

**Szakmai beszámoló az OTKA által támogatott T 048769 sz. téma keretében**  
**2005 szeptember és 2007 június között elért kutatási eredményekről**

Az 1998 és 2002 között érvényben volt T 029463 sz. kutatási szerződés zárójelentése a heterogén katalitikus szelektív oxidáció egy fontos felismeréséről számolt be, melynek az a lényege, hogy Fe-tartalmú zeolitokban (pl. Fe-ZSM-5-ben) a katalitikus aktivitás csökkenése ill. megszűnése a „ferrihidrit-szerű” aktív összetevő rendeződésére, sőt kristályosodására vezethető vissza. (Ez a felismerés nem lett volna lehetséges, ha a kiindulási állapotú és már kimerült minták Mössbauer és ESR spektrumait [mindkettőt a spektrumok számítógépes felbontása, „dekonvolúciója” után] nem lett volna módunk összehasonlítani. Ebből az összehasonlításból született az előbbi fontos kutatási eredmény, melyből eddig kb. 36 dolgozatot publikált 3 kutatócsoport.)

Bízva abban, hogy a Messinai Egyetem professzor asszonya, S. Perathoner, továbbra is részt vesz (ígérete szerint!) a Szegeden készült katalizátor-minták tesztelésében (azaz aktivitásuk mérésében, a benzol dinitrogén oxid által közvetített szelektív katalitikus oxidációs reakciójában), kézenfekvő volt az új (és egyben utolsó) 2005 és 2007 között tervezett kutatási munkát mintegy az előző folytatásaként „kiterebélyesíteni”, azzal a céllal, hogy

- a vas oxidok közül ne csak a zeolit-szerkezetben „láthatatlan” ferrihidrit-szerű aktív komponens viselkedését ismerjük meg, hanem még további háromét, a hematitét, magnetitét és maghemitét is;
- összefüggést találjunk a vas oxid részecskék rendeződéséről tájékoztató Mössbauer és ESR spektrumok sajátosságai között;
- (elektron-mikroszkóppal) most végre láthatóvá tegyük az aktivitás elvesztésének okát, (híg NaOH oldattal, alacsony hőmérsékleten) leoldva a katalizátor-hordozó szilika vázát, annak érdekében, hogy a megváltozott tulajdonságú vas oxid komponens közvetlenül is megvizsgálhassuk.

A pályázatot az illetékes OTKA Bizottság 2 MFt-tal kisebb összeggel támogatásra érdemesnek találta, de S. Perathoner professzor asszonnyal a kapcsolatot nem sikerült (újra) felvenni. Ha ez 2005. szeptember 30-ig nem történt volna meg, nem írom alá a kutatási szerződést és nincs T 048769 sz. kutatási téma.

B. Nagy János professzor (Namuri Egyetem, Belgium) közvetítésére Perathoner asszony 2005. szeptember 1-én (e-mailben) elnézést kért a késedelmes válaszáért és „örömét fejezte ki, hogy a korábbi együttműködés folytatódik”. (Azt is megkérdezte, nincs-e szükségem valamilyen hivatalos értesítésre? Ezt nem kértem, de kérnem kellett volna, mert bár 2005. november közepéig 7-8 katalizátor mintát kiküldtem, a szintézis módszerek angol nyelvű leírásával együtt, az együttműködésből végül is nem lett semmi. Ebben az igazán sértő az volt, hogy erről nem kaptam semmi értesítést. Gyanúm szerint Perathoner asszony nem talált PhD hallgatót, aki az előbbi feladatot elvégezte volna és ezt kényelmetlen lett volna beismernie.)

Ekkor azonban az OTKA szerződést már aláírtam. Ha lényeges terv-módosítás nélkül folytatni akartam a munkát, egyetlen megoldás az volt, hogy egy hasonló, szelektív katalitikus oxidációs témán dolgozó kollégát, Halász János docenst megkérem a témában való közreműködésre. Erre 2006. január elején sor is került; Halász a feladatot egy MTA doktori disszertáció reményében el is vállalta. (Kiricsi Imre professzor, tanszékvezető részvétele, aki munkaidejének 5 %-át ajánlotta fel a pályázatban, egyébként is csaknem formális volt.)

Tudom, hogy a támogatásként kért 8 MFt sok pénz, a megajánlott 6 MFt is sok, de végül ez is 5,4 MFt-ra csökkent. Egy gyakorlatilag műszeres infrastruktúra nélküli egyetlen ilyen „sok” pénzből nem lehet színvonalas kémiai kutatást végezni, (vagy nagyon meg kell válogatni azokat a témákat, ahol ez „valamilyen” színvonalon mégis lehetséges). Ez az összeg nyilvánvaló módon nem teszi lehetővé a hiányzó infrastruktúra pótlását.

Végül is, annak érdekében, hogy egy „középszerű” (3-4 közötti impaktú) kémiai folyóiratban a munka eredményét el lehessen fogadtatni, az OTKA szerződésben szereplőkön túl kültagokat kellett felkérni a munka támogatására. Lázár Károly (régi kolléga, még az Izotóp Intézeti „korszakomból”), az MTA Izotóp Intézet igazgatóhelyettese, vállalta a Mössbauer spektrumok elkészítését; B. Nagy János professzor (Namur) szintén vállalta néhány <sup>29</sup>Si-NMR spektrum elkészítését. Pécz Béla, az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet igazgatóhelyettese ígéretet tett néhány HRTEM felvétel elkészítésére. Török Gyula, az MTA KFKI neutron-fizikai részlegének kutatója, remélte, (de reményei később sajnos nem váltak valóra), hogy kis-szögű neutron-diffrakcióval meg tudja határozni a vas oxid részecskék méretét. Ez a feladat végül is úgy nyert megoldást, hogy az SzTE Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszéke (ahol 1996-ig tanszékvezető voltam) kapott egy Hitachi scanning elektronmikroszkópot, így a néhány felvételért nem kellett fizetni.

A kapcsolat-tartás, az információk kölcsönös cseréje ennyi szereplővel (hozzáadva még Nagy Nórát, aki szereplője volt a projektnek, az MTA KKKI-ben az ESR spektrumokat készítette) e-mail kapcsolat nélkül nem valósulhatott volna meg.

Amióta az OTKA mint intézmény létezik, mindig részese voltam kisebb vagy nagyobb támogatásnak. El kell azonban mondanom, hogy ilyen „gyötrelmes” projektem, mint a T048769 számú, ez ideig nem volt. Az okok sokrétűek: az e-mail kapcsolatok ellenére rendkívül nehéz volt a munkát összefogni; a pályázatban is szereplő néhány kisebb műszer és a váratlanul elromlott számítógép, valamint monitor beszerzése illetőleg pótlása a közbeszerzési kényszer miatt rendkívül nehézkéssé vált; azt a laboratóriumot, melyben 1971-től többnyire egyedül, vagy egy technikussal együtt dolgoztam, „elárasztották” a diplomamunkás és PhD-s hallgatók, én (emeritusz professzor létemre) csak heti 2 alkalommal dolgozhattam az egykoron saját laboratóriumomban; a laboratórium eszközeit „széthordták” stb. stb.

Végül is (aránytalanul több munkával, mint gondoltam) az eredeti terv csekély módosításával sikerült a témát befejezni. Egy (angol nyelvű) dolgozat (címe: „Various nano-size iron oxide polymorphs on mesoporous supports I.”), Fejes Pál, Kis Viktória, Lázár Károly, Marsi István és B. Nagy János szerzőkkel néhány hónappal ezelőtt elkészült; elektronikus továbbítása a *Microporous and Mesoporous Materials* folyóirat részére (impaktja 3.0 körül) megtörtént.

A dolgozat legfontosabb tudományos megállapításai a következők:

- 1) A különféle felületaktív anyagok (a továbbiakban az angol „surfactant(s)” szót használom a rövideg kedvéért) jelenlétében szintetizált mezopórusos szilika katalizátor-hordozók szerkezete rendezett (p6mm), vagy rendezetlen aszerint, hogy milyen szilícium-forrást (vízüveget, vagy tetraetil-ortoszilikátot, TEOS-t) használunk fel a készítésükre. TEOS nyersanyag esetén (szinte a surfactant-tól és a pH-tól függetlenül) a hexagonális rendeződés mindig bekövetkezik; ezzel ellentétben (kivételes esetektől eltekintve) a vízüveggel készült szilika-féleségek szerkezete rendezetlen.
- 2) A szintézis folyamatában mindig van egy közbülső állapot, amikor a „surfactant + szilikát” komplex a vizes közegben oldhatatlanná válik és abból viszkózus, ragadós (méz-szerű) anyagként kiválik. A kiváló cseppek mérete a keverés és a diszpergáló szer (a „surfactant” gyakran diszpergáló szer is!) hatékonyságától függ.  
A cseppek sorsa eltér egymástól.
  - a) A legegyszerűbb eset az, amikor a folyadék-cseppben lejátszódó szerkezeti rendeződés nem változtatja meg a csepp alakját, az „cseppként” szilárdul meg (M28, M30, M33 stb. jelű preparátumok.)
  - b) A kezdeti szabályos csepp szerkezeti rendeződés hatására kissé deformálódik, pl. ellapul. (Ezt lehetett megfigyelni pl. M10 és SBA-15 mintáknál.) Ezeknél a szerkezetben kristályos tartományok (u. n. „domének”) alakultak ki, de ezek túl kicsinyek voltak ahhoz, hogy röntgen diffrakciós jelet (XRD) adjanak. A deformálódott M10 jelű mintában SAED (lényegében elektron-diffrakciós) módszerrel  $\beta$ -tridimit doméneket lehetett felismerni; méretük 10 nm alatt volt. A „pluronic” típusú surfactants hatására kvarc domének jöttek létre, kb. ugyanabban a méretben.
3. A neutrális, vagy enyhén lúgos közegben készített és „amorf”-nak tekintett szerkezetekben (pl. az M10 mintában) nincsenek a szó igazi értelmében vett „pórusok”. A rendezetlenül elhelyezkedő amorf anyag és az ugyancsak rendezetlen kristályos domének nem pontosan illeszkednek egymáshoz; a köztük lévő hézag tölti be a „pórus” szerepét. Emiatt nincs „pórusfal” sem. Erre a tényre vezethető vissza a  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroszkópiával kimutatható rendkívüli termális/hidrotermális stabilitás, ami kiváló katalizátor-hordozóvá avatja ezeket az anyagokat. (A nanocső szintézisben felhasznált M33/B katalizátor-hordozó például sérülés nélkül kibírta a 750 °C-os melegítést, ezt követően 100 °C-on a szilika vázát 2.5 %-s NaOH oldattal le tudtuk oldani a katalizátor-komponens sérülése ill. átalakulása nélkül.)
4. „Felfedeztük” a mesterséges vízüveget, amely vízüvegből és TEOS-ból készül. A TEOS mennyiségének alkalmas megválasztásával a hidrolizált mintában a monoszilikát koncentrációt tetszőleges értékre be lehet állítani, ami igen fontos lehet szilika minták szintézisekor. (Érdekes módon ez az egyszerű beavatkozás ez ideig senkinek sem jutott eszébe.)
5. A szilika hordozón lévő vas oxid sorsa a katalizátor aktivitás-vesztése után többnyire nem követhető. Az előbbi nanocső-katalizátor a szoros kivételek közé tartozik,

ugyanis az esetek többségében a vas oxid komponens a melegítés és a lúg hatására átalakul.

Ilyenkor a HRTEM felvétel segíthet, ugyanis a szilika váz és a vas oxid komponens (elektronokkal megvalósított) átvilágíthatósága jelentősen eltér egymástól. (Ezzel a módszerrel láthatóvá váltak a 15-20 nm-es hematit szemcsék a Fe-ZSM-5 zeolitok szerkezetében, melyek létezését az ESR spektrumok elemzése alapján bizonyítottanak gondoltuk, de 5 évvel ezelőtt sajnos közvetlenül nem láthattuk.)

A második dolgozat címe ugyanaz, mint a dolgozat I.-é, de az alcím most nem: „New mesoporous catalyst supports synthesized in acidic and alkaline media”, hanem „Characterization of catalyst samples containing various iron oxide polymorphs (ferrihydrite, magnetite, hematite, lepidocrocite and maghemite) on mesoporous supports by Mössbauer and EPR spectroscopy and activity testing, respectively”.

Ebben az (egyelőre magyar nyelvű) dolgozatban 7 ferrihidrit, 2 magnetit, 6 hematit, 1 lepidokrocit és 1 maghemit preparátum sorsát kísérjük figyelemmel. A kísérleti munka abban összegezhető, hogy ezeknek a mintáknak elkészítettük (Lázár Károly) a 300 és 77 K-es Mössbauer spektrumait, a 300 K-es ESR spektrumait (Nagy Nóra), és elvégeztük a katalitikus szempontból legígéretesebb preparátumok aktivitás-vizsgálatát (Halász János), a benzol N<sub>2</sub>O és O<sub>2</sub> oxidáló szerekkel megvalósított szelektív oxidációjában.

Az ESR spektrumok számítógéppel végrehajtott dekonvolúciója (Marsi István) lehetővé tette a rész-spektrumok összehasonlítását a Mössbauer spektrum-összetevőkkel és ezzel becsülhetővé vált a kérdéses összetevők ESR átmenetének relatív valószínűsége.

Valószínűleg teljesen új (de a korábbi publikációinkban is felismert és leírt) megfigyelés az előbbi ESR átmeneti valószínűség drasztikus csökkenése abban az esetben, ha a vas oxid preparátum szerkezete rendeződik, vagy végül is kristályos állapot alakul ki.

A mágneseszen rendeződött szerkezetekben (magnetit, maghemit) kialakuló ún. „superexchange”, amely az ESR spektrumban a ferro-/ferrimágneses rezonancia jelenséget, a fajlagos ESR jel-intenzitás (több-)százszoros növekedését idézi elő, eme vizsgálat tükrében új megvilágításba került. (A jel-erősödés mértéke kisebb, mint amit az amorf szerkezet [ferrihidrit] képes létrehozni).

A katalitikus vizsgálatok első közelítésben azt a felismerést támasztották alá, hogy az aktivitás arányos a preparátum amorf ferrihidrit tartalmával.

Július közepére elkészült a második dolgozat magyar nyelvű kézírata, 16 ábrája és 8 táblázata. Remény van arra, hogy szeptember végére a dolgozat angol szövegét a témavezető elkészíti és azt ugyancsak a *Microporous and Mesoporous Materials* folyóirat részére el tudjuk küldeni. Ha a téma jellege folytán a *Microporous and Mesoporous Materials* szerkesztő-bizottsága a *J. Appl. Catal.* A folyóiratot javasolná, a dolgozatot ehhez a folyóirathoz juttatjuk el.)

Végül essék néhány szó a pénzügyi támogatás felhasználásakor előállt váratlan helyzetekről is.

Miután ezt a beszámolót a témavezető készítette, csak a saját „váratlan helyzeteiről” tud beszámolni.

- 1) A pályázatban igényelt pH-mérőt nem kellett megvásárolni, mert a tanszéki példányt sikerült megjavítani.
- 2) Az ugyancsak igényelt polarizációs mikroszkóp megvásárlására a keret nem volt elégséges.
- 3) A tervezettnél több pénzt kellett kiadni vegyszerekre. Az elsődleges ok nem a drágulás volt. Már 2006 elején felismertük, hogy az összegyűlt kutatási anyag 1 dolgozathoz túl sok, kettőhöz viszont kevés. Ezért a katalizátor-hordozó témát új preparátumokkal meg kellett erősíteni. (Ezt eredetileg nem terveztük.) Ehhez viszont viszonylag drága, és többfajta „surfactans”-t és más vegyszereket kellett vásárolni. (De, „így” született meg a dolgozat I.)
- 4) 2006 végén a tanszéki számítógép alaplapja és monitora tönkrement. A közbeszerzés miatt rendkívül nehézkes új beszerzés helyett a javítást választottuk. Erre azért is szükség volt, hogy a mérési eredményeket ZIP lemezen tárolva azokat az „új” gépen is felhasználhassuk. (A valóban új gépeken ugyanis nincs ZIP olvasó.)
- 5) A hihetetlenül nagy e-mail forgalom, a kéziratok leírása, másolása és másoltatása rendkívül megnövelte a számítógépek (otthon is működik egy) tintapatron igényét.
- 6) Miután a messinai program érdektelenné vált, az utazási keretet nem használtuk fel; azt más, nem várt kiadások fedezésére kényszerültünk fordítani.
- 7) A korábban mondottak miatt a SEM felvételek készítésére előirányzott keret is megmaradt (más célokra.)

2007. augusztus 13.

Dr. Fejes Pál  
emeritus professor  
témavezető