

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KEMIJSKI ODSJEK

POSLIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJA
ANORGANSKA I STRUKTURNA KEMIJA

STJEPAN ŠARIĆ

**JEDNOATOMNI KATALIZATORI NA MATERIJALIMA
TEMELJENIM NA UGLJIKU**

KEMIJSKI SEMINAR 1

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Voditelj smjera: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

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

Zagreb, 2023.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2. 1. Vrste ugljikovih materijala za jednoatomno taloženje	2
2. 1. 1. g-C ₃ N ₄ i povezane strukture.....	2
2. 1. 2. Grafen i ugljikove nanocijevi.....	4
2. 1. 3. Grafen oksid.....	6
2. 1. 4. Fulereni	7
2. 2. Karakterizacija jednoatomnih katalizatora	8
2. 3. Priprava jednoatomnih katalizatora	9
2. 3. 1. Jednoatomni katalizatori niske koncentracije metala (< 1% w/w)	9
2. 3. 1. 1. Metoda taloženja atomskog sloja	9
2. 3. 1. 2. Metode mokre kemije.....	10
2. 3. 1. 3. Termalni post-tretmani	11
2. 3. 2. Jednoatomni katalizatori visoke koncentracije metala (> 1% w/w)	11
2. 3. 2. 1. Piroлиза metaloorganskih mreža	12
2. 3. 2. 2. Metoda predloška (eng. Template-sacrificial method).....	13
2. 3. 2. 3. Kopolimerizacijske i ostale metode	15
2. 4. Kataliza s jednoatomnim katalizatorima na materijalima na bazi ugljika.....	16
2. 4. 1. Reakcija redukcije kisika	16
2. 4. 2. Reakcije dobivanja vodika i kisika	17
2. 4. 3. CO oksidacija.....	17
3. ZAKLJUČAK	19
4. LITERATURA	20

SAŽETAK

Važan parametar u katalitičkoj aktivnosti igra veličina metalne čestice koja je vezana na površinu supstrata. Smanjenje metalne površine se postiže tako da se izolira jedinstveni atom metala te različitim metodama omogući vezanje na površinu nosača. Kako bi se izbjeglo grupiranje pojedinačnih metalnih atoma prilikom pripreve jednoatomnih katalizatora, adsorpcijska energija metala na nosač mora biti veća od kohezivne energije metala. Stoga, glavnu ulogu igra također i izbor nosača koji mora imati strukturu koja će „zarobiti“ i ostvariti jaku interakciju sa metalnim atomom. Materijali temeljeni na ugljiku predstavljaju inovativan pristup pri sintezi jednoatomnih katalizatora, jer je moguće manipulirati strukturom bilo to dopiranjem različitim elementima poput dušika, bora, sumpora ili stvaranjem vakancija, odnosno aktivnih centara, u koje se mogu smjestiti atomi metala. Ovaj rad temeljeni sa na objašnjavanju postupka pripreve jednoatomnih katalizatora na materijalima na bazi ugljika, interakcijama između metala i nosača te katalitičkoj aktivnosti. Problemi energije i očuvanja okoliša su uvijek prisutni u današnjem svijetu, stoga je neophodno istraživati materijale pogodne za reakcije termalne katalize, fotokatalize, elektrokatalize i dr. Zbog svojih svojstava poput velike reaktivne površine, nepravilnosti u strukturi, visoke učinkovitosti te ekonomski i ekološki prihvatljivih uvjeta, jednoatomni katalizatori na materijalima na bazi ugljika predstavljaju inovativno rješenje za primjenu u heterogenoj katalizi.

Ključne riječi: kataliza, jednoatomni katalizatori, materijali

1. UVOD

Kataliza i katalitičke reakcije spadaju u posebno i važno područje znanosti upravo zbog toga što se mogu primijeniti u raznim kemijskim industrijama, postrojenjima, zdravlju, prehrani te okolišu. Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijske procese te tako pospješuju pretvorbu kemijskih spojeva u određene produkte bez neželjenih nusprodukata. U današnje vrijeme, sve je veća i veća potreba za inovativnim, ekološko i novčano prihvatljivim katalizatorima jer više od 80 % industrijskih postrojenja koristi katalizatore prilikom sinteze određenih kemijskih produkata kako bi zadovoljile potrebe modernog društva. S druge strane, katalizatori igraju glavnu ulogu prilikom oksidacije i redukcije štetnih plinova i kemijskih spojeva poput nesagorjelih ugljikovodika, ugljikovog monoksida te raznih dušikovih oksida (NO_x) u okolišno prihvatljive spojeve kao što su vodena para, kisik, ugljikov dioksid, dušik i dr. [1,2,3]

Heterogena kataliza je vrsta katalize koja se sastoji od višekoračnih reakcija u kojoj atomi metala ne igraju direktno glavnu ulogu u samoj reakciji. Za razliku od homogene katalize, u kojoj su reaktanti, produkti i katalizatori u istom agregacijskom stanju, heterogena kataliza najčešće koristi krutinu, odnosno metal kao aktivno mjesto katalizatora, koja katalizira plin-plin ili plin-tekućina kemijske reakcije. Dokazano je da površinski i strukturni defekti metala značajno utječu na uspješnost kemijske reakcije te da oni mogu poslužiti kao aktivno mjesto katalizatora. Kako je aktivna faza katalizatora često napravljena od plemenitih metala koji su izrazito skupi i neophodni, V. Haensel i suradnici su 1947. godine razvili ekonomski prihvatljiv $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizator tako što su minimalizirali količinu metala koja je maksimalno disperzirana na površinu nosača. Smanjenjem količine plemenitih metala, razvijeni su jednoatomni katalizatori koji su ekonomski prihvatljivi, a u isto vrijeme postižu visoku učinkovitost u smislu selektivnosti, stabilnosti i aktivnosti. 1970. godine su prvi puta snimljeni atomi uranija na tankom sloju ugljika pomoću pretražne elektronske mikroskopije visoke razlučivosti. Narednih godina, sve više i više su korišteni teški metali (Pt, Au, U, Cd, Ag) na amorfnom ugljičnom nosaču te prijelazni metali na grafenu kao aktivna mjesta katalizatora. Ugljik, zbog svoje niske atomske težine i strukturnih modifikacija, pokazao se kao izvrstan supstrat za pripremu jednoatomnih katalizatora. U ovome radu opisane su vrste materijala na bazi ugljika za jednoatomne katalizatore, njihova sinteza i karakterizacija te performanse prilikom same katalize. [1,2]

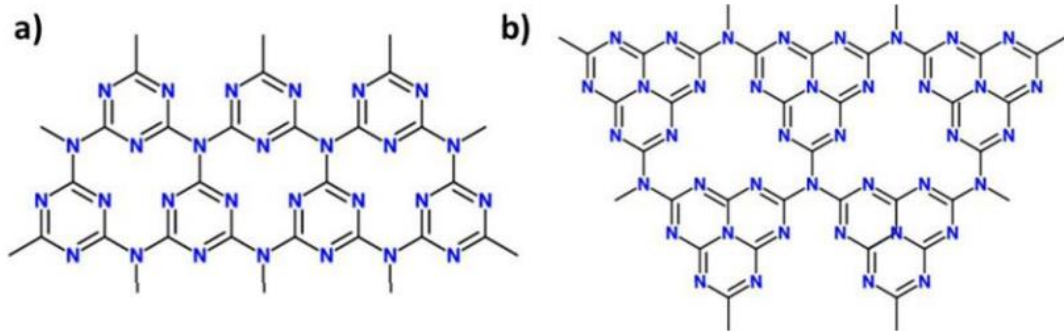
2. LITERATURNI PREGLED

2. 1. Vrste ugljikovih materijala za jednoatomno taloženje

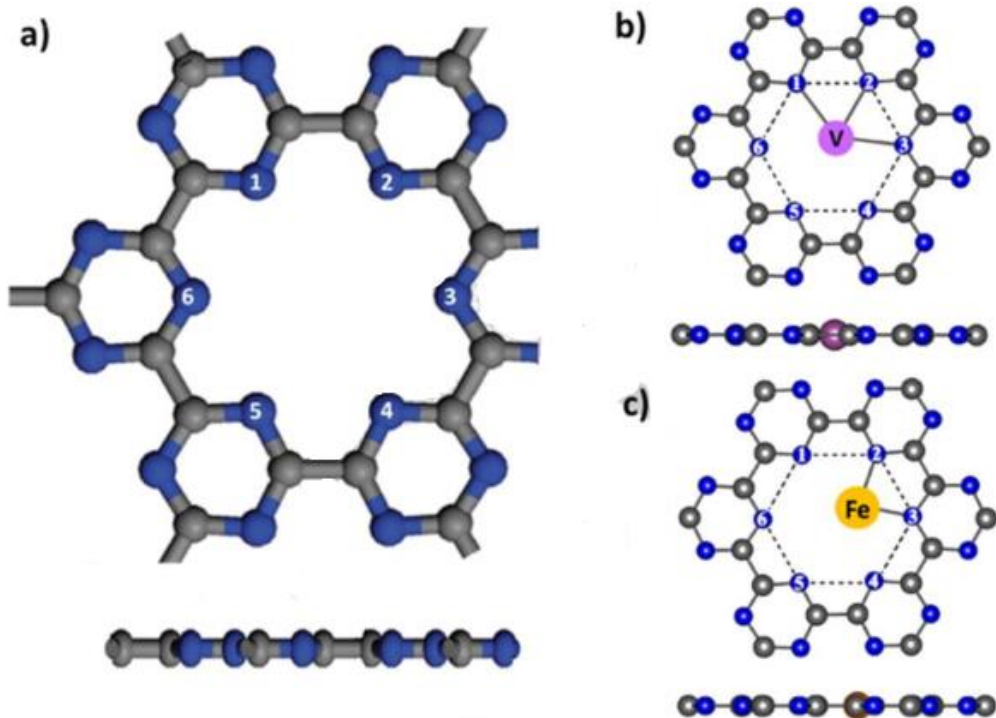
Jednoatomni katalizatori na materijalima na bazi ugljika se sastoje od metalnog centra te ugljičnog nosača koji u sebi sadrži ugljik, kisik te dušik koji su neizostavni elementi u prirodi. Upravo zbog svoje jednostavnosti, održivosti te ekološke prihvatljivosti su jedna od vodećih tema istraživanja. Struktura koja je potrebna kako bi se materijal koristio kao supstrat za metalne atome mora sadržavati defekte ili nepravilnosti kako bi se metalni atom mogao „zarobiti“ unutar same strukture ili na površini supstrata. U konačnici, adsorpcijska energija metalnih atoma sa supstratom mora biti viša nego metal-metal veza kako bi došlo do stvaranja jednoatomnih katalizatora. Stoga, savršena sp^2 ugljikova površina nije pogodan supstrat za vezanje metalnih atoma te se mora podvrgnuti kemijskim ili fizikalnim metodama. Korištenjem $sp^{2+\delta}$ materijala sa zakrivljenom površinom omogućuje značajno više energije vezanja, posebice fulerena, te se prijelazni metali mogu vezati na površinu materijala. Najčešće dolazi do vezanja na C_{60} te nastaju metalni fuleridi. Također, dopiranje ugljikovih materijala sa dušikom ili borom pospešuje nastanak defekata u strukturi te time omogućava lakše vezanje metalnih atoma na supstrat. [1]

2. 1. 1. g- C_3N_4 i povezane strukture

g- C_3N_4 , poznatiji kao grafitni ugljikov nitrid, je vrsta dušikom dopiranih ugljikovih materijala koji postoji u 2D i 3D strukturi. Sadrži slojevitou strukturu sličnu grafenu, izrazita fizikalna i kemijska svojstva te se sastoji od dva elementa koja su široko dostupna u prirodi. Polimerizacijom cijanamida, dicijanamida ili melamina nastaju različite modifikacije g- C_3N_4 ovisno o uvjetima u kojima se odvija reakcija. Prekursori bazirani na cijanamidu mogu se polikondenzirati u melamin, melam, melon, dicijanamid, dimelem i g- C_3N_4 . Prva stabilna struktura koja nastaje polikondenzacijom je melon te daljnjom kondenzacijom nastaju triazin i heptazin. Te dvije strukture služe kao baza za sintezu alotropskih modifikacija g- C_3N_4 koje sadrže različita svojstva zbog položaja dušikovog atoma u svojoj strukturi (slika 1.). Pomoću toplinskog zagrijavanja, prazna mjesta mogu nastati na mjestu cijano grupe ili dušikovog atoma koje mogu zamijeniti atoma metala te tako prijenosom elektrona djelovati kao katalizatori. Ugljično-nitridne nanocijevi (g-CN) također su jedna vrsta materijala grafitnih ugljikovih nitrida koja sadrže šesteročlani prsten ($C_{12}N_6$) poput grafena. Mjerenja su pokazala da vezanjem atoma prijelaznih metala (Fe, V) u središte prstena struktura ostaje planarna (slika 2.). [1,4]



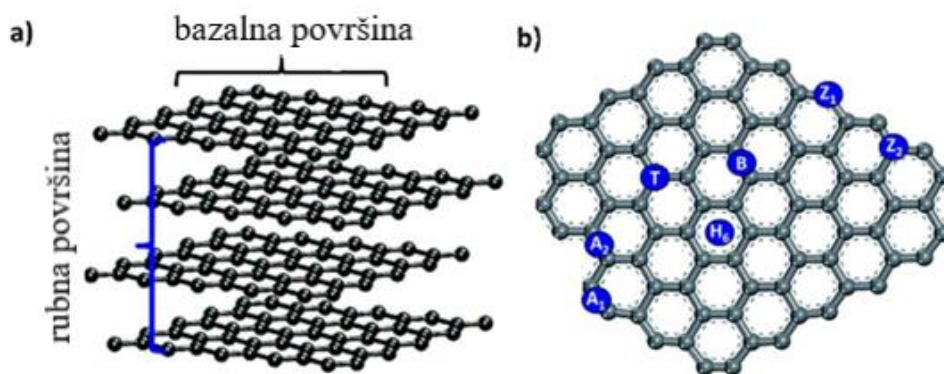
Slika 1. Prikaz g-C₃N₄ na temelju a) triazinskih i b) heptazinskih jedinica [4]



Slika 2. a) Struktura g-CN (C₁₂N₆); b) vezanje atoma V u strukturu g-CN; c) vezanje atoma Fe u strukturu g-CN [1]

2. 1. 2. Grafen i ugljikove nanocijevi

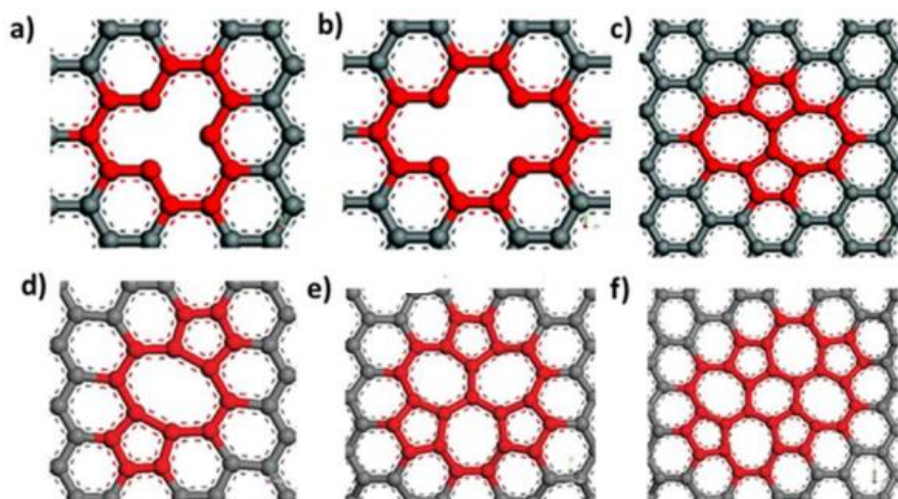
Materijali poput grafena i ugljikovih nanocijevica mogu biti sastavljeni od jednog ili više slojeva grafena. Zbog visoke površinske energije, jednoslojni grafen ili jednoslojne nanocijevi mogu se slagati jedna na drugu te tako konstruirati skupe i učinkovitije materijale poput slojevitog grafena ili višeslojnih nanocijevi koji su preteča za sintezu jednoatomnih katalizatora. Slojeviti grafen sadrži ugljikove atome sp^2 hibridizacije što znači da sama struktura ne sadrži defekte kako bi se mogli određeni atomi metala ugraditi u strukturu. Shodno tome, dolazi do adsorpcije atoma na dva načina: na površini i na uglovima slojeva. Atomi se mogu adsorbirati direktno na ugljikov atom, „mostom“ između C-C veze ili popuniti šupljinu u središtu heksagona (H_6 mjesto) (slika 3.). U strukturi ugljičnih nanocijevi dolazi do naprezanja materijala zbog svoje veličine, piramidalizacije i neusklađenosti π -orbitala. Adsorpcijom metalnog atoma ili funkcionalne grupe dolazi do drastičnog smanjenja naprezanja i stabilizacije materijala. Znanstvenici su pokazali da se prijelazni metali (d-blok) adsorbiraju na višeslojni grafen ili višeslojne nanocijevi na mjesto H_6 jer je ono najreaktivnije i najpogodnije za stabilizaciju materijala. [1,5]



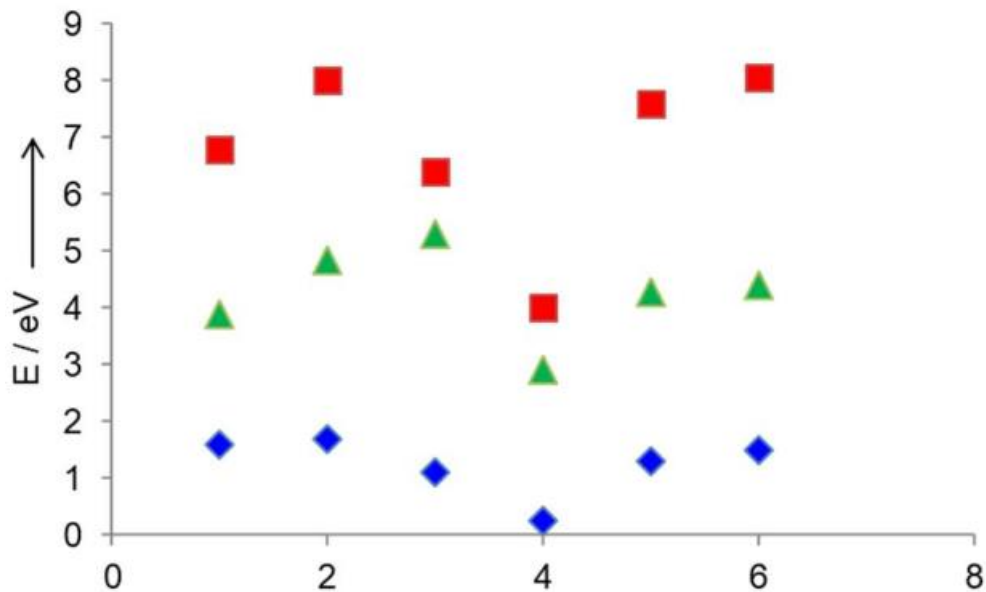
Slika 3. a) bazalna i rubna površina sp^2 ugljikovih materijala; b) adsorpcijska mjesta na sp^2 ugljikovim materijalima [1]

Atomi metala se vežu kovalentno za površinu supstrata ovisno o elektronegativnosti samog metalnog kationa. Kod većine prijelaznih metala dolazi do vezanja kemisorpcijom dok kod prijelaznih metala poput Cr, Mn i Cu dolazi do vezanja fizisorpcijom za površinu supstrata. DFT mjerenja su pokazala da prijelazni metali koji nemaju polupopunjenu (d^5) ili popunjenu (d^{10}) d orbitalu, preferiraju vezanje kemisorpcijom na H_6 šuplja mjesta u strukturi grafena. Metali koji sadrže polupopunjenu ili popunjenu d orbitalu, vežu se na B ili T mjesta (slika 3.) fizisorpcijom. Znanstvenici su otkrili da prijelazni metali također preferiraju rubna mjesta (A_1 , A_2 , B_1 , B_2) za vezanje na supstrat, ako su ona prethodno hidrogenirana metodom kemijskog taloženja. Dokazano je da se atomi metala vežu na „zigzag – Z_1 , Z_2 “ mjesta većom energijom ako su atomi ugljika dodatno hidrogenirani. [1]

Kako bi se pospješila reaktivnost grafena, defekte ili dopiranje sa određenim atomima moguće je „ubaciti“ prilikom sinteze ili naknadno. Najčešći oblik defekata su kristalni defekti. Reaktivna mjesta koja se mogu konstruirati u strukturi grafena su točkasti (Stone-Wales) defekt, defekti sa jednom ili više praznina u strukturi te defekti na samim granicama jedinki (1D/2D defekti) (slika 4.). Upravo ovi defekti uzrokuju promjenu u hibridizaciji ugljikovog atoma te omogućuju lakše i čvršće vezanje metalnog atoma u strukturu supstrata. Termičkim zagrijavanjem je moguće povećati broj praznih mjesta u strukturi te time dodatno povećati adsorpcijsku energiju vezanja metala za ugljikov atom. Mjerenja su pokazala da je energija vezanja za grafen koji sadrži barem jednu vakanciju puno veća nego vezanje za H_6 mjesto koje je favorizirano u strukturi bez defekata sp^2 hibridizacije (slika 5.). [1,6]



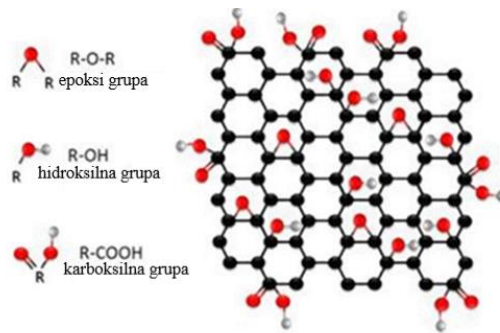
Slika 4. Shematski prikaz defekata u grafenskom sloju: a) defekt sa jednom vakancijom; b) defekt sa duplom vakancijom; c) Stone-Wales defekt; d) dvostruka vakancija; e) i f) višestruke dvostruke vakancije [1]



Slika 5. Energije vezanja atoma prijelaznih metala na: H_6 mjesto sp^2 sloja grafena (plava boja); i na grafenski sloj koji sadrži jednu vakanciju (crvena boja). Kohezivna energija atoma prijelaznih metala prikazana je zelenom bojom. [1]

2. 1. 3. Grafen oksid

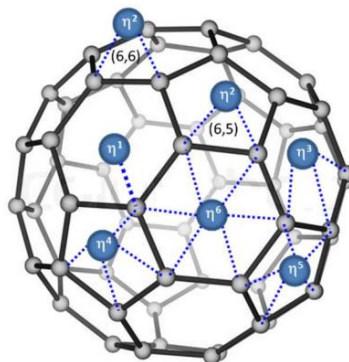
Grafen oksid je kompleksan materijal lamelarne strukture koji se sastoji od kisika, ugljika i vodika u različitim omjerima. Fizikalno-kemijska svojstva grafen oksida ovise o procesu sinteze ili tretmanu materijala nakon sinteze, ovisno kakav materijal se želi sintetizirati. Uobičajena priprava grafen oksida podrazumijeva eksfolijaciju grafita sa snažnim oksidansom pri kiselim uvjetima te nastaju funkcionalne grupe poput hidroksilnih, epoksidnih i karboksilnih (slika 6.). Različite strukture grafen oksida mogu se sintetizirati ovisno o razini oksidacije ako se koriste određeni grafitni prekursori, metode ili reakcijski uvjeti. Najpoznatija struktura grafen oksida je postojanje hidroksilne i epoksi grupe na obje strane grafenskog sloja. Redukcijom ovog materijala (-OH i -COOH skupina) moguće je ponovno dobiti planarnu strukturu grafena sa manjim udjelima funkcionalnih grupa, no sa dovoljno defekata u strukturi kako bi djelovali kao savršeni materijali za pripremu jednoatomnih katalizatora. Pomoću DFT kalkulacija, znanstvenici su potvrdili puno veću energiju veze između atoma metala i grafenskog oksida nego onu u grafenskom sloju bez defekata. Može se zaključiti da povećanjem vakancija i redukcijom grafenskog oksida (smanjenjem funkcionalnih grupa) se pospješuje aktivnost materijala za vezanje metalnog atoma te ovisno o energiji veze, i fizikalna-kemijska svojstva materijala. [1,7,8]



Slika 6. Prikaz strukture grafen oksida i funkcionalnih grupa [1]

2. 1. 4. Fulereni

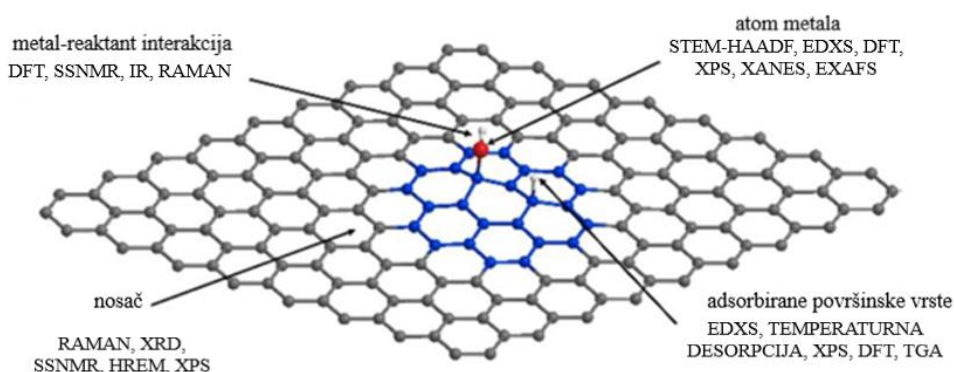
Građevne jedinice poliedarske molekule fulerena su atomi ugljika. Struktura fulerena sastoji se od dvije vrste C-C veza ovisno o tome radi li se o heksagonu ili pentagonu. Ako se radi o 6-6 vezama tada se govori o kraćim vezama koje su karakteristične za heksagonsku strukturu, a dulje veze karakteriziraju spoj heksagona i pentagona (6-5). U metalofulerenima, metalni atomi mogu ili biti zarobljeni unutar strukture ili biti vezani izvana. Dopiranjem ili vezanjem metalnog atoma na strukturu fulerena dolazi do povećanja kemijske aktivnosti materijala jer se mijenjaju elektronska svojstva molekule. Postoji 6 načina na koji može doći do adsorpcije metalnog atoma na ili u strukturu fulerena (slika 7.). Istraživanja su pokazala da većina prijelaznih metalnih atoma preferira η^2 (veza metalnog atoma sa dva šesteročlana prstena) i η^6 haptičnost (direktna veza metalnog atoma sa šesteročlanim prstenom). U takvim strukturama, pomoću metal-ugljik veze, omogućen je prijenos elektrona između pozitivno nabijenog atoma prijelaznog metala i negativno nabijenog ugljikovog atoma što C_{60} fulerene čini idealnima za jednoatomne katalizatore. [1,9]



Slika 7. Adsorpcijska mjesta na C_{60} fulerenu [1]

2. 2. Karakterizacija jednoatomnih katalizatora

Najjednostavnija definicija jednoatomnih katalizatora je da sadrže izolirane atome koji su vezani za površinu supstrata. Karakterizacija katalizatora ponajviše ovisi o modelu i fizikalno-kemijskim svojstvima kako bi se mogla točno dočarati struktura samog jednoatomnog katalizatora. Modeliranje je potrebno odraditi na što jednostavnijem i pristupačnijem modelu koji sadrži jedan izolirani metalni atom vezan sa supstratom, dok je za karakterizaciju ključan eksperimentalni dio različitim metodama kako bi se prikazalo postojanje jednog metalnog atoma na ugljičnom supstratu te njihova kemijska povezanost. Kako bi se prikazalo postojanje izoliranog metalnog atoma u ili na katalizatoru, koristi se pretražna tunelirajuća transmisijaska mikroskopija (STEM) i kombinacija tehnika transmisijskog elektronskog mikroskopa sa širokokutnim prstenastim tamnim polja (HAADF-STEM) sa jednoatomnom spektroskopijom rendgenskih zraka (EDX mapiranje). Pomoću ovih tehnika može se dobiti strukturalna informacija i položaj metalnih atoma na ugljičnoj površini. Za točniju karakterizaciju okruženja izoliranog atoma, broj i vrstu veze te stupanj oksidacije, koristi se metoda spektroskopija rendgenskih zraka blizu ruba (XANES) i EXAFS. Za karakterizaciju supstrata načinjenih od ugljika, koju je vrlo teško odrediti zbog veličine, strukture te slabog raspršivanja „udarnih“ elektrona, koristi se metode poput fotoelektronske spektroskopije rendgenskih zraka, infracrvene spektroskopije zbog prikaza interakcije metalnog atoma i ugljičnog supstrata. Na slici 8. prikazani se sve metode koje se mogu koristiti prilikom karakterizacije jednoatomnih katalizatora kako bi se detaljno proučila i prikazala struktura i sastav na ugljičnim materijalima. [1]



Slika 8. Prikaz karakterizacijskih metoda za određivanje strukture jednoatomnih katalizatora na ugljikovim materijalima [1]

2. 3. Priprava jednoatomnih katalizatora

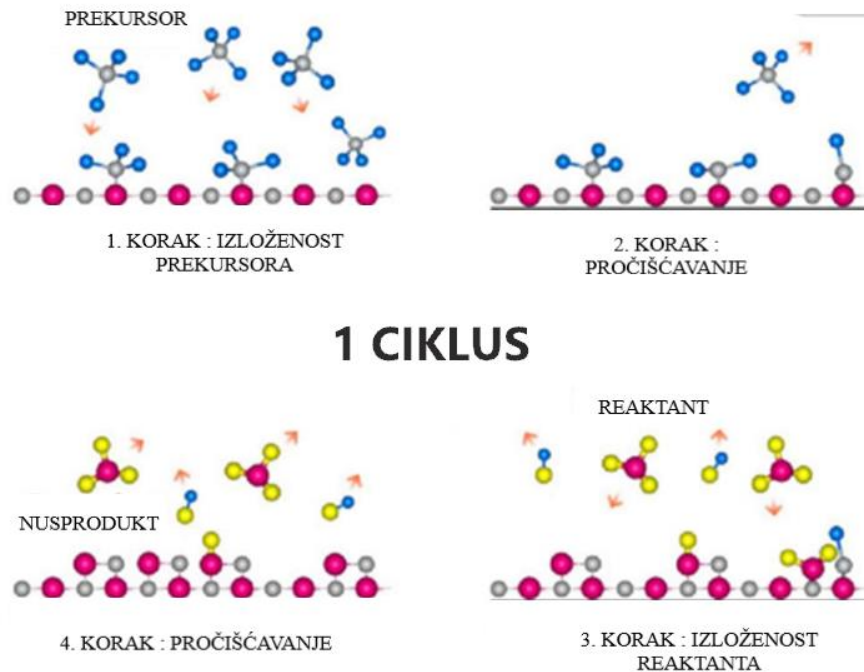
Materijali koji se koriste pri sintezi jednoatomnih katalizatora trebaju biti lako dostupni, imati mogućnost lakog formiranja veze sa metalnim atomom te se moći masovno proizvoditi. Stoga je esencijalno razviti metode pomoću kojih će se sintetizirati katalizatori koji sadrže točno određeno i karakteristično aktivno mjesto. Metode pripreme katalizatora mogu se podijeliti u dvije velike grupe: jednoatomni katalizatori niske ($< 1\%$ w/w) i visoke koncentracije metala ($> 1\%$ w/w). [1]

2. 3. 1. Jednoatomni katalizatori niske koncentracije metala ($< 1\%$ w/w)

Metode niske koncentracije metala su najčešće korištene metode za pripravu jednoatomnih katalizatora na ugljičnim materijalima. Glavna karakteristika metoda za pripravu katalizatora je maksimalno povećanje metal-nosač interakcije kako bi se što više stabilizirali metalni atomi te u isto vrijeme spriječila agregacija prilikom sinteze ili naknadnih preinaka. Priprava ovakvih vrsta katalizatora započinje dodatkom aktivne faze na već sintetizirani nosač, tzv. „postsintetska metoda“. [1,10]

2. 3. 1. 1. Metoda taloženja atomskog sloja

Metoda taloženja atomskog sloja je vrsta taložne metode koja se temelji na sekvencijalnoj upotrebi kemijske reakcije plinske faze. Metoda se sastoji od 4 koraka: 1) izloženost prekursoru metala, 2) pročišćavanje reaktora, 3) izloženost reaktivnom plinu za uklanjanje viška liganda na metalu te 4) daljnje pročišćavanje reaktora (slika 9.). Ovom metodom mogu se proizvesti pojedinačni atomi na 2D ugljikovim materijalima, poput grafena i grafitnog ugljikovog nitrida. Znanstvenici su dokazali da povećanjem broja ciklusa taloženja dolazi do izdvajanja pojedinačnih atoma (aktivnih mjesta) i vezanja za površinu supstrata. Grafitni ugljikov nitrid se pokazao kao odličan materijal zbog svojih nesavršenosti i šesteročlanih „praznina“ za taloženje, tj. vezanje atoma paladija. Zagrijavanjem materijala poput grafen oksida, kako bi se kontrolirala vrsta i koncentracija oksidiranih grupa, nastaju aktivne fenolne grupe koje na sebe mogu vezati atome paladija. Kontrola temperature je bitna značajka prilikom vezanja atoma metala jer pri nižim temperaturama dolazi do agregacije metalnih atoma, a pri višim nestaju određene funkcionalne grupe te samim time ne može doći do vezanja pojedinačnim metalnih atoma. Metoda atomskog taloženja se najčešće koristi u laboratorijskom istraživanju materijala jer nije ekonomski prihvatljiva, učinak katalizatora je dosta nizak te je vrlo spora metoda za masovnu proizvodnju katalizatora u industrijske svrhe. [1,2,10]



Slika 9. Koraci metode taloženja atomskog sloja [1]

2. 3. 1. 2. Metode mokre kemije

Glavni cilj metoda mokre kemije je zadržati pojedinačne metalne atome na nosaču i ostvariti energiju veze veću od one u metal-metal vezi. Klasična tehnika se sastoji od: i) uvođenja metalnog prekursora na supstrat pomoću metoda poput impregnacija, koprecipitacije, taloženja-precipitacije, ii) sušenja, iii) kalcinacije i/ili redukcije. Potrebno je kontrolirati sve uvjete kako ne bi došlo do stvaranja metalnih nanočestica koje remete strukturu i vezanje metalnih atoma za supstrat. Kako je već navedeno, ugljični nosači nemaju prevelikih defekata i sadrže kemijski inertnu površinu, potrebno je reducirati opterećenje metalom zbog vrlo niske koncentracije slobodnih mjesta u supstratu kako bi se postigla visoka disperzija na površini materijala. Put sinteze katalizatora započinje disperziranjem nosača u deioniziranoj vodi skupa sa metalnim prekursorom. Nakon impregnacije, otapalo se isparava te se nastavlja sa blagom redukcijom u atmosferi vodika. Kako bi se pospješilo vezanje metala za nosač, moguće je dopirati ugljikove materijale sa različitim elementima poput P, S, O ili N. Istraživanja su pokazala da je dodatnim dopiranjem strukture ugljikovim materijala moguće bolje vezanje pojedinačnih atoma metala, no u nešto većem opterećenju ($> 1\%$ w/w). [1,10]

2. 3. 1. 3. Termalni post-tretmani

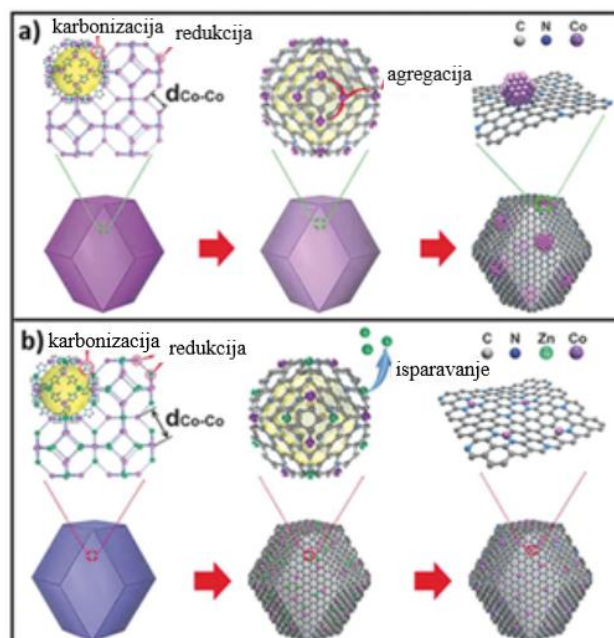
Kako bi se formirao željeni katalizator, u nekim slučajevima osim postupka impregnacije ili ostalih metoda mokre kemije, potreban je dodatni korak u dovođenju temperature ili pirolize. Povišenjem temperature pospješuje se „usidrenje“ metalnog atoma u strukturu nosača i omogućava se dopiranje (najčešće dušikom) u grafitnu mrežu. Kao izvori dušika koristi se krutina poput uree ili plin kao što je NH_3 preko nosača impregniranog metalom tijekom žarenja. Materijal poput grafen oksida, koji u svojoj strukturi sadrži brojne defekte, izvanredan je materijal kao nosač jer ga je lako dopirati atomima dušika i zbog svoje negativno nabijene velike površine, lako je nanijeti sloj koji sadrži metalne atome. Liu i suradnici su pomoću STEM-a otkrili da prethodnim dopiranjem grafen oksida sa atomima dušika dolazi do vezanja pojedinačnih atoma platine na ugljični materijal, dok na nedopiranom materijalu do stvaranja nanočestica platine. [1,10]

2. 3. 2. Jednoatomni katalizatori visoke koncentracije metala (> 1% w/w)

Prilikom sinteze katalizatora sa visokom koncentracijom metala, najveći problem predstavljaju metalne nanočestice koje se formiraju prilikom vezanja metalnih iona za površinu nosača zbog velike količine metalnog prekursora. Praktično rješenje za postizanje katalizatora visoke koncentracije metala koji sadrže samo atome vezane za površinu supstrata postiže se naknadnom obradom katalizatora u mineralnim kiselinama. Zhou i suradnici su pomoću tehnike pirolize pripremili $\text{Co-N}_x\text{@C}$ katalizator koji je sadržavao 12,3 % Co, kako pojedinačnih atoma vezanih za površinu, tako i nanočestica. Ispiranjem sa 10 % fluorovodičnom kiselinom, preostalo je samo 0,25 % w/w Co što znači da je više od 98 % Co bilo sadržano u obliku Co-nanočestica. Predložene metode za sintezu ovakvih katalizatora su piroliza, metoda predloška (*template-sacrificial approach (eng.)*) i kopolimerizacija. Taloženje aktivne tvari se odvija prilikom sinteze nosača te se uključivanje metalnog atoma događa u isto vrijeme kad i formiranje grafitne mreže pomoću pirolize. [1,10,11]

2. 3. 2. 1. Piroliza metaloorganskih mreža

Metalo-organske mreže (MOF), kao i zeolitske imidazolne mreže, mogu se koristiti kao nova ruta za pripremu dušikom dopiranih ugljikovih materijala koji sadrže metalni atom u aktivnom mjestu. Procesom pirolize dolazi do karbonizacije organskog dijela spoja pri čemu nastaje porozna karbonska struktura pogodna za vezanje metalnog atoma. Xu i suradnici su predložili ovu metodu kao inovativnu rutu za pripremu jednoatomnih katalizatora te naveli potencijalne prednosti: i) procesom pirolize moguće je promijeniti strukturu vezanja ugljika u metalo-organskoj mreži, ii) razni metali mogu se smjestiti u čvorove, vezati se sa ligandima ili se „usidriti“ u pore, iii) zbog liganada koji sadrže dušikove atome, lakše se stabiliziraju jednoatomni katalizatori. Prateći ove korake, sintetiziran je Zn/Co bimetalni MOF sa homogenom raspodjelom cinkovih i kobaltonih kationa uslijed iste koordinacije (Co^{2+} i Zn^{2+}) sa 2-metilimidazolom. Procesom pirolize na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi dušika, radi niske točke tališta, atomi cinka isparavaju što ostavlja prazna N mjesta što pogoduje stabilizaciji Co pojedinačnih atoma. Ključni dio je dodati Zn na početku pripreve MOF-a koji ostavlja dovoljan razmak između atoma Co kako ne bi došlo do agregacije i stvaranja kristala Co koji tada ne mogu djelovati kao katalizatori u reakcijama oksidacije ili redukcije spojeva (slika 10.). Ovim postupkom moguće je također pripremiti karbonske nanocijevi sa različitim prijelaznim metalima, ovisno o temperaturi na kojoj ti metali isparavaju. [1,10]



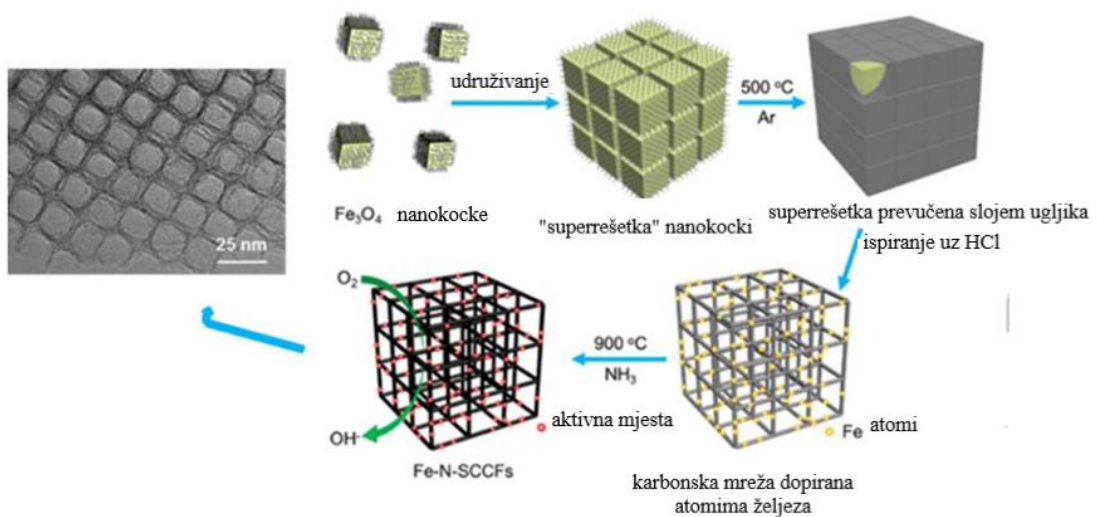
Slika 10. a) Formiranje Co-NP@N-C (bez cinka u prekursoru); b) Co SAC@N-C uz dodatak cinka [1]

2. 3. 2. 2. Metoda predloška (*eng. Template-sacrificial method*)

Kako bi u startu poboljšali karakteristike željenog katalizatora, moguće je koristiti predložak materijala koji osigurava veću površinu i poroznost za vezanje metalnih atoma. Nakon dobivene strukture, predložak se uklanja pomoću kiseline ili baze. Kao predlošci najčešće se koriste materijali koji sadrže silicij (SiO_2 čestice, mezoporozni SiO_2 SBA-15 te montmorilonitna glina MMT) pri sintezi jednoatomnih katalizatora s kobaltovim atomom ili atomom željeza. Za prekursore tih metalnih atoma se mogu koristiti vitamin B12 i polianilin-željezo (PANI-Fe). Zbog svoje strukture i velikog atomskog omjera dušika i ugljika, nakon pirolize tih materijala, dobiveni su dušikom dopirani ugljični materijali sa udjelom dušika oko 10 %. Na slici 11. prikazane su različite strukture koje su dobivene nakon pirolize početnih predložaka materijala. Tako nakon pirolize MMT-a, struktura postaje lamelarna, dok kod materijala poput SBA-15 i sličnih SiO_2 predložaka, nastaju dugačke sferične niti poput nanocijevi. Zhang i suradnici su prikazali sintezu jednoatomnih katalizatora koristeći se metodom predloška pri čemu su koristili $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ -glicin kompleks kao prekursor Co atoma i SBA-15, MCM-41 te FDU-12 kao predloške na bazi silikatnih čestica. Najbolju katalitičku aktivnost pokazao je $\text{Co}@\text{NC}$ - (SBA) katalizator pri hidrogenaciji i drugim oksidacijskom-redukcijskim procesima. Također je moguće sintetizirati jednoatomne katalizatore pomoću „superrešetki“ sjedinjenjem kubičnih nanokocki Fe_3O_4 uz oleinsku kiselinu. Proces započinje organiziranjem kubičnih nanokocki Fe_3O_4 u „superrešetku“ te daljnjom kalcinacijom u atmosferi Ar, ispiranjem klorovodičnom kiselinom te zagrijavanjem uz atmosferu amonijaka (N-dopiranje), nastaje Fe-N-SCCFs prikazan na slici 12. XANES analiza je pokazala da se Fe ioni reduciraju iz 3+ u 2+ stanje te je STEM-HAADF metodom utvrđeno da katalizator sadrži 1-2 % atoma željeza na površini materijala. [1,10,12]



Slika 11. Put sinteze mezopozornih C-N-Co (Fe) katalizatora; i) impregnacija; ii) piroliza i ispiranje [1]

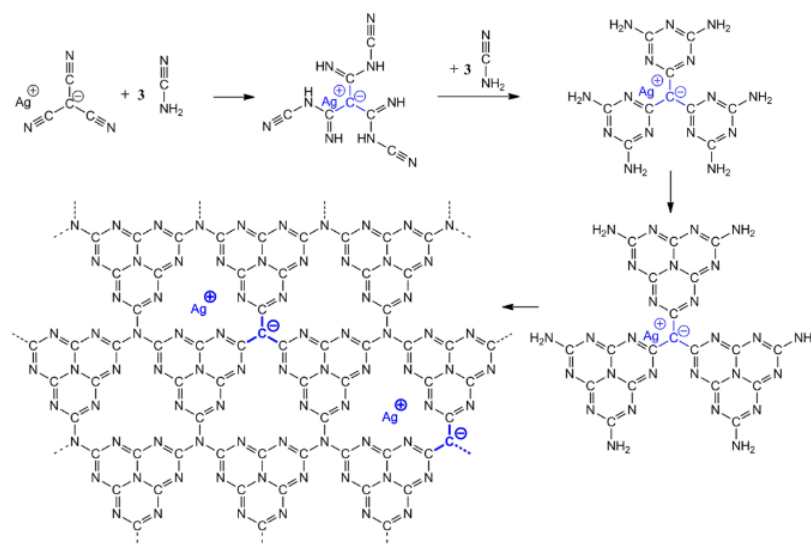


Slika 12. Shematski prikaz priprave Fe-N-SCCFs [1]

2. 3. 2. 3. Kopolimerizacijske i ostale metode

Kopolimerizacija je proces istovremene polimerizacije dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi. Metoda se sastoji od jednog koraka gdje se odvija mrežno-dopiranje prilikom sinteze g-C₃N₄ koristeći tricijanometamid kao reaktivni monomer uz cijanamid (slika 13.). Srebrov tricijanometamid koristi se kao monomer jer sadrži i pozitivne i negativne naboje te time osigurava promjenu u razmaku između veza u strukturi karbon nitrida. Rezultati su pokazali da ovom metodom na površini nastaje čak 10 % srebrovih atoma vezanih u šupljinama g-C₃N₄ strukture pri čemu ne nastaju Ag nanočestice. Chen i suradnici su pokazali da je ovakav materijal koristan pri dvije primjene: redukcija vode i selektivna hidrogenacija 1-heksina. Koristeći se određenim metalnim prekursorima te primjenom pripadajuće reakcije atmosfere (inertna, oksidacijska ili reducijska), moguće je pripremiti različite jednoatomne organokatalizatore za raznu primjenu. [1,13]

Razne metode koje se mogu također upotrijebiti za pripravu jednoatomnih katalizatora su mokra impregnacija, visokoenergijski kuglični mlin te metode isparavanja. Kontrola pH i temperature igra važnu ulogu prilikom sinteze katalizatora jer ono određuje kakav će katalizator u konačnici nastati. Dopiranjem nosača sa funkcionalnim grupama omogućava se veći afinitet vezanja za rijetke metale, povećavanjem vremena trajanja kugličnog mlina pospješuje se reakcija prekursora i nosača i drugi procesi osiguravaju sigurnu pripravu jednoatomnih katalizatora. [1,10,13]



Slika 13. Modifikacija karbon nitrid mreže pomoću srebrovog tricijanometanida [13]

2. 4. Kataliza s jednoatomnim katalizatorima na materijalima na bazi ugljika

Kataliza na izoliranim atomima postaje obećavajuće područje za nova istraživanja u području heterogene katalize. Izolirani pojedinačni atomi imaju specifičnu reaktivnost za oksido-redukcijske reakcije za razliku od onih u grupaciji vezanih za površinu supstrata. Samim time, povećava se brzina i selektivnost reakcije što je povezano sa načinom pripreme katalizatora koja im povećava stabilnost. Sve navedene prednosti predstavljaju jednoatomne katalizatore na materijalima na bazi ugljika vrhunske spojeve za katalitičke reakcije u fotokatalizi, elektrokatalizi te termokatalizi. [1]

2. 4. 1. Reakcija redukcije kisika

Kemijska energija se pretvara u električnu energiju, vodu i toplinu pomoću gorivih ćelija. Učinak gorivih ćelija najčešće ovisi o prirodi elektrolita, mediju koji se koristi (kiselu ili lužnati) te o količini prijenosa naboja. U današnje vrijeme, za reakcije redukcije kisika, kao metal koristi se platina na karbonskoj elektrodi koja je izrazito ekonomski neprihvatljiva. Kako bi se riješio taj problem, sintetizirani su jednoatomni katalizatori čiji je karbonski materijal dopiran atomima dušika, a kao metal su se koristili atomi Co, Au, Fe, Zn te Pt kao usporedni materijal. Zbog svoje velike površine, niske cijene, stabilnost i električne provodnosti, ovako dopirani materijali pokazali su se izvanrednima za pripremu elektroda. Istraživanja su pokazala da Co i Fe atomi kombinirani sa N-dopiranim karbonskim materijalima, pokazuju vrlo slična svojstva i elektrokemijske performanse ($E_{1/2} = 0.773$ V) poput Pt elektrode ($E_{1/2} = 0.790$ V). Dovođenjem cijanidnih aniona u dušikom dopirani materijal načinjen od ugljika, pojačava se veza između metalnog atoma te sama pasivizacija materijala. Istraživanja su pokazala da su FeN_4 mjesta u Fe_1/N -dopiranom karbonskom katalizatoru vrlo pogodna za adsorpciju kisika sa performansama poput platinskog katalizatora. Kalkulacijom broja izmjene elektrona ustanovljeno je da se radi o reakciji redukcije kisika pri čemu sudjeluju četiri elektrona te kao produkt nastaje voda, a ne vodikov peroksid. Povećanjem količine atoma na metalnoj površini (> 5% wt) postižu se bolji rezultati čak i od platinskih elektroda koje za svoju primjenu koriste između 10 do 20 % wt platine. [1,2,14]

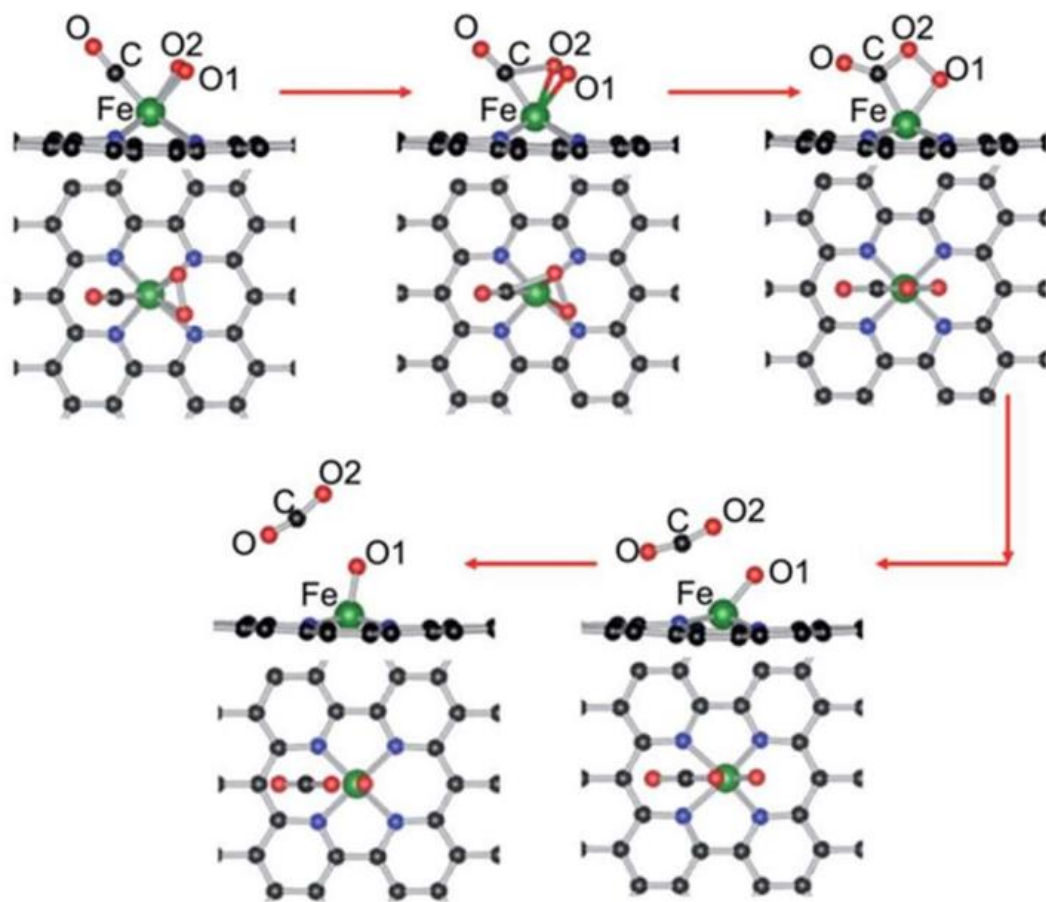
2. 4. 2. Reakcije dobivanja vodika i kisika

Kao što je već spomenuto, metalni centri i njihovo okruženje igraju glavnu ulogu u oksidacijsko redukcijским reakcijama zbog svoje koordinacije, elektronegativnosti i elektronegativnosti najbližeg atoma. Dobivanje vodika pomoću elektrolize vode, navodi se kao učinkovit način dobivanja čistog kemijskog vodika u budućnosti koji će biti prijeko potreban. Platinski katalizatori su jedni od najboljih katalizatora za reakcije dobivanja vodika, čak nekoliko puta bolji od katalizatora platine na standardnim materijalima od ugljika. Kako bi se pripremio katalizator koji je ekonomski prihvatljiv, a ima učinak isti ili čak bolji od platinastih, znanstvenici su koristili atome platine koji su pod visokom temperaturom migrirali sa površine materijala u središte mezoporoznog karbonskog materijala. Tim postupkom, omogućili su aktivaciju nemetalnih graničnih atoma C i N pomoću izoliranih atoma platine koji ih aktiviraju. Tom spoznajom, kao metalni centar umjesto platine, korišten je atom nikla za pripremu jednoatomnih katalizatora na grafitu koji su izrazito ekonomski prihvatljivi, dugotrajniji i prihvatljiviji. Fei i suradnici su također sintetizirali jednoatomni katalizator na dušikom dopiranom grafenu čija aktivna mjesta zauzimaju atomi kobalta. Analize su potvrdile da su aktivna mjesta izolirani kobaltovi atomi vezani za atome dušika. Te vrste katalizatora mogu se koristiti prilikom reakcija dobivanja i vodika i kisika pri čemu su se prilikom elektrokemijskog mjerenja, najbolje pokazali atomi nikla. [1,2,15]

2. 4. 3. CO oksidacija

Jednoatomni katalizatori su pokazali visoke performanse prilikom reakcije oksidacije, posebice oksidacije ugljikovog (II) oksida u ugljikov (IV) oksid sa ili bez dotoka vodika. Međutim, jako malo se koriste ugljikovi materijali kao supstrati za pripremu katalizatora, dok se većinom koriste FeO_x , Al_2O_3 i CuO . Reakcije se odvijaju na dva načina: Langmuir-Hinshelwood (LH) ili Eley-Rideal (ER) mehanizmom. LH mehanizam obuhvaća u prvom koraku adsorpciju CO i O_2 molekula, što je nastavljeno vezanjem u M-OOCO međuprodukt te sintezom i desorpcijom CO_2 ostavljajući kisikov atom vezan za metalno središte (slika 14.). Analiza je pokazala da koristeći grafit nitrid kao supstrat, a metalni centar Fe, moguće je sintetizirati jednoatomni katalizator za oksidaciju CO koji prati LH mehanizam. Sintetiziran je i Pd/grafen katalizator koji prati korake ER mehanizma kojim se u prvom koraku vežu dvije molekule CO pri čemu se nastavlja sve isto kao i u LH mehanizma, samo kao produkt nastaju dvije molekule kisika. [1,2,16]

Grafenski sloj se pokazao kao najbolji materijal od ugljika za pripremu katalizatora, zbog svoje strukture (H_6 mjesta, dodatnih destabilizacija, defekata) koja omogućuje snažniju vezu između metalnog atoma i ugljika nego metal-metal kohezivne veze kako ne bi došlo do aglomeracije atoma. Djelomično popunjene d orbitale koje su lokalizirane blizu Fermijevog nivoa, niska adsorpcijska energija produkta i visoka egzotermnost reakcije omogućuju laku CO_2 desorpciju i brzu regeneraciju za ponovno CO oksidaciju. [1]



Slika 14. Prikaz koraka LH mehanizma CO oksidacije pomoću Fe₁/GN₄ katalizatora [1]

3. ZAKLJUČAK

Cilj pripreme jednoatomnih katalizatora na materijalima na bazi ugljika je smanjenje korištenja plemenitih metala kao metalnih centara te uvođenje jeftinijih varijanti poput prijelaznih metala kao aktivnih središta i materijala od ugljika kao nosača. Stabilizacija jednoatomnih katalizatora se postiže snažnom vezom metal-nosač, odnosno veza između metala i atoma ugljika materijala mora biti veća od kohezivne veze metal-metal kako ne bi došlo do agregacije atoma metala i nastanka nanočestica ili klastera. Snažna stabilizacija postiže se povećanjem defekata u strukturi materijala, brojem vakancija, dopiranjem materijala sa elementima poput dušika, bora ili sumpora. Stabilizaciji pridonose i strukture poput g-C₃N₄ jer vezanjem metalnog atoma za više ugljikovih atoma u strukturi, postiže se puno veća kohezivna energija metala i nosača.

Veliki problem predstavlja sinteza katalizatora sa postotkom metala naprema nosaču > 1 %. Prilikom te sinteze, u velikom broju slučajeva dolazi do agregacije pojedinačnih metalnih atoma te ispiranjem jakim kiselinama ili bazama, kao što je slučaj u metodi predloška, može doći do uništenja strukture ili odbacivanja metalnog atoma sa površine nosača.

Napredne tehnike poput STEM, EXAFS, NMR, HAADF i DFT-a, omogućuju bliži pristup strukturi i pogled gdje se to točno veže metalni atom te kakvu mu to osobinu daje. Broj katalitičkih reakcija u kojima jednoatomni katalizatori mogu sudjelovati sve više i više raste, tako da osim reakcija dobivanja kisika i vodika, redukcije kisika, oksidacije CO, koriste se i pri fotokatalizi, oksidaciji alkohola, CO₂ redukciji i dr. Po svemu navedenome, jednoatomni katalizatori na materijalima na bazi ugljika, predstavljaju ekonomski prihvatljive, inovativne te visoko učinkovite spojeve u heterogenoj katalizi.

4. LITERATURA

1. P. Serp, C. Rivera-Cárcamo, *ChemCatChem* **10** (2018) 5058-5091.
2. M. B. Gawande, P. Fornasiero, R. Zboril, *ACS Catal.* **10** (2020) 2231-2259.
3. Y. Lu et al., *ChemNanoMat* **6** (2020) 1659-1682.
4. M. S. Azami et al., *Journal of Energy and Safety Technology (JEST)* **2** (2019) 21-25.
5. A. K. Zulfhairun et al., *Membrane Desalination Systems: the Next Generation*, Elsevier, Amsterdam, 2019, str. 3-26.
6. F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **5** (2011) 26-41.
7. M. Jana et al., *J. Mater. Chem. A.* **3** (2015) 7323-7331.
8. S. Gambhir et al., *NPG Asia Materials* **7** (2015) 1-14.
9. N. F. Goldshleger, *Fullerene Science and Technology* **9** (2001) 255-280.
10. X. Yu et al., *Catalysts* **12** (2022) 1239-1257.
11. J. Wang et al., *Adv. Mater.* **30** (2018) 1801649 1-5.
12. L. Zhang et al., *ACS Catal.* **10** (2020) 8672-8682.
13. Z. Chen et al., *ACS Nano* **10** (2016) 3166-3175.
14. C. Wan, X. Duan, Y. Huang, *Adv. Energy Mater.* **10** (2020) 1903815 1-19.
15. Q. Zhang et J. Guan, *Adv. Funct. Mater.* **30** (2020) 2000768 1-53.
16. B. Qiao et al., *Nat. Chem* **3** (2011) 634-641.