

Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Platina-szén nanocső kompozit katalizátor fejlesztése és
vizsgálata
TDK dolgozat

Készítette: Borsody Alpár István

Tankör: MAK-203

Neptun-kód: C1VOL1

Konzulens: Vanyorek László egyetemi tanársegéd

Miskolc, 2014

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1 A szén nanocsövek bemutatása	5
2.2 A katalízis bemutatása.....	12
2.3 Irodalmi áttekintés MWCNT hordozós katalizátorok készítésére	15
3. Kísérleti rész, célkitűzés.....	18
3.1 Vizsgálat során alkalmazott anyagok és módszerek	18
3.2. A szén nanocsövek CVD szintézise	20
3.3. A platina-szén nanocső katalizátor előállítása	25
4. A mérés kivitelezése.....	30
5. Az eredmények kiértékelése.....	31
6. Összefoglalás.....	35
Köszönetnyilvánítás	35

1. Bevezetés

A 20. században a vizsgálati módszerek fejlődésével újabb és újabb jelenségek váltak megfigyelhetővé, ennek köszönhetően bepillantást nyerhetünk a nanotechnológia világába. Az első elektromágneses lencsét Hans Busch alkotta meg 1926-ban, 1933-ban pedig megépítették az első olyan mikroszkópot, ami meghaladta a látható fény felbontóképességét. A nano világ további feltárásának újabb mérföldkövét jelenti annak szuperfelbontású mikroszkópnak a kifejlesztése, amelyért William Esco Moerner (Stanford Egyetem), Eric Betzig (Howard Hughes Orvosintézet) kutatók, ez évben átvehették a Kémiai Nobel díjat. Ma 2014-ben már minden egyetemen nélkülözhetetlen az elektronmikroszkóp.

Az anyagvizsgálati módszerek fejlettsége tette lehetővé, hogy 1985-ben Harold Kroto (University of Sussex), Robert Curl és Richard Smalley (Rice University), gömbszerű szénstruktúrákat figyelhettek meg, amiket aztán Buckminster Fuller építész, író, feltaláló után fulleréneknek neveztek el. Felfedezésükért 1996-ban kémiai Nobel-díjat kaptak. Hat évvel később Japánban Sumio Iijima a már említett fulleréneket vizsgálta, amelyek mellett hosszú, szálal szénképződményeket fedezett fel. Nature-ben megjelent cikkében szén nanocsöveknek nevezte el ezeket a nano-struktúrákat.

Érdemes azonban megemlíteni, hogy jóval korábban 1952-ben beszámoltak arról, hogy lemérgeződött katalizátorok vizsgálata során találtak szál formájú szén képződményeket azok felületén. A szén nanostruktúrák kutatása további lendületet vett, amikor Andre Geim és Konstantin Novoselov a Manchesteri Egyetem tudósai először izolálták a grafént, 2010-ben ítelték nekik oda megosztva az idei fizikai Nobel-díjat.

Kivételes mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően számos területen nyertek alkalmazást. A médiában nap mint nap értesülhetünk a szén nanocsövek alkalmazásairól. Egy évvel ezelőtt nagy meglepetést okozott egy kanadai cég (Garrison Bespoke) bejelentése, miszerint piacra dobtak egy szén nanocső szövetet tartalmazó öltönyt. Az említett öltöny a szokványos felhasználásán túl, viselőjét hivatott megvédeni az esetleges támadásokkal szemben, ugyanis egy "golyóálló öltönyt" készített a fentebb említett vállalat. Az ilyen irányú felhasználás, azonban már korábban is megjósolható volt. Dalton és kollégái már 2003-ban egy részletes leírást tettek közzé, amelyben beszámolnak a nanocső szövet kitűnő szilárdságáról, amely a kevlar esetében mért eredményeket is túlszárnyalja. (1).

A világ több ismert vegyipari cége foglalkozik szén nanocsövek termelésével, a Bayer Material Science amely egy 2012-es kimutatás alapján mintegy 11,5 milliárd eurós forgalmat bonyolított, szintén megoldotta a szén nanocsövek nagy volumenű gyártását. A szén

nanocsövek termelését más, nagy vegyipari cégek profiljában is megtalálhatjuk, többek között a CNano Technology Ltd., Nanocyl, Showa Dekno valamint a vegyipari óriás a DuPont szintén ide sorolandó. A felhasználásba vett bizalom mértéket és a nagy kutatási érdeklődést hűen tükrözi a nagy számú publikáció, valamint szabadalom, amely az elmúlt évtizedben napvilágot látott. Az ID TechEX 2013-2023 közötti időszakra az iparban felhasznált nanocsövek kompozit anyagként történő alkalmazást mintegy 70 %-ra becsülte. Az elektronika ipar nanocső felhasználását 12-15 % arányra jósolta. A szén nanocsövek katalizátor hordozóként történő alkalmazásának tanulmányozása tekintélyes helyet foglal el a nanotechnológiai kutatások területén. A szén nanocsövek különleges elektromos, adszorpciós és termikus tulajdonságaik miatt rendkívül ígéretes katalizátorhordozók.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A szén nanocsövek bemutatása

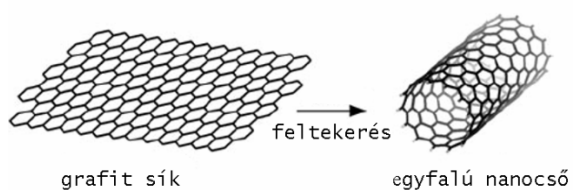
Már a század közepén is beszámoltak csőszerű szénképződményekről, de először 1991-ben Sumio Iijima használta a szén nanocső elnevezést a Nature tudományos folyóiratban megjelent publikációjában (2). Ennek köszönhetően a következő években egyre nagyobb léptéket vett az új szénstruktúrák kutatása, aminek köszönhetően ma már széleskörűen alkalmazzák azokat.



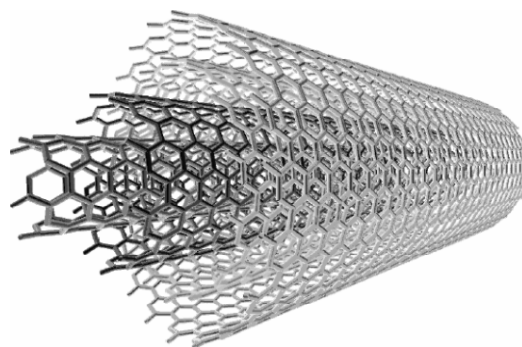
1. ábra Szén nanocsövek TEM felvétele

2.1.1 A szén nanocsövek szerkezete

Alapvetően két fajta szén nanocsövet különböztetünk meg: az egyfalú szén nanocsövet (SWCNT – Single Walled Carbon Nanotube), illetve a többfalú szén nanocsövet (MWCNT – Multi Walled Carbon Nanotube). A nanocsövekre tekinthetünk úgy is, mint feltekeredett grafénsíkokra.



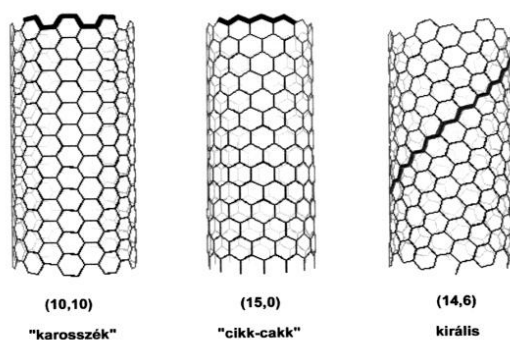
2. ábra A szén nanocső, mint feltekeredett grafitsík



3. ábra Többfalú szén nanocső sematikus ábrája

Amíg SWCNT esetében egyetlen ilyen síkról beszélhetünk, addig MWCNT-nél több ilyen koaxiális hengerpalást alkotja a szerkezetet.

A síkok feltekerődése többféleképpen valósulhat meg, ezért a szerkezetüket három főcsoportra oszthatjuk: „karosszék”, „cikk-cakk” és „királis” esetet különböztethetünk meg. Ez a szerkezeti jellemzőjük alapvetően meghatározza az elektromos viselkedésüket: lehetnek fémesek, nem fémesek és félvezetők is.



4. ábra A szén nanocső három lehetséges szerkezete (3)

MWCNT esetében a különböző szerkezetű rétegek véletlenszerűen változnak, és az elektromos tulajdonságait a külső palást határozza meg.

Az egyes rétegek közti távolság 0,34 nm, ami azonos a grafitban a síkok távolságával. Az átmérőjük többnyire az 5-30 nm tartományba esik, a legkisebb előállított SWCNT 0,4 nm-es volt. A hosszuk 1-10 μm , de alkottak már több mm hosszúságú nanocsövet is. A hengerek fajlagos felülete $S=2/R$ szerint változik (ahol S: a fajlagos felület, R: a hengerátmérő). Látható, hogy szén nanocsöveknél az átmérő és a hossz között legalább 2-3 nagyságrend különbség van, ami nagy fajlagos felületet eredményez.

2.1.2 A szén nanocsövek fizikai tulajdonságai

A szén nanocsövek figyelemreméltó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek miatt már több éve használják őket akár polimerek, akár fémek erősítésére. A hexagonális rácsba rendezett szénatomok között erős kovalens kötés áll fenn, a kötéstávolságuk 0,142 nm. A szén nanocsövek Young modulusa elérheti akár az 1 TPa értéket is, a vizsgálatok szerint ez az érték függ az elkészítés módjától. A katalitikus módszerrel szintetizált nanocsövek modulusa egy nagyságrenddel kisebb lehet, mint az ívkisüléssel készített nanocsövéké. Ennek okai a katalitikus módszer alkalmazása során gyakrabban kialakuló szerkezeti hibák. (4) Falvo és munkatársai atomerő mikroszkóp felhasználásával vizsgálták a hossztengetyre merőleges erőhatásokkal szembeni viselkedésüket. A nanocsövek igen

hajlékonyak, rugalmasnak és nehezen törhetőnek bizonyultak, valamint nagy mechanikai erőknél kitéve is visszanyerték eredeti alakjukat. (5)

Fontos megemlíteni a szén nanocsövek elektromos jellemzőit is. Elektromos tér hatására elektronokat bocsátanak ki, világítótestek, síkképernyők kialakítására is alkalmasak. A felületükön adszorbeált molekulák jól behatárolhatóan megváltoztatják a vezetőképességüket, így detektorok építhetők belőlük.

2.1.3 A szén nanocsövek tulajdonságai a katalitikus felhasználás szempontjából

A nagy fajlagos felületük ($\sim 200\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$) mellett a szén nanocsövek (és a szén nanoszálak is) számos kedvező lehetőséggel kínálnak katalitikus célra való felhasználásra. A fémes karakterű nanocsövek erős kölcsönhatásokat alakíthatnak ki fématomokkal. Az elektromos és szerkezeti tulajdonságaiknak hála mind katalizátorként, mind hordozóként kiválóan működhetnek.

2.1.4 A szén nanocsövek felhasználása

A szén nanocsöveket sokrétű tulajdonságai miatt számos területen használják. Különleges vezetési tulajdonságai miatt, felhasználható olyan nanocső-polimer kompozitból álló készülékházak gyártásához, amelyek védenek az elektrosztatikai kisüléstől. A csövek nagy hossz-átmérő arányának valamint elektromos tulajdonságainak köszönhetően az atomerő-mikroszkópia is hasznosítja a nanocsöveket, már lassan tíz éve kereskedelmi forgalomban vannak a szén nanocsövekből készült AFM tűk (3).

Az alkalmazásuk legjelentősebb területének az elektronikát tartják. A nanocsövek rendkívül kisméretűek, aminek köszönhetően kis feszültség hatására is nagy elektromos térerősség alakul ki a cső csúcsán. (3) A szén nanocsövek felhasználásával készíthetők akár lapos kijelzők vagy hordozható röntgenkészülékek is.

A másik fontos elektronikai alkalmazásuk az érzékelőkben való használatuk. A nanocsövek felülete könnyen adszorbeál idegen részecskéket, a vezetőképességük a részecskéktől függően jól mérhetően változik. (3) Ez a tulajdonságuk érdekes távlatokat nyit a biológia terén: például egyfalú szén nanocsövek felhasználásával készítettek olyan szenzort, amely képes a proteinek beazonosítani. Demonstrációként a kutatócsoport tagjai egy emberi autoimmun betegséghez kapcsolódó proteint kötöttek meg, és ez alapján kimutatták a proteinhez tartozó antitesteket. A rendszer érzékenysége hasonló a fluoreszcencia alapú klinikai vizsgálatokéhoz. (6)

Különleges mechanikai tulajdonságaik miatt alkalmazzák őket akár polimer, akár fémmátrix erősítőanyagaként. A 2006-os Tour de France győztes kerékpárja szén nanocsöveket is tartalmazott kompozit anyagként. A váz súlya kevesebb, mint egy kg volt.

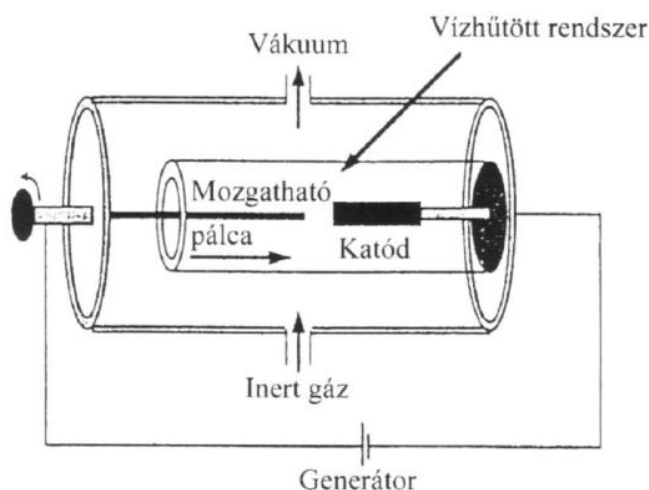
A szén nanocsövek hidrogéncellákban történő alkalmazását is kutatják jó adszorpciós tulajdonságai miatt. (3)

Pandey és munkatársai magnézium-nikkel ötvözet és MWCNT felhasználásával készített kompozitot, aminek a hidrogénadszorpciós tulajdonságait vizsgálták. (7) A vizsgálatot elvégezték más szénstruktúrákkal is (szénszállal és aktív szénnel), de azok hidrogéntároló kapacitása messze elmaradt az általuk fejlesztett kompozittól.

2.1.5 A szén nanocsövek előállítása

2.1.5.1. Nanocsövek szintézise elektromos ívkisülésben

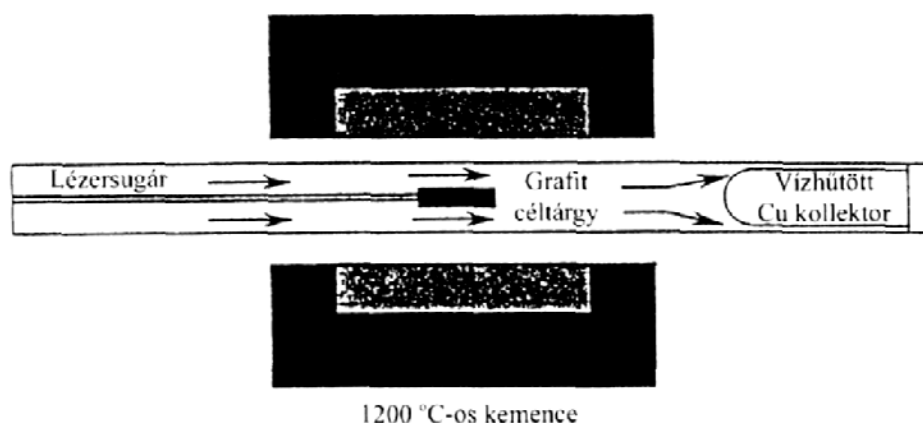
Az 1991-es felfedezést követően nanocsövek előállítására a legelterjedtebb módszer az Iijima által alkalmazott elektromos ívkisülési eljárás volt, amelyet korábban fullerének szintézisére használtak. Az eljárás lelke az ún. Krätchmer-reaktor, amely két grafitelektród között inert atmoszférában (He, Ar) létrehozott ívkisülésen alapszik. (8) Az ív több mint 3500 °C-ot biztosít, amely elegendő a szén elpárologtatásához és a szénstruktúrák kialakulásához. A művelet többféleképpen kivitelezhető: használhatnak nagytisztaságú grafitot, illetve az anódot keverhetik fémekkel, ezáltal alapjaiban befolyásolva a képződő szénstruktúrákat.



5. ábra A Krätchmer reaktor sematikus rajza (3)

2.1.5.2 Nanocsövek szintézise lézeres elpárolgatással

Hasonlóan az ívkisüléses eljáráshoz, ezt a módszert is fullerének előállítására használták. Némi módosítással egy- és többfalú szén nanocsövek előállítására is alkalmas. A szénforrást inert atmoszférában, 1200-1400 °C-os kemencében lézerimpulzussal elpárolgatják. Az átáramló gáz kimossa a kemencéből a szénplazmát, ami végül a vízhűtéses részen lerakódik.



6. ábra A lézeres elpárolgatás sematikus rajza (3)

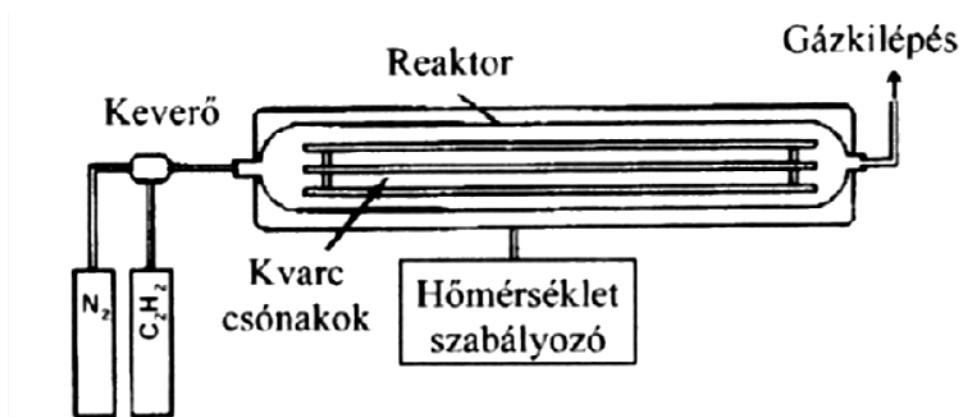
2.1.5.3 Nanocsövek szintézise szénhidrogének katalitikus bontásával

Jelenleg ez a legelterjedtebb eljárás, ez volt az általunk is alkalmazott módszer. Talán a legnagyobb előnye az, hogy olcsó és könnyen megvalósítható. Nem csak kutatási területeken, hanem az iparban is ezzel a módszerrel lehet a leggyakrabban találkozni.

Az eljárás rövidítése: CVD – Chemical Vapour Deposition, illetve CCVD – Catalytic Chemical Vapour Deposition. A módszerrel először Yacaman (9) és Ivanov (10) állított elő szén nanocsövet. A módszer lényege, hogy a széntartalmú vegyületek magas hőmérsékleten (700-900°C), fémkatalizátor hatására szénszálak, nanocsövek létrejöttének kíséretében elbomlanak.

A katalizátorként általában átmenetifémeket (Co, Fe, Ni, V) alkalmaznak 2-5 tömeg %-os arányban. Az katalitikusan aktív fémeket, valamilyen hordozónak a felületére viszik fel, ami általában aktív szén, szilikagél, alumínium-oxid, magnézium-oxid, szilícium vagy zeolit lehet. A hordozót érdemes körültekintően megválasztani, mivel alapvetően befolyásolja a szelektivitást a szén nanocső képződésben, továbbá az átmenetifém és hordozó közötti kölcsönhatás befolyásolja a katalizátor aktivitását. A felvitel módjaként impregnálással, vagy ioncserés lecsapatással lehet általában az irodalomban találkozni. A katalizátort végül egy kerámia-, fém- vagy kvarccsónakban viszik be a reaktorba.

A CCVD módszerrel készített nanocsövek átmérője általában 10-15 nm, az átlagos belső átmérő 5-8 nm között mozog. A katalizátorszemcse mérete befolyásolja a keletkező csövek átmérőjét.



7. ábra A CVD módszer sematikus rajza (3)

2.1.5.4 A szén nanocsövek tisztítása

Tökéletesen tiszta nanocsövekből álló terméket nehéz készíteni, ezért bármelyik módszert alkalmazva a szén nanocsöveket tisztítani kell. Minden esetben keletkeznek más szénszerkezetek is, amik többnyire szénszálakat, grafitos szerkezeteket, amorf szenet jelentenek. Továbbá tartalmazza az alkalmazott katalizátort, illetve annak hordozóját is. Sokféle tisztítási eljárás ismert, léteznek egy és több lépésből elvégezhető módszerek is. (11) A destruktív eljárások a szennyezők oxidálását célozzák, amit savas kezeléssel, vagy gáz és/vagy folyadékfázisú oxidáció segítségével végeznek. Ezeknek a módszereknek egyik problémája, hogy a nanocsöveket is roncsolják. Másik hátrányuk, hogy a katalizátorszemcsék maradéktalan eltávolítását nem tudják megoldani, mivel azokat gyakran vastag szénréteg borítja, elszigetelve a katalizátor részecskéket.

A destruktív eljárások nehézségeit mutatja B. Nagy és csoportjának munkája. 0,4 mólos kálium-permanganát/kénsavas kezeléssel gyakorlatilag tiszta szén nanocsöveket kaptak, viszont az anyagveszteség 60% körül volt. (12)

Az irodalomban leggyakrabban kénsavas és sósavas mosással találkozni, de léteznek más megoldások is. Gáz fázisú oxidációs eljárást alkalmaztak Kiricsi és munkatársai, 200 °C-on 90 percig ózonnal reagáltatták a mintájukat. (13) A nem destruktív tisztítási módszerek hatékonyak, cserébe időigényesek. Az eljárások során valamilyen felületaktív anyaggal szuszpenziót készítenek a nanorészecskékből, majd centrifugálással és szűréssel elválasztják őket egymástól.

2.1.5 A szén nanocsövek képződési mechanizmusa

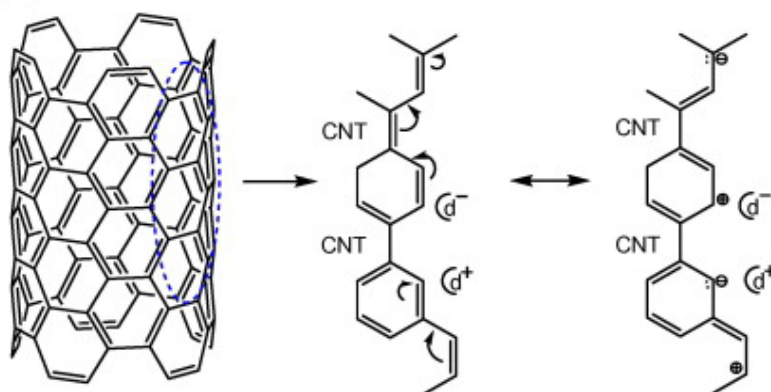
A szén nanocsövek felfedezése utáni időszakban a kutatások háromféle geometriai magyarázatot adtak a csövek növekedési mechanizmusára:

- a) A nanocső falai egymás után növekednek;
- b) Grafitlap feltekeredésével létrejövő csövek;
- c) Egyszerre növekedő falak.

A legvalószínűbbnek a falak párhuzamos növekedését tartják. Ezen elképzelés szerint a szénszálak, nanocsövek növekedése nem különbözik más, 1000°C alatti szénstruktúra fémfelületen való képződésének modelljétől.

2.1.6 Szén nanocsövek funkcionálizálása

Háromfázisú heterogén katalízisben fontos, hogy a hordozók jól diszpergálhatók legyenek. Különböző módszerekkel a CNT hidrofíll jelleggel ruházható fel: a felületén fizikai és kémiai oxidációs eljárásokkal karboxil, karbonil, hidroxil és más oxigéntartalmú csoportokat alakíthatunk ki. A CNT elektroneloszlásáról szolgáltat információt a 8. ábra.



8. ábra A szén nanocsövek elektroneloszlásának sematikus rajza

A diszpergálhatóságon túl a funkciós csoportoknak jelentős hatása van a CNT felületén kialakuló nanorészecskék méretére, valamint katalizátor szelektivitására.

Oxigéntartalmú funkciós csoportok mind fizikai, mind kémiai módszerrel kialakíthatók. Fizikai eljárások közé tartozik a röntgensugárzással való hidroxil csoportok kialakítása, illetve létezik mikrohullámú sugárzást hasznosító módszer is.

A kémiai módszerek közül az irodalomban leggyakrabban koncentrált salétromsav és kénsav elegyével lehet találkozni, de lehet olvasni levegővel, vagy akár ózonnal történő oxidációról is. Több oxidálószer hatékonyságát (salétromsav, salétrom-kénsav elegy, ózmium-tetroxid, salétromsav-sósav elegy, kálium-permanganát-kénsav, hidrogénfluorid-bórtrifluorid rendszer)

összehasonlítva potenciometriás sav-bázis titrálással a $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ elegy bizonyult a leghatékonyabbnak, ez eredményezte a legtöbb savas csoportot. (14)

A kezelés után különféle ioncserés, vagy további funkcionálizálási eljárásnak vethetjük alá a nanocsöveket. További kezelés során Na_2CO_3 -tal COONa csoportokat alakíthatunk ki; illetve oxidált nanocsöveket SOCl_2 -dal kezelve COCl csoportok alakulnak ki a felületükön, amelyek aztán reakcióba vihetők oktadecil-aminnal vagy alkilaril-aminnal. A módosítások hatására a szén nanocsövek felületi kémiáját az adott felhasználásra alakíthatjuk.

J. Garcia és munkatársai különböző eljárásokkal készítettek MWCNT hordozós ruténium katalizátorokat, és a COOH illetve COONa csoportok hatásait vizsgálták. (15) A kutatásuk eredménye szerint a Na_2CO_3 -tal kezelt nanocsövek erős kapcsolatot alakítottak ki a ruténiummal, jobban diszpergálhatók voltak, és nagyobb szelektivitást mutattak a katalitikus reakciók során.

A. Solhy publikációja szerint az oxigén tartalmú csoportok túlzott jelenléte viszont károsan hat a katalízisre. (16) Munkatársaival Pt/MWCNT katalizátort készítettek, amelynek szelektivitását fahéjaldehid hidrogénezésén keresztül vizsgálták. Kísérleteik során a legjobb eredményeket azokkal a szén nanocsövekkel kapták, amelyeknek a felületén kevés oxigéntartalmú csoport volt, és 10-20 nm-es platina részecskéket tartalmazott.

2.2 A katalízis bemutatása

Katalízisen a rendszerre kifejtett olyan kémiai hatást értünk, amelynek eredményeképpen a termodinamikailag lehetséges kémiai folyamatok közül egynek vagy többnek szelektíven megváltozik a kinetikája, de sztöchiometriája és termodinamikája változatlan marad (Balandin).

2.2.1 A katalizátorok csoportosítása és jellemzőik

A katalitikus reakciókat a két fő csoportra oszthatjuk, homogén valamint heterogén katalízisre. (17)

Homogén katalízis

Homogén katalízisnél a katalizátor általában valamilyen átmenetifém-komplex vagy szerves vegyület, amely a reaktánsokkal homogén fázist alkot. A homogén katalizátoroknak a hátrányai, hogy általában drágák, továbbá a termékek nehezen elválaszthatók a katalizátortól. Léteznek folyadék/folyadék, illetve gáz/gáz katalizátorok is.

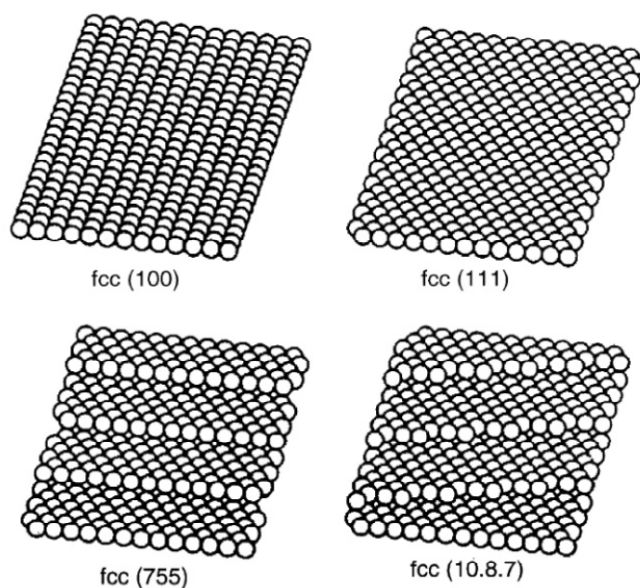
Heterogén katalizátorok

Heterogén katalitikus reakciókban a katalizátor nem elegyedik a reaktánsokkal, külön fázist alkot. A legtöbb esetben ez szilárd katalizátort, illetve gáz/folyadék reaktánst jelent. A heterogén katalízisben fontos a katalizátor fajlagos felülete, mivel a reakció a felületén játszódik le, ezért a leggyakrabban porózus szerkezetű anyagokat használnak, vagy pedig egy hordozónak a felületén oszlatják szét a katalizátort. A leggyakrabban használt hordozók az aktív szén és az alumínium oxid. A heterogén katalizátorok szelektivitása általában rosszabb, mint a homogén esetben, viszont olcsóbbak, és könnyebben elválaszthatók a terméktől.

Modell katalizátor rendszerek

A részecskék bizonyos méretháron túli méretcsökkentése jelentősen befolyásolja azok tulajdonságait. A katalízis szempontjából jelentős a megnövekedett fajlagos felület. A felületi tulajdonságok nagymértékben különböznek a tömbi anyagtól, a koordinációs szám itt kisebb, az atomok több szabad vegyértékkel rendelkeznek, aminek következtében a reakciókészségük nagy.

A 20. században katalízis mechanizmusának vizsgálatát a nagyvákuum technikák, illetve a modellrendszerek - kiemelve az egykristályok - alkalmazása tette lehetővé. A katalizátorfémek felületi szerkezete nagymértékben befolyásolja a végbemenő reakciót, bizonyos kristálysíkok fokozott aktivitást és szelektivitást mutatnak. Az egykristálymodell nagy előnye, hogy az egykristályok felépítése jól meghatározható. (18) A vizsgálatok során kiderült, hogy a hibahelyekkel teli kristályok reakciókészsége sokkal nagyobb, mint a szabályos szerkezetek estében (19)



9. ábra Néhány kristálytani sík sematikus rajza (18)

A katalízis a szilárd/folyadék fázishatáron játszódik le, a reakció főbb lépései: (20)

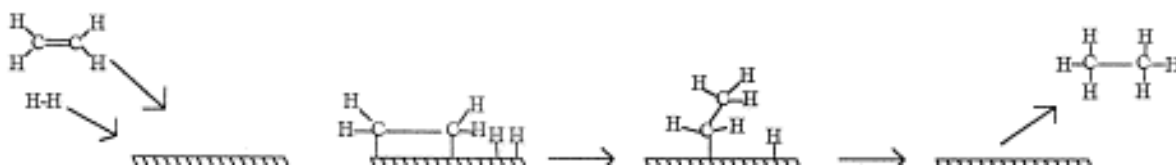
1. A hidrogén beoldódása a folyadékba
2. Az oldott anyagok diffúziója a katalizátor (illetve a hordozó) felületére
3. A reaktánsok adszorpciója a katalizátor felületén
4. A kémiai reakció
5. A termékek deszorpciója a felületről
6. A termékek eldiffundálása a katalizátorról

A hidrogénezés sebessége főleg a felsorolt lépések sebességétől függ. Többnyire legmeghatározóbb a gáz beoldódásának sebessége, ez különböző módszerekkel, intenzív kevertetéssel, nagy nyomás alkalmazásával javítható.

A hordozónak azon túl, hogy nagy felületével adszorpciós helyet teremt a reaktáns molekulák számára, lehetővé teszi a katalitikusan aktív centrum (fém részecske) homogén eloszlását. Az alkalmazott szén nanocső hordozóknak kitűnő az adszorpciós képessége. A szén nanocsövek görbült felületének köszönhetően torzult π elektronszerkezettel rendelkeznek, amelyeknek köszönhetően különleges fém-hordozó kölcsönhatások alakulnak ki, szemben a grafit valamint aktív szénnel. A szén nanocsövek esetében sokkal gyorsabb a reaktáns molekulák felületen történő migrációja, mint a pórusos hordozók esetében.

2.2.2 A Horiuti-Polányi mechanizmus – etilén hidrogénezése

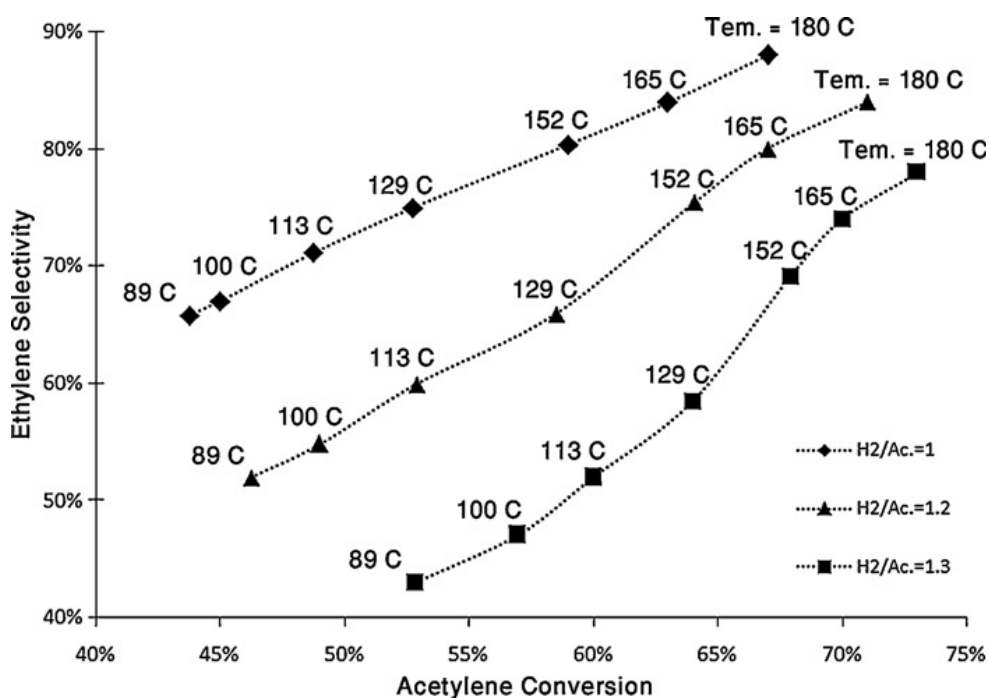
Valószínűleg a magasabb szénláncú telítetlen szénhidrogének reakciói - így az oktadecén reakciója is - ez etilénhez hasonlóan játszódhatnak le. Az 1930-as évekből származik az elmélet az etilén hidrogénezésére (21), miszerint első lépésként a kettős kötés felbomlásával az etilén adszorbeálódik a platina felületén, a két szénatom szigma kötéssel kötést alakít a platina felületével. Ezt nevezték di-sigma-etilénnek, a későbbi átalakulások ebben a formában mennek végbe. Később UV fotoemissziós spektroszkópiával megállapították, hogy 52 K alatt a π kötés kerül kölcsönhatásba a fémmel, tehát az etilén telítetlen formájában van jelen. 52 K felett a di-sigma állapot stabil, míg a hőmérséklet további emelésével az etilidin (MC-CH_3) forma alakul ki. Még magasabb hőmérsékleten az etilidin elbomlik, grafit keletkezik. A kutatások szerint a hidrogénezésben tevékenyen csak a di-sigma, valamint a π forma vesz részt tevékenyen, az etilidin nem. (10. ábra)



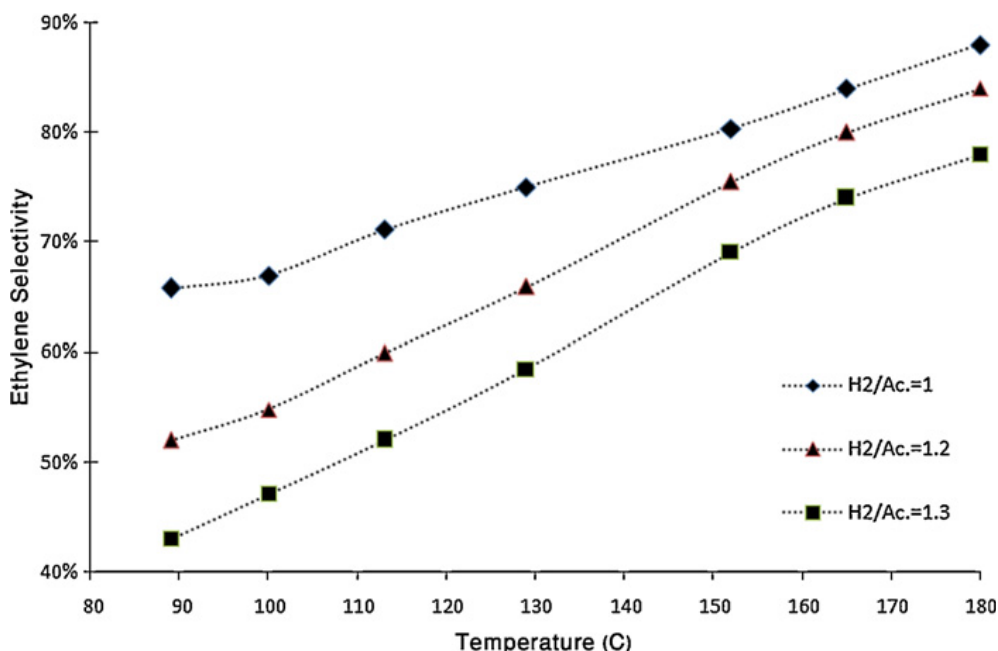
10.ábra Az etilén molekula fém részecske felületén történő adszorpciója és átrendeződése

2.3 Irodalmi áttekintés MWCNT hordozós katalizátorok készítésére

Bazzazzadegana és munkatársai palládium katalizátort készítettek MWCNT hordozóval. (22) Az etilén polimerizációjában fontos annak tisztasága. A kutatásuk célja olyan nagy szelektivitású katalizátor elkészítése volt, amely képes minél kevesebb etilén átalakítása nélkül megtisztítani a gázáramot a szennyezőként jelenlévő acetiléntől. A jelenleg használatos palládium alapú katalizátorok hátrányai, hogy az idővel rájuk rakódó szén miatt gyakran kell őket regenerálni, továbbá hőmérséklet növelésével romlik a szelektivitásuk. Az MWCNT kiváló katalizátorhordozónak bizonyult, a fent felsorolt hátrányokat nem mutatja, a hőmérséklet emelésével javult az etilén szelektivitása. Ellenállnak a bázikus és savas közegnek. A porozitásuk szabályozható. Nagy előnyük, hogy elégetésükkel a katalízishez felhasznált fémek visszanyerhetők. A kísérletben magas, maximum 93%-os konverziót sikerült elérni.



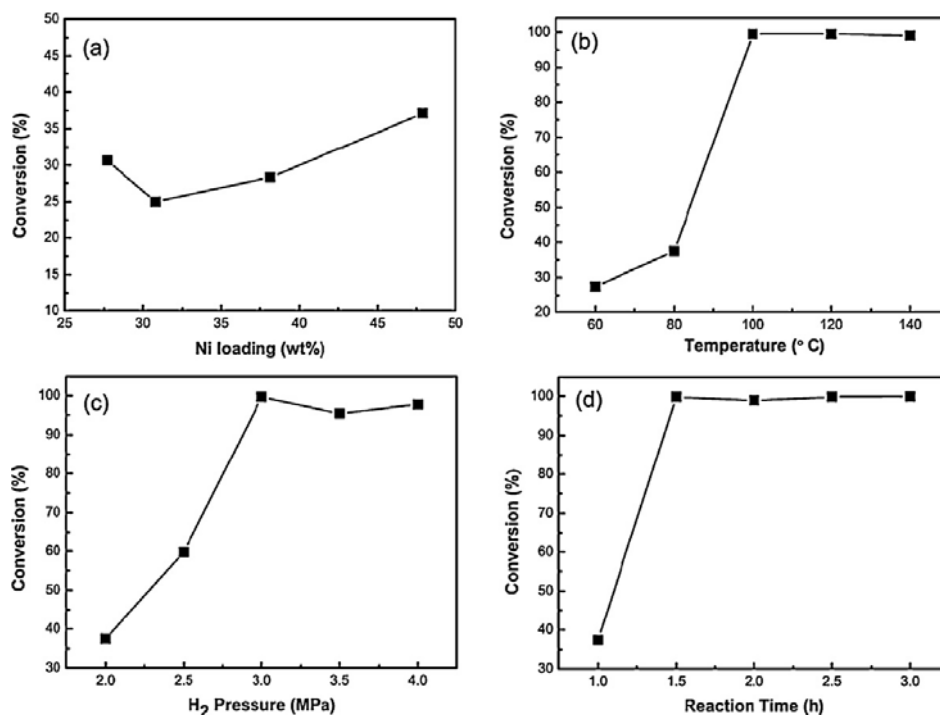
11. ábra MWCNT/Pd katalizátor szelektivitása etilénre az acetilén-konverzió, valamint a betáplált hidrogén/acetilén arány függvényében (22)



12. ábra MWCNT/Pd katalizátor szelektivitás etilénre a hőmérséklet, valamint a betáplált hidrogén/acetilén arány függvényében (22)

J. Garcia és munkatársai különböző eljárásokkal készített MWCNT hordozós ruténium katalizátorokat, és anilint tartalmazó szennyvizek katalitikus nedves levegős oxidációját vizsgálták rajtuk. (15) Salétromsavval illetve nátrium-karbonáttal kezelték a nanocsövek felületét, ezzel COOH és COONa funkciós csoportokat kialakítva rajtuk. A jó diszpergálhatóságon túl azt találták, hogy a Na₂CO₃-tal kezelt MWCNT erősebb kötéseket alakított ki a ruténiummal, mint a másik hordozó, továbbá ez a katalizátor diszpergálódott a legjobban. A fémet impregnálással vitték fel a nanocsövek felületére többféle módszerrel, a vizsgálatuk szerint az alkalmazott módszer is befolyásolta a katalizátor stabilitását, a legjobb eredményt [Ru(cod)(cot)] prekúzzal érték el. A különböző prekúzzok katalizátorai más-más szelektivitást mutattak.

Liu és munkatársai, nikkel és bór nanorészecskéket alakítottak ki MWCNT felületén, a minta katalitikus aktivitását sztirol hidrogénezése során vizsgálták. (23) A nanocsöveket CVD eljárással állították elő, majd koncentrált salétromsav/kénsav 1:3 elegyével oxidálták. A Ni-B nanorészecskéket úgy alakították ki, hogy az MWCNT mintát először SnCl₂, HCl és PDMA (poli[N, N dimetilakrilami]) elegyével kezelték 30 percig, majd desztillált vizes mosás után PDMA, NiCl₂ * 6 H₂O, etiléndiamin, NaBH₄ és NaOH elegyében 10 percig 50°C-on tartották. Legvégül 80 fokon vákuum-desztillálták. Az elkészült MWCNT/Ni-B katalizátorral sztirolt hidrogénezve 99,8%-os konverziót mértek.



13. ábra Sztírol konverziója különböző reakciókörnyezetben MWCNT/Ni katalizátorral. a) $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=2,0\text{ MPa}$, reakcióidő = 1 óra; b) Nikkeltartalom = 37 m/m%, $P_{\text{H}_2}=2,0\text{ MPa}$, reakcióidő = 1 óra; c) Nikkeltartalom = 37 m/m%, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, reakcióidő = 1 óra; d) Nikkeltartalom = 37 m/m%, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=2,0\text{ MPa}$ (23)

Teddy és munkatársai szén nanocső hordozós két fém katalizátort állítottak elő úgy, hogy oxidált MWCNT mintát impregnáltak platina $\text{Pt}(\text{cod})(\text{Me})_2$ oldatából és ruténium $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ oldatából. (24) A minta katalitikus aktivitását fahéjaldehid fahéjalkohollá való hidrogénezése során vizsgálták. Ez a reakció azért különleges, mert a $\text{C}=\text{O}$ kötés mellett $\text{C}=\text{C}$ kötet is tartalmaz, ami sokkal reakcióképesebb, mint a $\text{C}=\text{O}$ kötés. A kutatócsoport által készített MWCNT/Pt-Ru minta azonban 95%-os szelektivitást mutatott 80%-os konverzió mellett. A kísérlet jól mutatja, hogy az MWCNT hordozó olyan célokra is jól alkalmazható, ahol a magas kemoselektivitás a cél.

3. Kísérleti rész, célkitűzés

Az eddigiekben tárgyaltak alapján elmondható, hogy a szén nanocsövek számos, a heterogén katalízisben hatékony tulajdonsággal rendelkeznek. Munkánk célja MWCNT alapú katalizátor megalkotása volt, és annak összehasonlító vizsgálata hosszú szénláncú olefin hidrogénezése során egy manapság használatos katalizátorhordozóval.

A továbbiakban fontosnak tartom az alábbi pontokat részletesen kifejteni:

- Az általunk alkalmazott eljárás a szén nanocsövek, illetve a katalizátor előállítására
- Az elkészített katalizátor karakterizálásának bemutatása
- A mintánk katalitikus aktivitásának összehasonlítása Al_2O_3 -dal, oktadecén hidrogénezésén keresztül

3.1 Vizsgálat során alkalmazott anyagok és módszerek

3.1.1 A kísérleti munka során felhasznált anyagok

Acidum kft:	Oktadecén
	Salétromsav
	Kénsav
Biogal:	Oktanol
Chinoin:	Hidrogén –hexakloro-platinát komplex
Molar:	Etanol
	37%-os sósav
Reanal:	Kobalt-nitrát-hexahidrát
	Alumínium-hidroxid
	Nátrium-hidroxid
Sigma-Aldrich:	Vas-nitrát
Messer:	Hidrogén
	Etilén

3.1.2 Transzmissziós elektronmikroszkópia – Elektrondiffrakció

A nanocsövek morfológiai vizsgálatára kitűnően alkalmazható módszer az elektronmikroszkópia. A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével információkat nyerhetünk a szén nanocsövek, valamint a környezetükben található

nanorészecskék méretéről. Segítségével nyomon követhetjük a csövek szerkezetében bekövetkező változásokat. Következtetéseket vonhatunk le a szálak szerkezeti integritását illetően. A mintáink TEM vizsgálatához a Szegedi Tudományegyetem Pathológiai Intézetében található 100 kV gyorsítófeszültséggel működő Philips CM10 típusú elektronmikroszkópot használtuk. A TEM felvételek alapján, tudtuk minősíteni a szén nanocsöveket morfológiájuk, csőátmérőik, grafitizáltságuk alapján. A mintaelőkészítés során a mintát desztillált vízben esetenként etanolban felfuszpendáltattuk majd felcseppentéssel vittük réz grid felületére (300 Mesh Ted Pella INC.)

3.1.3 Pásztázó elektronmikroszkópia – Energiadisziperzív spektroszkópia

Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltuk a mintáink felületét. A SEM vizsgálataink során számos esetben kihasználtuk az energiadisziperzív spektroszkópia által nyújtott lehetőségeket. A kémiai összetétel meghatározásában nagy segítségünkre volt a nanocsövek mellett található szennyezők illetve fémek mennyiségének mérésében. Az EDS segítségével kis gerjesztési térfogatokból érkező röntgenfotonoknak köszönhetően 1 mikrométer átmérőjű gömbtérfogatra vonatkozóan meg tudjuk határozni a kémiai összetételt, ez néhány nanorészecske kémiai azonosításában nagy segítségünkre volt. Az energiadisziperzív röntgen spektroszkópia nagy előnye, hogy kis mintamennyiség is elegendő, hátránya viszont az, hogy csak akkor szolgáltat hiteles adatokat az összetételre vonatkozóan, ha a vizsgált minta tökéletesen homogén a SEM vizsgálatok során.

3.1.4 Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia

A Fourier transzformációs infravörös (FTIR) spektrumok kiértékelése alapján megismerhettük a nanocsövek felületi kémiáját. A szén nanocsöveken kialakított funkciós csoportok beazonosítását tette számunkra lehetővé, valamint a funkcionalizáltság mértékére adott információkat. A FTIR kalibrációt követően alkalmas hidrogénezési reakciók vizsgálatára is, a katalitikus tesztek során oktadecén hidrogénezésének folyamatát követtük nyomon. A mérésekhez Bruker Vertex 70 spektrométer használtunk. A nanocsövek funkciós csoportjainak vizsgálatát KBr pasztillába ágyazva végeztük el, KBr háttérkorrekcióval. A spektrumokat $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban vettük fel, 4 cm^{-1} felbontást alkalmazva, 16 s^{-1} pásztázási sebesség mellett. A hidrogénezési tesztek során elvégzett IR vizsgálatok esetében KBr ablakos folyadék küvettát alkalmaztunk, KBr háttérkorrekcióval.

3.1.5 Röntgen diffraktometria

A röntgen diffraktometria (XRD) több hasznos információval szolgálhat. Alkalmas módszer a csövek mellett található szennyezők kimutatására, így a tisztaság ellenőrzésére. A katalizátorból visszamaradó fémek, fémoxidok jelenlétét és kristályszerkezetét is megismerhetjük. A csövek felületén található katalitikusan aktív fémrészecskék kristályszerkezetéről kaphatunk információkat, vagyis a felületen található fématomok elrendeződéséről is tájékozódhatunk, amely a katalitikus folyamatok során meghatározó. A polikristályos minták krisztallitjainak átlagos részecskeátmérője (D) kiszámítható a Scherrer-egyenlettel:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

Ahol β a mintára meghatározott korrigált vonalszélesség, λ a hullámhossz, 'k' a részecskealakra jellemző állandó és θ a beesési szög. A mérések elvégzése Bruker D8 Advance diffraktométerrel történt.

3.1.6 Termogravimetriás analízis

A termogravimetriát, mint összegző típusú analitikai módszer alkalmaztuk a nyers és tisztított nanocsőminták széntartalmának meghatározására, a tisztítás hatékonyságát ellenőriztük vele. A hamutartalom a visszamaradt fémoxidok mennyiségét adja meg. A csövek gyulladási hőmérséklete szintén meghatározható, amelyet a jelenlevő fémszennyezők, a csövek grafitizáltságának mértéke egyaránt befolyásol. A termogravimetriás méréseket levegő atmoszférában, végeztük, a felfűtési sebesség $5\text{ }^{\circ}\text{C/min.}$ volt. A mérések MOM Derivatográf – C típusú készülékkel történtek.

3.2. A szén nanocsövek CVD szintézise

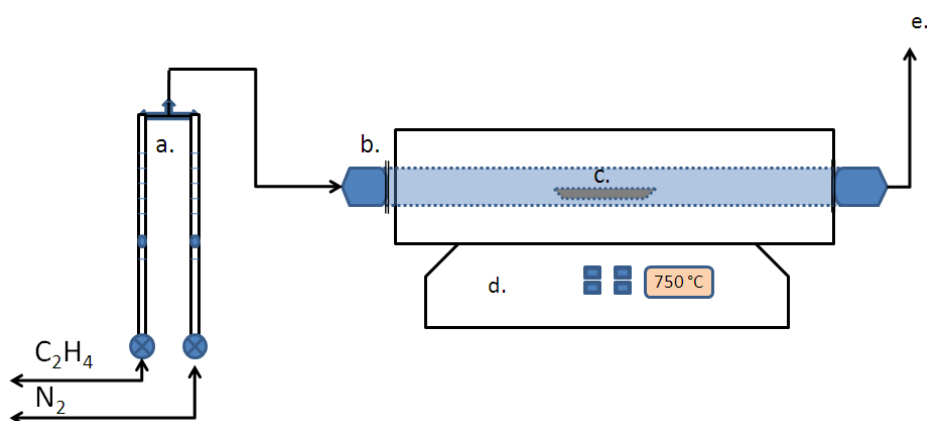
A szén nanocsövek szintézise során a széles körben alkalmazott CVD módszert használtuk. A szén nanocsövek előállításánál etilént alkalmaztunk szénforrásként. Nitrogén szolgált az inert atmoszféra biztosítására, valamint vivőgázként alkalmaztuk. A szintézist $2,5\text{ \% Fe} - 2,5\text{ \% Co} / \text{Al(OH)}_3$ kétfémes katalizátoron hajtottuk végre. A nanocsőtermelés $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten történt. A vivőgáz áramlási sebessége 300 ml/perc , az etilén betáplálás sebessége 30 ml/perc volt. A katalizátor tömege a nanocső szintézis során $m=1,00\text{ g}$ volt.

3.2.1 A nanocsőszintézis során használt katalizátor előállítása.

A katalizátor előállítása nedves közegű impregnálással történt. Felszuszpendáltattunk etanolban 9,50 g alumínium-hidroxidot ultrahangos fürdő alkalmazásával. Az alumínium-hidroxid szuszpenzióhoz hozzáadtuk folyamatos homogenizálás mellett a fém prekursorok alkoholos oldatait. A fém prekursorok oldatainak elkészítése során feloldottunk 1,81 g vas-nitrát nonahidrátot ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) 50 ml etanolban, valamint elkészítettük a kobalt-nitrát hexahidrát ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) alkoholos oldatát is (1,23 g kr. vizes kobalt-nitrát 50 ml etanolban). Miután hozzáadtuk a Fe(III)- valamint Co(II) sók oldatait az alumínium-hidroxid szuszpenzióhoz, további 20 perc ultrahangos kezelést alkalmaztunk, a homogenitás biztosítása céljából. A katalizátor diszperziót rotációs vákuumbepárló segítségével szárazra pároltuk, majd egy éjszakán keresztül 105 °C hőmérsékleten szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottuk.

3.2.2 A CVD szintézis során alkalmazott reaktor bemutatása

A szénhidrogének katalitikus bontása egy kvarcreaktorban elhelyezett kvarccsónakban található katalizátor ágyon történt. A kvarcreaktor hossza 1200 mm, a belső átmérője 80 mm, a térfogata 6,03 dm³. A kvarcreaktort egy 750 °C hőmérsékletre termosztált csőkemencébe (Thermo Scientific 1100) helyeztük. A rendszer inertizálását nitrogén alkalmazásával oldottuk meg. A nitrogén valamint a szénforrás betáplálás intenzitását Cole Parmer rotaméter segítségével szabályoztuk.



14. ábra A CVD eljárásra alkalmazott rendszer. a.) gázáramlás szabályzó, etilén és nitrogén betáplálás, b.) kvarcreaktor, c.) kvarccsónak a katalizátorral, d.) csőkemence, e.) véggázok elvezetése

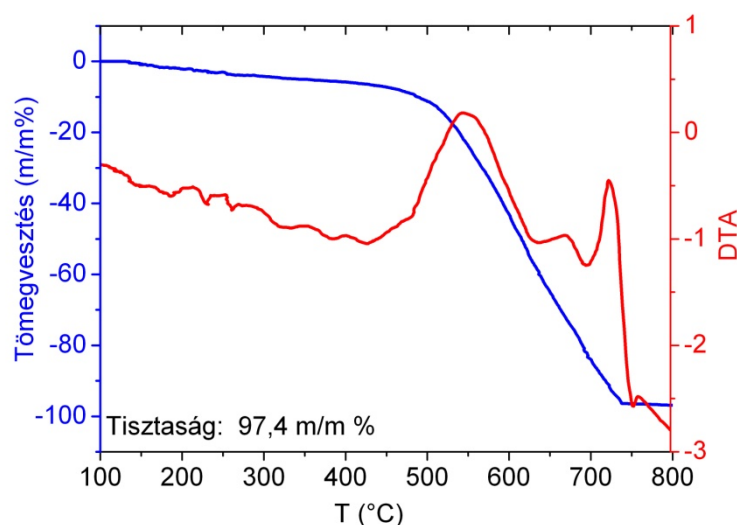
3.2.3. A szén nanocsövek tisztítása

A szén nanocsövek mellett maradt alumina, valamint fémek és fémoxidok eltávolítása kémiai úton történt. Az alumínium-oxid kioldását 8 mol/dm^3 koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatban történő feltárással végeztük el 6 órán keresztül, intenzív kevertetés és refluxáltatás mellett. A lúgos mosás az aluminát, nátrium-tetrahidroxo-aluminát komplex formájában oldatba vitte, és ez vákuumszűréssel könnyen eltávolítható volt a termékből. A termékben maradt fémek egy részét lúgfelesleggel sikerült komplexbe vinni ($[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$; $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{4-}$) a tisztítást cc sósav oldatban 6 órán keresztül történő intenzív forralással folytattuk. A szén nanocsöveket vákuumszűréssel választottuk el a mosósavtól, majd a savmaradékot desztillált vizes mosással távolítottuk el. A tisztított terméket szárítószekrényben 105°C -on egy éjszakán át szárítottuk.

3.2.4 A szén nanocső minta tisztaságának ellenőrzése termogravimetriával

A tisztítás hatékonyságát termogravimetriás vizsgálattal ellenőriztük. A termogravimetriai (TG) mérés során MOM Derivatograph C típusú készülékkel dolgoztunk, $0,1214 \text{ g}$ CNT mintát mértünk be kerámiatégelybe, a mérést levegő atmoszférában végeztük 500 ml/perc szintetikus levegő betáplálás mellett. A felfűtési sebesség $5^\circ\text{C} / \text{perc}$ volt. A kiértékelést MOM Winderc programmal végeztük.

A TG görbén jól megfigyelhető tömegcsökkenés, 435°C -tól kezdődik, amely szén nanocső gyulladási hőmérséklete, a DTA görbe felszálló szakasza is erről az exoterm folyamatról árulkodik. A relatíve alacsony gyulladási hőmérséklet a katalizátorból visszamaradt vas katalitikus hatásának köszönhető, amelyet savas oldással nem sikerült teljes mértékben eltávolítani. Az izzítási veszteség $97,4\%$ volt a bemérési állapotra számítva. A tisztított termék $97,4\%$ -os tisztasággal rendelkezik.



15. ábra Az MWCNT minta termogravimetriás diagramja

3.2.5. Szén nanocső minta funkcionálizálása oxidatív kezeléssel

A katalizátorkészítés során fontos tényező, a funkciós csoport mennyisége a felületen, amely a kisebb részecskeátmérők kialakulását biztosítja. Biztosítani kell azt is, hogy a katalizátorhordozó - jelen esetben a szén nanocső, amely alapvetően hidrofób jegyekkel rendelkezik - könnyen diszpergálható legyen vizes közegben, a katalizátor készítés módszerének megfelelően. A könnyű diszpergálhatóság mellett, szükséges biztosítani a megfelelő diszperzió állandóságot az aggregatív koagulációval szemben, ennek egyik feltétele, hogy a csövek hidrofil felülettel rendelkezzenek.

A hidrofil felületet poláros funkciós csoportok kialakításával tudjuk biztosítani, a nanocsövek oxidációjával ez könnyen megvalósítható. A tisztítás során alkalmazott lúgos és savas kezelés hatására ugyan jelennek meg a csövek felületén oxigéntartalmú funkciós csoportok, de ezek száma nem elegendő. A nanocsövek oxidálószerekkel (pl. HNO_3) történő kezelésével nagyszámú felületi savas funkciós csoportok alakíthatóak ki, amelyek növelik a nanocsövek hidrofilitását. Fokozzák a felületi töltéssűrűséget, kellően negatív elektrokinetikai potenciált biztosítanak, javítva ez által a CNT szuszpenziók aggregációval szembeni stabilitását. A salétromsav-kénsav eleggyel történő kezelésnek köszönhetően akár -40-50 mV zetapotenciált is mérhetünk ezen oxidált nanocsövek vizes diszperzióban, amely képes biztosítani azt, hogy akár hónapokig is stabil, vizes közegű CNT szuszpenziót állítsunk elő.

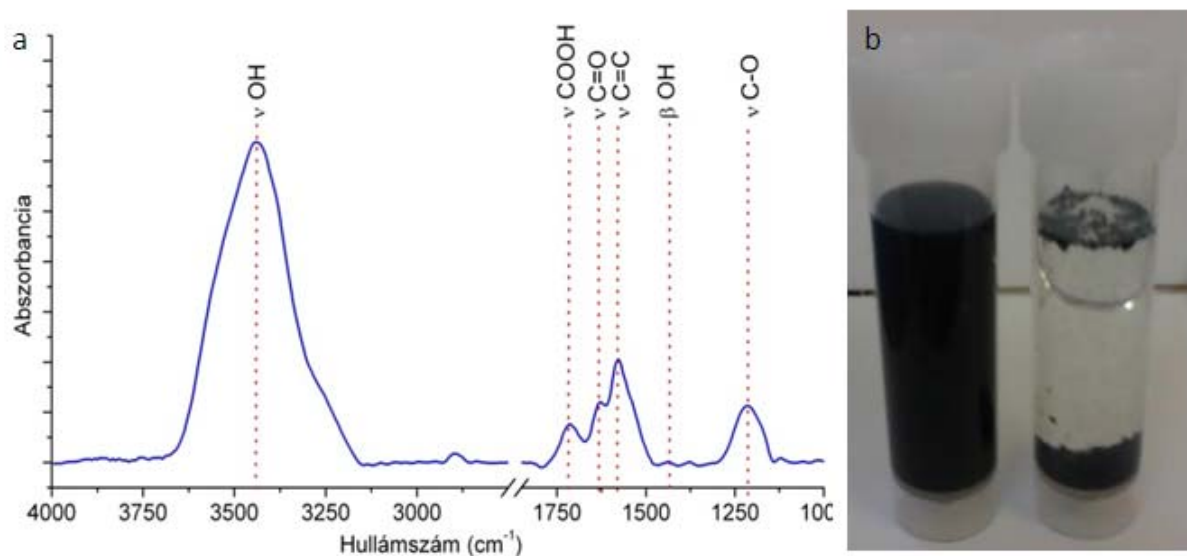
A jól stabilizált CNT diszperzióhoz adva a katalitikusan aktív fémek sóit, biztosítható a fémionok homogén eloszlása a csövek felületén. Egyrészt azért, mert nincsenek nagyobb

CNT aggregátumok a diszperzióban, így valamennyi nanocső könnyen hozzáférhető a fémionok (fémion-komplexek) számára, másrészt a fémionok tudnak kötődni az oxigéntartalmú csoportokon keresztül (ioncsere).

Nedves közegű oxidációval végeztük el a felületi oxigén tartalmú funkciós csoportok kialakítását. Az általunk használt oxidálószer: koncentrált kénsav/salétromsav 3:1 térfogatarányú elegye, amelynek 100 ml térfogatában felszuszpendáltunk 1,00 g tiszta CNT mintát. A savas szuszpenziót 1 órán keresztül homogenizáltuk ultrahangos fürdőben, majd 48 órán át szobahőmérsékleten állandó kevertetés mellett történt az oxidatív kezelés. A funkcionizált nanocsöveket desztillált vízzel mostuk, majd egy éjszakán át 105 °C-on szárítottuk.

3.2.6. Az oxidált CNT katalizátor-hordozó funkcionizáltságának vizsgálata

A csövek felületén található funkciós csoportok jól tanulmányozhatóak infravörös spektroszkópia segítségével. Az FTIR spektrumon jól beazonosíthatóak az oxidáció hatására létrejött funkciós csoportok. (16/a. ábra) Az IR spektrumon megjelennek az –OH csoportokra jellemző deformációs- valamint vegyértékrezgések, β_{OH} : 1400 cm^{-1} és ν_{OH} : 3000 cm^{-1} hullámszámnál. A karboxil csoportra jellemző karbonil vegyértékrezgés $\nu_{C=O}$, 1720 cm^{-1} -nél található. Az 1630 cm^{-1} inverz centiméternél jelentkező karbonil $\nu_{C=O}$ sáv, az 1590 cm^{-1} -nél levő $\nu_{C=C}$ sávval van konvolúcióban, amely szén nanocsövek vázrezgésének feleltethető meg. A C=C kötések sávjainak intenzitása nagymértékben függ a szubsztituensektől. Az 1190 cm^{-1} -nél megjelenő intenzív csúcs a $\nu_{C-O(H)}$ rezgés sávja. A felületen található funkciós csoportoknak köszönhetően jelentősen megnövekedett az oxidált MWCNT minta diszperziójának stabilitása. (16/b. ábra)



16. ábra a) A funkcionizált MWCNT hordozó IR spektruma; b) Funkcionizált és nem funkcionizált MWCNT

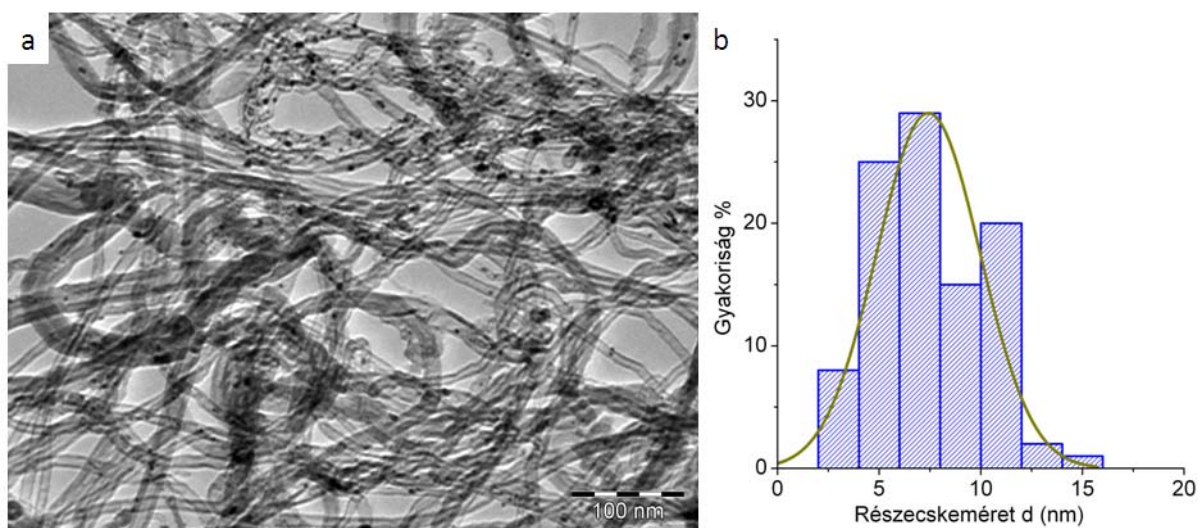
3.3. A platina-szén nanocső katalizátor előállítása

A CNT hordozós platina katalizátor készítése során felfuszpendáltuk az oxidált szén nanocsöveket (450 mg CNT) desztillált vízben (200 ml) ultrahangos fürdő alkalmazásával. A CNT szuszpenzióhoz hozzáadtuk a hidrogén-hexakloro-platinát komplex vizes oldatát (664 mg/20 ml víz), majd 30 percen keresztül szuszpendáltattuk tovább a diszperziót ultrahangos fürdőben. A katalizátor vizes szuszpenzióját rotációs vákuumbepárló segítségével szárazra pároltuk, majd a katalizátort egy éjszakán keresztül 105 °C-on szárítottuk. A megfelelő katalizátor szerkezet kialakítása céljából, inert atmoszférában (nitrogén) 400 °C hőmérsékleten kalcináltuk, a felfűtési sebesség 10 °C/perc volt, majd hidrogén áramban redukáltuk, ezzel kialakítva a platina nanorészecskéket.

3.3.1. A Pt/CNT nanokompozit katalizátor morfológiai vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkópiával

Az aktivált katalizátorról TEM felvételeket készítettünk abból a célból, hogy ellenőrizzük a megfelelő katalizátor szerkezet létrejöttét, valamint a katalitikusan aktív centrumok (Pt részecskék) méretét és eloszlását. A mintaelőkészítés során felcseppentettük a katalizátor vizes diszperzióját réz rostély (grid) felületére (Ted Pella Cu grid 300 mesh), majd infralámpa segítségével rászárítottuk. A TEM felvételeken található méret sáv (scalebar) segítségével, felhasználva a pixelarányokat meghatároztuk a csövek felületén található platina részecskék

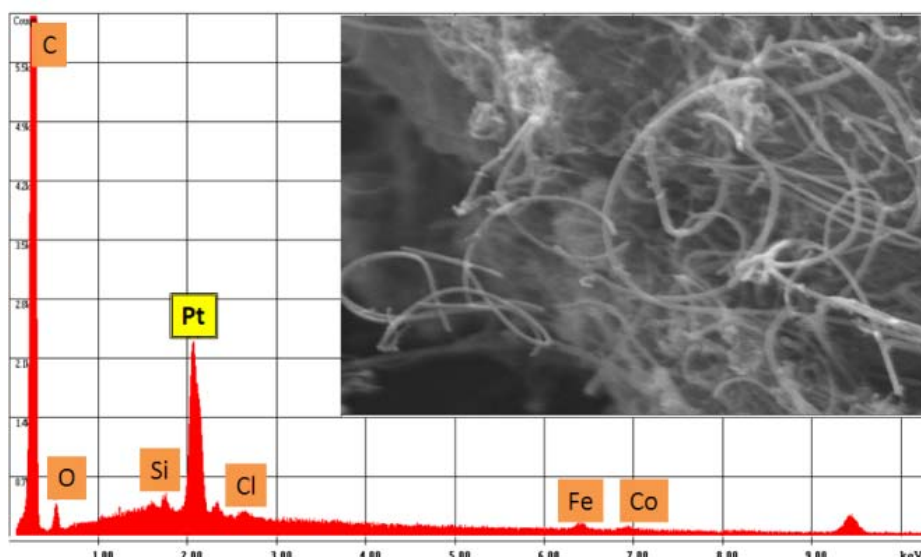
méretét ImageJ programmal. A részecske méretekből elkészítettük a méreteloszlás görbét. Az átlagos részecskeméret 7,3 nm volt.



17. ábra MWCNT/Pt nankompozik TEM felvétele és a platina részecskék méreteloszlás diagramja

3.3.2. A Pt/CNT katalizátor platina tartalmának meghatározása Energia diszperzív röntgen spektrometria módszerével

A katalizátort SEM – EDAX vizsgálatoknak vetettük alá, abból a célból, hogy meghatározzuk a minta platinatartalmát. Az energia diszperzív spektrometria alapján meghatározott pontos platinatartalom 4,38 m/m% volt. A spektrumon megfigyelhetőek a katalizátorból visszamaradt vas valamint kobalt szennyezés kis intenzitású csúcsai, 0,79 m/m% Fe és 0,39 m/m% Co.



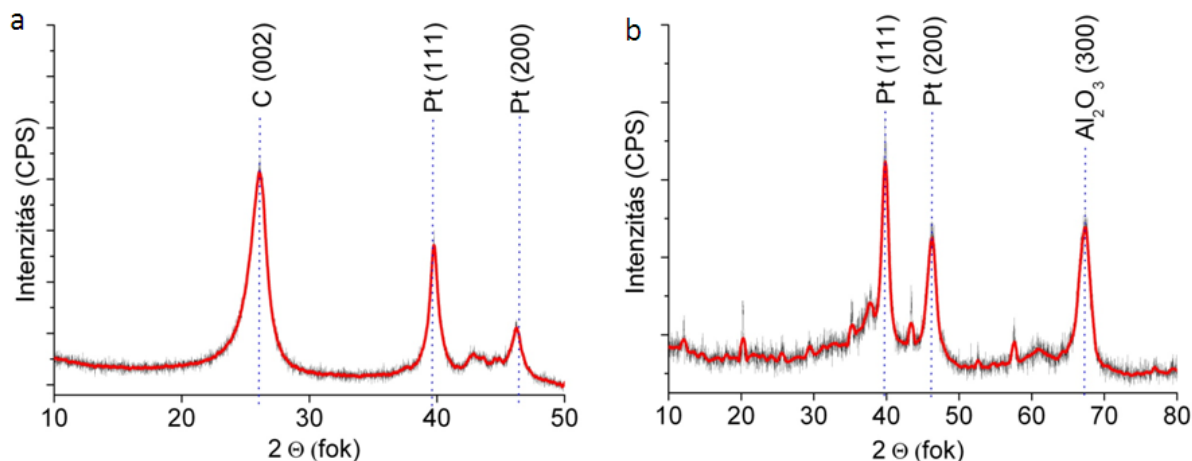
18. ábra MWCNT/Pt nanokompozit SEM felvétele és spektruma

3.3.3. A Pt/CNT valamint a referenciaként alkalmazott Pt/Al₂O₃ katalizátor fázis analízise Röntgen diffrakciós vizsgálatok alapján

A nanocső hordozós Pt katalizátor esetében megjelentek a diffraktogrammon a Pt(111) valamint a Pt(200) kristálylapjaira jellemző reflexiók, 39,79; valamint 46,22; 2 θ szögeknél (ábra). Megjelenek a (002), (100) és (101) hexagonális grafitra jellemző reflexiók is 26,23; 42,26; valamint 44,42; 2 θ értéknél. (19/a. ábra)

A referencia katalizátorként előállított 5 % Pt/Al₂O₃ minta Brockmann I neutrális alumínium-oxid hordozóval készült ($S_{\text{BET}} = 155 \text{ m}^2/\text{g}$, 150 mesh), a fentebb ismertetett eljárás alapján. A Pt/Al₂O₃ katalizátorok ICP-OES méréssel meghatározott Pt tartalma 4,15 m/m% volt. Az XRD eredményekből a Scherrer egyenlet alapján a katalizátor 8,7 nm átlagos átmérővel rendelkező platina nanorészecskéket tartalmaz.

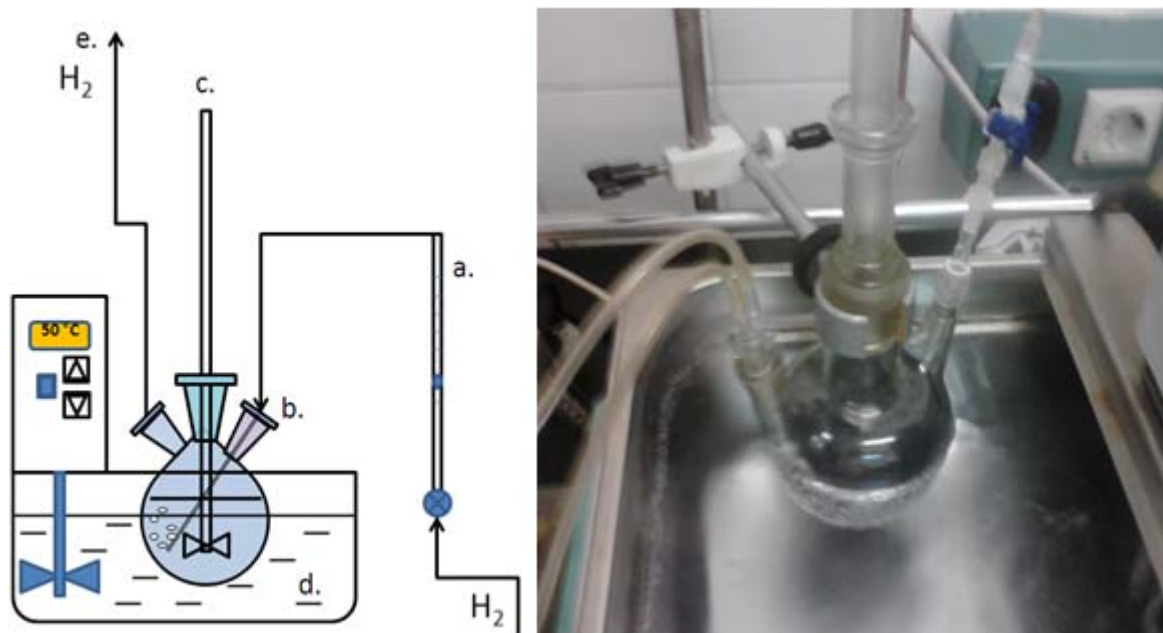
A minta diffraktogramján jól beazonosíthatóak Pt(111), valamint a Pt(200) kristálylapjaira jellemző reflexiók, 39,7 valamint 46,6 2 θ szögeknél (73. ábra). Az alumina jellemző reflexiói változó intenzitással szintén megjelennek a spektrumon. A (300) lapok 67,9 2 θ szögeknél mutatnak intenzív reflexiót, valamint beazonosíthatóak a további Al₂O₃ kristálysíkok is: 35,3 (104); 37,4 (110); 44,1 (113); 52,5 (024); és 58,1 (116) 2 θ értékeknél. (19/b. ábra)



19. ábra a.) MWCNT/Pt mint difraktogramja, b.) Pt/Al₂O₃ XRD mintázata

3.3.4. A Pt/CNT valamint a Pt/Al₂O₃ katalizátorok vizsgálata oktadecén hidrogénezése során

A hidrogénezési tesztek során oktadecén kettős kötéseit telítettük oktanolos közegben. A hidrogénező reaktor szerepét egy 3 nyakú csiszolatos gömblombik töltötte be, amelybe egy keverőszál merült. A hidrogén gáz bevezetését egy kapilláris alkalmazásával oldottuk meg, a hidrogén betáplálási sebességét rotaméterrel (Cole Parmer) állítottuk be. A hidrogénezés hőmérsékletét termosztát segítségével szabályoztuk. A katalizátor, valamint a reaktánsok érintkezési felületét intenzív kevertetéssel próbáltuk fokozni keverő motor segítségével. A hidrogénezés időbeli követésére 5 percenként mintát vettünk, egy fecskendő segítségével. A reakcióelegyet fecskendő szűrő alkalmazásával választottuk el a katalizátortól. Az oktadecén átalakulását infravörös spektroszkópai vizsgálatokkal követtük nyomon.

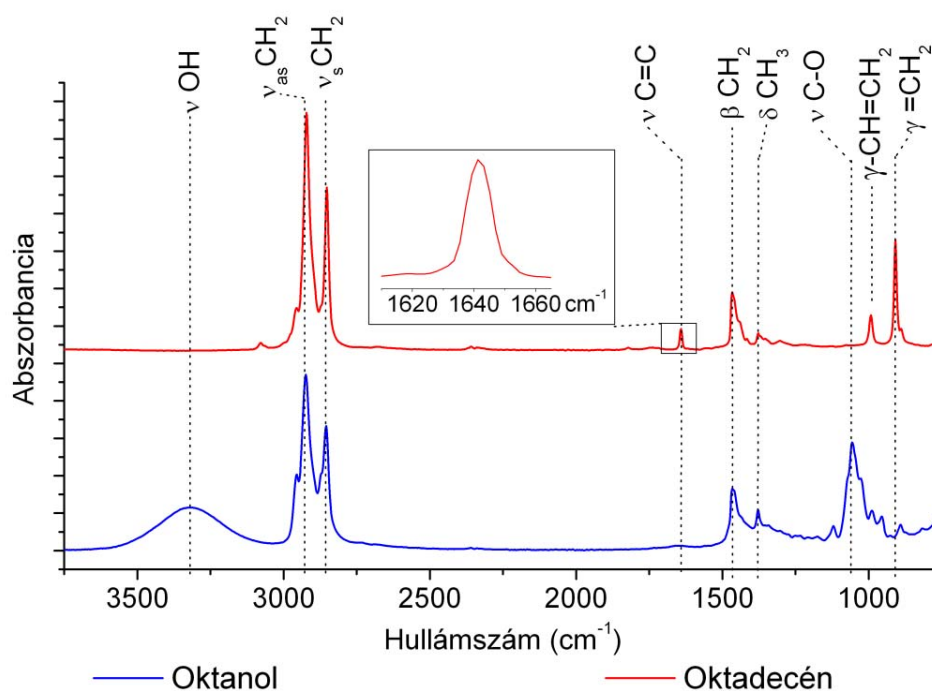


20. ábra A hidrogénezésre használt rendszer. a) Rotaméter, b) Kapilláris, c) Keverőmű, d) Termosztát, e) Hidrogénelvezetés

3.3.5 A hidrogénezés követése Infravörös spektroszkópiával

Az infravörös spektroszkópia kitűnő módszernek bizonyult okdecén hidrogénezésének követésére. Az oktadecén spektrumán jól beazonosítható a $C=C$ kettőskötés vegyértékrezgésének abszorpciós sávja $1655-1690\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban. Ugyancsak az olefinre jellemző rezgés a vinil csoport ($\gamma - CH=CH_2$) deformációs rezgése, amely $982-1005\text{ cm}^{-1}$ tartományban. A metil csoport deformációs rezgése $885-895\text{ cm}^{-1}$ intervallumban mutat elnyelést. A $-CH_2$ csoport aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgése $2916-2936\text{ cm}^{-1}$ valamint $2843-2863\text{ cm}^{-1}$ hullámszámoknál jelentkezik a spektrumon. A síkban deformációs $-CH_2$ rezgés sávja $1445-1485\text{ cm}^{-1}$ között található. A metil csoport szimmetrikus deformációs rezgése $1365-1395\text{ cm}^{-1}$ tartományban mutat abszorpciót. Az oktanol IR színeképén megtalálhatóak az alkoholokra jellemző rezgési sávok, a νOH rezgés $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ értéknél, a $\nu C-O$ vegyértékrezgés 1050 cm^{-1} hullámszámnál jelenik meg.

A hidrogénezési reakció tanulmányozása során a $\nu C=C$ rezgés abszorpciós sávjának eliminációját követtük nyomon, amely 1634 cm^{-1} -nél mutat abszorpciós maximumot. A $C=C$ kötés vegyértéksávjának területe egyenes arányosságot mutat az oktadecén koncentrációval (ezt kalibráló oldatsorozat segítségével vizsgáltuk), ennek megfelelően a csúcsterület integrálásával jól követhető az oktadecén fogyása.



21. ábra A tiszta oktadecén és oktanol IR spektruma

4. A mérés kivitelezése

Először kimértünk $8,4 \text{ cm}^3$ oktadecént, majd oktanolal 100 cm^3 -re egészítettük ki. Ezután a kimért 40 mg katalizátort az oktadecén-oktanol elegyben 10 percig ultrahangos fürdőben kezeltük. Ezután összeállítottuk az 20. ábrán látható rendszert. A keverőfejjel intenzív kevertetést biztosítottunk.

A termosztát hőközlő közegeként desztillált vizet alkalmaztunk. Újabb 10 percig hagytuk, hogy az elegy átvegye a termosztát hőmérsékletét, majd a hidrogén megnyitása, a reakció elindítása előtt egy előzetes mintát vettünk. Az IR méréseink során a reakció előtti minta spektruma szolgált referenciaként, a $\text{C}=\text{C}$ csúcsterületét rendeltük hozzá a kiindulási oktadecén koncentrációjához.

A reakció kezdetét a hidrogén betáplálásától számoltuk. A hidrogéngáz áramlási sebessége 50 ml/perc volt. Fél óráig 5 percenként, újabb félóráig 10 percenként, majd egy-egy óráig 20 percenként és 30 percenként vettünk mintát fecskendő segítségével. A reakcióelegyet fecskendőszűrő segítségével választottuk el a katalizátortól, majd IR készülékkel, káliumbromid ablakkal ellátott küvettával felvettük spektrumukat.

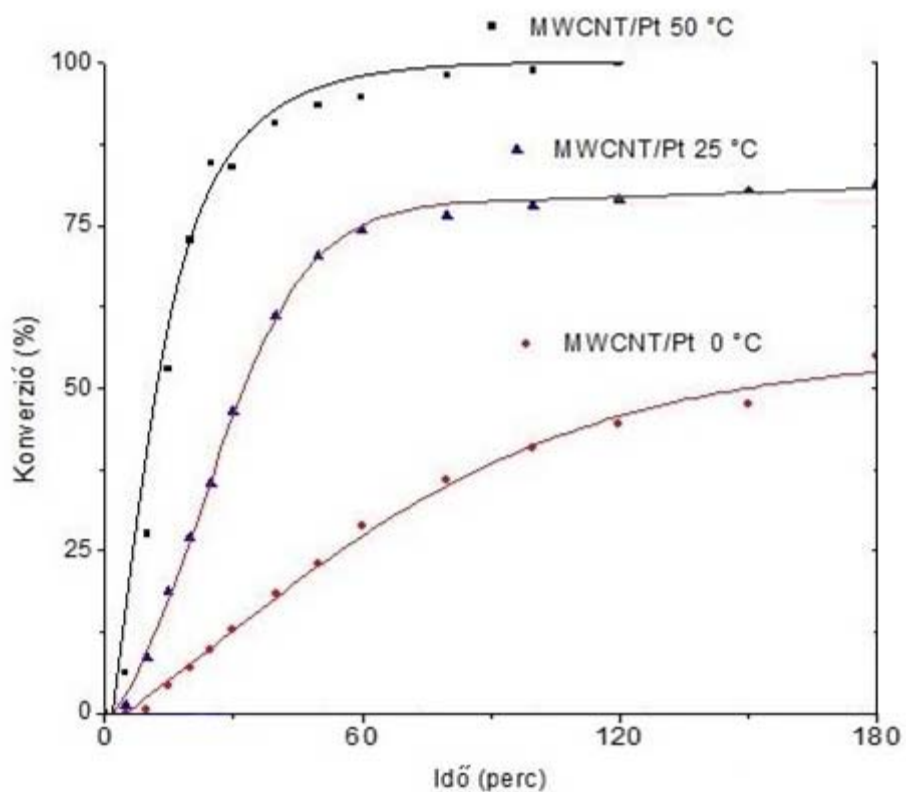
A kettőskötés csúcsterülete egyenes arányosságban van az oktadecén koncentrációjával. A reakció elindítása előtt vett minta koncentrációja ismert volt, így a további minták csúcsterületeiből számolható volt a koncentrációjuk és a konverzió.

5. Az eredmények kiértékelése

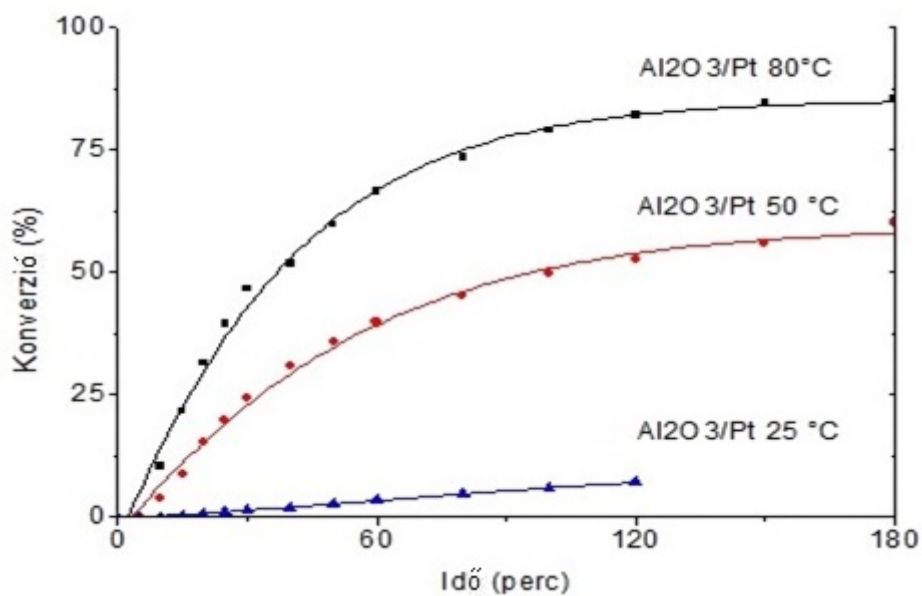
Az IR mérések során kapott adatokat kiértékelve az alábbi konverziós diagramok születtek. Ezek az eredmények elsősorban az MWCNT és az Al_2O_3 katalizátorhordozók katalitikus aktivitásának összehasonlítására szolgálnak hosszú szénláncú telítetlen szénhidrogén hidrogénezése során. A katalizátorok katalitikus aktivitását reakciók sebesség és a konverzió alapján hasonlítottuk össze. Az IR spektrumon mért csúcsok területe egyenes arányosságban áll az oktadecén koncentrációjával. A hidrogénezés során az oktadecén folyamatosan telítődött, és az oktadecén koncentráció csökkenésével arányosan csökkent a $\text{C}=\text{C}$ kötés vegyértékrezgéséhez rendelt sáv területe, amely követésével kísérhettük nyomon a hidrogénezés időbeli lefutását.

A 22. ábrán megfigyelhetjük, hogy a MWCNT/Pt már nulla fok hőmérsékleten is aktivitást mutatott a katalitikus hidrogénezés során, három óra elteltével 55%-os konverziót mértünk. A hőmérséklet emelésével jól láthatóan nőtt az átalakulás sebessége, a teljes konverzió egyre magasabb értékekhez konvergált. 25°C-on 3 óra elteltével 81%-os konverziót tapasztaltunk, míg 50°C-on két óra elteltével 98%-os volt a konverzió.

Az Al_2O_3 /Pt katalizátorral elvégezve a méréssorozatot a 23-as ábrán látható görbék születtek. 0°C-on egyáltalán nem mutatott aktivitást a katalizátor. 25°C-on kis mértékben működött, 2 óra alatt az oktadecén 7%-át alakította át, 50°C-on három óra alatt 60%-os konverziót mértük, míg 80°C-on 3 óra alatt 86% volt a konverzió.

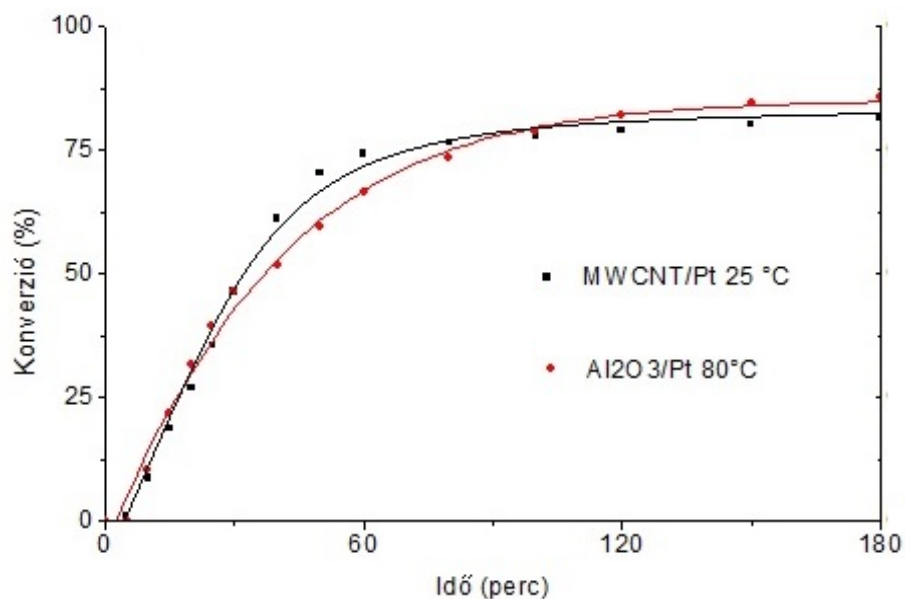


22. ábra MWCNT/Pt aktivitása különböző hőmérsékleteken



23. ábra Al₂O₃/Pt katalizátor aktivitása különböző hőmérsékleteken

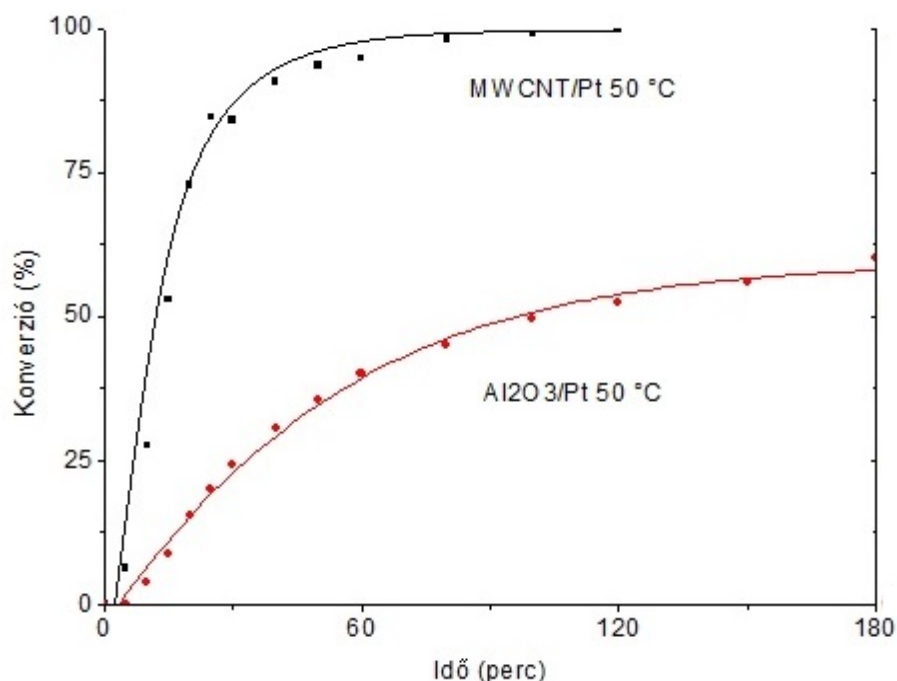
A leginkább szemléletes diagram a 25 °C-os MWCNT/Pt és a 80 °C-os Al₂O₃/Pt minta összehasonlítása. Az MWCNT hordozó szobahőmérsékleten mutatott hasonló aktivitást, mint az alumina hordozó.



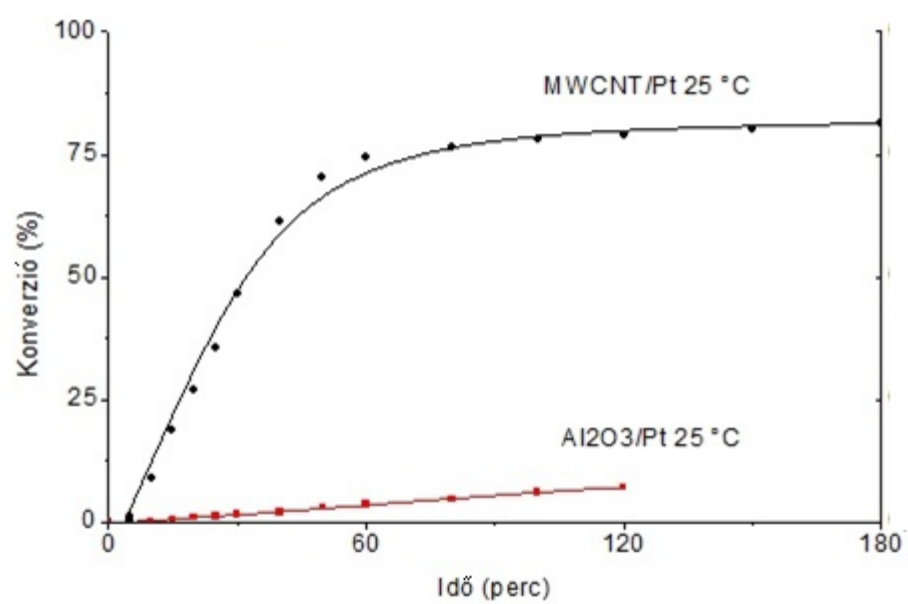
24. ábra Az MWCNT/Pt és Al₂O₃/Pt katalizátor aktivitása különböző hőmérsékleten

50 °C-on az MWCNT/Pt katalizátor alkalmazásával a reakció hamar telítésbe ment, egy óra után már 95%-os konverziót mértünk, szemben az Pt/alumina 40%-ával.

25 °C-on az alumina hordozós katalizátor minimális aktivitást mutatott, két óra alatt ~7%-os konverziót mértünk. Ezzel szemben az MWCNT/Pt katalizátorhoz tartozó konverzió két óra elteltével ~80% volt.



25. ábra MWCNT/Pt és Al₂O₃/Pt katalizátor aktivitása 50°C-on hőmérsékleten



26. ábra MWCNT/Pt és Al₂O₃/Pt katalizátor aktivitása 25°C-on hőmérsékleten

6. Összefoglalás

- (1) Az MWCNT felületén kémiai oxidációval oxigéntartalmú funkciós csoportok alakítottunk ki (-OH, -COOH, =O stb). Ezek a csoportok jó diszpergálhatóságot eredményeznek, ami a heterogén, folyadék közegű katalízisben elengedhetetlen. Továbbá méretszabályozó hatásuk van a katalizátorkészítés során a felületükön kialakuló fém nanorészecskéket illetően.
- (2) Az MWCNT funkciós csoportjai miatt erős, sokkal stabilabb kötést képes kialakítani a fém nanorészecskékkel. A felületükön a nanorészecskék jól szétoszthatók.
- (3) Az MWCNT könnyen adszorbeál más molekulákat, amelyeknek a nanocső felületén történő migrációja a katalitikusan aktív centrum irányába gyorsabb, mint a pórusos szerkezetű aktív alumínium-oxid esetében.
- (4) A felsorolt tulajdonságok miatt az MWCNT hordozós katalizátor alkalmazásával sokkal gyorsabban végbement a reakció, mint azt az Al_2O_3 hordozós katalizátor esetében tapasztaltuk.
- (5) Az MWCNT/Pt katalizátor alacsony hőmérsékleten is aktív volt. A 25°C-on végzett MWCNT tesztreakció közel azonos eredményt produkált, mint az alumina hordozós katalizátor 80°C-on.

A szén nanocsövek kiválóan alkalmazhatóak katalizátorhordozóként. Az irodalmi példákból továbbá látható, hogy nem csak kedvezőbb aktivitást mutat az MWCNT hordozó, hanem az adott reakcióhoz megfelelő kezeléssel magas szelektivitást is el lehet érni vele (15) (22) (24). Valamint a CNT hordozó különleges kölcsönhatást képes kialakítani fémekkel, aminek köszönhetően sokkal stabilabb katalizátor készíthető.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok elsősorban Vanyorek Lászlónak, a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának Kémia Intézetében oktató tanársegédnek, mint konzulensemnek, szakmai támogatása nélkül nem jöhetett volna létre a dolgozat. Köszönettel tartozom Kovács Árpádnak, az ME MAK Anyagtudományi intézete mérnöktanárának a pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételekért. Köszönet illeti Kristály Ferencet, a Miskolci Egyetem, Ásványtani és Földtani Intézet tanszéki mérnökét az XRD mérésekért. Köszönet illeti meg Dr. Rázga Zsoltot, a SZTE Patológiai Intézetének munkatársát, hogy lehetővé tette számunkra az intézet transzmissziós elektronmikroszkópjának használatát.

Irodalomjegyzék

1. **A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, M. J. Razal, H. V. Ebron, J. P. Ferrairs, N. Coleman, J. Kim, B. G. Baughman.** 2003., Nature 423, 703.
2. **Iijima, Sumio.** 1991., Nature , old.: 354: 56–58.
3. **Z. Kónya, L. Biró, K. Hernádi, J. B. János, I. Kiricsi.** *Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei. A kémia újabb eredményei 2001.*
4. **J. P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli.** 1999., Appl. Phys. A 69, 255.
5. **M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr., S. Washburn, and R. Superfine.** 1997., Nature 389, 582.
6. <http://www.veab.mta.hu/Segedlet/CCNT%20alkalmazasok.pdf>. [Online]
7. **S. K. Pandey, R. K. Singh, O.N. Srivastava.** 2009., International Journal of Hydrogen Energy 34, old.: 9379-9384.
8. **W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman.** 1990., Nature 347, 354.
9. **M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban.** 1993., Appl. Phys. Lett. 62, 202.
10. **V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt.** 1994., Chem. Phys. Lett. 223, 329.
11. **I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge.** 2001., J. Phys. Chem. B 105, 1157.
12. **F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy.** 1998., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94, 3753.
13. **I. Kiricsi, A. Fudala, Z. Kónya, K. Hernádi, P. Lentz, J. B. Nagy.** 2000., Appl. Catal. A 203, L1.
14. **Ebbesen, T. W., Hiura, H., Bisher, M. E., Treacy, M. J., Shreeve-Keyer, J., Haushalter.** 1996., Adv. Mater. 8, 155.
15. **J. Garcia, H.T. Gomes, Ph. Serp, Ph. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria.** 2006., Carbon 44, 2384–2391.
16. **A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonsalves, M.F.R. Pereira...** 2008., CARBON 46, 1194–1207.

17. http://technologia.chem.elte.hu/hu/techn_lab_bsc/Katalizis.pdf. [Online]
18. **G.A., Somorjai.** 1985., Science, 227, 902.
19. **Bersanek S.L., Somorjai G. A.,.** 1975., J. Chem. Phys. 62, 3149.
20. <http://www.bmekornyesz.hu/sqlatm/index.php#!silo/5>. félév/Vegyipari technológiák/. *autoklav.pdf*. [Online]
21. **Horiuti I., Polanyi M.** 1934., Trans. Faraday Soc. 30, 1164.
22. **H. Bazzazzadegana, M. Kazemeinia, A.M. Rashidib.** 2011., Applied Catalysis A: General 399, 184–190.
23. **Z. Liu, Z. Li, F. Wang, J. Liu, J. Ji, Ki Chul Park, M. Endo.** 2012., Materials Research Bulletin 47, 338–343.
24. **J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp.** 2011., Journal of Catalysis 278, 59–70.
25. <http://fizikaiszemle.hu/archivum/fsz0703/mindentud0703.html>. [Online]