



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK



JEDNOATOMNI KATALIZATORI NA MATERIJALIMA TEMELJENIM NA UGLJIKU

KEMIJSKI SEMINAR 1

Stjepan Šarić

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Prema radu: P. Serp, C. Rivera-Cárcamo, *ChemCatChem* **10** (2018) 5058-5091.

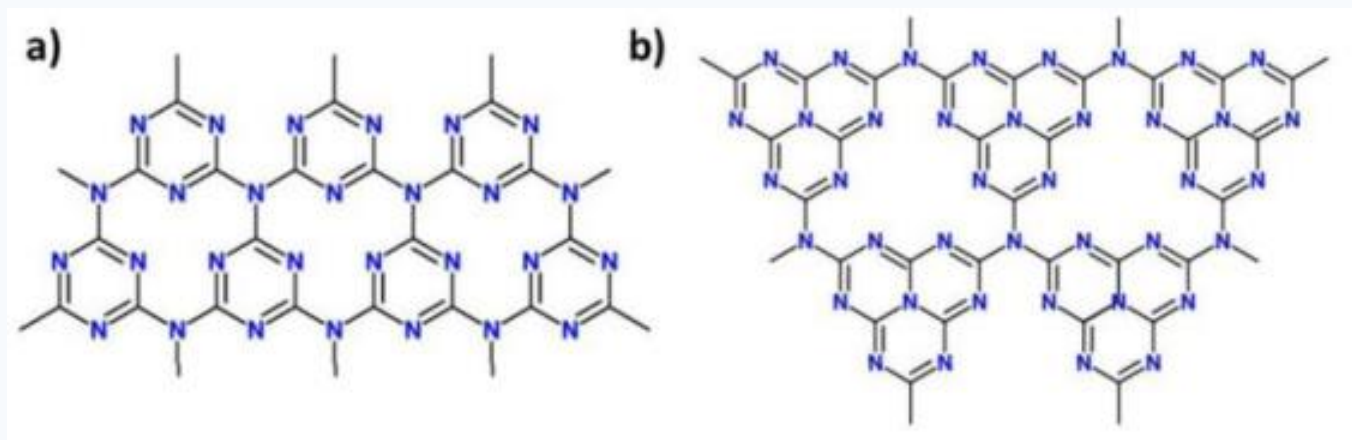
UVOD

- katalizatori
- heterogena i homogena kataliza
- **cilj**: minimalizirati količinu metala na površini nosača
- materijali na bazi **ugljika** – jednoatomni katalizatori

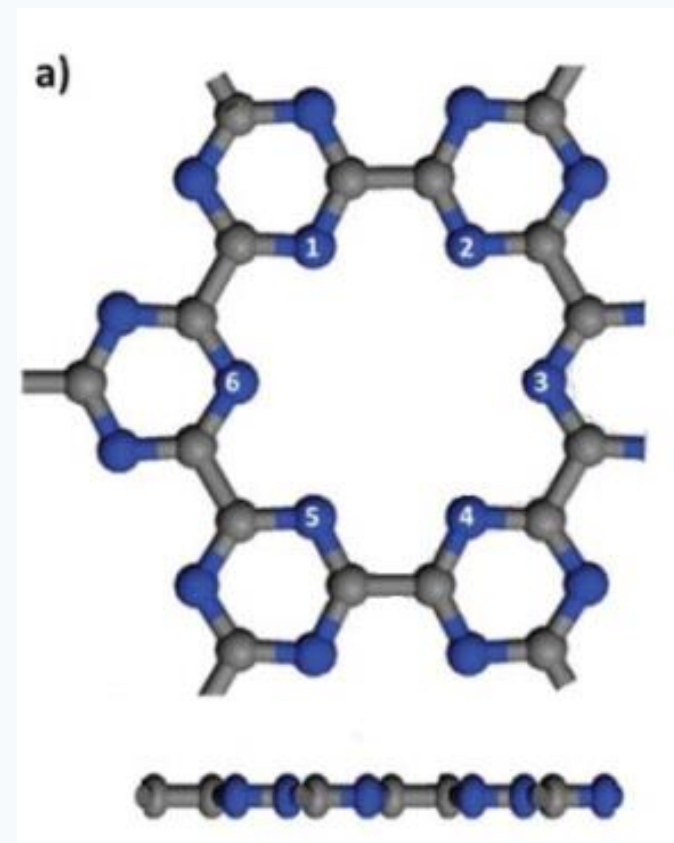
VRSTE MATERIJALA NA BAZI UGLJIKA

g-C₃N₄

- struktura slična grafenu
- **polimerizacija** cijanamida – različite modifikacije
- ugljično-nitridne nanocijevi



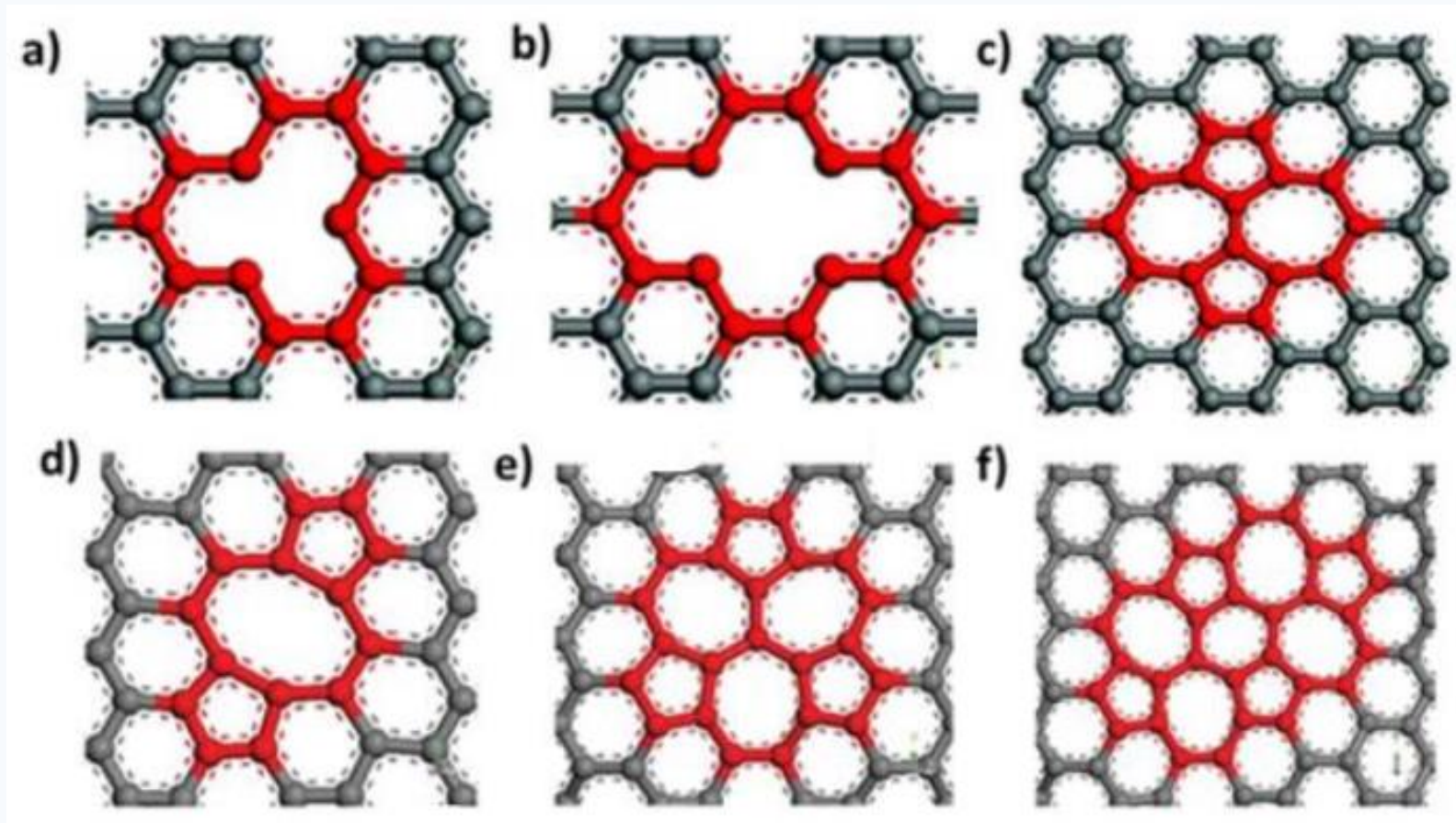
Slika 1. Prikaz g-C₃N₄ na temelju a) triazinskih i b) heptazinskih jedinica



Slika 2. Struktura g-CN (C₁₂N₆)

Grafen i ugljikove nanocijevi

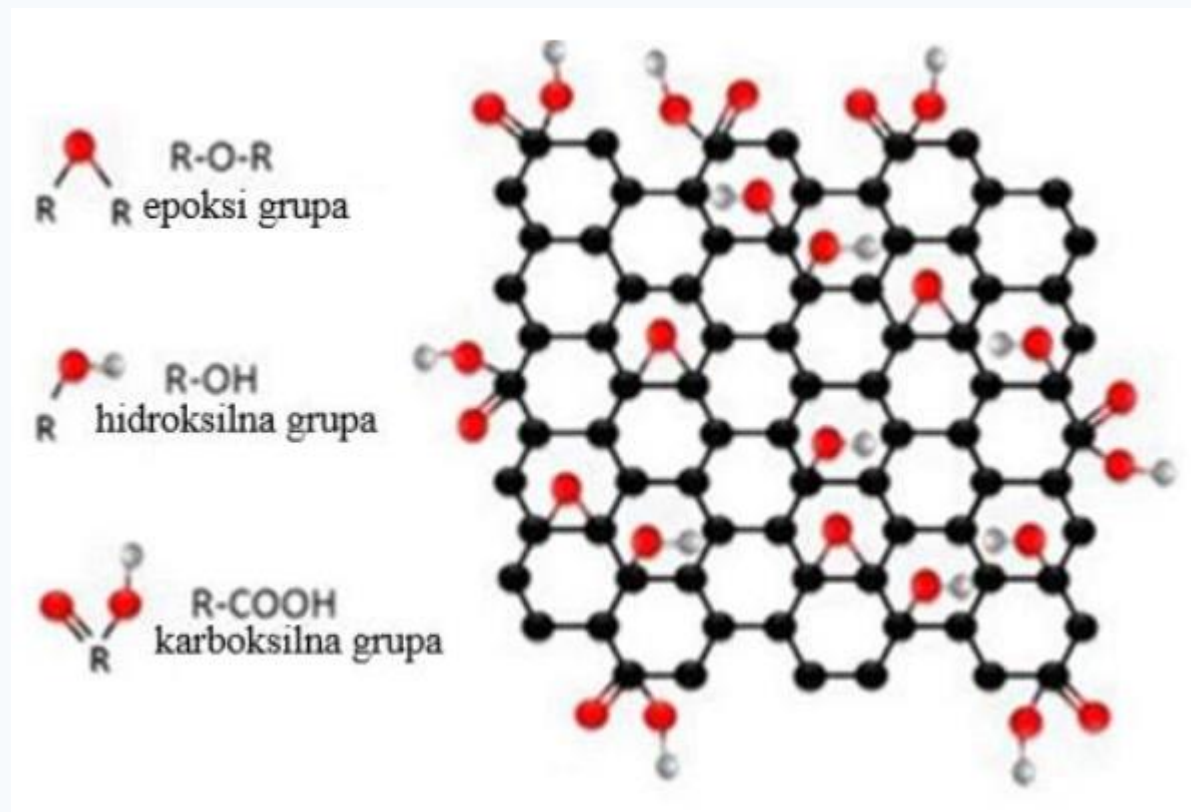
- sastavljeni od jednog ili više slojeva grafena
- **sp^2 hibridizacija** ugljikovih atoma
- kemisorpcija i fizisorpcija
- veći broj defekata – **povećanje** reaktivnosti



Slika 3. Shematski prikaz defekata u grafenskom sloju

Grafen oksid

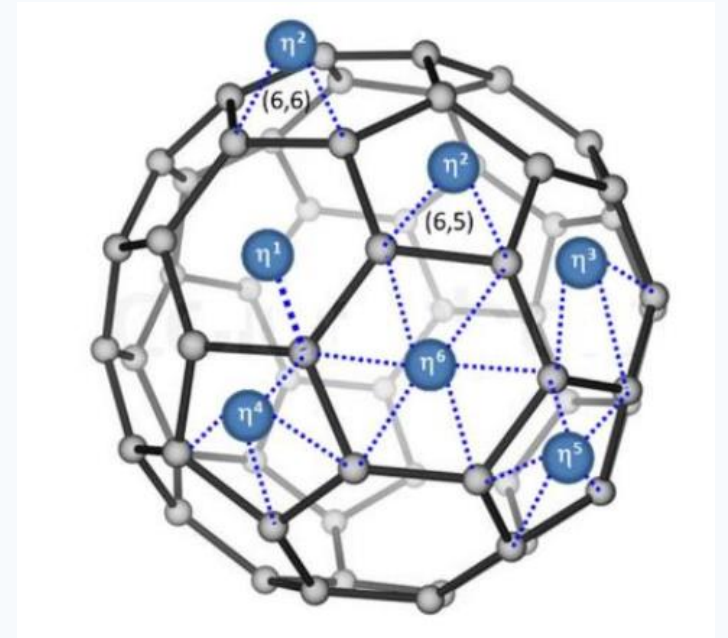
- kisik, ugljik i vodik u različitim omjerima
- priprava: **eksfolijacija** grafita uz snažni oksidans
- funkcionalne grupe: **karboksilna, hidroksilna i epoksi**
- **redukcijom** funkcionalnih grupa – planarna struktura



Slika 4. Prikaz strukture i funkcionalnih grupa grafen oksida

Fulereni

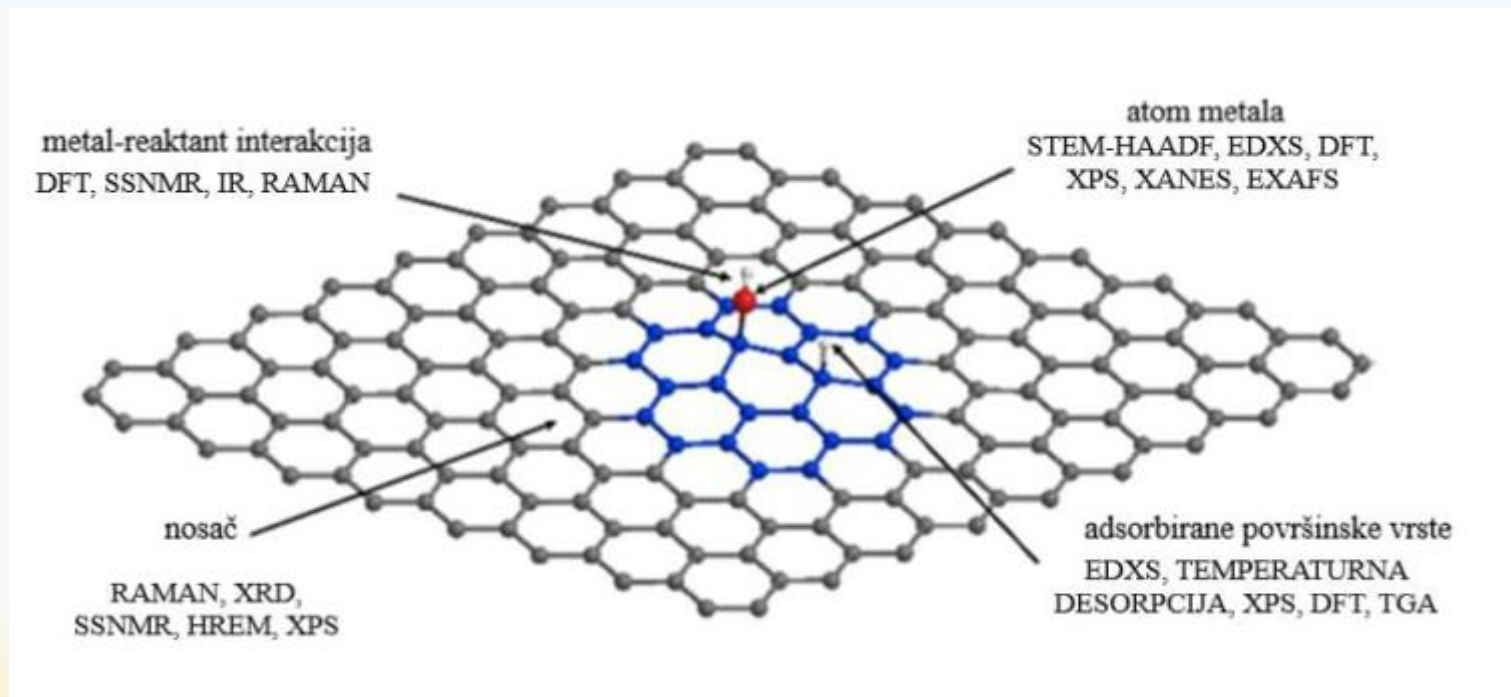
- struktura: **dvije** vrste C-C veza
- vezanje metalnih atoma – **6** načina
- prijenos elektrona - **metal-ugljik** veza



Slika 5. Adsorpcijska mjesta fulerena

KARAKTERIZACIJA JEDNOATOMNIH KATALIZATORA

- **modeliranje i metode karakterizacije**



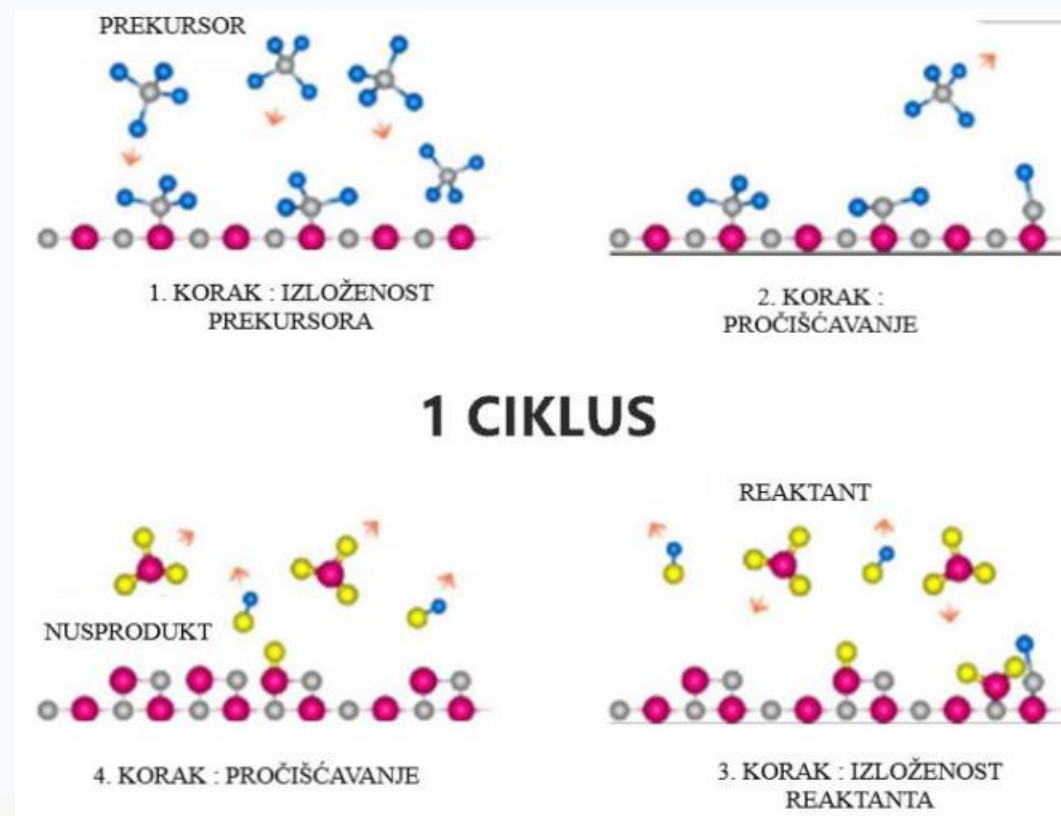
Slika 6. Prikaz karakterizacijskih metoda za određivanje strukture jednoatomnih katalizatora na materijalima na bazi ugljika

METODE PRIPRAVE JEDNOATOMNIH KATALIZATORA NISKE KONCENTRACIJE METALA

- metoda taloženja atomskog sloja
- metode „mokre“ kemije
- termalni post-tretmani

Metoda taloženja atomskog sloja

- 4 koraka
- glavna značajka - **broj** ciklusa
- **kontrola** temperature



Slika 7. Koraci metode taloženja atomskog sloja

Metoda „mokre“ kemije

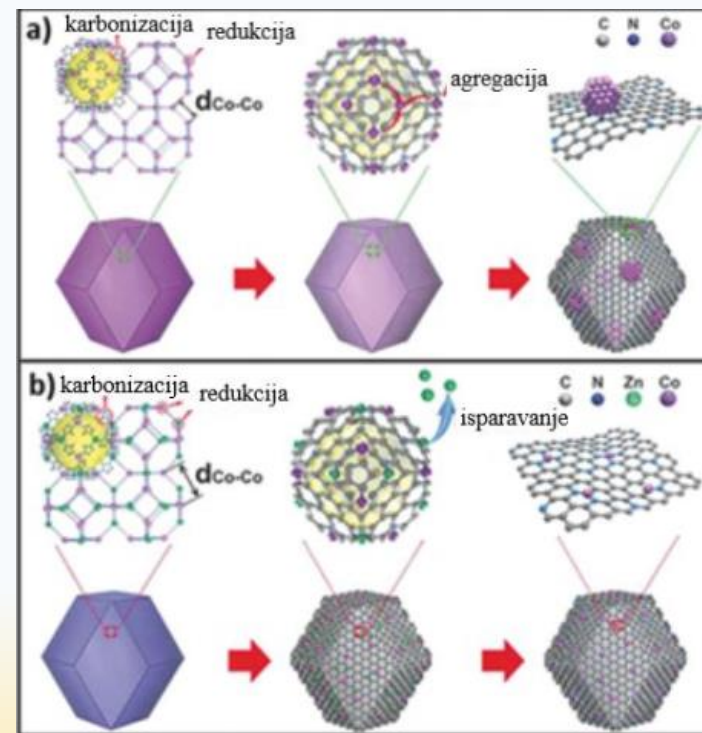
- **3** koraka (impregnacija, sušenje i kalcinacija)
- **cilj**: veća energija veze metal-nosač nego kohezivna energija veze metala
- **dopiranje** strukture (N, P, O ili S)

METODE PRIPRAVE JEDNOATOMNIH KATALIZATORA VISOKE KONCENTRACIJE METALA

- piroliza
- metoda predloška
- kopolimerizacija

Piroliza metaloorganskih mreža

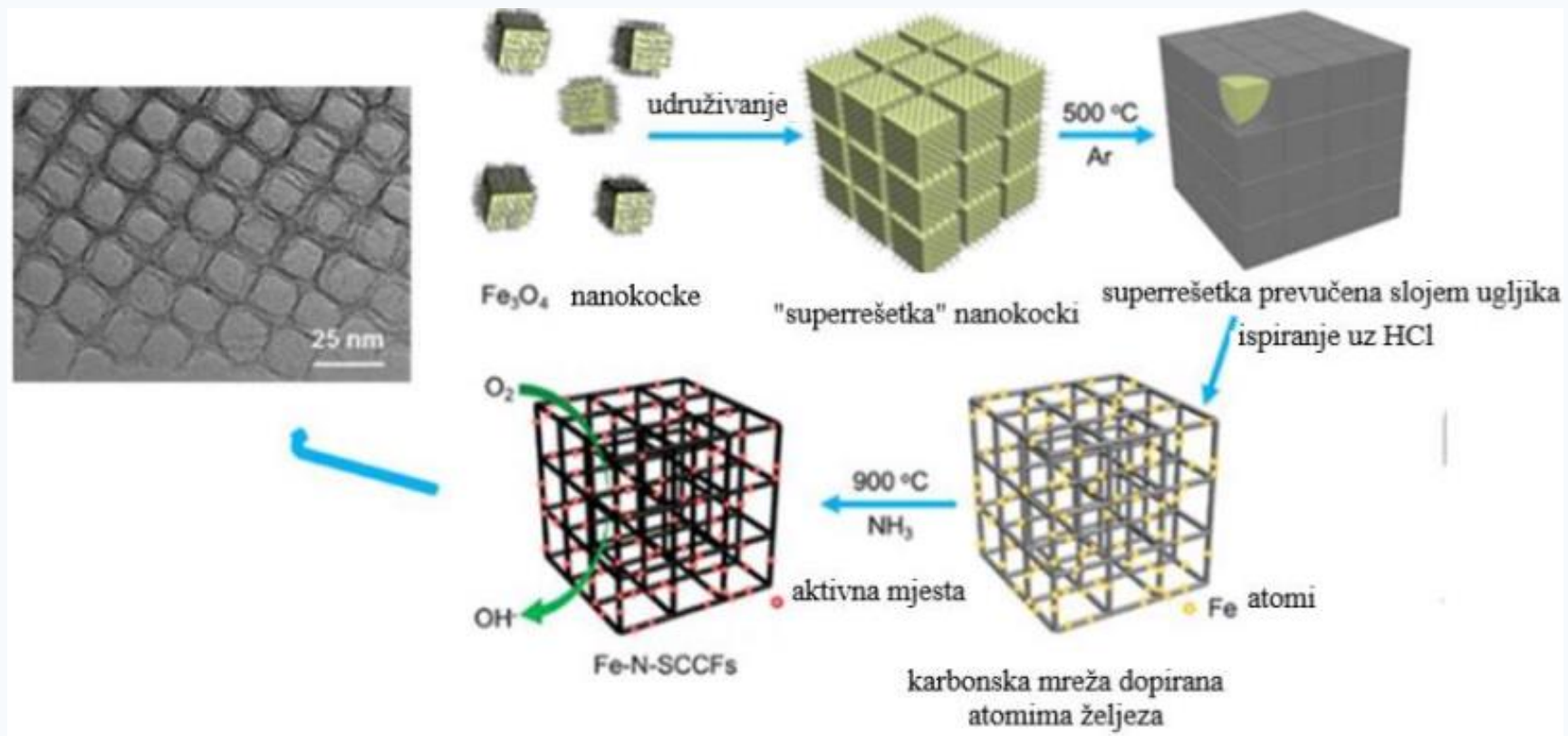
- proces **pirolize** – karbonizacija organskog dijela molekule
- potencijalne **prednosti**
- **primjer**: Zn/Co bimetalni MOF
- **razlika** uz i bez dodatka Zn



Slika 8. Formiranje a) Co-NP@N-C (bez Zn) i b) Co SAC@N-C uz Zn

Metoda predloška

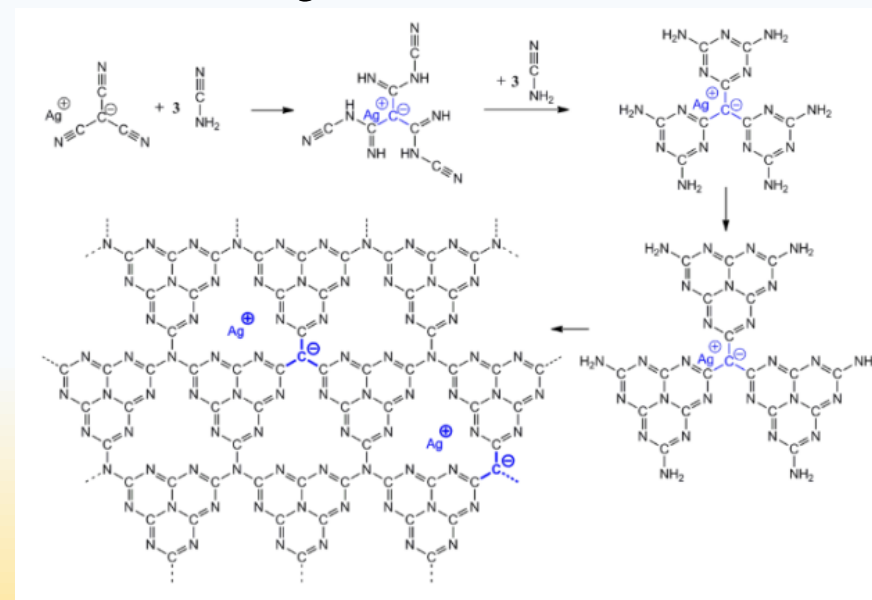
- **poboljšanje** katalizatora – predložak materijala
- predlošci na bazi **silicija**
- **ispiranje** i **piroliza** materijala
- **sinteza** jednoatomnih katalizatora – **udruživanjem** nanokocki



Slika 9. Shematski prikaz pripreve Fe-N-SCCFs

Kopolimerizacijska metoda

- polimerizacija **dviju** ili **više** vrsta monomera
- **primjer**: srebrov tricijanometanid uz cijanamid
- **primjena**: redukcija vode
- kontrola pH i temperature



KATALIZA

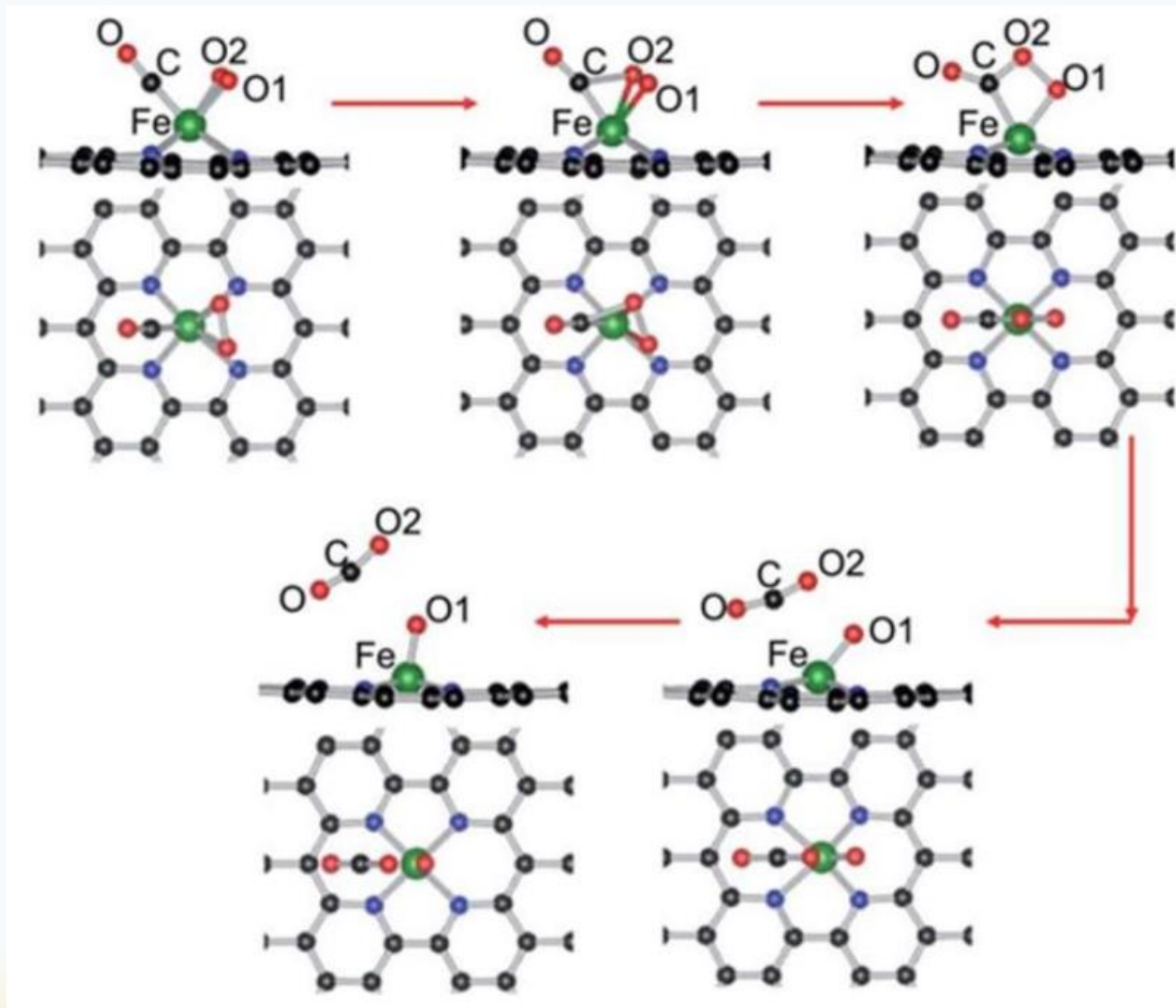
- **Reakcija redukcije kisika**
- platina na karbonskoj elektrodi – ekonomski **neprihvatljiva**
- **Co** i **Fe** atomi uz dušikom dopirane karbonske materijale
- FeN₄ mjesta – **redukcija** kisika u vodu

Reakcije dobivanja vodika i kisika

- elektroliza vode
- katalizatori – metalni centar atom **nikla**
- dopiranje **dušikom** – jednoatomni katalizatori uz metalni centar **kobalt**

CO oksidacija

- oksidacija CO u CO₂ sa ili bez dotoka H₂
- mehanizam reakcija: **Langmuir-Hinshelwood** (LH) ili **Eley-Rideal** (ER)
- jednoatomni katalizator – grafenski sloj uz **Fe** kao metalni centar



Slika 11. Prikaz koraka LH mehanizma CO oksidacije

ZAKLJUČAK

- uvođenje dostupnijih prijelaznih metala kao metalnih centara katalizatora – ekonomski prihvatljivije
- stabilizacija – broj defekata, dopiranje, snažna metal-nosač veza
- sinteza katalizatora sa velikim postotkom metala – neisplativija
- visoka učinkovitost pri oksido-redukcijskim reakcijama

HVALA NA PAŽNJI!