, a katalízisben hasonló mértékű beruházás történt. A katalízis a kémia egyik legdinamikusabban fejlődő területe, amelyet a zöldkémia igényének előretörése hozott újabb lendületbe. A katalízisben bekövetkezett szemléletváltás szerint egy-egy reakcióban a szelektivitás magas értéken tartása lett a cél, aminek elérése érdekében hatalmas erőfeszítéseket tesznek világszerte. A nanotudományban (angol nevén *nanoscience*) a kémia irányából a határozott szerkezettel rendelkező nanoméretű részecskék szintézise és jellemzésük kaptak egyre erősödő szerepet.

A heterogén katalízis eredményei évtizedekkel ezelőtt betörték az iparba. Az egyik jellemző, a mai napig élő, működő példa a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reformáló katalizátor. Világviszonylatban felbecsülhetetlen értéket termeltek ezzel a katalizátorral, amely stacionáriusan, optimalizált körülmények között működik. Napjaink példája a gépkocsikba beépített kipufogógáz tisztító katalizátor. Kifejlesztéséhez az anyagtudomány, a fizikai-kémia törvényszerűségeit úgy hangolták össze, hogy a katalizátor változó működési körülmények között (hidegen, induló motor, melegen, erőltetett menetben) is hatékonyan működik. Ebben a katalizátorban összpontosult a kifejlesztéséig felgyülemlett tudás.

A nanotechnológia egyik alapelve a kicsitől a nagyig haladás elve, azaz a nanorészecskék előállítása általában nem az aprítás, hanem az összeépítés – akár atomokból vagy ionokból – a jellemző előállítási technológia. Az ez ideig összegyűlt kutatási eredmények azt mutatják, hogy lehetséges fém nanorészecskéket szintetizálni meghatározott, azaz előre tervezett morfológiával.<sup>1</sup> Ha ez így van, akkor össze lehet vetni az egykristályokon végzett kísérletek eredményeit, amelyek makroszkopikus, azaz több cm<sup>2</sup> felületről származnak az azonos, de nanométer dimenziójú felületeken tapasztaltakkal. Ebből az összehasonlításból több lényeges megfigyelés remélhető. Összehasonlítható a különböző kristálylapok katalitikus aktivitása és szelektivitása, azaz a katalitikus folyamat függése a felület szerkezetétől. Somorjai és munkatársai azt tapasztalták, hogy a hexagonális platina felület sokkal aktívabb mint a négyzetes a hexán és a heptán aromatiszációs reakciójában.<sup>2</sup> Hordozott katalizátorok esetén a szemcseméret hatása sokkal jobban tanulmányozható akkor, ha a részecskék mérete és

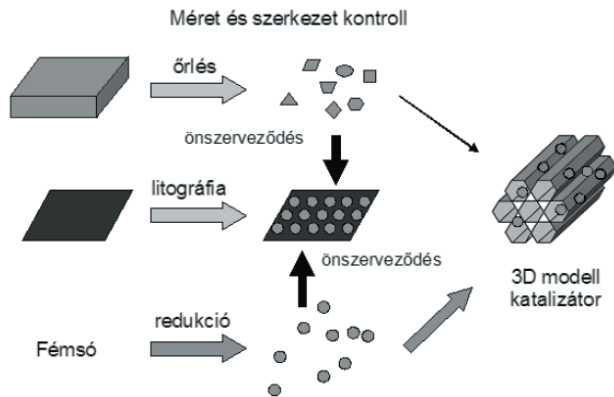
morfológiája azonos. Goodman adott erre példát kimutatva, hogy Au/TiO<sub>2</sub> katalizátor akkor a legaktívabb az alacsony hőmérsékletű CO oxidációban, amikor az aranyrészecskék 2-4 nm méretűek.<sup>3</sup> Hordozott fém katalizátorok esetén a hordozó/fém határfelület sokszor játszik döntő szerepet a heterogén katalitikus folyamatokban. Nemrégben Somorjai kimutatta, hogy a litográfiával létrehozott 28 nm-es platina szemcsék SiO<sub>2</sub> felületen PtSi képződéséhez vezetnek.<sup>4</sup> Ez a határfelületen kialakult vegyület elősegíti a ciklohexén dehidrogénezését.

Ha azt a célt tűzzük magunk elé, hogy készítsünk egy bizonyos reakcióban nagy aktivitású és szelektívus hordozós modellkatalizátort, akkor vizsgálnunk kell a nanorészecskék szintézis módszereit azért, hogy közben tarthassuk a részecskék felületi szerkezetét és méretét. Tanulmányozni kell továbbá a hordozó tulajdonságait, a hordozó szintézisét azért, hogy biztosítani lehessen a katalitikusan aktív részecskék lehető leghomogénebb eloszlását és lehorgonyzását a felületen. Bizonyos elképzelések szerint a nanométer méretű katalitikus részecskékhez mezopórusos anyagok használata lehet eredményes, hiszen ekkor a hordozó felülete, azaz csatornarendszere rendezett szerkezetű. Ezen megfontolások alapján célul tűztük ki egy nagyteljesítményű modellkatalizátor család előállítását, amelyben a katalitikus aktivitást hordozó nemesfém részecskék méretét, méreteloszlását és morfológiáját előre tervezett módon szabályozhatjuk és ezeket mezopórusos szilikátok csatornáiban deponáljuk azért, hogy a hőmérséklet emelés hatására bekövetkező agglomerációjukat meggátoljuk.

Először válasszunk ki egy alkalmas módszert határozott morfológiájú nemesfém részecskék előállítására és a mezopórusos szilikát szintézisére. Majd vizsgáljuk meg milyen módszer alkalmas az előre gyártott nemesfém nanorészecskék rögzítésére a mezopórusos anyag csatornáiban. A katalizátor előállítás stratégiáit az 1. ábrán szemléltetjük.

A nanorészecskék előállítása lehetséges tömbi fázisból kiindulva aprítással. Az őrlésből kikerülő termék általában heterodiszperz. Frakcionálással, pl. nedves szitálással vagy frakcionált ülepítéssel nagyság szerint frakciókra osztható és elérhető az egységes részecskeméret. Nem tudunk azonban tenni semmit a részecskék morfológiájának homogenizálásában. Továbbá, a kívánt szemcseméret tartományba eső frakció mellett attól kisebb és nagyobb átlagos szemcseméretűek is képződnek, azaz az anyag egy része hulladékká válik.

\* Kiricsi Imre, Tel: 06-62-544478; Fax: 06-62-544619; E-mail: kiricsi@chem.u-szeged.hu



1. Ábra. 3D modellkatalizátor előállításának lehetséges stratégiái.

Ez a felülről lefelé megközelítés tehát nem gazdaságos. Az alulról felfele, azaz amikor fémsóból indulunk ki és meghatározott körülmények között és adalékok jelenlétében végezzük a redukciót lehetőség van azonos szemcseméretű és morfológiájú részecskéket tartalmazó kolloid oldatok előállítására. Mindkét módszerrel készített nanorészecskékből lehet 2D és 3D modell katalizátort előállítani. Ebben a dolgozatban az előre gyártott platina nanorészecskékből és SBA-15 mezopórusos szilikátból, mint hordozóból álló katalizátorok előállítását, jellemzőit és tesztreakcióban mutatott aktivitását diszkuáljuk.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Vizsgáló módszerek

A kísérleteinkben használt anyagokat Röntgen diffrakciós mérésekkel (DRON-3 orosz gyártmányú műszer), BET fajlagos felület meghatározásával (Quantachrome Nova 2000 típusú automata berendezés), morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópián (Phillips CM10 típusú transzmissziós műszer) tanulmányoztuk.

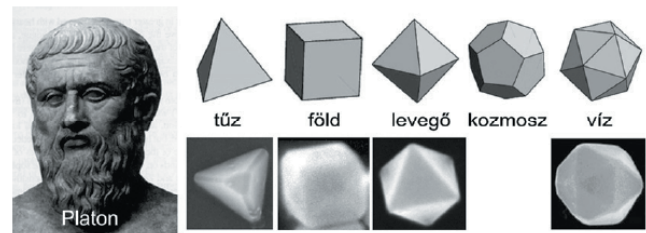
Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatainkhoz 10 mg/cm<sup>2</sup> vastagságú lemezeket préseltünk a por alakú katalizátorokból. Ezeket az önhordó lemezeket evakuálható küvetába helyeztük. A rendszer alkalmas volt a minták evakuálására, az önhordó lemezek hőkezelésére vákuumban, illetve bármely gáz jelenlétében. Az IR rendszer arra is alkalmas volt, hogy vele, mint reaktorral kinetikai vizsgálatokat lehessen végezni. Az adszorbeált fázis és a reagáló elegy gázfázisának időről-időre felvett spektrumaiból az adott összetételek meghatározhatóak voltak. A spektrumokat Mattson Genesis 1 típusú Fourier-transzformációs készülékkel vettük fel.

Reaktorkísérleteinkhez áramlásos reaktort használtunk. A reaktorba tömegáram szabályzókon keresztül vezettük be a reaktáns gázokat és a vivőgázt, ami legtöbb esetben nitrogén volt. Az analízist a reaktortérből meghatározott időpontokban vett minták GC-MS analízisével hajtottuk végre.

### 2.2. A katalizátorok előállítása

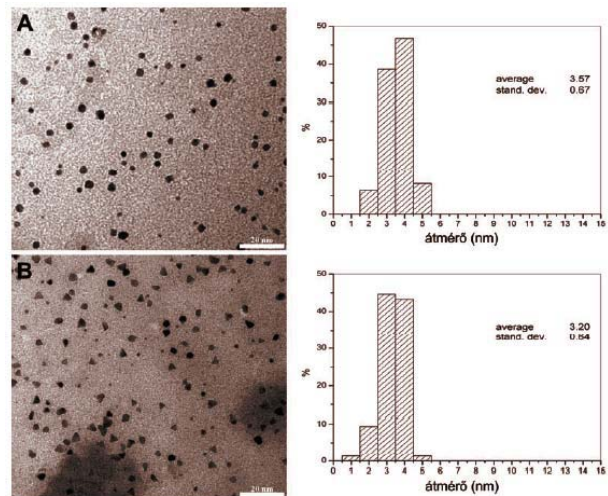
Az egységes morfológiával rendelkező platina nanorészecskéik előállítására több közleményben találunk

adatokat.<sup>5</sup> Csaknem mind az öt Platóni szabályos test szimmetriájának megfelelő morfológiájú nanorészecske előállítása ismert (2. ábra).



2. Ábra. Platóni szabályos testek és a megfelelő arany nanorészecskék.<sup>6</sup>

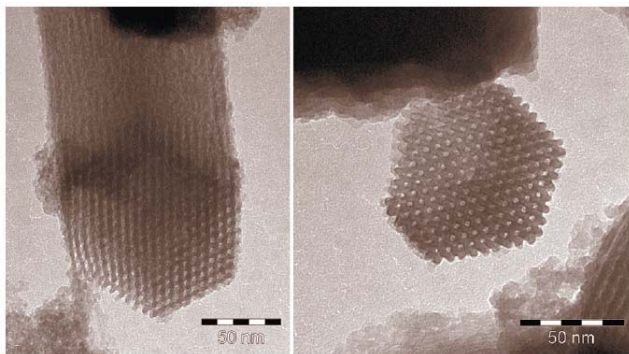
Azt tapasztaltuk, hogy a legkisebb reprodukálhatósági kockázattal köbös részecskék akkor állíthatók elő, ha poli(N-isopropilakrilamid)ot (NIPA) használunk felületvédő adaléknak. Tetraédres részecskék szintéziséhez hasonló okokból a poli(vinilpirrolidon), PVP, bizonyult legmegfelelőbbnek. A szintézishez használt platinasó koncentrációjának és a redukció hőmérsékletének változtatásával a részecskeméretet tudtuk változtatni. Két tipikus szintézis eredményeként nyert részecskékről készült TEM felvétel (köbös részecskék az A, míg tetraédres a B ábrarészen) és részecskeméret eloszlások láthatók a 3. ábrán. További részletek a platina nanorészecskék előállításáról hivatkozott dolgozatokban olvashatók.<sup>7</sup>



3. Ábra. Köbös (A) és tetraédres (B) Pt nanorészecskék és azok méreteloszlása.

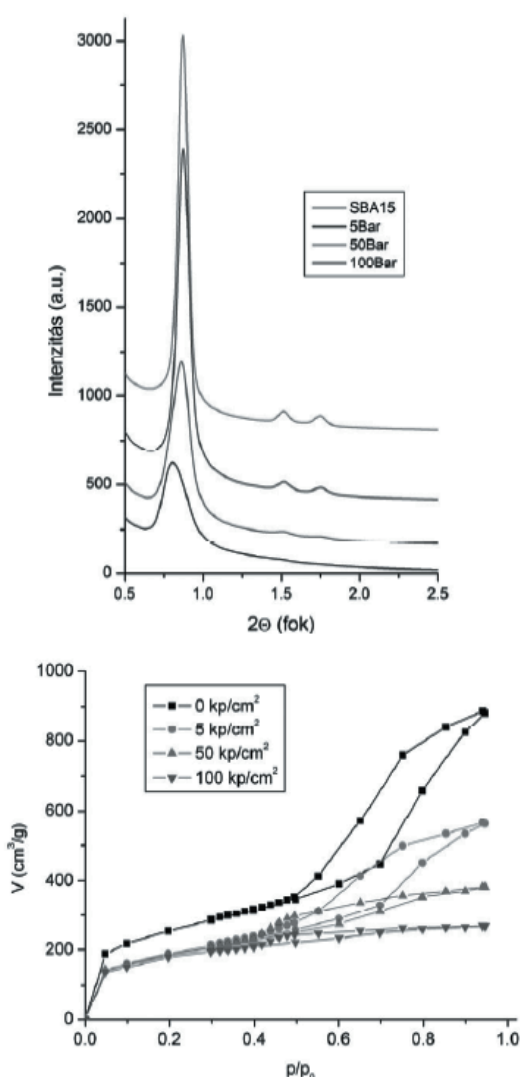
A mezopórusos szilikát, az SBA-15 szintézisét az irodalomból származó recept szerint hajtottuk végre.<sup>8</sup> A termék jóságát a templát kiégetést követően műszeres analitikai módszerekkel ellenőriztük. A kiégetett SBA-15 TEM felvételei a 4. ábrán láthatók. A kiindulási és a különböző kezeléseken átesett minták fajlagos felületét mértük meg, Röntgen diffraktogramját vettük fel.

Megvizsgáltuk, hogy mekkora nyomást lehet alkalmazni az SBA-15 szilikátra, ami még nem károsítja a pórusrendszert. Ismert ugyanis, hogy néhány mezopórusos anyag, mint az MCM-41 szilikát viszonylag kis nyomások hatására rendezettségének nagy részét elveszti.<sup>9</sup> Az általuk használt SBA-15 minta mechanikai stabilitására vonatkozó



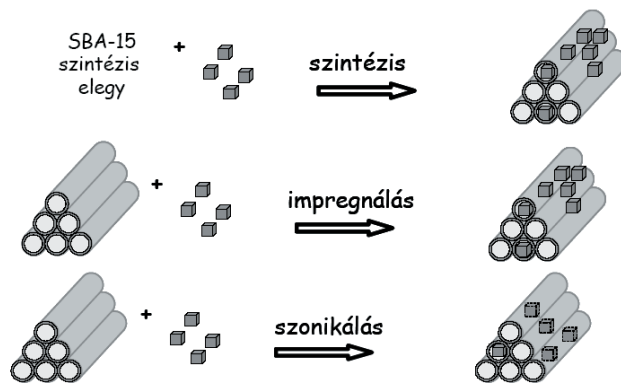
4. Ábra. A kiégetett SBA-15 TEM felvételei.

eredményeket az 5. ábra tartalmazza. Az ábrákról leolvasható, hogy maximum 5 bar nyomással célszerű dolgozni, mert az még nem okoz jelentős szerkezetbeli változásokat.



5. Ábra. Nyomás hatása az SBA-15 szerkezetére – (felső) XRD spektrumok, (alsó) nitrogén adszorpciós izotermák

A 3D modellkatalizátorok készítésénél három lehetőség van a részecskéknek a hordozóra(ba) való juttatására, Ezt mutatja a 6. ábrán látható séma.



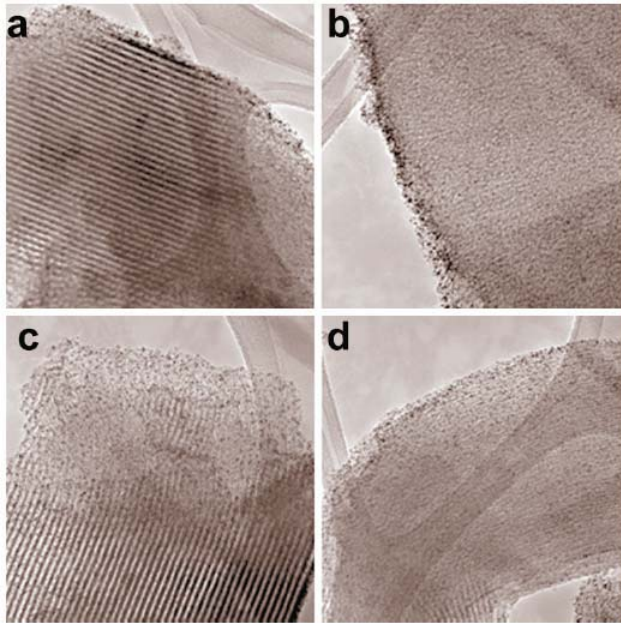
6. Ábra. 3D modellkatalizátorok készítésének három lehetősége.

A nanorészecskéket úgy vihetjük be a szilikát pórusaiba, hogy a szintéziselegyhez a szintézis megindítása előtt hozzákeverjük az őket tartalmazó kolloid oldatot. Szerencsés esetben lehetséges ugyanazt az anyagot használni a szilikát szintézishez szükséges micellaképzéshez és a nanorészecskék szintéziséhez felületvédő anyagként. A szintézissel való 3D modell katalizátor készítés néhány részletét megtaláljuk a szakirodalomban.<sup>10</sup> A szintézissel kombinált előállítás előnye, hogy szinte minden részecske a mezopórusos anyag csatornáiban foglal helyet. Hátránya, hogy lehetnek olyan részecskék, amelyek az adszorbátum molekula számára nem hozzáférhetők, mert vékony szilikát réteggel fedettek. Ha az előre gyártott fém nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldattal impregnáljuk a mezopórusos szilikát hordozót, akkor kicsi a valószínűsége annak, hogy a részecskék a pórusokba vándoroljanak. Ekkor a fém nanorészecskék döntően a mezopórusos szilikát külső felületén helyezkednek el és ily módon nem érvényesülhet a pórusok stabilizáló hatása. Az ultrahangos kezeléssel támogatott impregnálás esetén a nagy energia szinte belekalapálja a részecskéket a pórusokba. Ennél az eljárásnál a részecskék nagy része a pórusokban helyezkedik el.<sup>11</sup> A részecskeméret eloszlás szerinti nagyobb fémrészecskék a külső felületen helyezkednek el. Ennél az ultrahangos módszernél arra kell figyelmet fordítani, hogy a részecskék nagy hányada beférjen a pórusokba. Vizsgálataink döntő többségében ezt a preparálási módszert alkalmaztuk.

### 3. Eredmények és értékelésük

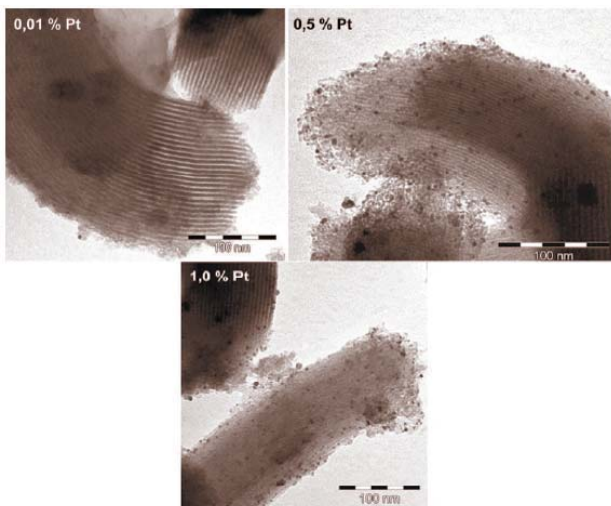
#### 3.1. Katalizátor preparálás

Az első feladat az ultrahangos kezelés időtartamának meghatározása volt. A vizsgálatok célja az volt, hogy kiderüljön, egy alkalmasan választott 3,7 nm átlagos részecskeméretű platina kolloid oldatból milyen körülmények között lehet a legtöbb részecskét az SBA-15 (átlagos pórusátmérő 6,7 nm) pórusaiba deponálni. A kísérletben az ultrahangos kezelés idejét változtattuk.<sup>11</sup> A 7. ábrán bemutatott TEM felvételek szerint 3 perc ultrahangos kezelés után a Pt nanorészecskék a szilikát külső felületén adszorbeálódtak. 10 perc után már több részecske migrált a csatornába és 30 perc után már a részecskék többsége van a szilikát pórusaiban. 90 perces kezelés hatására a részecskék jól eloszolva találhatók a szilikát pórusaiban.



7. Ábra. Pt nanorészecskék SBA-15 szerkezetbe juttatása ultrahangos kezeléssel – TEM felvételek – (a) 3 perc, (b) 10 perc, (c) 30 perc, (d) 90 perc.<sup>11</sup>

A következő kísérletekben arra kerestük a választ, hogy a platina koncentráció növelésével történik-e változás a mezopórusos szilikát rendezett pórusszerkezetében, azaz romlik-e a pórusrendszer rendezettsége. A 8. ábrán bemutatott TEM felvételek szerint szignifikáns romlás csak az 1,0 % Pt tartalmú anyagnál volt észlelhető.



8. Ábra. Különböző Pt-tartalmú Pt/SBA-15 katalizátorok TEM felvételei.

### 3.2. A katalizátorok jellemzése

Az elkészített katalizátorokat fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük. Az 1. táblázatban foglaltuk össze a fajlagos felület értékeit különböző platina-tartalmú katalizátorok esetén. Itt is igazolódik az a megállapításunk, mely szerint az 1,0 % Pt tartalmú mintánál szerkezeti változás is lejátszódik.

A katalizátorok hőstabilitása 800 °C-ig nem változik, amint azt a növekvő hőmérsékleteken előkezelt minták fajlagos

felület értékei mutatják. Az irodalomban megtalálható adatok szerint a platina nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok fém komponense nem sérül<sup>12</sup> 500 °C-on végzett hőkezelés hatására (lásd 1. táblázat megfelelő oszlopa). Ennek a kezelésnek a célja a katalizátorminták szerves anyag tartalmának kiégetése.

1. Táblázat. Platina-tartalmú katalizátorok fajlagos felület értékei.

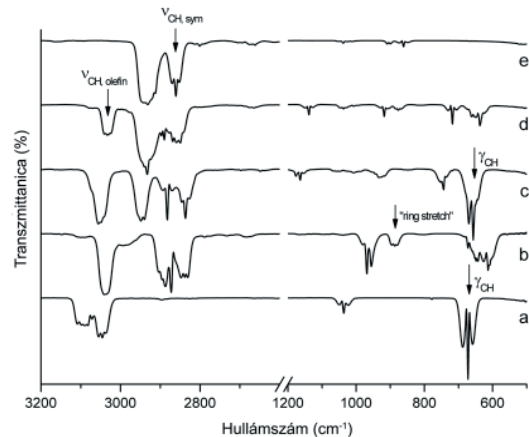
Koncentráció (t%)	Fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	
	Szintézis után	2 h 500 °C O <sub>2</sub>
0,01 % Pt	675	656
0,05 % Pt	647	644
0,1 % Pt	532	553
0,5 % Pt	548	564
1,0 % Pt	361	290

### 3.3. Reakció

Mind a reaktorkísérleteknél, mind az infravörös-spektroszkópiás vizsgálatoknál az alkalmazott katalizátor előkészítés a következő volt. A nyers katalizátort a reaktorban, illetve az IR cellában evakuálás 500 °C-on oxidáltuk a szerves anyag tartalom eltávolítása érdekében. Ezután az IR cella állandó evakuálása, a reaktor argon öblítése mellett lehűtöttük. 300 °C-on hidrogénben redukáltuk a katalizátor mintákat, majd a hidrogént elszívattuk, illetve kiöblítettük. Ezután felvettük a katalizátor infravörös spektrumát. Bemértük a reaktánsokat és időközönként spektrumot vettünk fel mind a gázfázisban, mind az adszorbeált fázisban lévő termékekről. A reaktorkísérletekben a reaktorból on-line GC-MS analízist hajtottunk végre.

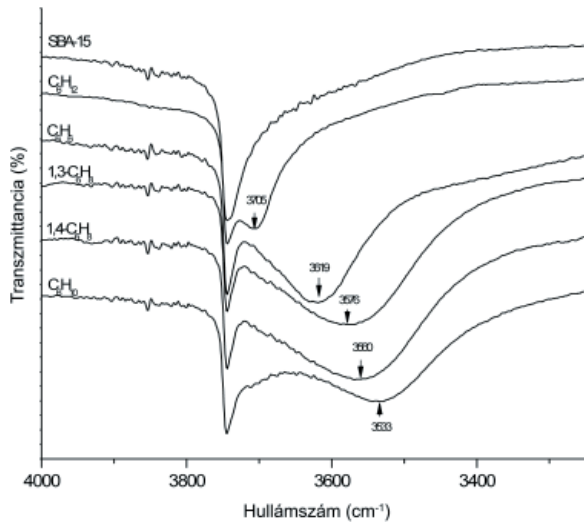
A reaktor kísérletek alapján a konverzió függését vizsgáltuk a reakcióidő függvényében.

Az infravörös-spektroszkópiás méréseknél kiválasztható volt egy-egy tartomány, amelyben a ciklohexén hidrogénezési-dehidrogénezési reakció termékeinek nem átfedő elnyelése volt (ez látható a 9. ábrán). Az egyes sávok alatti területeket kiszámítottuk és ábrázoltuk a reakcióidő függvényében. Ebben az esetben tankreaktorként használtuk az infravörös cellát. Az infravörös cellában lévő katalizátor lemezke spektrumát időről időre felvettük és így monitoroztuk az adszorbeált fázist.



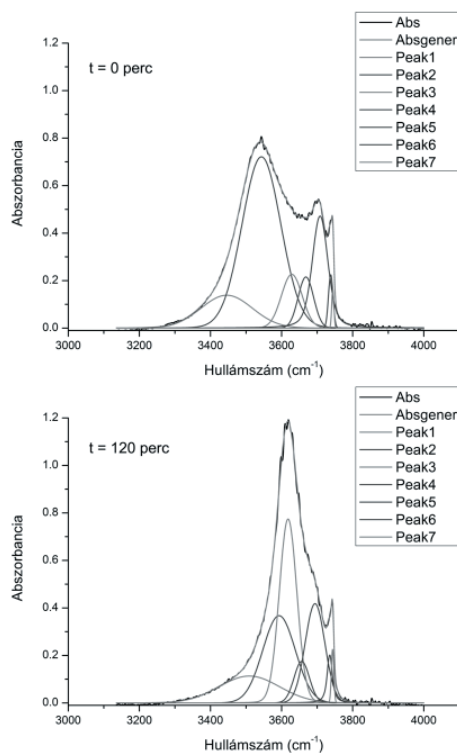
9. Ábra. A vizsgált reakcióban részt vevő gázok IR spektrumai – (a) benzol, (b) 1,4-ciklohexadién, (c) 1,3-ciklohexadién, (d) ciklohexén, (e) ciklohexán.

Az SBA-15 platina nélkül inaktív volt a reakcióban. Sem a ciklohexén, sem egyik várható köztitermék nem reagált a hordozón 200 °C hőmérsékletig. Reakció csak a platina tartalmú mintákon volt megfigyelhető. Azt vettük észre, hogy az adszorbeált ciklohexén, ciklohexadiének, a ciklohexán és a benzol különböző mértékű eltolódást okoz az SBA-15 mezopózusos szilikát spektrumában az Si-OH tartományban. Ezt mutatja a 10. ábra. Ezt a megfigyelést használtuk fel indirekt indikátorként a reakció követésére.



10. Ábra. Az SBA-15 OH-sávjainak eltolódása különböző adszorbensek jelenlétében.

Dekonvoluáltuk a spektrumokat, majd integráltuk az egyedi reprezentatív sávokat (ld. 11. ábra). Az integrált területekből megszerkeszthetők voltak a kinetikai görbék, amelyek második, független adatot szolgáltattak a reakció lefolyására.

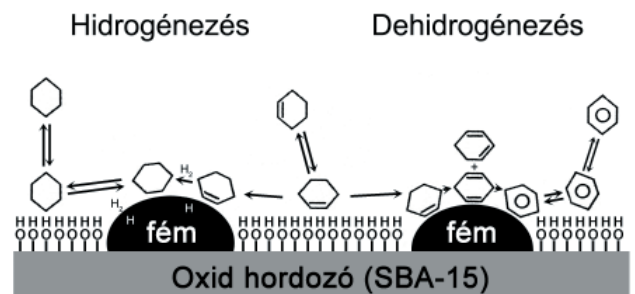


11. Ábra. Az OH-csoportokon adszorbeált fázis dekonvoluált spektrumai.

Elméleti úton számítottuk ki az egyes termékként szóba jöhető komponensek adszorpciójához várható elméleti infravörös spektrumokat. Az elméleti vizsgálatokhoz, az SBA-15 mezopózusos szilikátban levő OH-csoportok lokális környezetének a modellezésére, egy megfelelő méretű klasztert választottunk: HO-Si(OSiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. A reakciórendszer komponenseinek a modellrendszerrel való kölcsönhatását Hartree-Fock (HF),<sup>13</sup> B3LYP sűrűségfüggő funkcionál<sup>14</sup> és másodrendű Møller-Plesset (MP2)<sup>15</sup> szinteken tanulmányoztuk a Gaussian program<sup>16</sup> segítségével. Teljes geometriai optimalizálást hajtottunk végre a modellrendszerre és a kérdéses adszorpciós komplexekre, azaz semmiféle szimmetria-megkötést nem tettünk a számítások során. A geometriai optimalizálással kapott kritikus pontok természetét a Hesse-mátrix sajátértékeinek az analízise révén minden esetben ellenőriztük. Az eredmények azt mutatják, hogy a HF és a B3LYP módszerek – az MP2 módszerrel szemben nem képesek az adszorpciós komplexekben kialakuló intermolekuláris kölcsönhatások megfelelő leírására, azaz nem jönnek létre stabilis adszorbátumok a felületen. A következőkben ezért csak az MP2 szinten kapott számítási eredményeket fogjuk bemutatni.

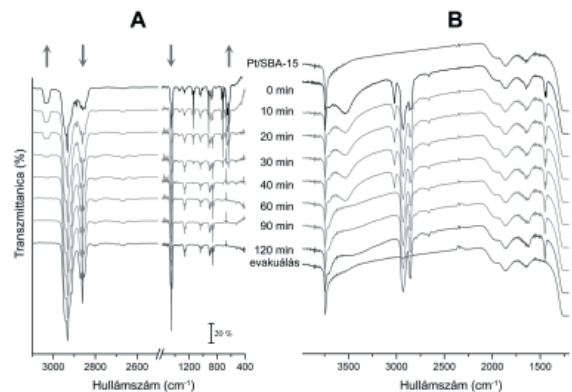
### 3.4. Infravörös spektroszkópiás eredmények

A 12. ábra mutatja a reagáló rendszer részleteit. Látszik, hogy a gázfázisban jelen lévő komponensek és az adszorbeált fázisban lévők egyaránt mérhető IR spektroszkópiásan. Ez utóbbi esetben az adszorbátumok által perturbált OH-csoportok rezgésének eltolódását detektáljuk.



12. Ábra. A vizsgált katalitikus rendszer modellje.

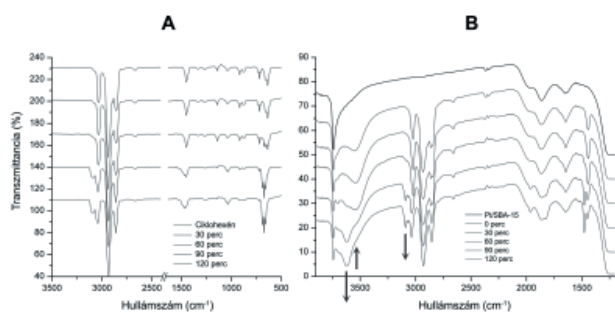
A 13. ábrán mutatunk be egy spektrum sorozatot, amelyet ciklohexén hidrogénezése során vettünk fel. (További kísérleti paraméterek az ábraaláírásban találhatóak.)



13. Ábra. Ciklohexén hidrogénezése szobahőmérsékleten – (A) gázfázis, (B) adszorbeált fázis.

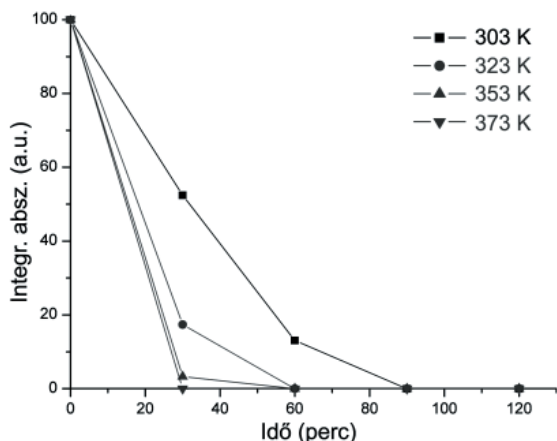
A spektrumokból (a 2700-3300  $\text{cm}^{-1}$  tartomány) látszik, hogy a gázfázisban különböző reakcióidőknél jelen lévő ciklohexén kettőskötéséhez rendelhető infravörös sáv csökken a reakcióidőben, a ciklohexánra jellemző sáv pedig növekszik. Ha az ábra b oldalát vizsgáljuk, akkor hasonló spektrális változások észlelhetők. A 2700-3300  $\text{cm}^{-1}$  tartományban az adszorbeált ciklohexén kettőskötésének sávja csökken, a termék ciklohexáné pedig növekszik. Az OH rezgések tartományában ugyanilyen jellegű változás tapasztalható.

Amikor egy olyan spektrumsorozatot vizsgálunk, amelyet a ciklohexén dehidrogénezési reakcióban vettünk fel a 14. ábrán látható sorozathoz jutottunk. Mindkét fázisban lévő anyagokról felvett spektrumok azt mutatják, hogy a ciklohexénből hogyan képződik a benzol.



14. Ábra. Ciklohexén dehidrogénezése 200 °C-on – (A) gázfázis, (B) adszorbeált fázis.

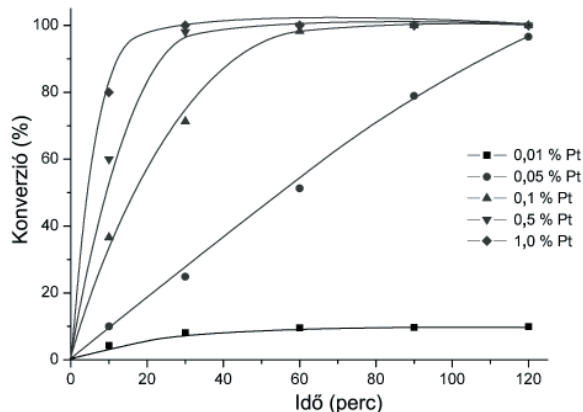
A jellemző sávok alatti területek integrálását követően kinetikai görbéket szerkesztettünk. A ciklohexén hidrogénezés hőmérséklettől való függést mutatja a 15. ábra. Az ábrán a ciklohexén fogyása van ábrázolva a reakcióidő függvényében.



15. Ábra. Ciklohexén hidrogénezés hőmérsékletfüggése.

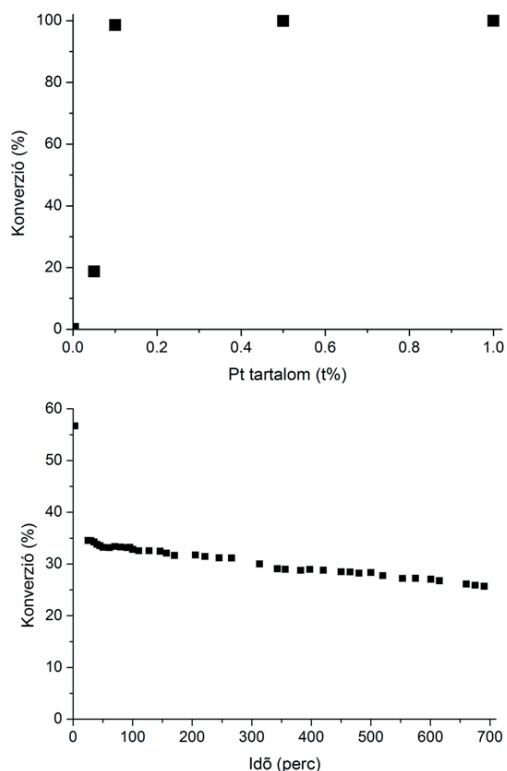
A 16. ábrán a platinatartalom hatása látható a ciklohexén hidrogénezésére. Az ábrából kitűnik, hogy a 0,01 % Pt-t tartalmazó minta kivételével a többi katalizátoron a reakció eléri a teljes konverziót.

Ezeket az infravörös spektroszkópián alapuló eredményeket (tulajdonképpen ezek statikus tankreaktorban végzett vizsgálatoknak tekinthetők) összevetettük a folyamatos reaktorban végzett kísérleteink eredményével, hasonló eredményt kapunk, amint az a 17. ábrán látható. Látszik,



16. Ábra. Pt-tartalom hatása ciklohexén hidrogénezésre.

hogy a 0,05 % Pt tartalmú katalizátormintán a reakció nem érte el a teljes konverziót. A nagyobb koncentrációknál ez megvalósult hasonlóan a statikus reaktor jellegű méréseinkhez. Az ábra bal oldali részén látszik, hogy a katalizátor aktivitása csak enyhén csökken a reakcióidőben. (A kezdeti csökkenést a működő katalizátor kialakulásával és adszorpciós folyamatok beállásával magyarázzuk.)



17. Ábra. (felső) Pt-tartalom hatása ciklohexén konverziójára – reaktorkísérlet (50 mg katalizátor); (alsó) Ciklohexén hidrogénezése, katalizátor fárasztási kísérlet – reaktorkísérlet (10 mg katalizátor).

Jól ismert, hogy adszorpció következtében az egyes molekulák infravörös spektrumában jellemző változások, eltolódások mennek végbe azoknál a rezgéseknél, amelyek érintettek az adszorpciós folyamatban. A reaktánsok és termékek kísérletileg talált spektrális jellemzőit foglalja össze a 2. táblázat, amelyben a gázfázisban mért rezgésekhez viszonyított eltolódások is fel vannak sorolva a molekulára jellemző rezgések esetén.

**2. Táblázat.** A reaktánsok és termékek kísérleti spektrális jellemzői

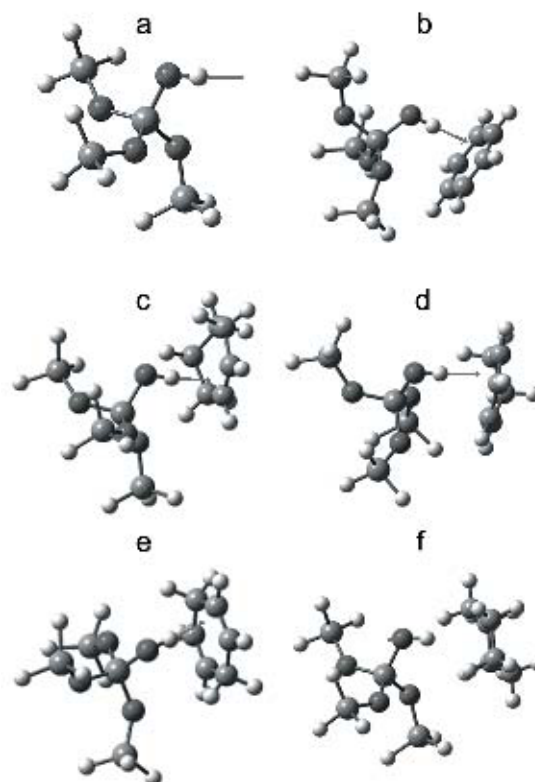
Vegyület	Gázfázis ( $\text{cm}^{-1}$ )	Adszorbeált fázis ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sáveltolódás ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ciklohexán	2932 ( $\nu_{\text{CH,aszim}}$ )	2924	8
	2862 ( $\nu_{\text{CH,szim}}$ )	2854	8
	1456 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ )	1452	4
Ciklohexén	3035 ( $\nu_{\text{CH}}$ )	3021	14
	1665 ( $\nu_{\text{C-C}}$ )	1653	12
1,3-ciklohexadién	3056 ( $\nu_{\text{CH,aszim}}$ )	3042	14
1,4-ciklohexadién	3037 ( $\nu_{\text{CH}}$ )	3031	6
Benzol	1482 ( $\delta_{\text{CH}}$ és $\nu_{\text{C-C}}$ )	1479	3

Az OH tartományban mért sávok frekvenciáit az adszorbatumok által nem perturbált OH-csoportok rezgéséhez viszonyítottunk. A szénhidrogén rezgések eltolódása a kisebb hullámszámok felé a kötés adszorpció következtében beálló gyengülését jelzi. A sáv eltolódások mértéke összhangban van az illető molekula polarizálhatóságával, a molekula adszorpció készségével. Az OH sávok különböző adszorbatumok hatására való eltolódása hasonló jelleget mutat. Nem meglepő, hogy a vizsgált ciklikus szénhidrogének közül a legkisebb eltolódás a ciklohexáné, amely cikloparaffin, kevéssé szeret adszorbeálódni, míg a ciklohexénél megfigyelt legnagyobb eltolódás a molekula és az OH-csoportok között kialakuló erős kötésre utal.

**3. Táblázat.** Az SBA-15 OH-csoportjai vegyértékrezgési frekvenciájának kísérleti és számított eltolódása.

Adszorpciós komplexek	$\nu_{\text{OH}}(\text{exp})$	$\Delta\nu_{\text{OH}}(\text{exp})$	$\nu_{\text{OH}}(\text{MP2})$	$\Delta\nu_{\text{OH}}(\text{MP2})$
Ciklohexán	3707	32	3832	2
Benzol	3619	126	3773	61
1,3- ciklohexadién	3581	164	3733	101
1,4- ciklohexadién	3559	186	3682	152
Ciklohexén	3538	207	3650	184

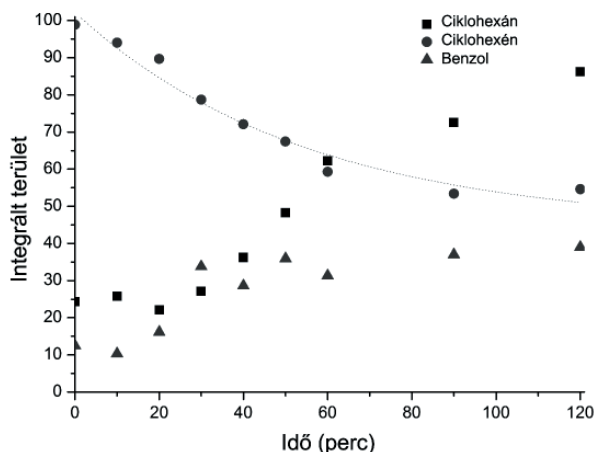
Elméleti módszerekkel megvizsgáltuk, hogy az OH-csoportokon adszorbeált reaktáns és termék molekulák spektruma értelmezhető-e az előbbi módon. Az MP2 módszerrel meghatározott egyensúlyi geometriák a 18. ábrán láthatók. Ezek birtokában, a modellrendszer és az adszorpciós komplexek elméleti IR spektrumait, harmonikus közelítést alkalmazva, normál koordináta-analízissel számítottuk MP2 elméleti szinten.

**18. Ábra.** A modellrendszer (a) és az adszorpciós komplexek (b - benzol, c - ciklohexén, d - 1,3-ciklohexadién, e - 1,4-ciklohexadién, f - ciklohexán) MP2 egyensúlyi geometriái. Az ábrákon nyíl mutatja az OH vegyértékrezgésnek megfelelő normálrezgés képét. Látható, hogy a normálrezgések gyakorlatilag tiszta OH vegyértékrezgésnek felelnek meg.

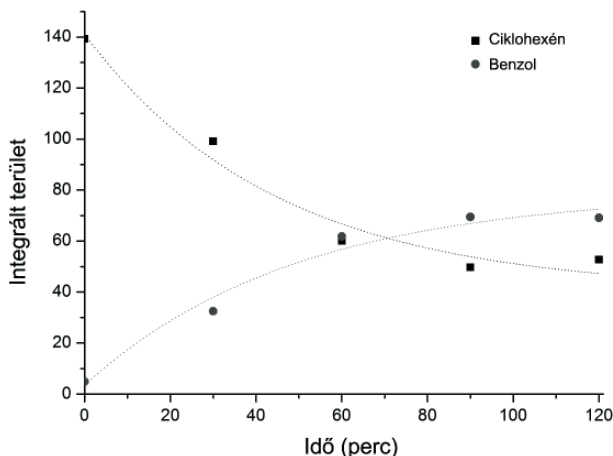
Az 3. táblázat az SBA-15 OH-csoportjai vegyértékrezgési frekvenciájának – adszorpció következtében fellépő – mért és számított eltolódásait mutatja a különböző adszorpciós komplexek esetén. Az eltolódás mértéke egyértelműen jellemzi az adszorpciós kölcsönhatás erősségét: minél nagyobb az eltolódás, annál erősebb a kölcsönhatás. Látható, hogy a kísérleti és a számított értékek között jó az összhang. Meg kell azonban említeni, hogy ez csak az eltolódásokra vonatkozik, a számított rezgési frekvenciák jelentősen eltérnek. A modellrendszerre végzett további számítások azonban azt is megmutatták, hogy anharmonikus korrekciók figyelembevétele révén az elméleti rezgési frekvenciák sokkal közelebb kerülnek a kísérleti értékekhez. Mivel elegendő volt a kísérleti eltolódásokban mutatkozó tendencia elméleti értelmezése, az igen időigényes anharmonikus rezgési analízist nem végeztük el az adszorpciós komplexekre. Meg kell azt is jegyezni, hogy a modellrendszer nem megfelelően választott mérete is jelentős hibaforrás lehet. Nyilvánvaló, hogy a modellrendszer méretének a növelésével mind a lokális, mind a sztérikus viszonyokat egyre jobban figyelembe tudjuk venni, és a klaszterünk konkrét terminálása is egyre kisebb hatást gyakorol a számítási eredményekre. A Gaussian programban megvalósított ONIOM-modell (Own N-Layer Integrated Molecular Orbital-Molecular Mechanics)<sup>17</sup> lehetőséget biztosít a rendszerünk méretének szisztematikus növelésére anélkül, hogy a számítási idő jelentősen megnövekedne. Ezeknél a számításainknál az OH-csoport lokális környezetét ( $\text{HO-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$ ) és az

adszorptívum molekulákat MP2, míg a modellrendszerünk többi részét HF vagy félempirikus szinten kezeltük. A nagyobb modellrendszerekkel végzett ONIOM számítások eredményei azonban csak kismértékben térnek el az 3. táblázatban közöltektől. Ez azt bizonyítja, hogy az eredeti kis modellrendszerünk méretét – a számítások szempontjából – jól választottuk meg.

Az elméleti számítások alapján bebizonyosodott, hogy használhatók az abszorbancia értékek (vagy azokkal arányos jellemzők, mint a sávok alatti terület). Tehát, ha dekonvoluáljuk a spektrumokat és integráljuk a sáv alatti területeket megszerkeszthetünk a felületi reakcióra jellemző kinetikai görbéket. Hidrogénezés és dehidrogénezés esetén ezek láthatóak a 19. és 20. ábrákon. Ezekből az adatokból a felületi reakcióra vonatkozó kinetikai jellemzők határozhatók meg. (Ez ideig elvégzett vizsgálataink szerint előzetes eredményként tekintünk elsőrendűnek a reakciók lefutását. Mindkét esetben vegyük a ciklohexén felületi koncentrációjával arányos integrált abszorbancia értékeket. Ebben az esetben a felezési időkből számítható egy reakciósebességi állandó ( $k = \ln 2 / t_{1/2}$ ) magára a felületi reakcióra. Ezek: 298 K-en végrehajtott hidrogénezés esetén  $3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 773 K-en végzett dehidrogénezésnél pedig  $3,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .)

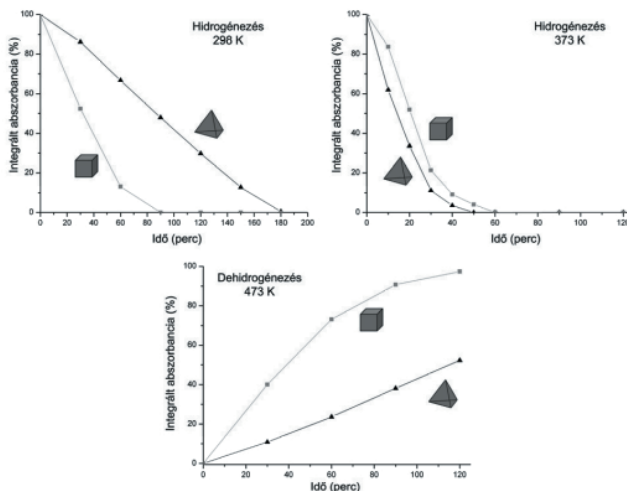


19. Ábra. Dekonvoluált spektrumok integrálásával meghatározott kinetikai görbék ciklohexén hidrogénezésében.



20. Ábra. Dekonvoluált spektrumok integrálásával meghatározott kinetikai görbék ciklohexén dehidrogénezésében

Egy további kérdés megválaszolása maradt még hátra. Ez pedig arra vonatkozik, hogy a köbös és a tetraédres Pt részecskék esetén azonos kísérleti körülmények között tapasztalható-e aktivitáskülönbség. A mérési eredmények a 21. ábrán láthatók. Ezek a kinetikai görbék azt mutatják, hogy nanorészecskéket tartalmazó platina katalizátornál a köbös morfológiájú nagyobb aktivitást mutatott hidrogénezésben 298 K-en és dehidrogénezésben 473 K-en.



21. Ábra. Kinetikai görbék a ciklohexén hidrogénezése/dehidrogénezése reakciókban köbös és tetraédres Pt nanorészecskék esetén.

#### 4. Összefoglalás

Modellkatalizátort készítettünk úgy, hogy az előre elkészített határozott morfológiával rendelkező Pt nanorészecskéket ultrahang kezelés alatt deponáltunk mezopórusos szilikát csatornarendszerben.

Különböző fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük a modellkatalizátorokat. Kimutattuk, hogy mintegy kétórás ultrahangos kezelés kell ahhoz, hogy a részecskék többsége a nanométer méretű pórusokban helyezkedjen el. Megállapítottuk, hogy a kinetikai és az IR mérésekhez a por alakú katalizátorokból 5 Bar nyomással kell pasztillát nyomni, mert a nagyobb nyomás a mezopórusos szilikát struktúra részbeni összeomlásához vezet, amit a XRD reflexió intenzitásának és a BET felületnek a csökkenése jelzett. A mezopórusokban deponált Pt nanorészecskék koncentrációjának hatását vizsgálva arra következtítettünk, hogy a 1,0 % Pt tartalom felett a minta csatornarendszerben változás áll be, amit a BET felület csökkenése jelzett.

IR spektroszkópiás méréseink azt bizonyították, hogy két módszer is használható a reakció követésére. Az egyik szerint a gázfázisban lévő anyagok spektrumainak kiértékeléséből követhető a reakció. A másik lehetőség a szilikát Si-OH rezgéseiben tapasztalt az egyes anyagok adszorpciójának következtében beálló eltolódások követése. Mindkét jellemző időbeli változásának követéséből nyert adatokból kinetikai görbe szerkeszthető, amelyekből átalakulási frekvenciák határozhatók meg.

A Si-OH csoportok O-H rezgési spektrumát elméleti kémiai módszerrel tanulmányozva arra a következtetésre jutottunk,

hogy a különböző szubsztrátumok különböző mértékben perturbálják az OH rezgést, aminek eredményeként egy adszorpció erősségére utaló jellemző nyerhető. Az elméleti kémiai módszerekkel meghatározott IR spektrum sáveltolódásai ugyanazt a tendenciát követik, mint a kísérletileg mért értékek.

A tetraéderez és a köbös Pt nanorészecskék katalitikus aktivitását a ciklohexén hidrogénezési-dehidrogénezési reakcióban vizsgáltuk. Különbséget tapasztaltunk a két különböző szimmetriájú, nanométer méretű kristálylapokat tartalmazó Pt katalizátorok között. A ciklohexén hidrogénezési reakcióban a modellkatalizátor tetraéderez részecskéket tartalmazva 90 perc alatt alakította át a kiindulási anyagot, míg a köbös nanokristálykát tartalmazónak mindössze 30 percre volt szükség ugyanekkora konverzió eléréséhez 25 °C-on. 50 °C-on viszont az átalakulásban a köbös (22 perc) lassabb volt, mint a tetraéderez (18 perc) szimmetriájú Pt nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos szilikát. Dehidrogénezésben (200 °C-on) a köbös kristálykát tartalmazó nagyobb aktivitást mutatott, mint a tetraéderez.

A nanorészecskék teljes körű – méret, alak – kontrolljával az egykristályokhoz hasonló nagy szelektivitású, ugyanakkor a polikristályos katalizátorok hatékonyságát megközelítő nagy aktivitású katalizátorokhoz juthatunk.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Magyar Tudományos Akadémia és a National Science Foundation támogatásáért (NSF-HAS-OTKA No. 30,008/24/2003). K.I. köszöni az OTKA támogatását (T 048978). K.Z. és Á.K. köszöni az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatását. Köszönet illeti Dr. Niesz Krisztiánt és Molnár Évát a dolgozat témájában folytatott korábbi kutatómunkáért.

### Hivatkozások

1. Alivisatos, A.P. *Science* **1996**, *271*, 933-937. 2. Davis, S.M.; Zaera, F.; Somorjai, G.A. *J. Catal.* **1984**, *85*, 206-223.
3. Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D.W. *Science* **1998**, *281*, 1647-1650.
4. Zhou, J.; Somorjai, G.A. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 8-13.
5. (a) Rampino, L.D.; Nord, F.F.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *62*, 2745-2749. (b) Ahmadi, T.S.; Wang, Z.L.; Green, T.C.; Henglein, A.; El-Sayed, M.A. *Science* **1996**, *272*, 1924-1926.
6. Kim, F.; Connor, S.; Song, H.; Kuykendall, T.; Yang P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3673-3677.
7. Zhou, J.; Konya, Z.; Puentes, V.F.; Kiricsi, I.; Miao, C.X.; Ager, J.W.; Alivisatos, A.P.; Somorjai, G.A. *Langmuir* **2003**, *19*, 4396-4401.
8. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
9. Fudala, A.; Kiricsi, I.; Niwa, S-I.; Toba, M.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F. *Appl. Catal. A* **1999**, *176*, L153-L158.
10. (a) Kónya, Z.; Puentes, V. F.; Kiricsi, I.; Zhu, J.; Alivisatos, A.P.; Somorjai, G.A. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 907-910. (b) Kónya, Z.; Puentes, V.F.; Kiricsi, I.; Zhu, J.; Alivisatos, A.P.; Somorjai, G.A. *Catal. Lett.* **2002**, *81*, 137-140.
11. Rioux, R.M.; Song, H.; Hoefelmeyer, J.D.; Yang, P.;

- Somorjai, G.A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2192-2202.
12. Yu, R.; Song, H.; Zhang, X.-F.; Yang, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6940-6943.
13. Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.v.R.; Pople, J.A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons: New York, **1986**.
14. Hertwig, R.H.; Koch, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 345-351.
15. Møller, C.; Plesset, M.S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
16. Gaussian 98, Revision A.6. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998. 17. Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K.S.; Morokuma, K.; Frisch, M.J. *THEOCHEM* **1999**, *1*, 461-462.

### Identification of surface intermediers using experimental and theoretical methods

We prepared model catalysts by depositing Pt nanoparticles of predefined morphology into the channels of a mesoporous silicate using ultrasonic treatment. The catalysts were characterized by several physical and chemical methods.

An ultrasonic treatment of 2 hours is necessary for inserting the majority of the nanoparticles into the mesopores. We identified a threshold pressure of 5 bar for the conversion of pulverized catalysts into wafers used in the kinetic and IR spectroscopic measurements. The decreasing of the XRD reflection intensities and the BET surface area indicate that higher pressures result in the partial collapse of the mesoporous silicate structure. Studying the effect of Pt nanoparticle concentration in the mesopores through BET measurements revealed a change in the pore system of the samples above 1.0 % Pt loading.

We demonstrated that there are two different IR spectroscopic methods suitable for monitoring the reaction. Either the spectra of the molecules forming the gas phase are evaluated, or the shifts of the silicate Si-OH bands caused by the adsorption of certain species are analyzed. Kinetic curves can be constructed by plotting the information derived from both methods as a function of time. Such curves are useful for the determination of turnover frequencies.

We have undertaken a theoretical study on the O-H vibrational spectrum of Si-OH groups. We concluded that different substrates perturb the OH vibration to a different extent, thus allowing us to calculate a numerical descriptor characteristic for the strength of the adsorption. Band shifts of the calculated IR spectrum appear to match the ones determined experimentally.

The catalytic activity of tetrahedral and cubic Pt nanoparticles was assessed in the hydrogenation-dehydrogenation reaction of cyclohexene. Characteristic differences were found between the two catalyst types. These differences could be attributed to the different symmetries of the nanometer sized crystal faces forming the two Pt nanoparticle types. At 25 Celsius reaction temperature it took 90 minutes for the model catalyst containing tetrahedral particles to convert the starting cyclohexene in the hydrogenation reactions, whereas the catalyst containing cubic particles was able to reach the same conversion level in 30 minutes. Curiously, at 50 Celsius the catalyst containing cubic particles was slower (22 minutes) than the one with the tetrahedral particles (18 minutes) in the same reaction. In the dehydrogenation reaction at 200 Celsius the catalyst containing cubic particles was more active than the one with the tetrahedral particles.

Our results indicate that by achieving full control over the shape and size of nanoparticles it will be possible to obtain highly active catalysts which combine the high selectivity of single crystals with the efficacy of polycrystalline catalysts.