

Zárójelentés a
Mikro-/mezopórusos kompozit zeolitanalóg ferriszilikátok előállítása és vizsgálata c.
K 68414 sz. OTKA projektről

A projektben végzett három és fél éves munkánk első szakaszában a munkatervben leírt anyagokkal rokon szerkezeteket vizsgálva demonstráltuk módszereink alkalmazhatóságát.

Vizsgáltuk a kristályosodás folyamatát a szűkpórusú LTA zeolitban. A szintéziselegyből különböző időkből vett mintákból az *in situ* Mössbauer-spektroszkópia módszerével kimutattuk, hogy a kezdetben kialakuló elemi cellák már képesek Fe^{2+} ionokat cserélni és stabilizálni, még azelőtt, hogy a röntgen diffrakcióval kimutatható kristályos szerkezet kialakulna [1]*. A kristályosodás folyamatát a pozitron annihiláció (PA) módszerével is vizsgáltuk egy másfajta, MFI zeolitban. Ezzel a módszerrel is jól el lehetett különíteni a kristályosodás kezdeti fázisait a pozitronium élettartamok meghatározásával [8]. A következő lépésben különböző alkáli fémekkel helyettesített és hevítéssel átkristályosított LTA zeolitokat vizsgáltunk a PA spektroszkópia módszerével. Megállapítottuk, hogy a helyettesített ionok fajtájától függően szignifikánsan különböző pozitronium élettartamok mérhetők, és az átkristályosítás is jelentős hatással van a mért élettartamokra. A módszerrel nagyon jól követhető a pórusokban erősen kötött vízmolekulák eltávolítása is vákuumban [3]. Összehasonlítottuk a Fe-LTA és Fe-ZSM-5 vázakat a vas szerkezetbeli elhelyezkedése szempontjából. Az előbbi szűkpórusú vázban a vasionok rácson kívüli helyeket foglalnak el, az utóbbiak kissé tágasabb csatornáiban vázban szubsztituált / rácsközi pozíciók kombinációja is előfordul. Demonstráltuk a koordinációs és oxidációs állapotok változásainak különbözőségét a két szerkezetben [2]. ZSM-5 zeolitok vázában vizsgáltuk a különböző oxidációs állapotú vasionok stabilizálódását. Kihhasználva a Mössbauer spektrumokban esetenként fellépő paramágneses relaxáció jelenségét, megállapítottuk, hogy a Fe^{2+} és Fe^{3+} ionok beépülése a vázba 500 °C körül megváltozik és az átalakulás után $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ dinukleáris centrumok alakulhatnak ki Fe-ZSM-5 zeolitokban [6]. A következő lépésben a ZSM-5 vázával analóg MFI ferriszilikát és az ennél tágabb pórusokat is tartalmazó Fe-beta ferriszilikát tulajdonságait hasonlítottuk össze, a mintákat a dinitrogén-oxid bontásának katalizátoraként is vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a pórus szerkezet mellett a szintézis módszere is befolyásolja a vasionok elhelyezkedését, és így a katalitikus aktivitást is. A tágabb pórusú Fe-beta katalitikus aktivitása szignifikánsan jobb a bontási reakcióban, mint az MFI ferriszilikaté [9]. Hasonlóan, a szintetizált MFI zeolitoknál a kristályszerkezet mérete is befolyásolja a katalitikus aktivitást [12].

A témakörhöz kapcsolódóan vizsgáltunk mikro-/mezopórus kompozit ferriszilikátokkal rokon vegyületeket is (pillérezett rétegszilikátokat). Összehasonlítottuk a kompozit Fe-ZSM-5/ Fe_2O_3 mikropórusos és a pillérezett Fe-AIPILC katalitikus aktivitásait methomyl (növényvédőszer) nedves katalitikus bontásában. A pillérezett katalizátoron nagy mennyiségű (14 s %) vas stabilizálódott nagy diszperzításban. A jobb katalitikus aktivitást mégis a kevesebb vastartalom (5 s %) mellett a kompozit katalizátoron lehetett mérni [5].

A pórusos rendszerek vizsgálatát a munkaterv harmadik pontjában említett vegyes (kelyhes/csatornás) szerkezet, az MCM-22 vizsgálatával folytattuk. Két változatban, Al és Fe helyettesítéssel is előállítottuk, a minták tulajdonságait XRD, DRIFT, TPR, termogravimetria és ammónia-deszorpció mérésének módszereivel jellemeztük. A Fe változatot *in situ* Mössbauer spektroszkópiával is vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a vas, ill. Al helyettesítés eltérő tulajdonságú szerkezeteket eredményez. A Fe-MCM-22 tekintetében kiderült, hogy a vasionok különböző mértékben kötődhetnek a vázhoz, egyes kezelések során abból ki is

* A zárójelben álló szám a vonatkozó közlemény sorszáma a publikációs jegyzékben

léphetnek. A körülményektől függően a vasionok egy részén a redox $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ folyamat reverzibilisen lejátsszódik [4].

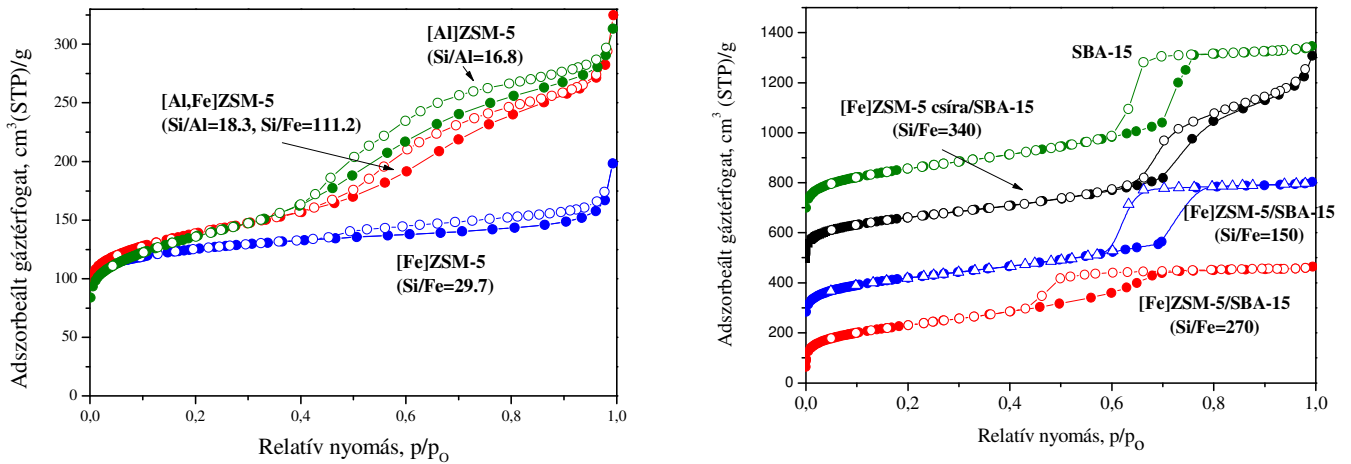
Nem sokkal pályázatunk elfogadása után jelent meg a vegyes, mikro-/mezopórusos anyagok előállításának egyik új módszerét leíró közlemény. Az eljárás szerint, ha a mikropórusú zeolitok szintézise elegyéhez amfifil karakterű, hosszú szénláncot is tartalmazó organoszilán vegyületet is adunk a szintéziselegyhez, akkor mikro- és mezopórusokat egyaránt tartalmazó szerkezet alakulhat ki. Vázban alumíniummal helyettesített MFI zeolit szintézisét írja le az eredeti közlemény (Ryong Ryoo et al. *Nature Materials*, 5, (2006) 718). A módszert bevezettük és alkalmaztuk Fe-sal és (Al+Fe) kettősen szubsztituált rendszerek szintézisére. A szintéziseknél felhasznált amfifil organoszilán vegyület a [3-(trimethoxysilyl) propyl] hexaoctyldimethylammonium chloride, (TPHOC) volt. A szintetizált rendszerek vizsgálatánál megmutatkozott, hogy az alumíniumot is tartalmazó kettős (Al+Fe) szerkezetekben az amfifil molekulák hatása erősebb, a kiépülő pórusok nagyobb hányada lesz mezopórus, mint a csak vas adalékot tartalmazó vegyes porozitású rendszerben. A kettős helyettesítésű, (Al+Fe) rendszer mintáin végzett BET mérések szerint a mikropórusok mellett kb. ugyanolyan térfogatarányban 5 nm átlagos átmérőjű mezopórusok is vannak. Az egyszeres, csak vassal helyettesített rendszerekben kb. 3:1 a mikro- és mezopórusok megoszlásának aránya. Illusztrációképpen a BET módszerrel végzett mérések eredményeit, a kiértékelésükből kapott átlagos pórusátmérő adatokat, ill. az ún. alfa-S plot ábrázolásokat az 1, 2 és 3. ábrák bal oldalán mutatjuk be. (Az alfa-S plot kértékelés alapjául Sing K.S.W., *Chem. Ind.*, 44, 1968, 1520; és Briggs M.J., Butts A., Williamson D., *Langmuir*, 20, 2004, 7123 közleményei szolgáltak.) A mintákon végzett Mössbauer-spektroszkópiás mérések szerint a kettős (Al+Fe) helyettesítésű mintákban a $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ redukció a vasionok nagyobb hányadán lejátsszódik, mint az azonos körülmények között készített csak vas helyettesítéssel készült mintán. A minták ammónium formáján végzett ammónia deszorpciós mérések szerint az (Al+Fe) helyettesített mintában erősebben kötődik az ammónia (erősebben savas jellegű), mint a csak vas adalékkal helyettesített mintában.

A kompozit mikro-/mezopórusos ferriszilikát rendszerek előállításának egy másfajta lehetőségét is kidolgoztuk. Az első lépésben az erre már jól bevált módszerrel mikropórusos Fe-MFI kristályokat állítottunk elő, majd a keletkezett kristályokat SBA-15 mezopórusos mátrixba építettük be. A Fe-MFI szintézise tetraetil-ortoszilikát (TEOS), FeCl_3 és tetrapropilammónium-hidroxid szintéziselegyében történt (3 h, 100 °C). A második lépésben az amfifil Pluronic 123 triblock kopolimert [(poli-(etilén-oxid) poli-(propilén-oxid) poli-(etilén-oxid)] oldottuk sósavban, majd TEOS-ot hozzáadva 24 órás kezeléssel állítottuk elő a másodlagos mezopórusos szerkezetet. Az elsődleges zeolitikristályok mennyiségét változtatva, változtattuk a vegyes, mikro-/mezopórusos minták vastartalmát is. A keletkezett anyagok szerkezetét a röntgen diffrakció, az ultraibolya spektroszkópia, a nagyfelbontású transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM), a BET szorpciós mérések és a Mössbauer-spektroszkópia módszereivel vizsgáltuk.

A röntgen diffrakciós analízis azt mutatta, hogy mintáinkra mind a mezopórusos jelleg (reflexió a kisszögű [0,5 – 2,5 fok 2Θ] szögterületben, elnyúlt, amorf háttér a 10 – 30 fok tartományban), mind a mikropórusos MFI szerkezet (jellegzetes reflexiók a 18 – 30 fok tartományban) jellemző. A nagyfelbontású TEM felvételek is hasonlóan mutatták egyrészt a ZSM-5 kristályok jellegzetes éles, sarkos morfológiáját, másrészt a kialakult szabályos mezopórusos SBA-15 szerkezetet is. Az in situ Mössbauer-spektrumok azt mutatták, hogy a vas nagyobb része valószínűleg az eredeti mikropórusos Fe-MFI szerkezetben maradt, de a vas egy kis hányada a szintézis második részében a mezopórusos SBA-15 szerkezetbe is beépült. A BET mérések eredményeit és kiértékelésüket a következő ábrákon mutatjuk be

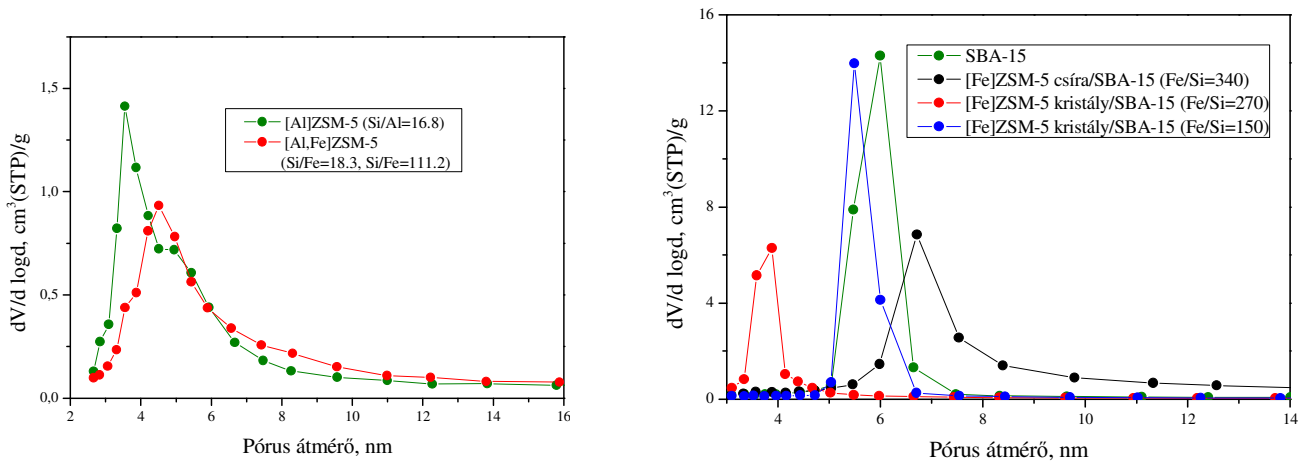
részletesebben, az előbb említett TPHOC templáttal készített minták méréseit az ábrák bal oldalán, az itt leírt Fe-MFI/SBA-15 minták méréseit pedig az ábrák jobb oldalán mutatjuk be.

Az ez utóbbiakkal kapcsolatban bemutatott eredmények azt mutatják, hogy a szintézis során befolyásolható a mikropórus/mezopórus arány és az átlagos pórusméret is. Az alfa-S görbék lefutásából látható, hogy a mezopórusok szerkezete sem egyforma az összes mintánál, a Si/Fe = 340 minta a többitől eltérő jelleget mutat.



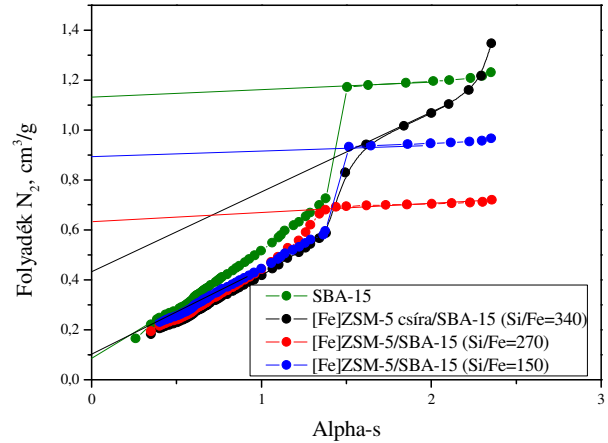
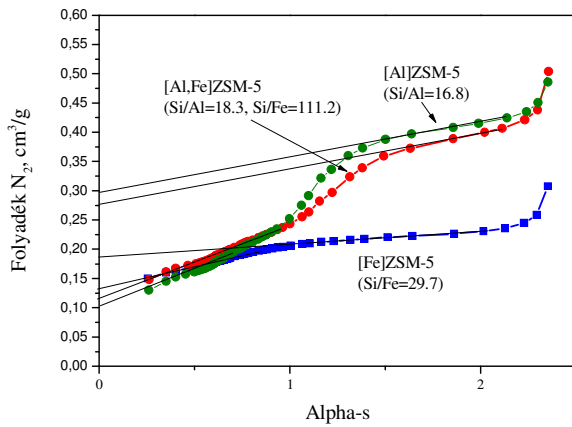
1. ábra

A TPHOC templáttal készített mintákon, ill. az Fe-MFI/SBA-15 rendszeren kapott BET adszorpciós és deszorpciós izotermák (telt, ill. üreges jelek).



2. ábra

A különböző mintákon kapott átlagos pórusátmérők (TPHOC templát: bal oldal, Fe-MFI/SBA-15 minta jobb oldal)



3. ábra

A pórustérfogatok meghatározása ú.n. alfa-s ábrázolásból (TPHOC templát: bal oldal, Fe-MFI/SBA-15 minták: jobb oldal)

A kétféle módszerrel készített mintákon kapott eredményeket táblázatosan is összefoglaljuk:

1. Táblázat. A szintetizált minták mezo- és mikropórusos térfogatai

Mód-szer	Minta neve	Si/Al	Si/Fe	Mezopórusos térfogat cm ³ /g	Mikropórusos térfogat cm ³ /g
TPHOC templát	[Fe]ZSM-5	-	29,7	0,05	0,13
	[Al,Fe]ZSM-5	18,3	111,2	0,155	0,12
	[Al]ZSM-5	16,8	-	0,20	0,10
Zeolit + SBA-15 vegyes kristály	SBA-15		-	1,13	0,08
	[Fe]ZSM-5 csíra/SBA-15		340	0,43	0,10
	[Fe]ZSM-5 kristály/SBA-15		270	0,63	0,10
	[Fe]ZSM-5 kristály/SBA-15		150	0,89	0,10

Megemlítjük, hogy ez utóbbi szintézisek és vizsgálatok eredményeit azért ismertettük részletesebben, mert ezek az eredmények még nincsenek publikálva. Eredetileg úgy terveztük, hogy az elkészített vegyes, mikro-/mezopórusos ferriszilikátokat katalitikus reakciókban is teszteljük. Sajnos erre nem került sor, azok a kollégák, akik a katalitikus méréseket végezték volna, a projekt elején kiléptek az intézetünkől, a mérések elvégzésére nem került sor. Pótlólagosan most vannak folyamatban kiegészítő katalitikus mérések is. Nagy méretű aromás

vegyület (2,3,6-trimetilbenzol) folyadék fázisú, hidrogén peroxiddal végzett hidroxilezését tanulmányozzuk jelenleg a szintetizált mintákon. Az előzőekben bemutatott eredményeket is rövidesen publikálni fogjuk.

Vizsgálatainkat röviden összegezve megállapítható, hogy a ferriszilikát alapú pórusos rendszerekben is előállíthatók a vegyes, mikro-/mezopórusos kompozit szerkezetek. A szintéziseknél általában nem adaptálhatók közvetlenül a vegyes porozitású Si-Al rendszerekre kidolgozott módszerek, kisebb-nagyobb mértékű módosításuk szükséges a ferriszilikátok előállításához. Két előállítási módszer eredményes kidolgozását és alkalmazását is demonstráltuk. Az elsőként bemutatott, amfifil TPHOC templátot alkalmazó egylépéses módszernél megmutatkozott, hogy a vegyes szerkezet kialakítását az alumínium adalékolása elősegíti. A második, kétlépéses módszerrel sokkal nagyobb arányban sikerült a mezopórusokat kiépíteni, ezekben azonban a vastartalom az előzőnél kisebb volt.

Végezetül megemlítjük, hogy részben a jelen OTKA keretében végzett munka eredményeinek feldolgozásaként alkalmunk nyílt három összegző, „review” közlemény írására is. Egyikük a zeolitszerkezetekben történő izomorf helyettesítéssel [11], másikuk a ferriszilikátok Mössbauer-spektroszkópiás jellemzésével foglalkozik [10], míg a harmadik a porózus anyagok pozitronannihiláció módszerével történő vizsgálatáról számol be [7].

2010. december

Lázár Károly