SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Kémia Doktori Iskola

Szerves Kémiai Tanszék

NIKKELTARTALMÚ NANOKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA, SZERKEZETÜK JELLEMZÉSE ÉS KATALITIKUS FELHASZNÁLÁSA

PhD értekezés

Ádám Anna Adél

Témavezetők:

Dr. Pálinkó István, *egyetemi tanár*

Dr. Sipos Pál, *egyetemi tanár*

Szeged

2020

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés ... 2
2. Irodalmi áttekintés ... 4
2.1. A nanotechnológia története ... 4
2.2. A nanorészecskék általános jellemzése ... 5
2.3. Nanorészecskék előállítása ... 6
2.4. A Ni nanorészecskék katalitikus felhasználása ... 17
3. Célkitűzés ... 22
4. Kísérleti rész ... 23
4.1. Ni nanorészecskék előállítása különböző szervetlen sókból ... 23
4.2. Ni nanorészecskék ultrahanggal segített szintézise ... 23
4.3. Az előállított Ni nanorészecskék katalitikus aktivitásának vizsgálata ... 25
4.4. A Ni nanokatalizátorok szerkezeti változásainak vizsgálata különféle oldósze-rekben ... 25
4.5. Hordozóra felvitt Ni nanorészecskék előállítása ... 26
4.6. Alkalmazott vizsgálati módszerek ... 28
5. Kísérleti eredmények bemutatása és értékelése ... 31
5.1. A kiindulási só és a hőmérséklet hatása a szintézisek sikerességére ... 31
5.2. Ni nanorészecskék előállítása ultrahangos besugárzással segített kémiai redukcióval ... 39
5.3. A Ni nanokatalizátorok szerkezeti változásának vizsgálata különféle oldószerekben és az újrafelhasználási reakciók során ... 58
5.4. Alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxidok előállítása, jellemzése és katalizátorhordozóként való felhasználása ... 66
6. Összefoglalás ... 79
Irodalomjegyzék ... 82
Summary ... 91
Köszönetnyilvánítás ... 94

1. Bevezetés

Napjainkban egyre fajsúlyosabbá válnak mind az ipari és kutatási szférában, mind a hétköznapi életben a nanotechnológia tudományterületén elért eredmények. A nanotechnológia egy interdiszciplináris tudományág, vagyis egyszerre több szakterülettel fonódik össze. Leggyakrabban a kémia és mérnöki területeken találkozhatunk vele, de eredményeit a fizika, biológia és az orvostudomány is gyakran alkalmazza.

Talán mi magunk sem tudunk róla, hogy tudományos hangzása ellenére a hétköznapjainkban is milyen gyakran találkozhatunk a nanotechnológia jelenségeivel. A művészetek kedvelői például bizonyára hallottak már a British Museumban megtekinthető Lükurgoszi-kehelyről. A kehely az ókori Rómából származik és Lükurgosz, trák királyt ábrázolja, amint egy szőlő fogságába esik. Az edény látványosságát azonban nem csupán a mintázata adja, hanem hogy képes a színét megváltoztatni az őt megvilágító fény beesési szögétől függően. Ha elölről éri a fény, zöld színben csillog, míg áteső fényben izzó vörösen tündököl. A különös jelenség okára csak 1990-ben jöttek rá a tudósok [1]. Amikor a műtárgy letört darabkáit transzmissziós mikroszkóp alá helyezték, azt tapasztalták, hogy a tárgy felületét apró, szabad szemmel nem látható (~50 nm-es) arany és ezüst nanorészecskék borítják. Későbbi kutatások során megállapították, hogy nem csupán a megvilágítás során alkalmazott fénnyel lehet befolyásolni a kehely színét, hanem a beletöltött folyadékkal is; a különböző folyadékok, különböző színt eredményeznek [2].

A művészeten kívül a sport számos területén is találkozhatunk a nanotechnológia alkalmazásával a sportlétesítményektől kezdve, a ruházaton át a felszerelésekig, melyet Tina Harifi és munkatársa közleménye is kiválóan összefoglal [3]. A modern kori sportkomplexumok építése során a padlót, falat és tetőt gyakran nanofilmmel vonják be, mely nagyobb nedvesség- és vízállósággal rendelkezik, ezáltal megakadályozza a rozsdaképződést és a penészgombák elterjedését. A 2008-as pekingi nyári olimpiai játékok során ilyen speciális nanofilmmel vonták be például a röplabdapálya padlózatát, mely nagymértékben csúszásmentessé tette a pályát [4]. Emellett a falak festése során gyakran alkalmaznak TiO_2 nanorészecskéket tartalmazó falfestékeket, amelyek antibakteriálisak, öntisztítóak és kültéri alkalmazás esetén védenek az ultraibolya sugárzás öregítő hatása ellen akár 600 órán át, a hagyományos festékekkel szemben, melyek csupán 250 órán át védenek [5]. Az építkezésen kívül a ruházat kialakítása során is gyakran alkalmaznak szénszálakat és fém-oxid

nanorészecskéket (SiO_2, TiO_2 és ZnO), melyek javítják a ruhák, cipők vízlepergető képességét. Továbbá az eszközök kialakítása során is használják a nanotechnológiát, például a szénszállal erősített tenisz és tollaslabda ütők esetén a szénszál kompozitok üregeit SiO_2 nanorészecskékkel töltik ki, így az ütő anyaga homogénebbé és strapabíróbbá válik [5].

A rengeteg ipari felhasználás és mesterséges szintézis mellett a természetben is gyakran találkozhatunk nanotechnológiai jelenségekkel. Jó példák lehetnek bizonyos pillangófajok, melyek szárnyai ún. fotonikus kristályokat tartalmaznak, amiktől kék színűnek látjuk azokat. De ennél sokkal ismertebb a lótusz-effektus, melynek feltétele a felületen levő mikro- és nanostrukturált kitüremkedések (5–20 μm magas kitüremkedések egymástól 5–50 μm távolságban). A jelenséget több száz növényen tanulmányozták és azt tapasztalták, hogy a lótusz levelein található mikroszkopikus méretű szabályos elrendeződésű mintázat víztaszító felületet képez. Ennek oka az, hogy a kitüremkedések olyan közel helyezkednek el egymáshoz, hogy már a kis felületi feszültséggel rendelkező folyadékok esetén is elhanyagolható a molekulák között fellépő adhéziós erő a kohéziós erővel szemben, ezért nem jön létre a nedvesítés. Vagyis, amikor a növényt víz éri, a folyadék nem képez filmet a levelek felületén, hanem cseppek formájában lepereg róla eltávolítva a felületi szennyezőket is.

Összességében elmondható a nanorészecskékről, hogy rendkívül kis méretük miatt fizikai és kémiai tulajdonságaik eltérnek a tömbi fázistól. Nagy fajlagos felületüknek köszönhetően gyakran alkalmazzák őket katalizátorként szerves szintézisekben. Az ipari folyamatok során gyakran használnak Pd- és Pt-katalizátorokat, melyeket financiális szempontból és a zöld kémia alapelveit követve igyekeznek lecserélni olcsóbb és környezetbarátabb katalizátorokra. Ilyen potenciális katalizátorok lehetnek a fém és fém-oxid nanorészecskék.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A nanotechnológia története

Mielőtt részletezném a nanotechnológia általános jellemzőit, szintézismódszereit és alkalmazásait, szeretném bemutatni, hogy milyen főbb állomásai voltak a tudományterület fejlődésének és kialakulásának.

Ahogyan az előző fejezetből is látható, hogy bár tudtán kívül, de nagyon régen alkalmazza az emberiség a nanotechnológiát. Faraday 1857-es közleményében bemutatja egy olyan arany kolloid szintézisét, amelynek előállításakor $HAuCl_4$-et foszforral redukáltak [6]. Ekkor még nem tudták, hogy ez az eljárás lesz a nanorészecskék egyik közismert szintézismódszere.

A tudományterület első komolyabb hangvételű, de a nanotechnológia kifejezést még nem használó előadása Richard Feynman nevéhez köthető. Az amerikai fizikus 1959. december 29-én, az Amerikai Fizikai Társaság évente megrendezett gyűlésén *„There's Plenty of Room at the Bottom"* című előadásában felvetette az atomi szintű építkezés lehetőségét. Ezzel nem csupán a szintézismódszerek fejlesztésének lehetőségére utalt, hanem arra is, hogy a rendelkezésre álló műszerek teljesítménye nem elegendő az új eredmények bizonyítására [7–9]. A nanotechnológia kifejezést 1974-ben vezette be Norio Taniguchi egy előadása során, de ekkor még nem a ma ismert definíció szerint használta.

A tudományterület az 1980-as évektől kezdett rohamosan fejlődni, amikor Gerd K. Binning és Heinrich Rohrer feltalálták az alagútmikroszkópot. Ezzel párhuzamosan Eric Dexler már az anyagok nanoméret-tartományba történő formálására használta a nanotechnológia fogalmát, ami közel állt a ma használatos definícióhoz. Szintén nagy áttörést jelentett a fullerén (1985) majd a többfalú szénnanocsövek (1989) felfedezése. A felsorolt áttörések sorozatának köszönhetően a '80-as éveket joggal nevezhetjük a nanotechnológia aranykorának.

Az elkövetkező évtizedben, szinte követhetetlen tempóban kezdtek fejlődni a nanotechnológiát alkalmazó kutatási területek. Kaliforniában pásztázó alagútmikroszkóphoz (STM) csatlakoztatva egy olyan virtuális valóságrendszert hoztak létre, amely a kutatók számára lehetővé teszi az atomok megjelenését és megérintését egy tű segítségével. A műszer tehát alkalmas felületek képalkotására atomi felbontásban. Később az STM korlátait is sikerült kiküszöbölni az atomerő mikroszkóp megépítésével, amely a szerves anyagok és az élő szervezetben megtalálható makromolekulák vizsgálatára is alkalmas [8, 9].

Az idő előrehaladtával láthatjuk, hogy Feynman 60 évvel ezelőtti gondolata megvalósult, mert az atomi szintekről képesek lettünk olyan rendszereket kiépíteni, amelyeket manapság már szinte minden tudományterületen alkalmaznak. A fejlődés elengedhetetlen feltétele volt a szintézismódszerek kidolgozása mellett egy olyan műszerpark kifejlesztése, mely segítségével bizonyítani is tudjuk elért eredményeinket.

2.2. A nanorészecskék általános jellemzése

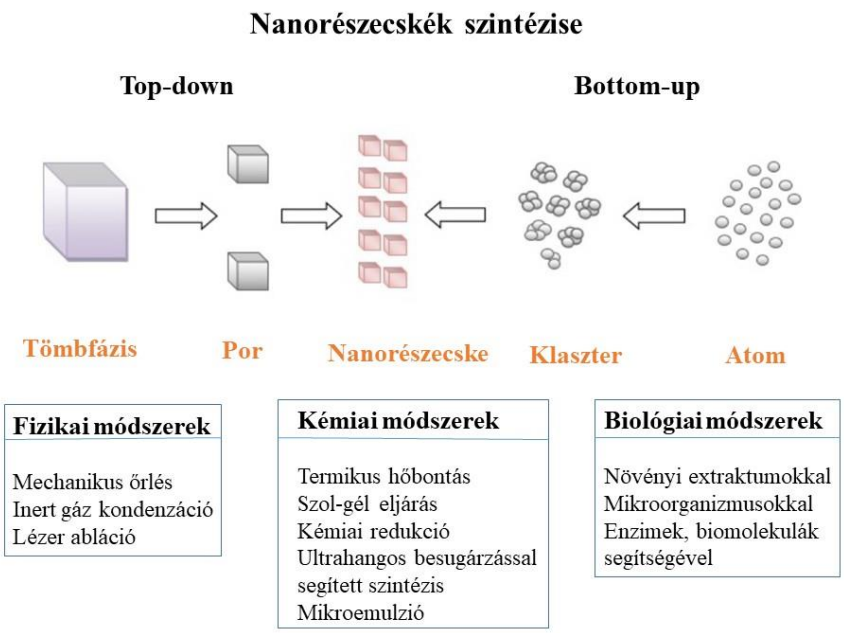
A méret szerinti megközelítés alapján nanorészecskének tekintjük az olyan anyagokat, amelyek legalább egy dimenziójukban 1–100 nm hosszúságúak. Az ilyen rendszerek magukba foglalják azokat a polikristályos anyagokat is, melyek nanoméretű kristályokból épülnek fel [10]. Attól függően, hogy térbeli kiterjedésükből mennyi éri el a fent említett tartományt négy csoportba sorolhatók: 0D-s, 1D-s, 2D-s és 3D-s. Az első esetben a részecske mindhárom kiterjedésében a nano-mérettartományba esik és kvantumpöttynek nevezzük (quantum dot). Ha az egyik dimenzió már nem a nanométeres tartományba van (1D) nanorudakról (quantum wire) beszélünk, két nem nano kiterjedéssel rendelkező anyag esetén (2D) pedig nanofilmnek (quantum well) hívjuk őket. A 3D-s rendszerek pedig nanokristályok kontrollált aggregálódásával jöhetnek létre [11]. Térbeli kiterjedésükön túl összetételük szerint is lehet csoportosítani a nanorészecskéket. Az egyik ilyen lehetséges csoportosítás szerint hat alcsoportba oszthatók [12]:

1. Szénalapú nanorészecskék (fullerén, szénnanocsövek)
2. Fém nanorészecskék (átmeneti és nemesfém nanorészecskék)
3. Kerámia nanorészecskék (fémeket nem tartalmazó szilárd szervetlen anyagok)
4. Félvezető nanorészecskék (széles vezetési sávval rendelkeznek)
5. Polimer nanorészecskék (általában szervesalapú rendszerek)
6. Lipidalapú nanorészecskék (lipid csoportokat tartalmazó rendszerek)

A méret szerinti definiálásnál sokkal fontosabb kiemelnünk, hogy ezek az anyagok a tömbi fázisú formájuktól eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ez a változás természetesen szoros összefüggésben áll a korábbi definícióval, vagyis hogy a nanotechnológiában rendkívül kisméretű rendszerekről beszélünk. A részecskék méretének csökkenésével a fajlagos felületük exponenciálisan növekedni kezd, aminek köszönhetően az anyagok felülete jobban hozzáférhetőbbé válik.

2.3. Nanorészecskék előállítása

Az elmúlt évtizedekben az anyagtudományi kutatások jelentős része a nanorészecskék szintézisének módszerfejlesztésével és vizsgálatával foglalkozott. A felhasznált nanorészecskéknek bizonyos kritériumoknak (pl. méret és/vagy alak) meg kell felelniük az alkalmazási területtől függően, éppen ezért fontos a kontrollálható szintézismódszerek kidolgozása.



1. ábra *A nanorészecskék előállításának módszerei*

A nanorészecskék előállítására számos módszer áll rendelkezésünkre, amelyeket két fő csoportba szokás sorolni: a *top down* és a *bottom up* szintézisek. Az előbbi esetében tömbi fázisú anyagból kiindulva fizikai behatás segítségével jutunk el az előállítani kívánt nanoanyaghoz. Ezzel szemben a másik módszer lényege, hogy atomi szintekről építkezve, leggyakrabban kémiai vagy biológiai módszerekkel hozzuk létre a nanorészecskéket. Ezek a csoportok további alcsoportokra oszthatók, az alkalmazott eszközök, reakciókörülmények vagy egyéb protokoll szerint.

Fizikai szintézismódszerek

Az egyik leggyakrabban alkalmazott fizikai szintézismódszer a *mechanikus őrlés*, ahol porok vagy porkeverékek golyósmalomban történő mechanokémiai kezelése során hozzuk létre a nanorészecskéket tömbi fázisú anyagokból kiindulva. Ezt a szintézismódszert 1970-ben John

Benjamin használta először oxidok diszperziójának előállítására. A szintézis lehet száraz vagy nedves őrlés, attól függően, hogy a rendszer tartalmaz-e folyadék halmazállapotú anyagot a kiindulási anyagon kívül. A technika egyszerűségét adja, hogy jól meghatározott sztöchiometriai arányokban mérhetők be a kiindulási anyagok, az őrlési paraméterek (por jellege, őrlés típusa, golyó mérete és száma, őrlési idő) könnyen változtathatók [13]. A fémek őrlése esetén a részecskék újra meg újra összehegednek (hidegen összeolvadnak) és széttörnek, míg rideg anyagok esetében széthasadnak. Az őrlés legfontosabb lépése az anyag és a golyó ütközése. Puha anyagoknál (pl. Al, Ti, Ni) az őrlés kezdetben a szemcsék ellaposodását eredményezi, végül ismét összehegednek. Az így keletkező részecskék jellemzően réteges szerkezetűek és az őrlés során ezek a rétegek olyan mértékben elvékonyíthatók, hogy a termékként egy kisméretű, akár nanométeres részecskékből álló rendszert kapunk [14]. A nanoméret-tartományt elérhetjük úgy is, hogy egy inert sómátrixba belekeverjük az őrölni kívánt fémet, majd az őrlés végén a sót kimossuk; ezzel a módszerrel 5 nm-es nanorészecskék is létrehozhatók. A technika lehetővé teszi, hogy a részecskék egymástól szeparálva ágyazódjanak be a szilárd mátrixba, így a keletkező nanorészecskék nem aggregálódnak [15]. Az őrlőtégelybe az őrölni kívánt poron vagy porkeveréken kívül adalékanyagokat (pl. oleilamint, olajsavat) is mérhetünk be kisebb mennyiségben, a kívánt méret és morfológia elérése érdekében [16–18]. Az őrlés más szintézisekkel szembeni nagy előnye, hogy nem igényel oldószert vagy speciális közeget. Továbbá a technológia egyszerű kivitelezésének köszönhetően a vegyipar egyik alapvető és széles körben alkalmazott eszközével, a golyósmalommal ipari méretben is végrehajthatók a szintézisek. Mindezért gazdasági és környezetvédelmi szempontból is kiemelkedő potenciállal rendelkezik a módszer.

Abban az esetben, ha méretkontrollált nanorészecskéket szeretnénk előállítani szűk mérettartományban, akkor az *inert gáz kondenzáció*s eljárást (IGC) érdemes alkalmaznunk. Az eljárás kicsit kivételnek tekinthető olyan szempontból, hogy egy fizikai módszerről beszélünk, ugyanakkor atomi szintről építkezve, vagyis *bottom up* szintézisúton hozzuk létre a nanorészecskéket. Első lépésként az adott anyag atomizálása, vagyis (atomi)gőzfázisba való juttatása történik meg nagy nyomást és hőmérsékletet alkalmazva, majd ezt vivőgáz és porlasztófej segítségével a rendszer olyan részébe juttatjuk, ahol alacsony a hőmérséklet és a nyomás. Itt egy alkalmas szubsztráton végbemegy a nanorészecskék kondenzációja. Az eljárás segítségével a katalitikus reakciókban gyakran alkalmazott Au/Pd nanoötvözeteket hoztak létre kontrollált 1,1–5,5 nm-es méreteloszlással és összetétellel. Ezen kívül meghatározott alakú és lokális összetételű rendszereket is készíthetők. Az eljárás során finoman változtatott atmoszféra és kondenzációs zóna hosszúság mellett a tömeg szerinti elválasztás tette lehetővé a részecskék

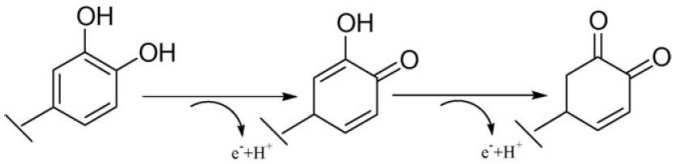
tulajdonságainak (méret, alak, összetétel) részletes követését [19]. A módszer azonban nem csupán ötvözetek kontrollált szintézisére alkalmas. Gracia-Pinilla és munkatársai azt tapasztalták, hogy az alkalmazott argon és hélium vivőgáz áramlási sebességének változtatásával befolyásolható az általuk előállítani kívánt réz nanorészecskék méreteloszlása. Az argon gáz áramlási sebességének növelésével kezdetben növekszik a klaszterek méreteloszlásának mértéke, egy bizonyos áramlási sebességet elérve, azonban csökkenni kezd a klaszterek méreteeloszlása. A jelenség háttere az, hogy a permetezés sebességének növekedése kedvez a klaszterek növekedésének, egy bizonyos értéket elérve azonban az aggregáció válik meghatározóvá, ezért nagyobb részecskék keletkeznek. Ezzel szemben a hélium vivőgáz áramlási sebességének vizsgálata során azt tapasztalták, hogy a méret optimálásának folyamata nem véges, vagyis a hélium áramlási sebességének növekedésével a réz klaszterek mérete csökken [20].

Az elmúlt években a fém nanorészecskék előállítása során gyakran alkalmazott kémiai redukciók alternatívájaként megjelent a *lézer abláció*s eljárás. Mivel a módszer vízben vagy szerves oldószerekben is alkalmazható, ezért a megfelelő közeg (víz) alkalmazásával a nanoszintézis „zöld”-nek tekinthető. A lézer abláció egy gyors folyamat, melyhez nem szükséges extrém körülményeket alkalmazni, mint például magas nyomás vagy hőmérséklet. A közeg megváltoztatásával és a lézer impulzusának hangolásával különböző nanorészecskék (Au, Ag, Cu, Pt) esetén igen változatos méreteloszlás érhető el (3–30 nm). Ezt felületaktív anyagok alkalmazásával lehet mérsékelni, amelyet más oldatfázisú szintézisek során is gyakran alkalmaznak. Az előállításon kívül, a már meglévő fém nanorészecskék funkcionalizálására is alkalmazható a módszer. Mivel a legtöbbször melléktermék képződése nélkül játszódnak le a reakciók, így a fázistiszta terméket egy másik közegbe helyezve (pl. polimeroldat, szerves oldószer) újabb lézerimpulzus segítségével egyszerűen funkcionalizálható. Hátrányának tekinthető, hogy az előállított rendszerek gyakran polidiszperzek, vagyis nem képesek méret- és alakkontrollált nanorészecskék előállítására [21].

Biológiai szintézismódszerek

A nanorészecskék zöld kémiai előállítása leggyakrabban biológiai szintézisek útján érhető el; legtöbbször növényi extraktumok felhasználásával hozzák létre a nanostruktúrákat, de ismeretek baktériumok, gombák és vírusok által létrehozott nanorészecskék is. A módszer könnyen és ipari méretekben is kivitelezhető, a felhasznált anyagok pedig nagy mennyiségben állnak rendelkezésre.

A szintézisek során alkalmazott növényi részekből (gyökér, levél, szár, termés) kivont anyagokat redukáló- és stabilizálószerként egyaránt alkalmazzák. A folyamatok végbemeneteléért általában nem csak egy biomolekula felelős, aktív komponensek a fehérjék, az enzimek és a flavonoidok. A reakció első lépésében a fémionok (amiket mi adunk a rendszerhez) komplexet képeznek a növényi extraktum biomolekuláival, majd fémmé redukálódnak, miközben a kivonatban található vegyületek hidroxilcsoportja oxidálódik (2. ábra), és közben stabilizálják a keletkező nanorészecskéket [22, 23].



2. ábra *A biomolekulák hidroxilcsoportjának oxidációja a biológiai szintézisek során [23]*

Arany és ezüst nanorészecskék szintézise során alkalmazzák leggyakrabban a növényi extraktumokat a kiindulási fémsók redukálására. Chandran és munkatársai *Aloe vera* kivonatot használt arany-klorid és ezüst-nitrát redukciójához, mellyel sikeresen állítottak elő háromszög alakú arany és gömb alakú ezüst nanorészecskéket. A reakciók során vizsgálták a hozzáadott extraktum mennyiségének hatását, azt 0,5 és 4 cm^3 között változtatták és így 50–350 nm mérettartományban keletkeztek részecskék. A növényből kivont redukálódszer mennyiségének növelésével a részecskék mérete csökkenni kezdett, a TEM felvételeken azonban látható volt, hogy a maximális koncentráció mellett az alakjuk már nem volt egységes. A reakcióidőt vizsgálva azt tapasztalták, hogy az arany esetén elegendő volt csupán 5 h a reakció végbemeneteléhez, míg az ezüst nanorészecskék csak 24 h elteltével keletkeztek 15,2 ± 4,2 nm-es méreteloszlással pár száz nanométeres aggregátumokat képezve [24]. Hasonló kísérleteket végeztek kámforfa (*Cinnamomum camphora*) [25] és koriander (*Coriander*) levelek [26] kivonatával, de ezekben az esetekben is hasonló eredményeket értek el, mint az *Aloe vera* alkalmazásakor, vagyis a nanorészecskéket sikeresen elő tudták állítani, de itt sem volt sikeres a rendszer méret- és alakkontrollálása.

Az előző bekezdésben említett növényeken kívül a kereskedelmi forgalomkban könnyen beszerezhető tea vagy kávé főzetét is gyakran alkalmazzák a nanorészecskék zöld szintézisei során [23, 27–29]. Ezek a kísérletek már kiterjedtek vas [28] és cink-oxid [29] nanorészecskék szintéziseire is. Utóbbiakat biológiai vizsgálatoknak is alávetették, az eredményekből pedig látható, hogy a vizsgált Gram-negatív baktériumok (*K. pneumoniae, P.*

aeruginosa) kiemelkedő érzékenységet mutatnak a 20 µg/mL koncentrációban alkalmazott ZnO nanorészecskével szemben. A baktériumok mellett négyféle gomba (*A. fumigatus, Penicillium sp., A. flavus és A. niger)* érzékenységét is megvizsgálták, ahol az alkalmazott nanorészecskék jobb antibakteriális hatást mutattak a kereskedelmi forgalomban kapható gyógyszereknél.

Kémiai szintézismódszerek

A kémiai szintézismódszerek során az atomi szintekről építkezve jutunk el a kívánt nanorészecskéhez (*bottom up* módszer). Mivel ezeket az eljárásokat alkalmazzák a legrégebb óta, ezért rendkívül sok tanulmány jelent már meg, amelyben a periódusos rendszer elemeinek nagy részéből méret- és alakkontrollált nanorészecskék sikeres előállításáról számoltak be. A reakciók leggyakrabban oldatfázisúak, melyek során egy vagy több fémsó oldatából indulunk ki, és a reakciókörülmények, valamint a közeg megváltoztatásával különböző méretű és alakú részecskéket kaphatunk. Fontos kiválasztani a megfelelő kiindulási koncentrációkat és a közeg pH-ját, illetve hőmérsékletét, mert ezek a legfontosabb meghatározói a nanorészecskék kémiai szintézisének.

A nanorészecskék magas hőmérsékletű szintézisének egyik alternatívája a *termikus hőbontás*. A reakció során egy fémsó és egy felületaktív anyag meleg oldatából indulunk ki (~130°C), ebben a szakaszban alakulnak ki a kristálygócok. Ezután az elegyet hirtelen felfűtjük magas hőmérsékletre (~230°C), ahol megkezdődik a kristályok növekedése, majd lehűtve az szuszpenziót, a részecskék kicsapódnak/kikristályosodnak. A kristályok növekedése kontrollált körülmények között megy végbe, melyet a felületaktív anyag által képzett meghatározott méretű üregek szabályoznak. A keletkező rendszerek méreteloszlása szűk tartományt ölel fel, általában kevesebb, mint 10% a szórás [30]. A módszer segítségével sikeresen előállíthatók réz és réz(I)-oxid nanorészecskék [31]. Ebben az esetben egy szerves rézkomplexből indultak ki, melyet oleilamin forró oldatába juttattak, és a folyamat végén etanol segítségével csapták le a keletkező réz nanorészecskéket. A fázistiszta elemi réz előállításához szükséges az inert atmoszfára, ennek megszüntetésével réz(I)-oxid keletkezését tapasztalták.

Az oxidok előállításának egyik leggyakrabban alkalmazott módszere a *szol-gél eljárás*. A reakciók lejátszódása többféle úton történhet, de az alapja mindenképpen az, hogy egy szol rendszerből indulunk ki, majd ebből egy gélt képezünk. Bizonyos esetekben előnyös, ha a rendszerünk gél formában marad, így például könnyen fel tudjuk vinni vékony felületekre vagy az oldószer extrakciójával aerogél hozható létre. Ugyanakkor van, amikor éppen az a kedvező, ha a szintézis végén a gél eltávolítható a rendszerből, ez pedig hevítéssel egyszerűen

kivitelezhető [30]. A módszer előnye az, hogy pontosan meghatározott sztöchiometrikus arányokat tudunk alkalmazni viszonylag rövid reakcióidő és alacsony hőmérséklet mellett. Segítségével sikeresen előállítottak már spinel nikkel-hematit nanorészecskéket ~5–30 nm-es mérettartományban. A reakció során poliakrilsavat (PAA) alkalmaztak kelátképzőnek (gélképző), melynek mennyiségi függését és a kalcinálás során alkalmazott hőmérséklet (300°C és 400°C) hatását is vizsgálták. A PAA mennyiségének növelésével, mindkét kalcinálási hőmérsékleten, a részecskeméret csökkeni kezdett, a kezdeti koncentrációt alkalmazva azonban olyan nagy és tömör aggregátumok keletkeztek, hogy a részecskék méretét nem tudták megállapítani. Ezzel párhuzamosan a részecskék fajlagos felülete is növekedett [32].

Redukálószerek és hatásaik

Mivel a leggyakrabban a *kémiai redukció* segítségével állítanak elő nanorészecskéket, és munkánk során mi is ezt a módszert alkalmaztuk, így ezt részletesebben mutatom be. Az alkalmazott körülmények hatását a keletkező nanorészecskék tulajdonságaira főként az általam is tanulmányozott Ni nanorészecskék és oxidjai példáin keresztül fogom szemléltetni a következő bekezdésekben.

Az eljárás viszonylag egyszerűen végrehajtható és a legtöbb esetben különleges összetevőket vagy körülményeket sem igényel. Amire minden esetben biztosan szükség lesz a kiindulási sóoldaton kívül az a redukálószer, amely a fémionokat elemi fémmé redukálja. A leggyakrabban hidrazin monohidrát ($N_2H_4 \cdot H_2O$) oldatát alkalmazzák [33–41] erre a célra. Ebben a formában a hidrazin könnyen kezelhető és biztonságosan alkalmazható redukálószer. Wu és munkatársai [41] megvizsgálták, hogy a kiindulási anyag és a hidrazin monohidrát alkalmazott koncentrációinak megváltoztatása milyen hatással van a reakció kimenetelére. A reakciókat minden esetben szobahőmérsékleten játszatták le a kiindulási $NiCl_2$-oldat koncentrációjának hatását pedig három különböző értéken tanulmányozták (0,056 M; 0,111 M és 0,333 M), a $Ni^{2+}/N_2H_4/NaOH$ = 1:5:10 arány megtartásával. Az röntgendiffraktometriás eredmények alapján arra a következtetésre jutottak, hogy majdnem minden esetben sikeresen állítottak elő Ni nanorészecskéket, azonban legalacsonyabb Ni-koncentrációérték esetén jól láthatók voltak a $Ni(OH)_2$-ra jellemző reflexiók is. Abban az esetben, ha magasabb volt a kiindulási reaktáns koncentrációja, a keletkező részecskék polidiszperzitási foka is emelkedni kezdett, ami nem kedvező. A jelenség oka, feltételezhetően a nukleációs lépés sebességének különbsége, tehát a magas kiindulási koncentráció esetén sok nukleációs gócpont tud képződni a reakció elején; ezek növekedésével a részecskék aggregálódnak. Alacsony koncentráció

esetén viszont gócképződés sebessége kisebb, így primer részecskék nagyobbra képesek nőni, ami szintén nem mindig kedvező.

A másik jellemző redukálószer, amit gyakran alkalmaznak a fém nanorészecskék szintézise során az a nátrium-borohidrid ($NaBH_4$) [42–46]. A reakciók során a hidrazinnal megegyező módon alkalmazzák, azonban hátránya lehet az, hogy a keletkező bórtartalmú melléktermékek nehezen távolíthatók el a rendszerből, jelenlétük pedig zavaró tényező lehet a későbbiekben. Egy tanulmány [42] összehasonlította a $NaBH_4$ és nátrium-formaldehid-szulfoxid (SFS) hatását a keletkező nanorészecskék méretére és morfológiájára. A reakciókat 60–70°C-on hajtották végre és az XRD eredmények igazolták a szintézisek sikerességét, melyek során 10–15 nm-es primer részecskeméretű nanorészecskéket kaptak. A SEM és TEM felvételek alapján a szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy az SFS használata során csökkent a részecskék amorficitása, vagyis a termék amorf hányada.

Az alkalmazott közegek hatásai

A kémiai redukciós nanoszintézisek során a közegnek az egyik legnagyobb szerepe az egyes reagensek oldhatóságában van. Találkozhatunk egyszerű vizes [36, 38], etanolos [40, 41] vagy egyéb szerves közegű [31] szintézisekkel. Ezen kívül ismertek a mikroemulziós közegek is, az ún. W/O (water in oil) reakciók esetén, ahol egy vizes és egy szerves fázis van egyszerre jelen [39, 44, 47]. Az ilyen típusú reakciók során a mikroemulzióban keletkező üregek jól meghatározott méretűek és alakúak, melyek biztosítják, hogy a részecskék keletkezése során a gócnövekedés kontrollált körülmények között menjen végbe. Abban az esetben, ha közeghez etilén-glikolt, vagy egyéb megfelelő poliolt adagolunk, *poliolos eljárás*ról beszélhetünk, mely a kémiai redukció egy alcsoportjának tekinthető. A módszer lehetővé teszi a nehezebben redukálható fémionok átalakulását is, ami annak köszönhető, hogy az oldószer forráspontja magas, így jóval magasabb hőmérsékleten le lehet játszatni a reakciót mint például egy vizes vagy etanolos közeg esetén [48, 49]. További előnye, hogy a polialkoholok nem csak közegként működnek, de a felületaktív anyag szerepét is betöltik, vagyis kontrollálják a részecskék aggregálódását.

A felületaktív anyagok és szerepük

Abban az esetben, ha nem közvetlenül az oldószer hatására történik a méretkontroll, akkor a rendszerhez adott ionos komponensekkel tudjuk szabályozni a részecskék méretét és/vagy alakját. Lehet közvetlenül folyadék halmazállapotba vagy szilárd anyagként (vagy azt feloldva) hozzáadni a rendszerhez, ahol a már ismertetett mikroemulziós módszerhez hasonlóan

működik. A folyékony halmazállapotúak közül leggyakoribb az oleilamin [31, 50] és az olajsav [51, 52], melyek gyakori felületaktív anyagai a magas hőmérsékletű kémiai redukciós eljárásoknak, a méretkontrollon kívül ugyanis képesek megemelni a reakció kivitelezhetőségének hőmérsékletét magas forráspontjuknak köszönhetően. A szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak közül az egyik legismertebb a cetil-trimetil-ammóniumbromid (CTAB) [53, 54] és a korábban már említett PVP [43]. A felületaktív anyagok hátrányának tekinthető, hogy a reakció végén gyakran körülményes eltávolítani őket a nanorészecskék felületéről. Sok esetben égetéssel tudnak maradéktalanul megszabadulni tőlük, ami azonban az anyag nemkívánatos átalakulásához (pl. oxidáció), roncsolódásához vezethet.

Szonokémia

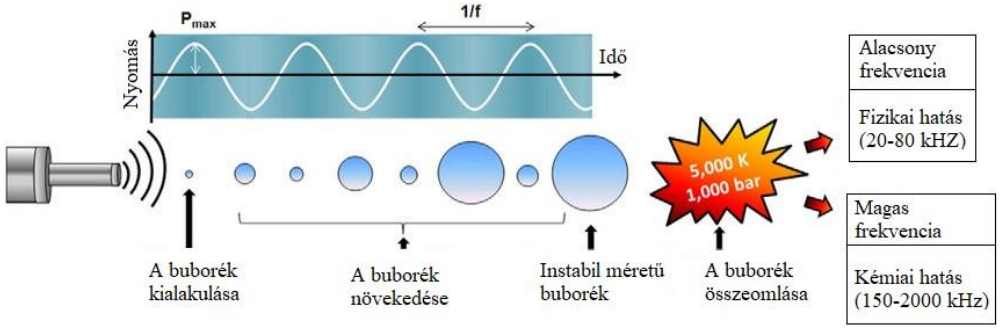
A hang frekvencia szerint három csoportra osztható, ami az ember számára hallható 20 Hz és 20 kHz tartományba esik, ez alatt infrahangról beszélünk, felette pedig ultrahangról. Az ultrahang további két alcsoportja az energiaközlésre (pl. tisztítás) (20 kHz – 2 MHz) és diagnosztikai célból képkészítésre (2 MHz – 200 MHz) használatos [55]. Az egyik legismertebb hétköznapi felhasználás az ultrahangos fogkő eltávolítás, mely során egy ultrahangos sugárzást kibocsátó fej segítségével távolítják el a keletkezett fogkövet [56, 57]. Munkám szempontjából fontos volt a nanorészecskék, ezen belül is a Ni-tartalmúak, kémiai szintézise során felhasznált ultrahangos besugárzás alkalmazása.

Az ultrahangos besugárzás és alkalmazásai

Jónehány fizikai és kémiai folyamat befolyásolható, bizonyos esetekben vezérelhető ultrahangos besugárzással. Az eljárás alapja a kavitáció jelensége, amely folyadékfázisban található mikroüregek keletkezésével kezdődik, és azok növekedésével folytatódik. Egy kritikus méretet elérve az üregek összeomlanak, amely nagy energiafelszabadulással jár, ezt hőmérséklet és nyomás formájában közvetítődik a közeg felé (3. ábra). Ezek a magas hőmérsékletű és nyomású helyek inhomogén eloszlásúak, és igen rövid életűek [58]. A tágulási ciklusok negatív nyomást gyakorolnak a folyadékra, így a molekulák eltávolodnak egymástól, és megszakad a közeg folytonossága. Az üregek összeomlása által létrehozott szélsőséges körülményeknek olyan következményei is lehetnek, mint például fotonok kibocsátása. Ezt a jelenséget szonolumineszcenciának nevezzük, kimutatható, ha luminolt (3-amino-ftálhidrazid) adunk az ultrahangos rendszerben használt közvetítő közegbe (víz), amely az ultrahang hatására keletkező hidroxilgyökök hatására 3-amino-ftálsavvá oxidálódik elektronokat gerjesztve.

Ezeknek az elektronoknak a relaxációja látható kék fény kibocsátásával jár (λ = 430 nm). A módszer nem kvantitatív, de segít feltérképezni az szonokémiai reaktor aktív zónáit [59].

Stabilitását tekintve megkülönböztetünk stabilis és ideiglenes (tranziens) kavitációs üregeket. Abban az esetben, ha alacsonyabb intenzitású ultrahanggal sugározzuk be a rendszert hosszabb élettartamú üregek keletkeznek, amelyek mérete nem nagyon változik a kiindulási mérethez képest az egyes hullámperiódusban. Nagyobb intenzitást alkalmazva azonban az üregek mérete jelentősen megváltozhat a kezdeti mérethez képest megsemmisülésük előtt. Kémiai alkalmazását tekintve az utóbbi kedvezőbb számunkra, mert az átmeneti üregek összeomlásával felszabaduló helyzeti energia rendkívül magas hőmérséklet és nyomás formájában kihasználható [60].



3. ábra *Az akusztikus kavitáció jelenségének sematikus ábrája [58]*

Ahogy a kémiai redukciót leíró résznél bemutattuk, több reakciókörülmény (redukálószer, közeg, hőmérséklet, felületaktív anyag) befolyásolja a reakciók kimenetelét. Ultrahangos besugárzás esetén ezekhez hozzájön az alkalmazott frekvencia, teljesítmény és az ultrahangos eszköz elrendezése is.

Már többször is szó esett az ultrahangos *frekvencia (f)* hatásáról, amely nagymértékben befolyásolja a kavitációs üregek tulajdonságait. Elsősorban meghatározza az üregek élettartamát és ezzel párhuzamosan a méretüket is. Az üregek maximális mérete az ultrahang frekvenciájával csökken 3/*f* arány szerint. A maximális sugár, amelyen az üregek elveszítik stabilitásukat (összeomlanak), megfelel egy adott frekvencián meghatározott rezonancia sugarának [61]. Az alacsonyabb frekvencia (20–80 kHz) főként fizikai hatások (”microjet”, lökéshullám) előidézést segíti. Ezzel szemben a magasabb frekvencia (150 – 2000 kHz) használata a hidroxilgyökök keletkezéséhez vezet, így kémiai folyamatok lejátszódását segíti elő. Ezen kívül meggyorsítja a kavitációs üregek növekedésének és összeomlásának folyamatát. Az arany nanorészecskék előállítása során azt tapasztalták, hogy a frekvencia megváltoztatása

csökkentette a keletkező nanorészecskék méretét, azonban lineáris összefüggést a frekvencia és a méret között nem tudtak kimutatni [62].

A reakciók kimenetelét a *teljesítmény* (akusztikus teljesítmény) nagyságával is befolyásolhatjuk. Akusztikus teljesítmény a közegbe juttatott szonikus energia és a szonikálási idő hányadosa, amely nagysága a berendezésen állítható. A kavitációs üregek előidézéséhez szükséges egy küszöbteljesítmény, melyet a hőmérséklet és a közeg viszkozitása is befolyásol. A kavitációs folyamat nem jósolható meg csak a teljesítmény változtatásának függvényében, mert azt befolyásolja a reaktor geometriája és a besugárzott közeg mennyisége is. Son és társai több reakció során vizsgálták a folyadékszint/térfogat (50, 100, 200, 300, 500 és 1000 cm^3), a besugárzott teljesítmény (23, 40 és 82 W), a kezdeti koncentráció és a teljesítménysűrűség (23–1640 W/L) hatását. Azt tapasztalták, hogy az alacsonyabb folyadéktérfogat esetén sokkal hatékonyabb, ha alacsonyabb teljesítményt alkalmazunk. A folyadék mennyiségének növelésével a teljesítményt is növelnünk kellett a sikeres szintézisek érdekében [63].

A fenti paramétereken kívül az *ultrahang-forrás elrendezése* is befolyásoló tényező lehet. A szilárd anyagok feloldásának felgyorsítására és az oldatok homogenizálására rutinszerűen alkalmazzuk az ultrahangos kádat. Ez a megoldás alacsonyabb intenzitást jelent, és az ultrahangos sugárzás sem egyenletes mindenhol, továbbá egy közvetítő közegen keresztül, amely leggyakrabban víz, az ultrahangos besugárzás közvetett. A szintézisek során sokkal gyakrabban használnak szonotróddal ellátott ultrahangos készüléket, ahogyan azt mi is tettük. A szonotród segítségével indirekt és direkt ultrahangos besugárzással segíthetjük a reakciókat attól függően, hogy az ultrahangos szondát egy közvetítő közegbe vagy közvetlen a reakcióedénybe helyezzük. Ebben az elrendezésben az ultrahangos sugárzás intenzitása és teljesítménye is sokkal nagyobb és hangolható [64]. Az általánosan elterjedt eszközökön kívül speciálisan kialakított ultrahangos reaktorok is ismeretesek, akár az elvégezni kívánt reakcióra szabva. Ilyen például egy olyan reaktor is, amely kifejezetten ultrahangos kristályosításra lett kialakítva [65].

Leggyakrabban vizes *közeg*ben végezzük az ultrahangos besugárzással segített reakciókat, mégis található példa szerves közegű szintézisekre is [66]. Az ilyen típusú szintézisek hátránya az, hogy a szerves oldószerek magas gőznyomása általában gátolja a kavitációs üregek növekedési és összeomlási folyamatát, ezáltal korlátozza az ultrahang hatását. Születtek azonban olyan tanulmányok is, ahol a *nyomás, hőmérséklet* és a *pH* hatását vizsgálták [67, 68]. A kísérletek során 1,1,1-triklóretán (TCA) ultrahanggal segített bomlását vizsgálták az említett paraméterek megváltoztatásával. Azt tapasztalták, hogy savas közegben a hőmérséklet vagy a nyomás növelésével csökken a reakció sebességi együtthatója, bázikus

pH felé haladva azonban ez az érték növekedni kezdett. A nyomás növelésével kevesebb kavitációs üreg keletkezik, összeomlásukkor azonban sokkal nagyobb energia szabadul fel, a változás azonban nem szignifikáns. A hőmérséklet emelése csökkenti a kavitációs küszöböt, a közeg viszkozitását, így több kavitációs üreg képződik [67].

Az irodalomban fellelhető néhány példa fémtartalmú [69–71], oxid [72–74] és két- és többfémes [75–77] nanorészecskék ultrahanggal segített előállítására. Az ultrahangos besugárzás paramétereinek megváltoztatása hatással lehet a nanorészecskék tulajdonságaira, tudomásunk szerint erről átfogó tanulmány Ni nanorészecskék szintézisével kapcsolatban nem készült. 1996-ban megjelent egy közlemény, amelyben nanoméretű (~10 nm) amorf nikkelt állítottak elő ultrahangos besugárzás (20 kHz és 100 W cm^{-2}) segítségével nikkel-tetrakarbonilből [78]. Az ultrahangos sugárzás paramétereinek hatását ekkor még nem tanulmányozták. Vargas és munkatársai ultrahangos besugárzás segítségével (40 kHz, 300 W) $NiCl_2$-ból sikeresen szintetizáltak Ni nanorészecskéket. Munkájuk során a hidrazin és a nátrium-borohidrid hatását vizsgálták az ultrahangos paraméterek változtatása nélkül [79]. Egy másik tanulmányban olvasható az, hogy az igen gyakori gömb alakú Ni nanorészecskék helyett tüskés, sündisznóhoz hasonló alakú részecskéket hoztak létre poliészter hozzáadása segítségével. Az ultrahang tulajdonságainak hatását ebben az esetben sem tanulmányozták, 75°C-on 50 kHz ferkvenciát és 50 W ultrahangos teljesítményt alkalmaztak [80]. Hasonló alakú részecskéket hoztak létre mások is, amelyet buzogány alakként definiálták, de a hasonlóság igen szembeötlő az előbb említett sündisznó alakhoz. A szintézist ők is magas hőmérsékleten (90°C) hajtották végre. Egy másik közlemény szerint a Ni és Co nanorészecskék alakját az ultrahangos besugárzással segítet szintézis közben alkalmazott külső mágneses tér segítségével is lehet szabályozni; használatával szálas szerkezetű, anélkül pedig gömb alakú nanorészecskék keletkeznek [81].

Természetesen a fázistiszta nikkel nanorészecskéken kívül Ni-tartalmú nanorészecskéket is elő lehet állítani ultrahangos besugárzás segítségével. A p-klóranilint gyakran alkalmazzák a festék és gyógyszeriparban, mely egyszerűen előállítható p-nitrobenzol katalitikus hidrogénezésével Ni-B katalizátorral. Ezt az ötvözetet kémiai redukcióval állították elő korábban, azonban a Ni^{2+} és a BH_4^- reakciója erősen exoterm. Az így előállított nanorészecskék aggregátumokat képeznek széles méreteloszlással, kicsi fajlagos felülettel és szabálytalan alakzattal [82]. Mindez kedvezőtlen hatással van a katalitikus aktivitásra, szelektivitásra és a termikus stabilitást is befolyásolja. Ultrahangos besugárzás segítségével azonban sikeresen állítottak elő kontrollált méretű és alakú Ni-B katalizátorokat, amelyek katalitikus aktivitása és szelektivitása jelentősen megnőtt. A reakciót 288 K-en változó

ultrahangos teljesítmény alkalmazása mellett (0, 50, 75 és 100 W) hajtották végre. A mérési eredményeik alapján az ötvözetek összetétele csak minimálisan változott, méretükre és alakjukra azonban hatással volt az ultrahangos kezelés. 50 wattos teljesítményt alkalmazva 100 nm körüli, gömb alakú részecskéket állítottak elő. Ultrahangos behatás nélkül vagy magasabb teljesítmény mellett (100 W) szabálytalan alakú és nagyobb méretű aggregátumok keletkeztek [83]. Ultrahangos besugárzás segítségével sikeresen állítottak elő Pd-Ni@Fe_3O_4 mag-héj szerkezetű nanorészecskéket is [84].

A nanoötvözeteken kívül nanokompoziktok formájában is találkozhatunk a nikkellel, például nikkel-polisztirén kompozit formájában. Az ultrahangos besugárzással segített szintézis során, *N*,*N*-dimetil-formamidban, szobahőmérsékleten állították elő olyan kompozitot, amely 7,5%-a Ni és 92,5%-a polisztirol volt [85].

2.4. A Ni nanorészecskék katalitikus felhasználása

Ahogy már a bevezető gondolatokból is kiderült, a nanotechnológa eszközeit az élet szinte minden területén alkalmazzuk, akár tudtunkon kívül is. Így részletekbe menően csak a kutatómunkám szempontjából fontos, katalitikus szerves kémiai szintézisekre fókuszálva mutatom be a Ni nanorészecskék katalizátorként való alkalmazását.

Francisco Alonso és munkatársai széles körben kutatták a Ni nanorészecskék katalitikus felhasználását hidrogéntranszfer reakciók során [86–89]. Aromás és alifás karbonilvegyü-leteken katalitikus transzfer hidrogénezést hajtottak végre bázis hozzáadása nélkül. A reakciókat sikeresen lejátszatták izopropil-alkoholban, 1 mmol Ni-katalizátor hozzáadásával. A modellreakció az acetofenon átalakítása volt 1-fenil-etanollá, ahol más Ni-katalizátorokkal (Raney Ni, Ni-Al, Ni/TiO_2, Ni/SiO_2-Al_2O_3, NiO) hasonlították össze a nanorészecskék katalitikus aktivitását. Az eredmények alapján csak a Ni nanokatalizátorokkal sikerült szintetizálni a kívánt terméket (hozam: 94%). A szubsztrátok kiterjesztésén kívül a katalizátorok újrafelhasználását is vizsgálták 9 cikluson keresztül. A 4. ciklus után hirtelen 30%-kal csökkent a hozam, anyagtudományi szempontból azonban nem követték nyomon a katalizátor változásait az újrahasznosítási reakciók során [86]. Ezzel párhuzamosan először vizsgálták aldehidek hidrogén transzfer reduktív eliminálását nanoméretű Ni-katalizátorok jelenlétében bázis hozzáadása nélkül. A folyamat hatékony az aromás aldehidek reduktív eliminálása során, ahol jó hozammal keletkeztek a megfelelő szekunder aminok. Alifás aldehidek esetén már alacsonyabb hozammal keletkeztek a termékek, így a módszer ezekre a vegyületekre csak korlátozottan alkalmas [87]. A további kísérleteik során olefinek katalitikus

transzfer hidrogénezését is végrehajtották. Modellvegyületnek az 1-oktént választották, amely n-oktánná való átalakítását különböző katalizátor/szubsztrát aránnyal és más Ni-tartalmú katalizátorokkal próbálták. A kísérletek során azt tapasztalták, hogy 1:10 mmol Ni nanorészecske:szubsztrát esetén nem játszódik le a reakció magas hőmérsékleten (76°C) sem. Ezzel szemben 1:5 arányt alkalmazva magasabb (76°C) és alacsonyabb (20°C) hőmérsékleten is lejátszódik a reakció, bár az utóbbi esetben nem teljes az átalakulás. A további katalizátorokkal összehasonlítva látható, hogy Raney-Ni esetén magasabb hőmérsékleten (76°C) teljesen átalakul a szubsztrát, alacsonyabb hőmérsékleten, illetve más katalizátorokkal azonban nem [88]. A kísérletek eredményeiből később egy átfogó tanulmány is készült, ami jól követhetően összefoglalja az eredményeket, amelyekből látható, hogy a Ni nanorészecskék megfelelő heterogén katalizátornak bizonyultak a transzfer hidrogénezési reakciók során különböző típusú szubsztrátok esetén. Másrészről az izopropil-alkohol, amellett hogy olcsó, könnyen eltávolítható és nem mérgező, minden esetben kiváló oldószernek és hidrogén donornak bizonyult [89].

A keresztkapcsolási reakciók (Suzuki, Heck, Sonogashira, Stille és Negishi) során leggyakrabban Pd-katalizátort alkalmaznak [90–97], amely azonban költséges. Az utóbbi években a költséghatékonyság és a zöld kémia elveit követve a kutatók megpróbáltak új katalizátorokat létrehozni, amelyek képesek helyettesíteni a palládiumot vagy csökkenteni annak mennyiségét. A Ni-Pd nanoötvözetek [98, 99] és mag-héj [100–101] szerkezetű nanorészecskék alkalmazása sikeres kezdeményezésnek bizonyult. Rohit és munkatársai olyan nanoötvözeteket hoztak létre, ahol jelentősen csökkentették a Pd mennyiségét a Ni-hez képest (99:1; 95:5; 90:10 = Ni:Pd), és a keresztkapcsolási reakciók során összehasonlították Ni és Pd nanorészecskék katalitikus aktivitásával külön-külön is. Azt tapasztalták, hogy külön-külön alkalmazva egyik fémkatalizátor esetén sem játszódott le a reakció, ötvözet formájában azonban igen. Minden szempontot figyelembe véve a $Ni_{0,99}Pd_{0,01}$-katalizátor bizonyult a legjobbnak. A katalizátor aktivitása és szelektivitása hétszeri újrafelhasználás után sem változik lényeges mértékben és a Pd kimosódása sem jelentős, így a katalizátor robusztusnak tekinthető. A katalizátorok a Suzuki-Miyaura reakciókon kívül Heck és Sonogashira reakciókban is tesztelték és minden esetben azt tapasztalták, hogy a legmagasabb nikkeltartalmú nanoötvözet a legjobb katalizátor. A kutatók úgy vélik, hogy a Ni-Pd nanokatalizátorok fokozott katalitikus aktivitása feltehetően annak köszönhető, hogy elektrontranszfer folyamat játszódik le a Ni és Pd között. Így a Pd-centrum elektronban gazdag lesz, amely kedvező az oxidatív addíciós lépésben [98]. Ez is azt mutatja, hogy a kétfémes nanorészecskék esetén az egyes fémek tulajdonságai nem csupán összeadódnak, de szinergikus hatás is felléphet közöttük. Egy másik kutatás is

alátámasztja a fenti következtetéseket. Ezek során TiO_2-hordozóra vittek fel Ni-Pd nanoötvözeteket, majd tesztelték katalitikus aktivitásukat egy Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióban. Azokban a reakciókban, ahol csak a TiO_2-ot vagy a Ni/TiO_2-katalizátort alkalmazták, nem keletkezett termék, a TiO_2-ra felvitt ötvözetek esetén, azonban 90% fölötti termelési százalékokról számoltak be [99]. Az ötvözetek mellett fázistiszta nikkel nanorészecskéket is sikeresen alkalmaztak már heterogén katalizátorként keresztkapcsolási reakciókban [102–104]. Hidrotermális Heck reakcióban részletes optimalizálás után (hőmérséklet, oldószer, bázis, kiterjesztés) a megfelelő paraméterek mellett a katalizátor újrafelhasználását is megvizsgálták, ahol azt tapasztalták, hogy hat alkalommal jól alkalmazható a katalizátor, a hatodik újrafelhasználás után a részecskék nagyobb aggregátumokat képeztek, katalitikus aktivitásuk jelentősen csökkent [102]. Tiolok oxidatív kapcsolása során is sikeresen alkalmaztak Ni nanorészecskéket heterogén katalizátorként. Ebben az esetben a katalizátor aktivitása már a második felhasználás után erősen csökkenni kezdett, amelyet a részecskék oxidálódásával magyaráztak [103]. Hasonló magyarázattal szolgáltak egy Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakció során vizsgált Ni nanokatalizátor esetén, amikor a reakció DMSO-ban, 135°C-on 98%-os hozammal működött, az újrafelhasználás során azonban már az első körben 47%-ra csökkent ez az érték [104].

Sok esetben a nanorészecskéket hordozó felületén alkalmazzák katalitikus folyamatokban, melynek több előnye is van. A hordozók felületén sokkal kevesebb fémkatalizátor is ugyanolyan hatékonyan működhet, mint önmagában, de nagyobb mennyiségben alkalmazva. Ennek oka az, hogy a hordozó felületén egyenletesen eloszlatva a nanorészecskék hozzáférhetősége, ezáltal katalitikus aktivitásuk is megnövekszik. Az egyes hordozók további előnyös tulajdonságaikkal erősíthetik a katalizátor tulajdonságait. A porózus anyagok meghatározott pórusméretüknek köszönhetően egyfajta méret- és alakkontrollt kényszerítenek a nanorészecskékre, aminek köszönhetően csak meghatározott méretű és alakú részecskék kerülnek a hordozóra, ezzel is növelve annak diszperzitását. A másik ismert hordozótípus a szénalapú hordozók, melyeket a nagy termikus stabilitásuknak köszönhetően gyakran alkalmaznak olyan reakcióban (pl. hidrogénezés), ahol magas hőmérsékletnek és/vagy nyomásnak van kitéve a katalizátor [10]. Hasonlóan nagy hő és kémiai stabilitással rendelkeznek a fém-oxid-hordozók, emellett pedig meghatározott pórusméretüknek és nagy fajlagos felületüknek köszönhetően gyakran alkalmazzák is őket. Kémiai reaktivitásukat tekintve megkülönböztetünk inert (pl. SiO_2) és reaktív (pl. CeO_2) fém-oxid-hordozókat. Leggyakrabban használt hordozók az Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, CeO_2 és ZrO_2 [105–108].

Az utóbbi években az oxidokon kívül a réteges kettős hidroxidokat (a továbbiakban LDH-k, az angol *layered double hydroxide* elnevezésből) is elkezdték katalizátorhordozóként alkalmazni [109–113]. A felületükre impregnált Au és Ag nanorészecskék kiváló katalizátornak bizonyultak alkoholok dehidrogénezési reakcióiban [110, 111]. Benzil-alkohol dehidrogénezési reakcióiban kiváló benzaldehid szelektivitást mutatottak ezek a katalizátorok, továbbá az Au nanorészecskék méretének csökkentésével a katalizátor benzil-alkoholra számított aktivitási értéke (turnover frequency) megnövekedett [111]. A reakciót más alkoholok dehidrogénezésére is kiterjesztették és minden esetben kiemelkedő szelektivitásértékeket értek el [110]. Takehira és munkatársai szerint a hordozó felületére impregnált nanorészecskéknek azonban megvannak a hátrányaik is. Legtöbb esetben a hordozó és a fémsó (amiből a nanorészecskét kívánjuk előállítani) szuszpenzióját megfelelően homogenizálják, majd hőkezelésnek vetik alá. Ezt követően a keletkező anyagot H_2 átáramoltatásával redukálják. A módszer segítségével azonban nehezen reprodukálható a katalizátor, a részecskék eloszlása inhomogén a hordozón, és magas hőmérsékleten a részecskék szintereződése figyelhető meg, amely csökkenti a katalitikus aktivitást. A kristályszerkezetbe épült fémionokat tartalmazó prekurzorok már magasabb diszperzitással és stabilitással rendelkeznek. Ebben az esetben az első lépés egy kalcinálás, melyet egy redukciós lépés követ, ahol a fém-oxidot elemi fémmé redukálják. A szintézis során a Mg^{2+}-inok egy részét Ni^{2+}-ionokra cserélik, amelyek beépülnek a réteges kettős hidroxidba és később ezeket redukálják elemi nikkellé. Az így előállított Mg-Ni-Al-hidrotalcit típusú kompozitokat metán reformálási reakcióiban alkalmazták katalizátorként [114–116].

Mivel a szakirodalom egyre nagyobb figyelmet fordít az LDH-k katalitikus felhasználására önmagában, kompozitként vagy hordozóként, így munkám során én is kitértem vizsgálatukra. Népszerűségüket egyszerű és gazdaságos előállításuknak és különleges szerkezeti tulajdonságaiknak köszönhetik. Az LDH-k olyan réteges szerkezetű anyagok, melyek rétegeit leggyakrabban kétértékű (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} és Fe^{2+}) és háromértékű (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+} és Mo^{3+}) fém- és hidroxidionok alkotják, melyeket a rétegközi térben elhelyezkedő anionok és vízmolekulák stabilizálnak. Általános képletük a következő szerint írható fel:

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[X_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$$

amelynek az első tagja a rétegeket, a második pedig a rétegközi teret írja le [117–118]. Fogg és munkatársai ettől eltérő típusú LDH-k szintézisével kezdtek el foglalkozni 1997-ben [119]. Kutatásaik során alumíniumban gazdag réteges kettős hidroxidokat hoztak létre gibbsit ($Al(OH)_3$) interkalációs technikával. Ahogyan a módszer nevéből is kiolvasható, a szintézis

egyik fő alkotóeleme az $Al(OH)_3$, melynek négy módosulatát vizsgálták: gibbsit, bayerit, doyleit és nordstrandit [119]. Az $Al(OH)_3$-ban a OH^--ionok zárt oktaéderes szerkezetet alkotnak, mely oktaéderek középpontjának csupán 2/3-ában helyezkednek el az Al^{3+}-ionok. Az így fennmaradó üregek más fémionokkal tölthetők ki, ezen a jelenségen alapszik a gibbsit interkalációs technika. Kezdetben a szintézis során a gibbsit (γ-$Al(OH)_3$) rétegközi hibahelyeibe Li^+-ionokat építettek be különböző anionjaikkal együtt, így a korábban leírthoz hasonló, réteges szerkezetű anyagokat hozták létre: $[LiAl_2(OH)_6]X_z \cdot nH_2O$, ahol X = Cl, Br, NO_3, SO_4 és OH [119–122]. A szintézisek során kezdetben az $Al(OH)_3$ vizes szuszpenzióját kevertették a lítium-sóval 90°C-on, majd szűrték, mosták és szárították a kapott terméket. Ezzel szemben Jun Qu és munkatársai az előző módszert egy mechanokémiai előkezeléssel egészítették ki, amit együttesen mechano-hidrotermális módszernek neveznek [122]. A szintézis első lépéseként őrléssel aktiválják az $Al(OH)_3$-ot, ezt követi a hidrotermális eljárás, melyek együtt alkalmasak lehetnek különböző összetételű LiAl-LDH-k előállítására alacsonyabb hőmérsékleten vagy rövidebb reakcióidővel. A mechanokémiai aktiválás során a rendszer reakcióképessége megnő, miközben összetétele változatlan marad [123]. Boldyrev és Tkácová leírása alapján a mechanikai aktiválás egy olyan többlépcsős folyamat, ahol az alábbi négy lépés követi egymást: a kristályrácshibák felhalmozódása, az amorfizáció, a metastabilis polimorf fázisok kialakulása és a kémiai reakciók [124]. Hazai kutatók munkája alapján az őrlés közben végbemenő átalakulások lehetnek elsődleges (primer) és másodlagos (szekunder) folyamatok. Az első csoportba tartozók (felületek megnövekedése, koherens erők csökkenése) a rendszer szabadenergiáját, így reaktivitását is megnövelik. A másodlagos folyamatok (aggregáció, kristályosodás) már spontán képesek lejátszódni az aktivált közegben és csökkentik a rendszer szabadenergiáját [125, 126]. A további kísérleti eredmények azt igazolták, hogy az aktiválási lépés annyira fontos, hogy elhagyásával a lítium-sókon kívül más fém-sókkal nem jön létre alumíniumban gazdag LDH. Ennek fontosságát szem előtt tartva Fogg és munkatársai sikeresen állítottak elő fázistiszta alumíniumban gazdag LDH-kat $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ és $Co(NO_3)_2$-ból. Próbát tettek réztartalmú változatuk szintézisére is, ebben az esetben azonban $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ melléktermék is keletkezett [127]. További kutatások során a fémek rétegekbe történő beépülési affinitását is megvizsgálták, mely a következő lett: $Li^+ > Ni^{2+} > Co^{2+} \approx Zn^{2+}$, számszerűen azonban nem definiálták az arányokat [128]. A fentiek ismeretében, munkánk során mi is az ilyen új típusú, alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxidok (LDH-k és LTH-k) szintézisével, vizsgálatával és katalitikus felhasználásával is foglalkoztunk.

3. Célkitűzés

A dolgozathoz vezető kísérleti munka céljai a következők voltak:

- Ni nanorészecskék előállítása különböző szervetlen nikkel sókból kémiai redukcióval
    - a közeg és a reakcióhőmérséklet optimalizálása
    - a keletkezett nanorészecskék jellemzése és összehasonlítása
    - a keletkezett nanorészecskék katalitikus felhasználása egy Suzuki-Miyaura kereszetkapcsolási reakcióban
- Ni nanorészecskék előállítása ultrahangos besugárzás segítségével
    - a reakciókörülmények és az ultrahangos besugárzási paraméterek változtatásának hatásvizsgálata (hőmérséklet, ultrahangos impulzus és teljesítmény)
    - a nanorészecskék jellemzése és összehasonlítása egy mechanikusan kevertetett és egy kevertetés nélkül készült nanorészecskével
    - a nanorészecskék katalitikus felhasználása egy Suzuki-Miyaura kereszetkapcsolási reakcióban
- Ni nanokatalizátorok szerkezeti változásának vizsgálata különféle oldószerekben és az újrafelhasználás során
    - a használt Ni nanokatalizátorok (szerkezeti) változásainak vizsgálata különböző oldószerekben
    - a különböző fémrácsú Ni nanorészecskék katalitikus tulajdonságainak vizsgálata és összehasonlítása toluol oxidációs reakció során
- Ni nanorészecskék rögzítése hordozókon és a hordozós katalizátorok tesztelése
    - a nanorészecskék előállítása és szerkezeti jellemzése
    - alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxid hordozók szintézise és vizsgálata
    - egy módszer kidolgozása a nanorészecskék egyenletes eloszlatására a hordozók felületén
    - katalitikus felhasználásuk gázfázisú reakciókban

4. Kísérleti rész

4.1. Ni nanorészecskék előállítása különböző szervetlen sókból

Felhasznált anyagok

A reakciók során alkalmazott kiindulási sókat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CO_2CH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(C_5H_7O_2)_2$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot H_2O$, $NiSO_4 \cdot H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, NiF_2, $NiBr_2$, NiI_2 és a tetraetil-ammóniumklorid) a Sigma-Aldrich cégtől vásároltuk. A redukálószerként alkalmazott hidrazin-monohidrátot 80 m/m%-os oldat formájában alkalmaztuk és a KOH és NaOH pasztillákkal, valamint az etanollal együtt a VWR-től szereztük be. A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk.

Tetrametil-ammónium tetrakloro-nikkelát előállítása

A komplexet Lopez-Salinas és munkatársai [129] receptje alapján szintetizáltuk: 2,81 g vízmentes nikkel-kloridot és 7,19 g tetraetil-ammóniumkloridot feloldottunk 300 cm^3 vízmentes etanolban, majd 4 órát kevertettük 50°C-on; ezután az oldatot bepároltuk, mely során a barack színű oldatból türkizkék kristályok váltak ki.

Ni nanorészecskék szintézise

A szintézisek első lépéseként készítettünk egy 0,2 M-os koncentrációjú oldatot a kiindulási sóból és ezzel párhuzamosan egy másik oldatot, amely tartalmazta a hidrazin-monohidrátot és a lúgot. Mindkét komponens tízszeres feleslegben volt jelen a nikkelionokhoz képest. A reakciók során abszolút etanolt alkalmaztunk, kivéve a nikkel-szulfát és nikkel-szulfamát esetét, ahol oldhatósági okokból desztillált víz volt az oldószer. A nikkel-perklorát esetén a KOH lúgot NaOH-ra kellet cserélni, a keletkező $KClO_4$ csapadék elkerülése érdekében. Ezután a homogén oldatokat összeöntöttük, majd duplafalú, termosztált reaktorban a reakciókat 4 órát kevertettük 5, 25, 50, illetve 75°C-on. A reakciók lejátszódására már a színváltozásból is lehetett következtetni, ugyanis sikeres szintézis esetén a zöldes színű kiindulási anyagok fekete színű termékké alalkultak át a reakció előrehaladtával. A reakcióidő leteltével a részecskéket 0,2 μm-es szűrőn szűrtük, desztillált vízzel és etanollal mostuk, majd inert atmoszféra alatt szárítottuk és tároltuk.

4.2. Ni nanorészecskék ultrahanggal segített szintézise

Felhasznált anyagok

A reakciók során használt nikkel-jodidot (NiI_2) a Sigma-Aldrich forgalmazza, a hidrazin-monodirátot ($N_2H_4 \cdot H_2O$) és a kálium-hidroxid pasztillát (KOH) az abszolút etanollal együtt a VWR-től vásároltuk. A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk.

A reakciók során alkalmazott ultrahangos berendezés bemutatása

Az ultrahangos besugárzással segített nanorészecske szintéziseket egy Hielscher UP200Ht típusú ultrahangos homogenizátor segítségével végeztük. A berendezés ultrahangos teljesítménye 0 és 200 W között változtatható, 26 kHz körüli állandó frekvenciaérték mellett. Emellett az ultrahang impulzusa is szabályozható 0 és 100% között. Ezt a változtatást úgy kell elképzelni, hogyha például egy egységnek 1 s-ot tekintünk, akkor 20%-os impulzus beállítás mellett a gép 0,2 s-on keresztül bocsájt ki ultrahanghullámokat, a maradék 0,8 s-ben pedig kikapcsol. Vagyis ebben az esetben szakaszos az ultrahangos besugárzás, míg 100% esetén folyamatos. Az ultrahangos készülék feje, a szonotróda, amely a fent leírt ultrahangos besugárzást átadja a közegnek. Átmérője 14 mm, és minden esetben megközelítőleg 25 mm volt a bemerülési mélysége a kavitációt biztosító közegbe. Mivel a mi esetünkben nem közvetlenül a reakcióedénybe helyeztük el az eszközt, ezért indirekt ultrahangos besugárzásról beszélhetünk. A reakcióedények és a fej is egy termosztált duplafalú edénybe merültek bele, amely desztillált vízzel volt feltöltve, és ez biztosította az állandó hőmérsékletű közeget. A reakcióedények egy 2 cm-es sugarú körben helyezkedtek el, amelynek középpontjában volt a szonotróda.

Ni nanorészecskék szintézise ultrahangos besugárzással

A szintézisek első lépései, az oldatok összeöntéséig, megegyeznek a 4.1 fejezetben leírtakkal, vagyis egy nikkel tartalmú oldatot elegyítettünk egy hidrazinos lúgoldattal. A kiindulási só ebben az esetben NiI_2 volt, az alkalmazott oldószer pedig az abszolút etanol. A reakcióelegyet ezután a termosztált üvegedénybe helyeztük és ultrahangos besugárzásnak vetettük alá 4 órán keresztül. Az 5°C-on végrehajtott esetén 6 és 8 órás ultrahangos besugárzásokkal is kísérleteztünk. A szintéziseket először 30 W, és 100%-os impulzus mellett vizsgáltuk 5, 25, 50 és 75°C-on. A kísérleti eredmények alapján ezután a 25°C-ot választottuk a további reakciókhoz. A hőmérséklet kiválasztása után az ultrahangos besugárzás energiájának hatását vizsgáltuk, ahol minden esetben 4 h volt a reakcióidő, 25°C-on és 100%-os impulzus mellet, az ultrahangos besugárzás teljesítmény hatását pedig 30, 60, 90 és 120 W-on tanulmányoztuk. Utolsó lépésként az ultrahangkibocsátás időmintázati hatását hasonlítottuk

össze (25°C, 30 W, 4 h) 20, 40, 60, 80 és 100%-on. A reakciók végeztével a már leírt módon szűrtük, mostuk, inert atmoszféra alatt szárítottuk és tároltuk a részecskéket.

4.3. Az előállított Ni nanorészecskék katalitikus aktivitásának vizsgálata

Felhasznált anyagok

A jódbenzolt, a fenil-bórsavat és a referenciaként használt bifenilt a Sigma-Aldrichtől szereztük be, míg az oldószereket (toluol, *N,N*-dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid) és a K_2CO_3 bázist a VWR-től. A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk.

Katalitikus tesztreakció leírása

A reakciókat minden esetben üstreaktorban hajtottuk végre, amely 1,0 mmol jódbenzolt, 1,2 mmol fenil-bórsavat, 2,5 mmol K_2CO_3-ot és 5 cm^3 oldószert tartalmazott (4 cm^3 szerves oldószer és 1 cm^3 desztillált víz). A reakciókörülmények optimalizálása során vizsgáltuk a reakcióhőmérséklet (oldószerenként változó, de minden esetben a visszafolyatás hőmérséklete volt a maximális érték, ehhez viszonyítva állítottuk be a másik két alacsonyabb hőmérsékletet), az oldószer (toluol, DMF, DMSO) és a reakcióidő (0–24 h) hatását. A reakciók lejátszódását először vékonyréteg kromatográfiával vizsgáltuk (19:1 n-hexán:etilacetát), majd egy Hewlett-Packard 5890 II típusú gázkromatográffal is követtük, amely lángionizációs detektorral volt ellátva. A termék azonosítására referenciaanyagot, a mennyiségi meghatározáshoz pedig a belső standard módszerét alkalmaztuk (DMSO és toluol oldószer esetén DMF belső standard, DMF oldószer esetén DMSO belső standard).

4.4. A Ni nanokatalizátorok szerkezeti változásainak vizsgálata különféle oldószerekben

Felhasznált anyagok

A nanorészecskék oldószer kompatibilitási vizsgálataihoz (ld. alább) a toluolt, etanolt, DMF-et és DMSO-t a VWR-től szereztük be. A katalitikus vizsgálatok során végrehajtott toluol oxidációjához a diacetoxi-jódbenzolt, a benzil-alkoholt, a benzaldehidet és a benzoesavat pedig a Sigma-Aldrichtől vásároltuk. A benzil-alkoholt hetente desztillációval tisztítottuk a keletkező benzoesav eltávolítása érdekében. A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk.

Oldószerkompatibilitási vizsgálatok

Az alkalmazott oldószerekből (toluol, etanol, DMF, DMSO) 20 mL-t gömblombikba mértük, melyhez a már korábban leírt módon (4.1 fejezet) NiI_2-ból előállított nanorészecskék 0,2 g-ját tettük, majd 24 órán át visszafolyatási hőmérsékleten kevertettük. A reakció végén a részecskéket szűrtük, mostuk, inert atmoszféra alatt szárítottuk és tároltuk majd röntgendiffraktometriás vizsgálatoknak vetettük alá.

A különböző szerkezetű Ni nanorészecskék katalitikus felhasználása és összehasonlítása

A különböző szerkezetű Ni nanorészecskék katalitikus tulajdonságait a toluol katalitikus oxidációján keresztül vizsgáltuk és hasonlítottuk össze. A reakció kiindulási anyaga és egyben közege is a toluol volt, amelyből 5 cm^3-t használtunk a reakciók során, melyhez 0,5 cm^3 desztillált vizet adtunk. Az elegyet 80°C-ra melegítettük, majd hozzáadtuk a diacetoxi-jódbenzolt (0,05–0,3 g), az oxidálószer feloldódása után pedig a Ni nanorészecskéket (0,0062–0,0015 g). Végül a gömblombikot egy visszafolyós hűtőre csatlakoztatva olajfürdővel ellátott fűthető mágneses keverőre helyeztük. A kísérleteket 50°C, 70°C, 90°C-on és visszafolyatási hőmérsékleten (~110°C) játszattuk le. 1 h elteltével az elegyet szobahőmérsékletűre hűtöttük és szűréssel elválasztottuk a katalizátort a reakcióelegytől. A reakcióelegyhez n-hexánt adtunk belső standardként, majd gázkromatográffal vizsgáltuk. A használt katalizátort vízzel, acetonnal és forró etanollal mostuk a szerves komponensek eltávolítása érdekében. Ezután a katalizátor szerkezetét röntgendiffraktometriával, fajlagos felületét N_2 adszorpciós mérésekkel határoztuk meg. A vizsgálatok után a katalizátorok újrafelhasználhatóságát vizsgáltuk, az egyes reakciókörök között az előzőek szerint jártunk el.

4.5. Hordozóra felvitt Ni nanorészecskék előállítása

Felhasznált anyagok

A $Ni(CO_2CH_3)_2{\cdot}4H_2O$-ot a Sigma-Aldrichtől vásároltuk, az etilén-glikolt, a NaOH-ot és a hidrazin-monohidrátot pedig a VWR-től szereztük be. A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk.

Ni nanorészecskék szintézise poliolos eljárással

A szintézis alapját a korábbi munkánk során szerzett tapasztalatok és egy publikáció képezik [35]. Első lépésben a nikkel-acetát 20 mL etilén-glikolban való oldásával elkészítettünk egy 0,1 M koncentrációjú törzsoldatot. Ezt követően, egy már előre elkészített 1 M-os NaOH-oldatból 5 cm^3-t, majd hidrazin-monohidrátból 1 cm^3-t csepegtettünk a sóoldathoz intenzív

kevertetés mellett. Ezután a nem kívánt oxidáció elkerülése érdekében a reakcióedényt nitrogén gázzal öblítettük át 10 percig. A szintéziseket minden esetben 75°C-on, kevertetés mellett 1, 2, illetve 3 órás reakcióidővel játszattuk le. A keletkezett részecskéket oldatuktól szűréssel választottuk el, majd desztillált vízzel és etanollal mostuk, végül inert atmoszféra alatt szárítottuk és tároltuk.

Hordozók szintéziséhez felhasznált anyagok

A ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-ot a Sigma-Aldrichtól, az $Al(OH)_3$-ot pedig a VWR-től szereztük be és további tisztítás nélkül használtuk fel.

$Al(OH)_3$ hordozó mechanikus aktiválása

Felhasználás előtt az $Al(OH)_3$ hordozót 6 órán keresztül 12 Hz-en őröltük egy Retsch MM 400-as típusú rázómalomban, amely két 50 cm^3 térfogatú acél őrlőtégellyel és a hozzájuk tartozó egyenként 25 mm átmérőjű acélgolyóval rendelkezett. Az őrlések során 100-as golyó/minta (60 g/0,6 g) tömegarányt alkalmaztunk.

Alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxidok előállítása

A NiAl -és CuAl-LDH-kat egy az irodalomban megtalálható recept alapján készítettük [127]. A NiCuAl-LTH előállítására is tettek már kísérletet korábban [128], azonban nem sikerült fázistiszta formában előállítani. A szintézisek során 0,1 g őrölt $Al(OH)_3$-hoz 5 cm^3 desztillált vizet és a fémek nitrát-sójából adtunk különböző mennyiségeket, változtatva a Cu^{2+}-ionok és Ni^{2+}-ionok mólarányát. Először a Cu^{2+}-ionok mennyiségét kezdtük növelni állandó Al^{3+}-ion -és Ni^{2+}-ion mennyiség mellett (Ni^{2+}:Cu^{2+}:Al^{3+} = 1:2:1, 1:4:1, 1:5:1, 1:6:1, 1:8:1). Ezután a Ni^{2+}-ionok mólarányának növelésével is végrehajtottuk a szintéziseket (Ni^{2+}:Cu^{2+}:Al^{3+}= 0,125:1:1, 0,17:1:1, 0,2:1:1, 0,25:1:1, 0,5:1:1). A reakciókat minden esetben 85°C-on, 3 nap kevertetés mellett hajtottuk végre. A Zn^{2+}- és Co^{2+}-ionok esetén az ionok alumíniumhoz mért arányát 4-szeresére növeltük. A keletkező szilárd anyagot 0,22 μm-es pórusméretű szűrővel szűrtük, desztillált vízzel mostuk, majd szárítottuk és porítottuk.

Nanorészecskék felvitele a hordozó felületére

A nanorészecskéket először 10 m/m%-ban vittük fel az őrölt alumínium-hidroxidra és a nikkel-alumínium-LDH-ra impregnálással. A felviteli módszerek sikerességét röntgendiffraktometriával és pásztázó elektronmikroszkophóz csatolt elemanalitikai módszerrel vizsgáltuk.

Három fő felviteli eljárást alkalmaztunk:

1. A nanorészecske és a hordozó összemérése, a porkeverékhez 2 cm^3 etanol hozzáadása, majd 1 óra ultrahangos behatást követően az oldószer lepárlása.

2. A nanorészecske és a hordozó külön-külön kimérése, 1-1 cm^3 etanol hozzáadása, 1 h ultrahangos behatás, majd a részecskéket tartalmazó kolloid oldat ultrahang alkalmazása közbeni lassú hozzácsepetgetése az alumínium-hidroxid szuszpenzióhoz. Ezt követően további 1 h ultrahangos kezelés, végül az oldószer lepárlása.

3. A 2. esetben ismertetettek alkalmazása, annyiban eltérve attól, hogy hozzácsepegtetés helyett a részecskék kolloid oldatát gyorsan, közvetlenül a szuszpenzióhoz adtuk.

Mivel a készült elemtérképek alapján a 2. módszer esetén volt a legdiszperzebb a nanorészecskeeloszlás a hordozó felületén a katalitikus felhasználásukhoz 1, 3, 5, 10 és 15 m/m%-ban is felvittük a nanorészecskéket NiAl-LDH felületére.

Hordozóra felvitt Ni nanorészecskék katalitikus felhasználása

A NiAl-LDH hordozó felületére felvitt Ni nanorészecskéket szén-dioxid hidrogénezési reakcióban használtuk fel katalizátorként. A reakciókat egy állóágyas kvarc reaktorcsőben (200 mm hosszú, 8 mm átmérőjű) játszattuk le, folyamatos áramlás mellet, 1 atm nyomáson. A katalizátorokat pasztillázás után (~150 mg) a csőreaktor közepére helyeztük és két oldalról kvarc gyapottal stabilizáltuk. A reaktor holtterének térfogatát kvarc törmelékkel igyekeztünk a lehető legkisebbre csökkenteni. Az állandó reakcióhőmérséklet biztosítására a csövet egy szabályozható hőmérsékletű kályha vette körül. A CO_2:H_2 reaktánsok 1:4 arányú elegyét egy Aera típusú tömegáram szabályozó segítségével tápláltuk be a rendszerbe 20 cm^3/min áramlási sebességgel. Ezt 20 cm^3/min argonnal hígítottuk, így az összes áramlási sebesség 40 cm^3/min volt. A reakciók analízisét egy HP Agilent 4890 típusú gázkromatográffal végeztük. A keletkező termékek elválasztására PORAPAK QS töltetes és Equity-1 kapillár kolonnát használtunk párhuzamos elrendezésben. Az éghető anyagok (metán, etilén, etán) analízisét lángionizációs (FID) detektorral, a nem éghető vagy kevésbé ionizálható termékeket (H_2, CO, CO_2, H_2O) hővezetőképességi (TCD) detektorral mértük. A mérések előtt a mintákat előkezelésnek vetettük alá, amelyet egy 30 perces, 473 K-en történő oxidációval kezdtünk, majd 5 perc argonnal való mosás után egy 60 perces redukció következett 473 K-en.

4.6. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Röntgendiffraktometria (XRD)

A diffraktogramokat egy Rigaku Miniflex II típusú készülékkel készítettük 2θ = 4–80° tartományban, 4°/perc pásztázási sebességgel, $Cu_{K\alpha}$ sugárzást használva, melynek hullámhossza λ = 0,15418 nm. A termékek azonosításához és a reflexiók Miller-indexeinek meghatározásához a PCPDFWIN (2.01 verzió) programot használtuk, amely a JCPDS-ICDD (Joint Commitee on Powder Diffraktion Standards – International Centre for Diffraction Data – 1998) adatbázist használta. A nanorészecskék és a réteges hordozók esetén is meghatároztuk az átlagos primer részecskeméretet (d), melyet a Scherrer-egyenlet segítségével számoltuk ki:

$$d = \frac{k * \lambda}{\beta * cos\theta}$$

ahol β a mintára meghatározott vonalszélesség, $\beta = \beta_f - \beta_0$ (β_f a csúcs félértékszélessége, β_0 a makrokristályos anyagra számított vonalszélesség), k a részecskealakra vonatkoztatott állandó (0,9 gömb esetén), λ az alkalmazott röntgensugár hullámhossza és Θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szög [130].

Dinamikus fényszórásmérés (DLS)

A nanorészecskék átlagos hidrodinamikai átmérőjét és polidiszperzitási fokát dinamikus fényszórás segítségével határoztuk meg. A mérések során Malvern NanoZSD típusú műszert használtunk, amely 4 mW-os hélium-neon lézer fényforrással volt ellátva (λ = 633 nm). A méréseket 25°C-on végeztük, 1 g/dm^3 koncentrációjú szuszpenziókon és minden esetben legalább 8 párhuzamos mérést készítettünk mintánként (egy mérés további 10–15 mérés átlagából tevődik össze, így összesen ~100 mérés/minta). A DLS mérések során a párhuzamos korrelációs függvények segítségével méreteloszlási diagramokat kapunk, mely lehet intenzitás, térfogat vagy számszerinti méreteloszlás. A mi esetünkben az intenzitás szerinti méreteloszlást vettük figyelembe, mely átlagolásával kiszámítható az ún. átlagos hidrodinamikai átmérő (Z-average). A polidiszperzitási index (PdI) egy polimertanból átvett fogalom, melynek értéke 0 és 1 közé esik, ezt a Zetasizer szoftver határozza meg a méreteloszlási függvények statisztikáiból. Azokat a mintákat, melyeknek PdI értéke 0-hoz közelít monodiszperznek nevezzük 0,7-nél nagyobb értéknél már polidiszperznek tekintjük a rendszert. Ahhoz, hogy megmondjuk milyen méretű aggregátumból található a legtöbb a rendszerünkbe a részecskék számszerinti elolszlási görbáit elemeztük.

Elektronmikroszkópiás módszerek (pásztázó – SEM és transzmissziós – TEM)

A részecskék méretének és morfológiájának tanulmányozására SEM (Hitachi S-4700) és TEM (TEM-FEI TECHNICAI G220 X-TWIN instrument) felvételeket készítettünk. TEM

segítségével a hordozóra felvitt nanorészecskék részecskeeloszlása is jól látható. A SEM-hez kapcsolt energiadiszperzív röntgenanalizátor (SEM-EDX) segítségével az elemeloszlásról is nyertünk félkvantitatív információt.

Termogravimetriás analízis (TG)

A méréseket levegő atmoszférán, 3°/perc felfűtési sebességgel végeztük egy Setaram Labsys derivatográfot használva. A mérésekhez kis mennyiségű minta (25–30 mg) is elegendő volt, melyet egy nagytisztaságú alumínium-oxid tégelybe helyeztünk és 1000°C-ig fűtöttünk.

Hőmérsékletprogramozott deszorpciós mérések (NH_3-TPD és CO_2-TPD)

A nanorészecskék savasságát NH_3-TPD-vel, bázikusságát CO_2-TPD-vel vizsgáltuk. A méréseket egy BELCAT-A típusú műszerrel végeztük, CO_2/He=99,9% és NH_3/He=99,3% gázelegy felhasználásával. A vizsgálat előtt a részecskék felületéről 300°C-os felfűtéssel távolítottuk el a szennyezőket a deszorbeálodó gáz mennyiségét hővezetőképességi detektorral mértük.

N_2 adszorpciós-deszorpciós mérések

A minták fajlagos felületének, átlagos pórusátmérőjének és pórustérfogatának meghatározásához N_2 adszorpciós-deszorpciós vizsgálatokat végeztünk. A méréseket egy Quantachrome NOVA 3000e típusú műszerrel végeztük. A részecskéket előkezelésnek vetettük alá (3 h, 200°C) minden esetben, az esetleges felületi szennyezők eltávolítása érdekében. A fajlagos felületet a Brunauer-Emett-Teller (BET)-egyenlet segítségével határoztuk meg az adszorpciós ágakból. A teljes pórus térfogatot és a pórusméret eloszlást a deszorpciós ágból a Barett-Joyner-Halenda egyenlettel számoltuk ki.

Infravörös spektroszkópiás mérések

A Fourier-transzformációs infravörös spektrumokat (FT-IR) egy JASCO FT/IR-4700-as típusú spektrofotométerrel készítettük 4 cm^{-1} felbontásban, 256 szkenszámmal. A spektrumok elkészítéséhez DTGS detektort és ZnSe ATR feltétet használtunk. A szilárd anyagok tulajdonságait a normalizált görbék 4000–500 cm^{-1} hullámszám-tartományban vizsgáltuk.

5. Kísérleti eredmények bemutatása és értékelése

5.1. A kiindulási só és a hőmérséklet hatása a szintézisek sikerességére

A nanorészecskék szintéziseinek megvalósítására számos cikk áll rendelkezésre, többféle módszerrel és még több recepttel, ahogyan az az irodalmi bevezetőben is olvasható. Az már az elején világossá vált, hogy a leggyakrabban kémiai redukció segítségével állítanak elő Ni nanorészecskéket. Ennek oka az, hogy a szintézisek egyszerűen és költséghatékonyan végrehajthatók, és az extrém esetektől eltekintve különleges, drága eszközöket sem igényelnek. Arra is felfigyeltünk azonban, hogy nincs egyetlen olyan közlemény sem, amely azt vizsgálja, hogy a kiindulási só anyagi minősége és az előállítás hőmérséklete hogyan befolyásolja a szintézist. A különböző receptekben egy adott sóból kiindulva (leggyakrabban nikkel-kloridból), adott hőmérsékleten állították elő a részecskéket, majd megvizsgálták a különböző fizikai és kémiai tulajdonságaikat és alkalmazási lehetőségeiket. Ez jelentette a motivációt ahhoz, hogy ezeknek a körülményeknek a szintézisekre gyakorolt hatását tanulmányozzuk. Azt reméltük, hogy így egy átfogóbb képet kaphatunk a kiindulási Ni^{2+} só ellenionjának a hatásáról, amely már az előállítás során vagy a végtermék tulajdonságaiban jelentkezhet.

Először azt vizsgáltuk meg, hogy milyen szervetlen nikkel-sóból lehetséges előállítani Ni nanorészecskéket az általunk alkalmazott kémiai redukciós módszerrel, egyszerű reakciókörülmények és eszközök segítségével. Tíz kereskedelmi forgalomban kapható szervetlen nikkel-sót és az általunk előállított tetrametil-ammónium tetrakloro-nikkelát komplexet használtunk a reakciók során. Figyelembe véve a nikkel-sók oldhatóságát és az irodalomban fellelhető kísérleteket, oldószernek az etanolt választottuk. A nikkel-szulfát és nikkel-szulfamát esetén azonban az oldhatósági problémák miatt desztillált vízben hajtottuk végre a reakciókat. További változtatás volt az, hogy nikkel-perklorát esetén nátrium-hidroxid bázist használtunk, kálium-hidroxid használatakor ugyanis kálium-perklorát csapadék keletkezett, mint nehezen eltávolítható melléktermék.

A Ni nanorészecskék méretének, szerkezetének és morfológiájának tanulmányozása

A reakciók sikerességét porröntgendiffraktometriával vizsgáltuk és az eredményeket a könnyebb áttekinthetőség érdekében színkódok segítségével az 1. táblázatban foglaltuk össze.

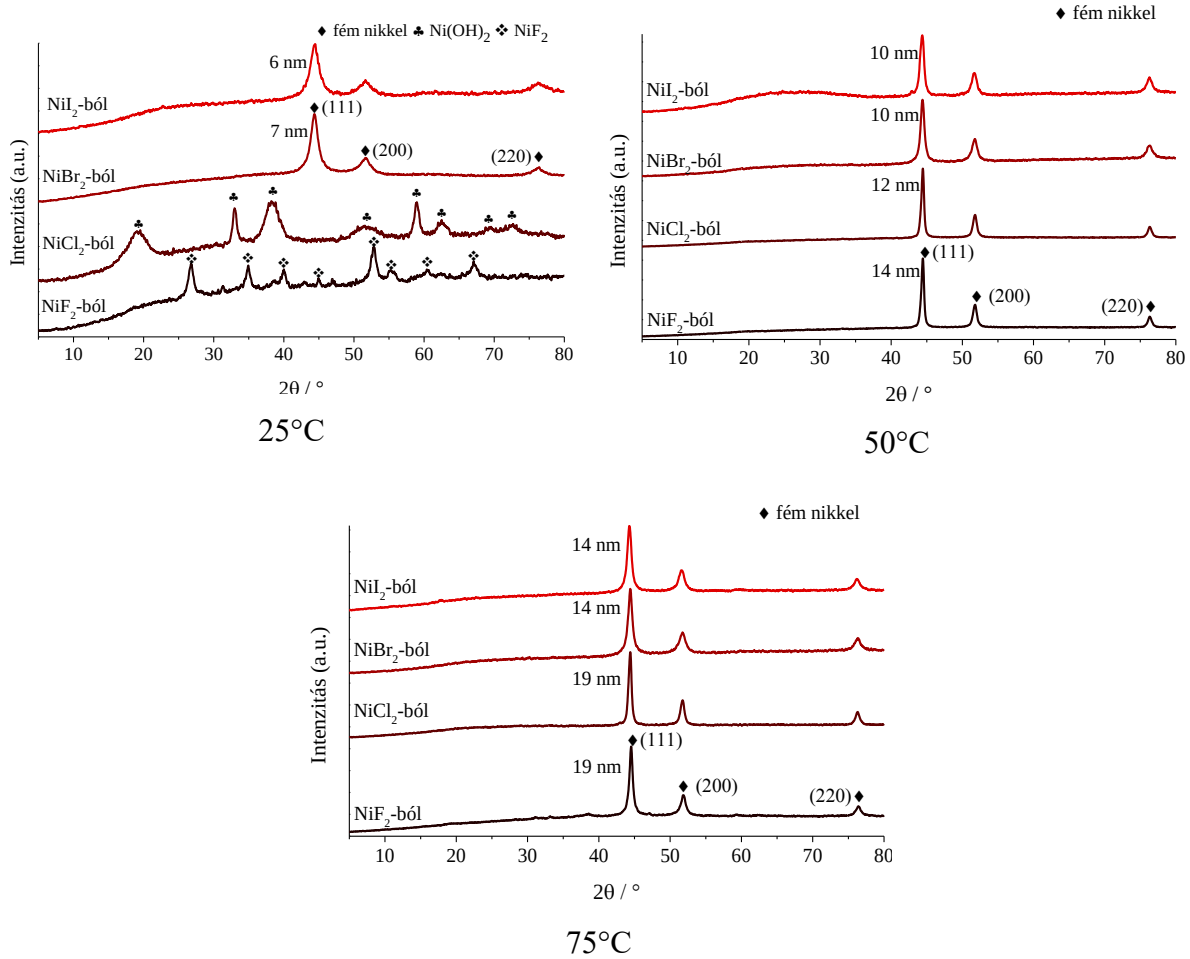
1. táblázat

Különböző Ni-sókból 25, 50 és 75°C-on, kémiai redukcióval előállított termékek összefoglaló táblázata

fázistiszta Ni, *Ni+Ni(OH)$_2$*, *Ni(OH)$_2$* *és* *kiindulási anyag*

Hőmérséklet	25°C	50°C	75°C
nikkel-acetát			
nikkel-acetil-acetonát			
nikkel-nitrát			
nikkel-perklorát			
nikkel-klorokomplex			
nikkel-szulfát			
nikkel-szulfamát			
nikkel-fluorid			
nikkel-klorid			
nikkel-bromid			
nikkel-jodid			

Részletesebb magyarázattal a Ni-halogenidekből készült szintézistermékek röntgendiffraktogramjait a 4. ábrán tüntettük fel a reflexiókhoz tartozó Miller-indexekkel és az átlagos primer részecskeméretttel. A 25°C-on végrehajtott szintézisek nem voltak minden esetben sikeresek, NiF_2 prekurzor esetén a kiindulási anyagra jellemző reflexiók (26,8°; 34,8°; 39,9°; 44,9°; 52,8°; 55,2°; 60,5° és 67,1°) jelentek meg 4 óra elteltével is (JCPDS#81-2270). A nikkel-klorid esetében sem alakult át a kiindulási anyag nanorészecskévé, csupán a $Ni(OH)_2$ keletkezésére utaló reflexiók (19,2°; 32,9°; 38,3°; 51,6°; 58,9°; 62,5°; 69,4° és 72,8°) jelentek meg a diffraktogramon (JCPDS#74-2075). A másik két nikkel-halogenid esetében a reakciók teljes mértékben lejátszódtak, és fázistiszta Ni nanorészecskék keletkeztek (JCPDS#04-0850), melyet a rájuk jellemző reflexiók (44,4°; 51,7° és 76,3°) igazolnak. A hőmérséklet növelésével mind a négy kiindulási sóból sikeresen előállítottuk a kívánt terméket. A különbségek oka a kiindulási anyagok oldatbeli komplexeinek stabilitáskülönbsége lehet, ugyanis a fluorido-komplexnek sokkal nagyobb a stabilitása (logK = 0,74) [131] mint például a bromokomplexeké (logK = 3,5) [132], így nagyobb aktiválási energia szükséges a sikeres reakció lejátszódásához. A NiI_2 és $NiBr_2$ esetén a stabilitási értékek olyan kedvezőek, hogy már 5°C-on is sikeresen lejátszódtak a reakciók.

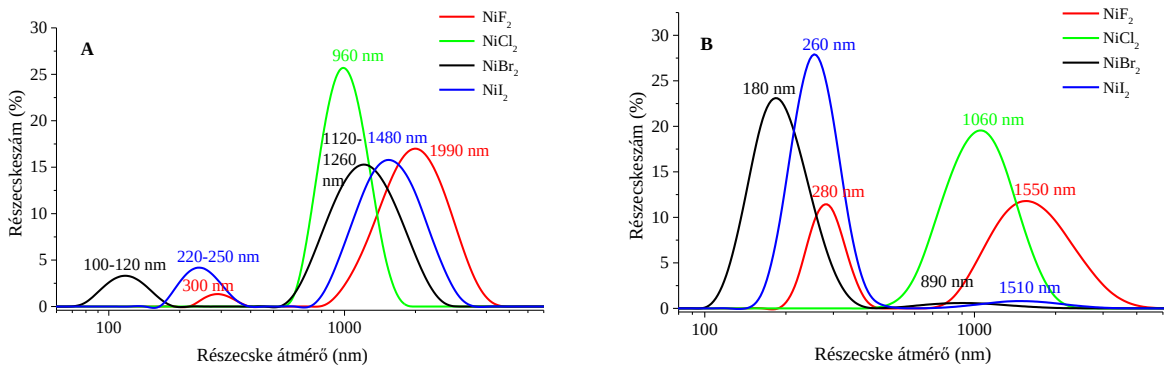


4. ábra *Nikkel-halogenidekből 25, 50 és 75°C-on készített nanorészecskék röntgendiffraktogramjai*

Mivel minden halogenid kiindulási sóból sikeresen szintetizáltunk nanorészecskéket 50°C-on, illetve a hőmérséklet emelésével a primer részecskeméret is növekedni kezdett, ezért ezeket a részecskéket további vizsgálatoknak vetettük alá. A kiválasztott részecskék szekunder részecskeméretét dinamikus fényszórásméréssel határoztuk meg. Az aggregátumok méretét többféle megközelítés alapján vizsgáltuk. Egyrészről a visszaszórt lézer intenzitása alapján (5.A ábra), ahol látható, hogy a rendszerben milyen méretű aggregátumok képződnek. A szórt fény I intenzitása, az alábbi egyenlettel írható fel, ha a beeső I_0 intenzitású és λ hullámhosszú fény, nem polarizált és gömb alakúnak feltételezett d átmérőjű részecskékből álló átlátszó, n törésmutatójú közegen a beeső irányhoz képest γ szögben szóródik és a szóró részecskéktől való távolsága R:

$$I = I_0 \frac{1 + cos^2\theta\gamma}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6$$

Az egyenletet értelmezve látható, hogy az intenzitáshoz képest a részecske sugara hatodik hatványon van. Ez azt jelenti, hogy a nagyobb méretű részecskék esetén sokkal intenzívebb csúcsokat kapunk, akkor is, ha elhanyagolható mennyiségben vannak jelen a kissebbekhez képest. Ezért a program segítségével a részecskeszám (5.B ábra) szerint is megvizsgáltuk az aggregátumok méreteloszlását. Ebben az esetben a csúcsok intenzitása már korrelál az adott méretű részecskék mennyiségével. Hasonlóan egy hisztogramhoz, amelyik részecskeátmérőnél a legintenzívebb a csúcs, abból található a legtöbb a rendszerben.

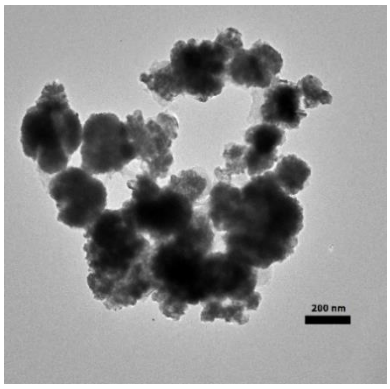


5. ábra *Nikkel-halogenidekből 50°C-on készített nanorészecskék méreteloszlási függvénye A: a visszaszórt lézer intenzitása szerint és B: a részecskeszám szerint*

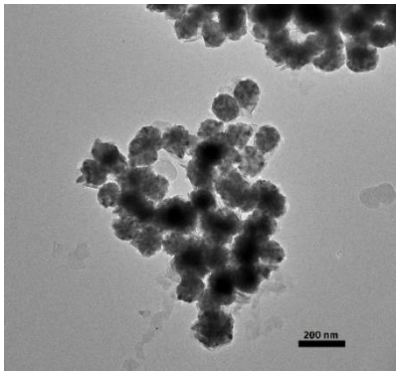
Az 5.A ábrán bemutatott DLS eredményekből tehát látható, hogy az egyes rendszerekben a másodlagos részecskeméret eloszlása széles skálán mozog. A NiI_2 esetén például egy bimodális görbe látható, amiből leszűrhető, hogy a rendszer kisebb (160–390 nm) és nagyobb (700–3500 nm) méretű aggregátumokat is tartalmaz. Az 5.B ábrán ugyanennek a rendszernek az eredményeit megvizsgálva már arra a következtetésre juthatunk, hogy valóban tartalmaz a rendszer nagyobb méretű aggregátumokat, de túlnyomóan 260 nm körüli szekunder részecskékből áll. A rendszer diszperzitási fokáról az eloszlási görbéken kívül a polidiszperzitási indexből is információkhoz jutunk, ami 0,022–0,570 értékek között volt jellemző.

A nanorészecskék méretéről további információkhoz juthatunk a transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételekből. A 6. ábrán látható, hogy részecskék különböző méretű aggregátumokat (~500–2000 nm) képeznek, amely alátámasztja a korábban bemutatott DLS eredményeket. Az aggregátumok kisebb méretű (~50 nm), gömb alakú polikrisztallitokból

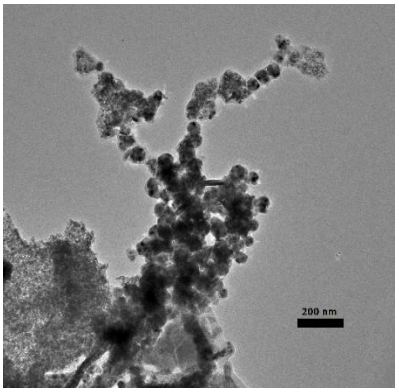
épülnek fel, amelyek építőkövei a primer részecskék (~5–10 nm), ezek mérete megközelíti az röntgediffraktogramok legintenzívebb reflexióiból a Scherrer-egyenlet segítségével számított értékeket.



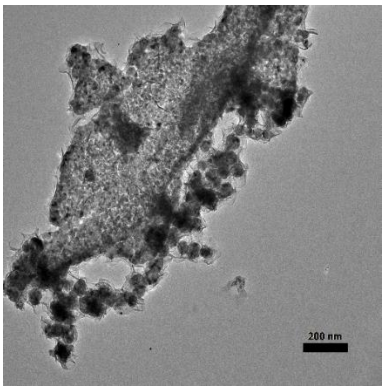
NiF_2-ból



$NiCl_2$-ból



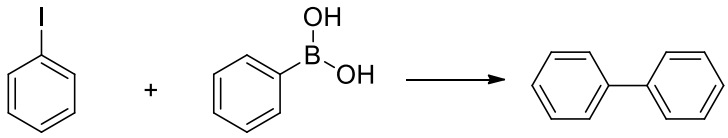
$NiBr_2$-ból



NiI_2-ból

6. ábra *A nikkel-halogenidekből 50°C-on készült nanorészecskék TEM felvételei*

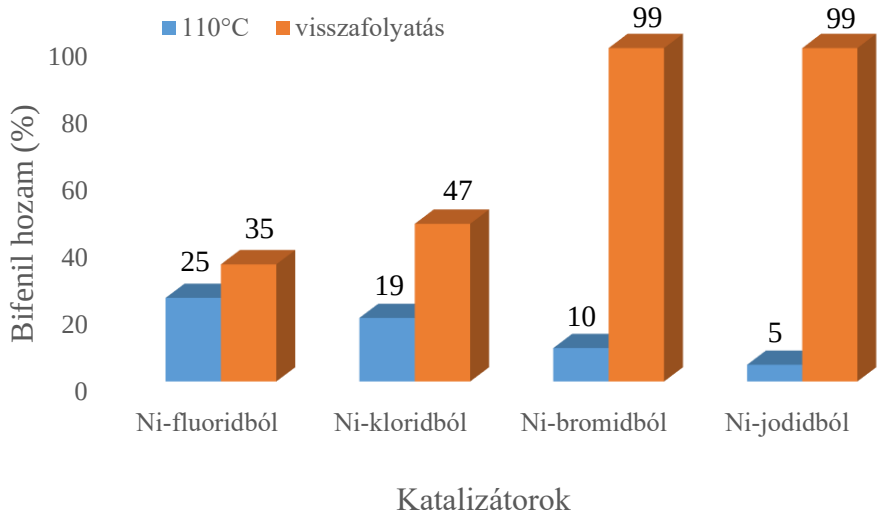
Katalitikus aktivitás tanulmányozása

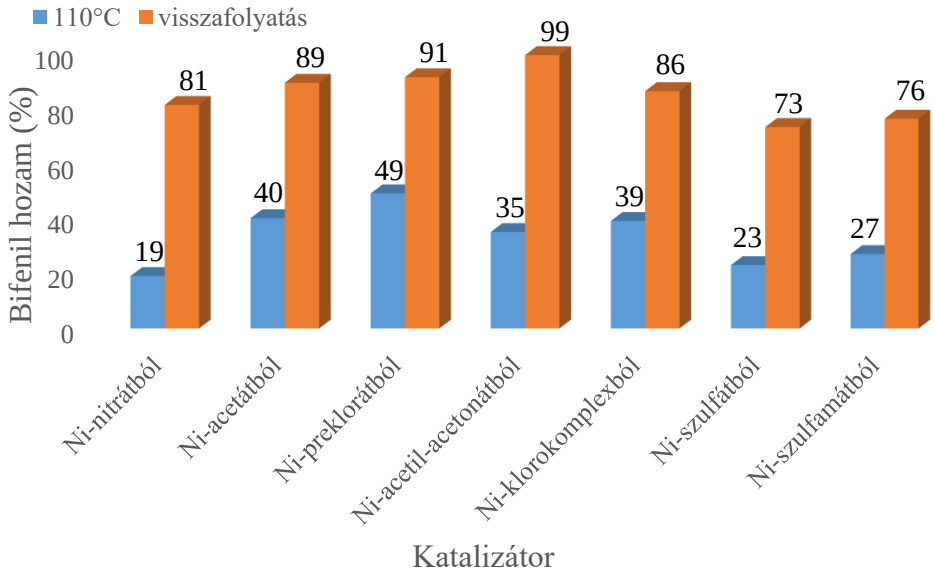


7. ábra *A katalitikus aktivitás tanulmányozása során végrehajtott Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási tesztreakció (jódbenzol+fenil-bórsav→bifenil)*

A nanorészecskék katalitikus aktivitását egy ligandummentes Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióban tanulmányoztuk, amelyben bifenilt állítottunk elő jódbenzol és fenil-bórsav reakciójával (7. ábra).

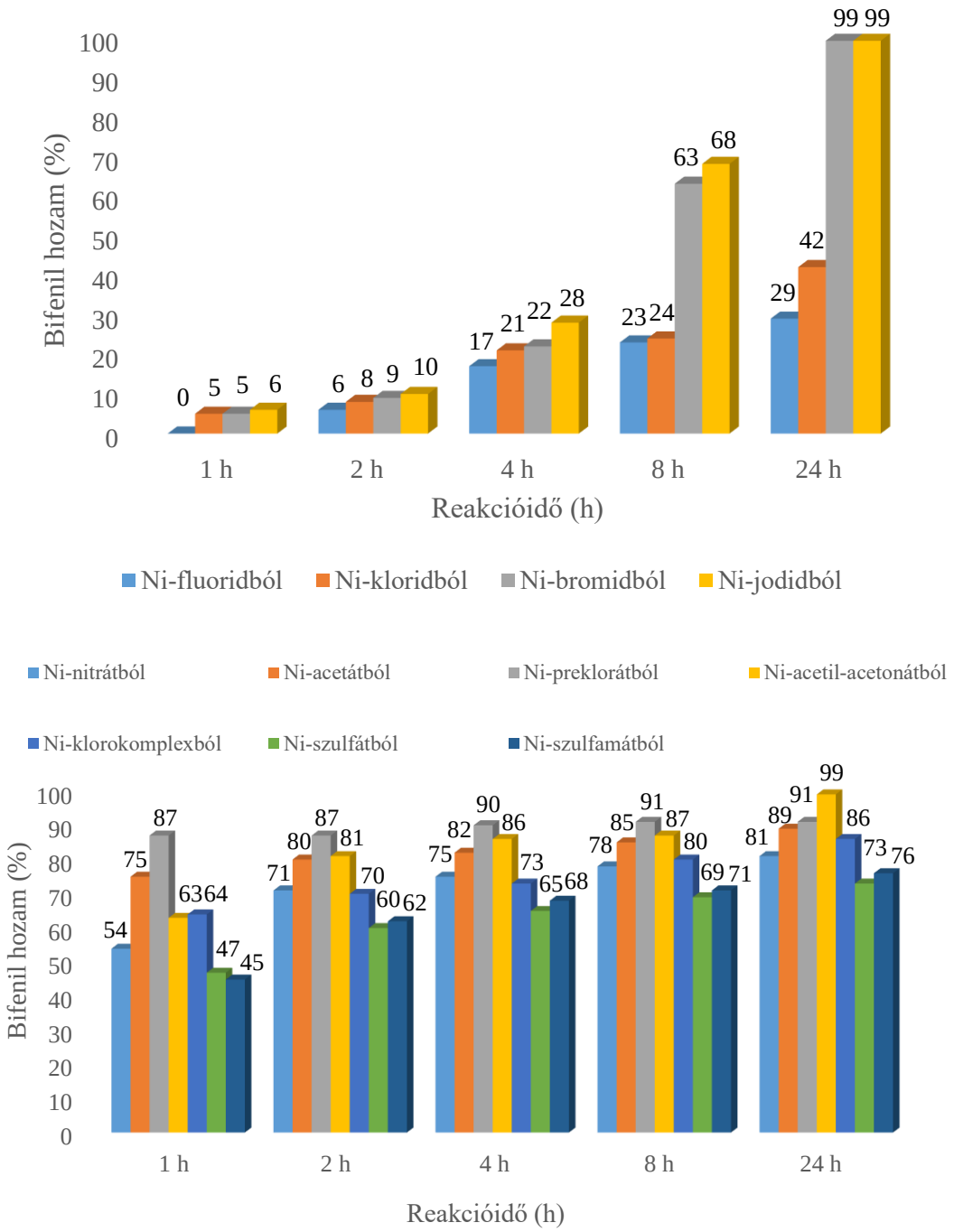
Először a reakcióhőmérséklet hatását vizsgáltuk DMF/víz (4:1) oldószerelegyben, 24 h reakcióidő mellett. A reakciókat 90°C, 110°C és visszafolyatási hőmérsékleten (~140–150°C) hajtottuk végre, a termékfelhalmozódást gázkromatográffal követtük (8. ábra).





8. ábra *A katalitikus tesztreakció bifenil hozama a reakcióhőmérséklet függvényében különböző kiindulási sókból készült Ni nanokatalizátorokon*

90°C-on nem tapasztaltunk termékképződést, és 110°C-on is csak kis mennyiségben keletkezett bifenil. A visszafolyatási hőmérséklet alkalmazása viszont magas bifenil hozamot eredményezett a legtöbb katalizátor esetén, kivéve a NiF_2-ból és $NiBr_2$-ból készült katalizátoroknál.



9. ábra *A katalitikus tesztreakció bifenil hozama a reakcióidő függvényében a különböző kiindulási sókból készült Ni nanokatalizátorokon*

Az optimalizálást ezután a reakcióidő változtatásával folytattuk (9. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy a rövid reakcióidő nem kedvez a bifenil kialakulásának a nikkel-halogenidekből készült katalizátorok esetén, 24 h után azonban már jelentős mennyiségű bifenil keletkezett minden esetben.

Ahhoz, hogy a különböző fémsókból készült nanorészecskék katalitikus aktivitását össze tudjuk hasonlítani, kiszámoltuk a TOF (h^{-1}) (mmol hasznos termék/mmol bemért Ni(0)

nanorészecske)·h^{-1}) értékeket az egy napos reakciókra. A számításokat a fázistiszta nikkelre végeztük, vagyis a számolás során figyelembe vettük, hogy a katalizátor hány százaléka nikkel-hidroxid. Erre azért is volt szükség, mert ha csak $Ni(OH)_2$-dal hajtottuk végre a reakciót, nem keletkezett termék, vagyis a katalízisben ez a komponens nem játszik szerepet. A számításhoz szükséges β-$Ni(OH)_2$-tartalmat a termogravimetriás görbék segítségével határoztuk meg (N_2-atmoszféra, 3°/perc felfűtés). A nikkel-hidroxid mennyiségének növekedésével a fajlagos felületi értékek is megnövekedtek. A legaktívabb katalizátoroknak azok tekinthetők, amelyek a magasabb hidroxidmennyiség ellenére is nagymennyiségű bifenil termelésére voltak képesek (pl. a nikkel-bromidból vagy nikkel-acetil-acetonátból készültek).

2. táblázat

A Ni-katalizátorok β-$Ni(OH)_2$-tartalmát, fajlagos felületét és TOF-értékeit (24 h után) és a 24 h után keletkező bifenil hozamát (%) összefoglaló táblázat

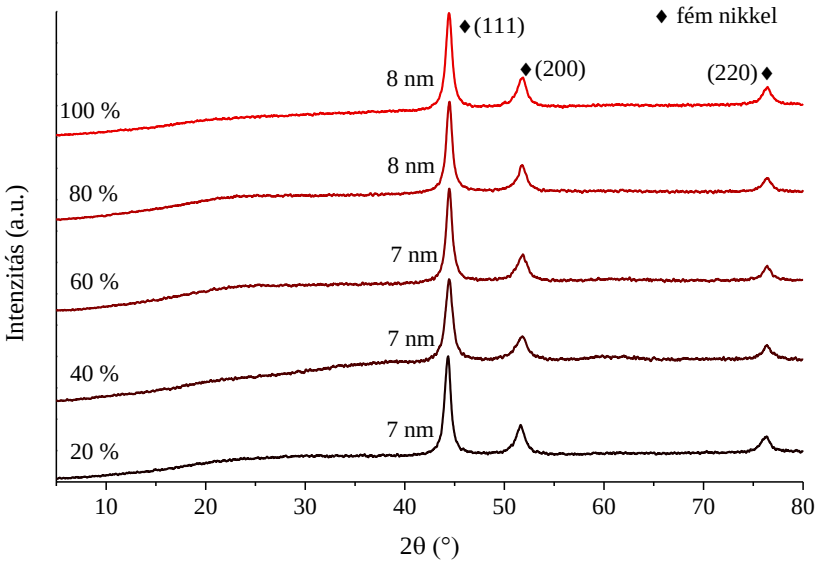
Katalizátor	Bifenil hozam 24 h után (%)	β-$Ni(OH)_2$-tartalom (m/m%)	Fajlagos felület (m^2/g)	TOF (h^{-1})
nikkel-acetátból	89	16,3	33,1	0,30
nikkel-acetil-acetonátból	99	22,8	38,2	0,36
nikkel-nitrátból	81	2,9	21,3	0,23
nikkel-perklorátból	91	3,0	23,4	0,26
nikkel-klorokomplexből	86	20,4	36,3	0,30
nikkel-szulfátból	73	4,3	19,5	0,21
nikkel-szulfamátból	76	4,8	23,8	0,22
nikkel-fluoridból	29	8,3	26,6	0,09
nikkel-kloridból	42	10,0	28,0	0,13
nikkel-bromidból	99	10,8	29,4	0,37
nikkel-jodidból	99	2,8	21,9	0,28

5.2. Ni nanorészecskék előállítása ultrahangos besugárzással segített kémiai redukcióval

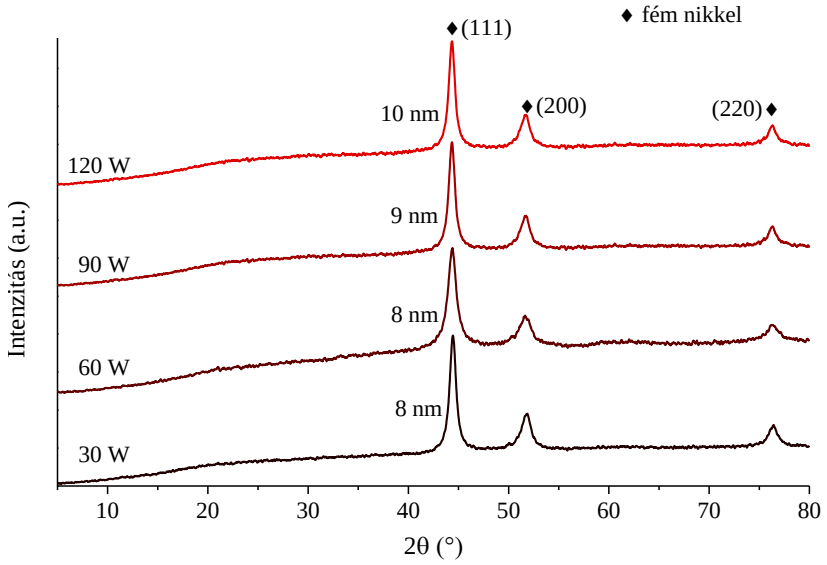
A kiindulási anyag és a reakciókörülmények változtatásának tanulmányozása után a kevertetés módjának hatását vizsgáltuk meg. A korábbi kísérleti eredmények alapján a nikkel-jodidot választottuk kiindulási anyagnak, mert ebből a sóból minden esetben sikeresen állítottunk elő nanorészecskéket mechanikus kevertetéssel. Ebben a munkaszakaszban azt tanulmányoztuk, hogy az ultrahangos besugárzás hatására, felületaktív anyag hozzáadása nélkül csökkenthető-e az aggregátumok mérete, illetve megváltoznak-e a nanorészecskék egyéb fizikai-kémiai tulajdonságai a mechanikus kevertetéssel és kevertetés nélkül készült nanorészecskékhez képest.

Az ultrahangos besugárzás hatásainak vizsgálata a nanorészecskék fizikai és kémiai tulajdonságaira

Az ultrahangos kezelés nanorészecskékre gyakorolt hatásának részletes vizsgálatát az ultrahangos besugárzás intenzitásának (10. ábra) és teljesítményének (11. ábra) függésének tanulmányozásával kezdtük. A reakciókat 25°C-on hajtottuk végre, az ultrahang-impulzus hatásának vizsgálata során 30 W volt a teljesítmény, míg a teljesítmény tanulmányozásánál folyamatos üzemű (100%) volt az ultrahangos besugárzás. A diffraktogramokon (10. és 11. ábra) minden esetben a fázistiszta nikkelre jellemző reflexiók jelentek meg 44,4°; 51,5° és 76,4° 2Θ értékeknél (JCPDS#04-0850). Tehát a reakció sikeressége független az alkalmazott ultrahang impulzusától és teljesítményétől. A primer részecskeméretek csak minimálisan módosultak a működési paraméterek megváltoztatásával.

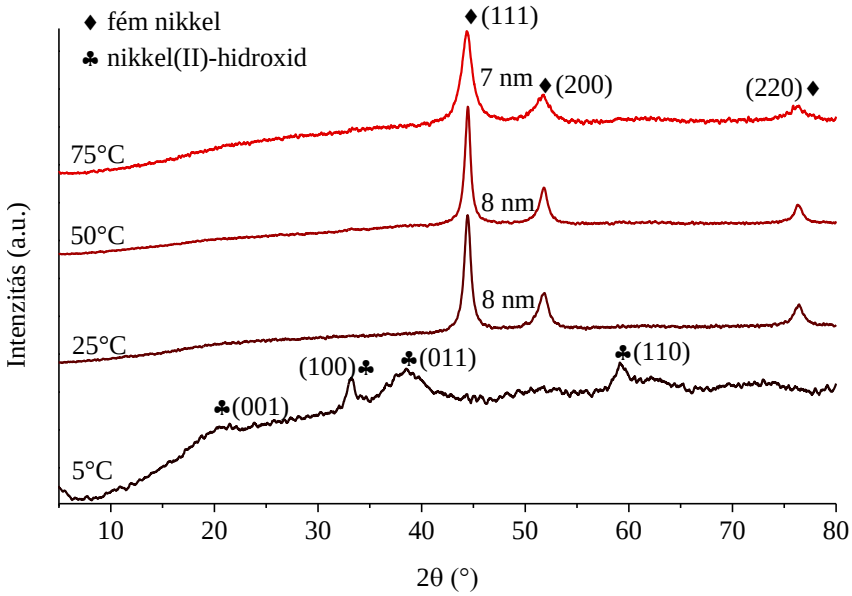


10. ábra *Ultrahangos besugárzás segítségével előállított Ni nanorészecskék diffraktogramjai az ultrahang impulzushosszának függvényében szobahőmérsékleten*

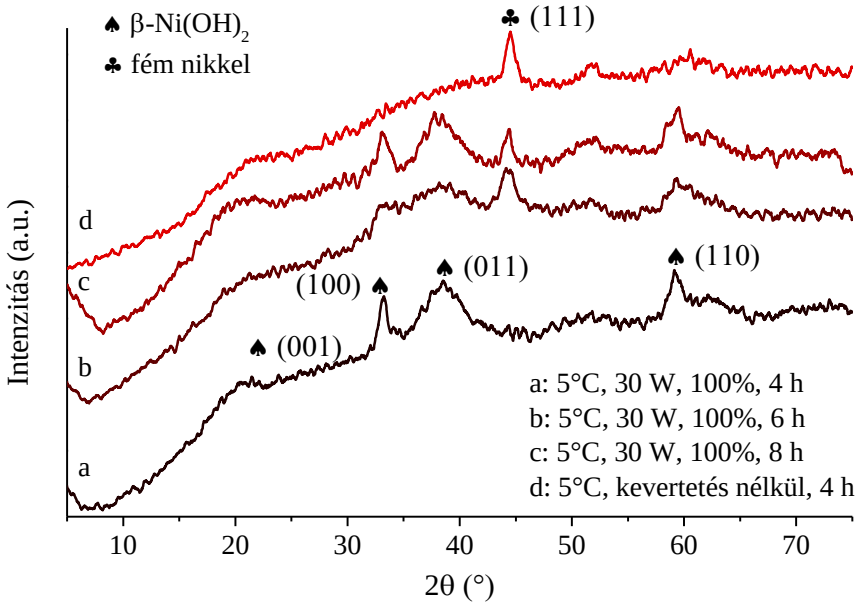


11. ábra *Ultrahangos besugárzás mellett szintetizált Ni nanorészecskék diffraktogramjai az ultrahang teljesítményének függvényében szobahőmérsékleten*

Az ultrahangos besugárzás vizsgálata után a hőmérséklet szintézisre gyakorolt hatását is nyomon követtük. A reakciók során az ultrahangos készülék 30 W, 100%-os beállítás mellett működött, 5, 25, 50 és 75°C-on (12. ábra). Az 5°C kivételével, a diffraktogramokon három, a lapcentrált kockarácsú fázistiszta nikkelre jellemző reflexió jelent meg, melyeket (111), (200) és (220) Miller-indexekkel láttunk el (JCPDS#04-0850). A primer részecskeméretek meghatározása után azt tapasztaltuk, hogy hőmérséklet növelésével azok nem változtak (7–8 nm), ellentétben a mechanikus kevertetés során tapasztaltakkal (4. ábra), ahol 6–14 nm között változott ez az érték. Az alacsonyabb hőmérsékleten végrehajtott reakció nem ment végbe, a diffraktogramokon csupán a β-$Ni(OH)_2$-ra jellemző reflexiók jelentek meg (JCPDS#74-2075), amely a reakció köztiterméke. Mivel mechanikus kevertetéssel és kevertetés nélkül ezek a reakciók sikeresen lejátszódtak, további vizsgálatokat végeztünk a jelenség megértésének érdekében. Kíváncsiak voltunk arra, hogy vajon hosszabb reakcióidővel lejátszódik-e a reakció részlegesen vagy akár teljesen, tehát 6 és 8 h reakcióidő után is megvizsgáltuk a keletkező termékek szerkezetét. A röntgendiffraktometriás mérések eredményeiből látható (13. ábra), hogy a reakció nem áll meg a nikkel-hidroxid képződésénél; hosszabb reakcióidő elteltével megjelennek az elemi nikkelre jellemző reflexiók, de mellette nagy mennyiségben található β-$Ni(OH)_2$. A különbségek felkutatása érdekében további vizsgálatokat végeztünk a nanorészecskék kialakulásának részfolyamataira vonatkozóan.



12. ábra *Ultrahangos besugárzás (30 W, 100%) segíségével 5, 25, 50 és 75°C-on készített Ni nanorészecskék röntgendiffraktogramjai*

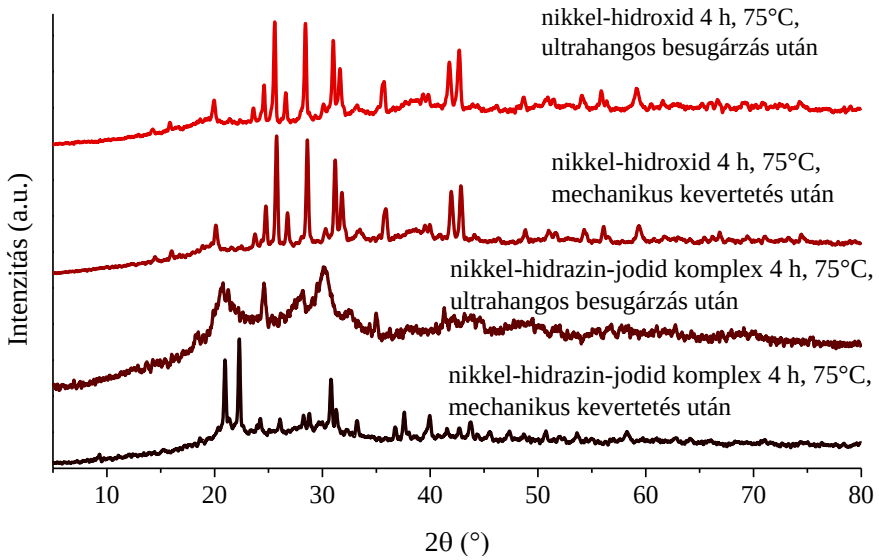


13. ábra *5°C-on ultrahanggal (4, 6 és 8 h után) és kevertetés nélkül (4 h) előállított Ni nanorészecskék röntgendiffraktogramjai*

Ahhoz, hogy megértsük az ultrahang nukleációra és kristálynövekedésre gyakorolt hatását, és megtaláljuk a közel azonos részecskeméret és az 5°C-on megfigyelt indukciós periódus okát, elengedhetetlen a Ni nanorészecskék képződési mechanizmusának részletes ismerete. Az irodalomban leginkább elfogadott mechanizmus szerint először nikkel-hidrazino-komplexek keletkeznek, amelyek nem feltétlen tartalmaznak azonos mennyiségű hidrazint [41,

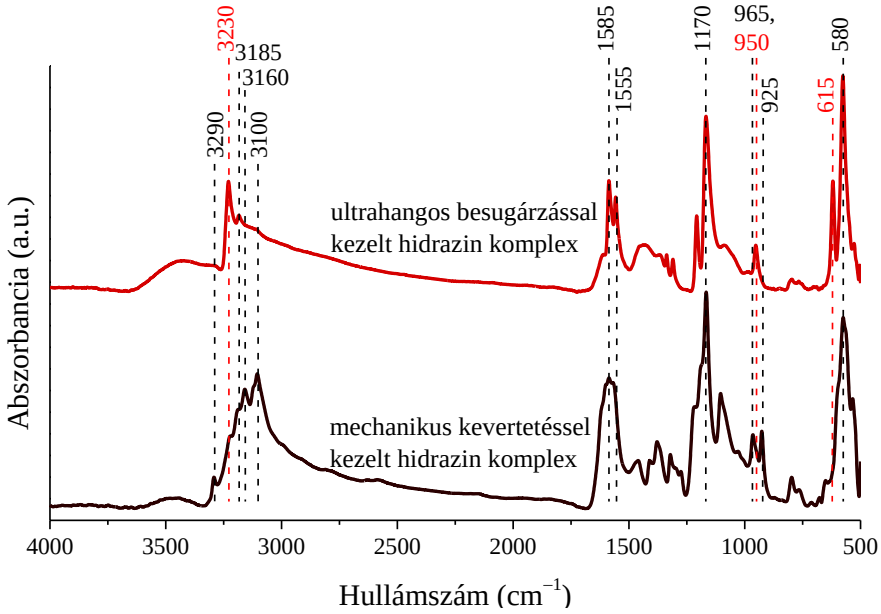
133–135]. A keletkező nikkel-hidrazino-komplex a hozzáadott lúg hatására a termodinamikailag stabilisabb nikkel-hidroxiddá alakul át. Utolsó lépésként pedig a $Ni(OH)_2$ beoldódását feltételezik, és a hidrazin a beoldódott Ni^{2+}-ionokat redukálja elemi nikkellé. Azonban a szilárd $Ni(OH)_2$ elemi nikkellé való átalakulása sem kizárt, mivel a hidrazin standard potenciálja (–1,16 eV, $N_2H_4 + 4\ OH^- = N_2 + 4\ H_2O + 4\ e^-$) bázikus közegben nemcsak az oldott Ni^{2+}-ionok redukciójára elég (–0,25 eV, $Ni^{2+} + 2\ e^- = Ni^0$), hanem a szilárdfázisú $Ni(OH)_2$-ra is (–0,72 eV, $Ni(OH)_2 + 2\ e^- = Ni^0 + 2\ OH^-$). Ezen kívül van olyan bizonyíték, amely arra utal, hogy a hozzáadott lúg katalizátorként is működik [35], továbbá, hogy nikkel-oxid-hidroxid köztitermék is kialakulhat a nikkel nanorészecskék szintézise folyamán [37], különösen olyan reaktív környezetben, amelyet az ultrahangos besugárzás előidéz [136].

Mivel a nanorészecskék kialakulásának számos lépése van, így több magyarázat is adható az ultrahangos besugárzással és a mechanikus kevertetéssel készült nanorészecskék eltérő tulajdonságaira. A forró pontok (hot spots) képesek segíteni az instabilis kristálycsírák és a stabilis kristálymagok kialakulását, továbbá a keletkező szabadgyökök is képesek növelni a szintézisközeg redukciós potenciálját. Ezen kívül a nagysebességű (100–200 m/s) ”microjetek” áthatolhatnak a kavitációs üregeken, és szilárd részecskékkel való ütközés, valamint a kialakuló turbulens áramlás hatására elősegítik a hidrazino-komplex/nikkel-hidroxid oldódását. Ezeket az információkat megfontolva, szerkezeti különbségek lehetnek az egyes köztitermékek (nikkel-hidroxid, hidrazino-komplex) között, így a köztitermékek röntgendiffraktometriás és infravörös spektroszkópiai vizsgálatival folytattuk a munkát. A mérési eredmények alapján az ultrahangos besugárzás nem okozott jelentős változást az előre elkészített β-$Ni(OH)_2$ estében, a kevésbé stabilis nikkel-hidrazino-jodo-komplex viszont látványosabb amorfizáción ment keresztül (14. ábra). Az eltérésnek szemmel látható jelei is mutatkoztak, az ultrahangos besugárzással kezelt, majd szárított nikkel-hidrazino-jodo-komplexben sok zöld színű szilárd szemcse található, szemben a mechanikus kevertetéssel kezelt mintákkal, amelyek teljes egészében lila színűek. Ezek a kísérletek kizárólag a nikkel-hidrazino-jodo-komplex tulajdonságait vizsgálták, a komplex részecskéket nikkel-jodid és hidrazin-monohidrát abszolút etanolban való reagáltatásával állítottuk elő ultrahangos besugárzás vagy mágneses kevertetés mellett.



14. ábra *Nikkel-hidroxid és nikkel-hidrazino-jodo-komplex 4 h, 75°C ultrahangos kezelés vagy mechanikus kevertetés után készült diffraktogramjai*

A komplexek infravörös spektrumait megvizsgálva (15. ábra) láthatóak a hidrazin molekulára jellemző csúcsok; 3000 cm^{-1}-től az NH_2-csoporthoz tartozó nyújtórezgések, valamint 1585 és 1555 cm^{-1}-nél található hajlító rezgések. Az 1170 cm^{-1} körül található csúcs a kaszáló rezgésekhez tartozik, míg az 580 cm^{-1}-nél található intenzív csúcs az M–N nyújtó rezgéshez tartozik [137, 138]. Az ultrahangos besugárzással kezelt hidrazin komplex IR-spektrumát összehasonlítva a mechanikus kevertetéssel kezeltével látható, hogy 3230 cm^{-1} értéknél megjelenik egy csúcs, továbbá a 925 és 965 cm^{-1}-nél látható dupla csúcs helyett egy jelenik 950 cm^{-1}-nél. Az dupla csúcshoz tartozó értékek a $[Ni(N_2H_4)_6]I_2$ és $[Ni(N_2H_4)_4]I_2$ összetételű komplexhez, míg a 3230 cm^{-1} és 950 cm^{-1} csúcsok a $[Ni(N_2H_4)_2]I_2$ komplexhez tartoznak [139, 140]. Ezen kívül a 615 cm^{-1}-nél megjelenő csúcs nikkel-ammónium-jodo-komplex képződésére is utal [134].



15. ábra *Ultrahangos besugárzással (30 W, 100%) és mechanikus kevertetéssel 4 h, 75°C-on kezelt nikkel-hidrazino-jodo-komplex infravörös spektrumai*

Az ultrahangos besugárzás hatása a keletkező aggregátumok méretére

A rendszereink aggregátumainak méretét dinamikus fényszórás mérések segítségével hasonlítottuk össze, amelyek eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze a röntgendiffraktogramokon 44,4°-nál található (111) csúcsból számolt primer részecskeméretekkel kiegészítve. A részecskék diszperzitását vizsgálva látható, hogy a polidiszperzitási index (PdI) 0,147 és 0,404 között változik és állapítható meg szoros összefüggés a PdI változása és az alkalmazott kevertetési módok között. Ennek ellenére megállapítható, hogy az ultrahangos besugárzással kezelt minták monodiszperzebbnek tekinthetők (kivétel 120 W), mint a mechanikus kevertetéssel készültek. Ha a rendszer teljes összetételét vizsgáljuk (intenzitás szerint), a mechanikus kevertetéstől és a legmagasabb ultrahangos teljesítménytől eltekintve a méreteloszlási görbék unimodálisak voltak szobahőmérsékleten. Az eredményekből egyértelműen látható az is, hogy az ultrahangos besugárzás intenzitásának és teljesítményének növelése egyaránt csökkenti az átlagos szolvodinamikai átmérőt (második oszlop) és a rendszer polidiszperzitását. A változás oka valószínűleg a kavitációs üregek nagy energiájú összeomlásának tudható be, amely ellenhat részecskék közötti van der Waals kölcsönhatásoknak és megakadályozza azok összetapadását. Az ultrahangos besugárzás intenzitásának csökkentése és a teljesítményének növelése kedvezően hat az átlagos szolodinamika átmérőre, vagyis csökkenti azt. A táblázat utolsó oszlopában azokat a részecskátmérőket foglaltuk össze, amelyek leginkább jellemzik az egyes rendszereket. A részecskeszám szerinti vizsgálatokból (negyedik oszlop) egyértelműen látható,

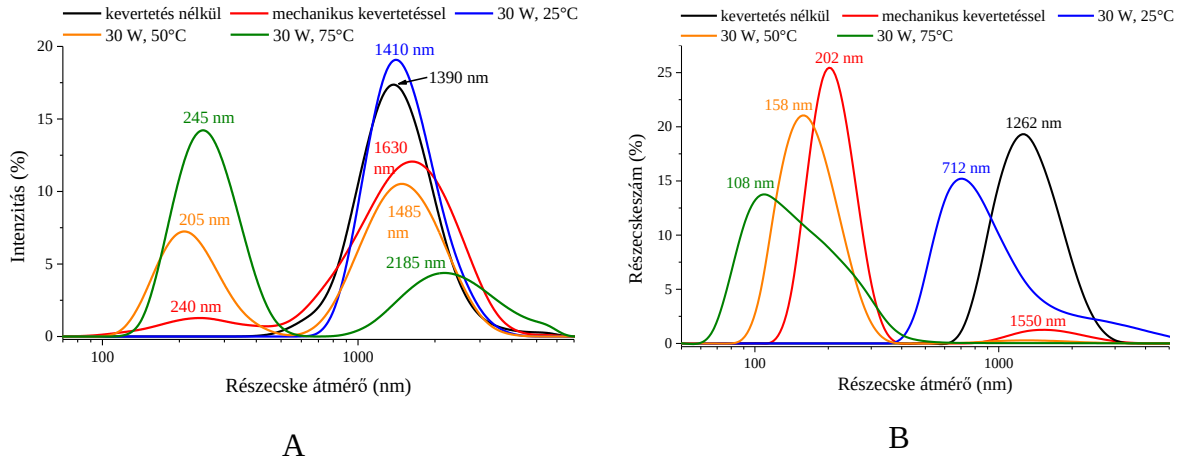
hogy az ultrahangos besugárzás teljesítményének növelése jelentősen csökkenti a részecskék méretét, 120 W-on a rendszer 190 nm-es aggregátumokból tartalmazza a legtöbbet. Ehhez hasonló eredményt kaptunk a mechanikusan kevertetett minták esetén is, itt azonban nagyobb (1550 nm) részecskék is keletkeztek. Kiugróan magasak az aggregátumok méretei a kevertetés nélkül készült részecskéknél, ami a várakozásnak megfelelő, mert semmilyen felületaktív anyag vagy kevertetési technika nem akadályozhatta a részecskék összetapadását.

3. táblázat

A Ni nanorészecskék (Ni NPs) XRD és DLS mérések eredményeit összefoglaló táblázata

Ni NPs minta	Primer részecskeméret (nm)	Átlagos szolvodinamikai átmérő (nm)	Polidiszperzitási index (PdI)	Leggyakoribb aggregátum méret (nm)
kevertetés nélkül	**12**	**1282**	**0,147**	**1262**
mechanikus kevertetés	**6**	**1104**	**0,368**	**202**
ultrahangos behatás:				
30 W – 20%	**7**	**479**	**0,277**	**255**
30 W – 40%	7	566	0,199	396
30 W – 60%	7	756	0,288	342
30 W – 80%	8	929	0,230	396
30 W – 100%	**6**	**1423**	**0,170**	**712**
60 W – 100%	8	879	0,198	825
90 W – 100%	9	813	0,226	530
120 W – 100%	**10**	**688**	**0,404**	**190**

A hőmérséklet emelésével a rendszer polidiszperzebbé vált, melyre a PdI növekedésén kívül (0,593 és 0,436) a bimodális méreteloszlási görbék is utalnak (16. ábra). 50 és 75°C-on a rendszerben 100–500 nm-es, valamint 700–4000 nm-es aggregátumok keletkeztek. A részecskék méreteloszlási függvényeit (16.B ábra) vizsgálva látható, hogy a hőmérséklet növekedésével lecsökken az aggregátumok mérete 712 nm-ről (25°C) 108 nm-re (75°C).



A B

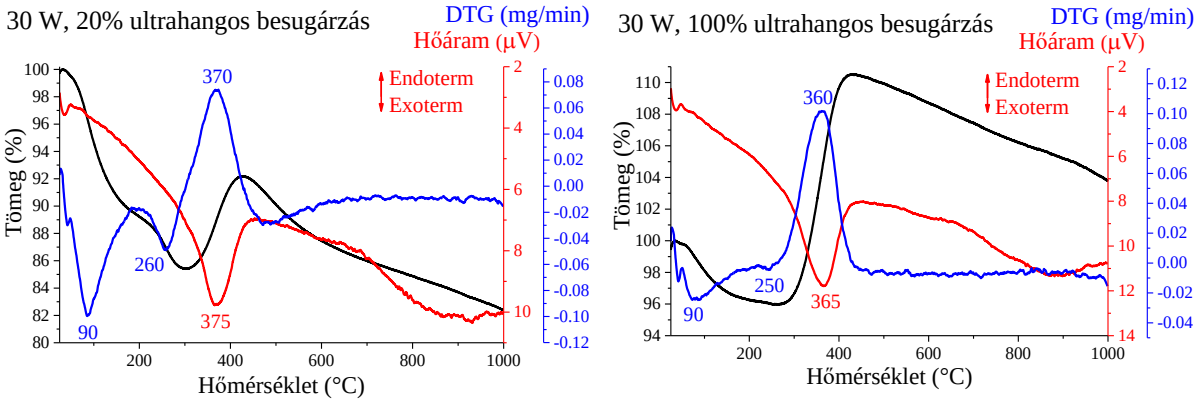
16. ábra *A mechanikus kevertetéssel, kevertetés nélkül és különböző hőmérsékleten 30 W, 100% ultrahangos besugárzással készült nanorészecskék méreteloszlási görbéi A: intenzitás szerint és B: részecskeszám szerint*

Figyelembe véve a korábbi XRD és DLS eredményeket, öt kiválasztott mintát (félkövérrel kiemelve a táblázatban) további vizsgálati módszerekkel jellemeztünk és felhasználtuk katalizátorként egy Suzuki-Miyaura kereszetkapcsolási reakcióban. A kiválasztott minták közül három ultrahangos besugárzással készült, a másik kettő pedig mechanikus kevertetéssel ill. kevertetés nélkül. Az utóbbi kettő referencia mintaként szolgál, mely segít egészében látni az ultrahangos besugárzás hatását. Az ultrahangos besugárzással készült minták kiválasztása során figyelembe vettük, hogy az átlagos szolvodinamikai átmérő a 30 W, 20% besugárzás esetén volt a legkisebb (479 nm), az intenzitást megemelve 100%-ra ez az érték ugyan megnövekedett 1423 nm-re, de a rendszer ebben az esetben volt a leginkább monodiszperz (0,170 PdI). Végül célunk volt megvizsgálni a legintenzívebb ultrahangos besugárzás (120 W, 100%) hatását is, mert ebben az esetben tartalmazta a legkisebb méretű részecskéket (190 nm) a rendszer. A kiválasztott részecskék katalitikus tulajdonságain kívül egyéb fizikai és kémiai tulajdonságaikat is tanulmányoztuk.

A kiválasztott nanorészecskék termikus tulajdonságai

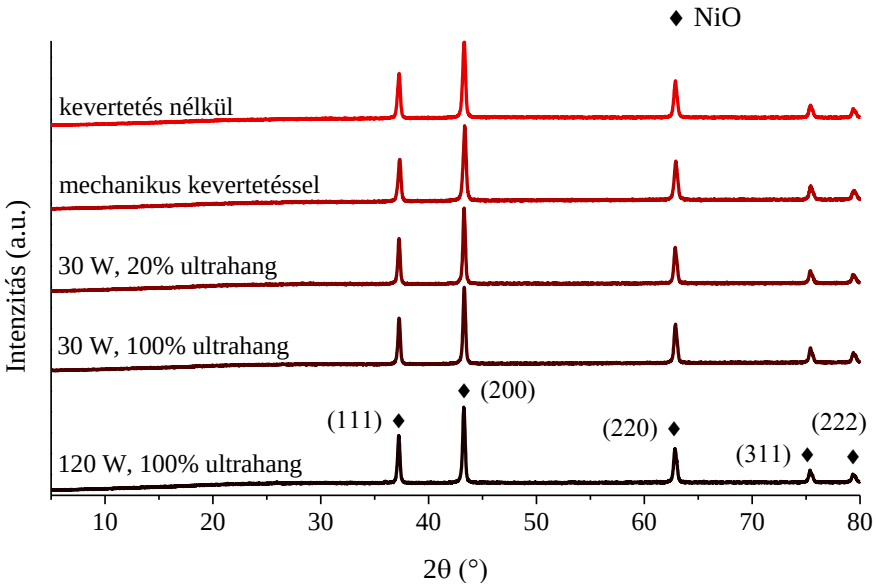
A nanorészecskék termikus tulajdonságainak ismerete fontos a felhasználásuk szempontjából, illetve ismerete nélkülözhetetlen egyes mérési technikák helyes kivitelezéséhez, ahol hőkezelés előzi meg a vizsgálatot, mint a fajlagos felület, textura és a savasság/bázikusság meghatározásakor. Mivel a termogravimetriás mérések eredményei közel azonosak, így egy nagyobb (30 W, 20%) és egy kisebb (30 W, 100%) nikkel-hidroxid tartalmú minta görbéit tüntettük fel a 17. ábrán. A TG görbék minden esetben egy tömegvesztést mutattak 300°C körül és egy erős tömegnövekedést 360–380°C között (17. ábra). Az utóbbi

csúcsok a nikkel oxidációjára utalnak, melyet a TG mérés után kapott mintákról készített röntgendiffraktometirás eredmények is bizonyítanak (18. ábra), amelyen kizárólag a NiO-ra jellemző reflexiók jelentek meg (JCPDS#78-0643). A tömegnövekedések után tapasztalható lassú tömegcsökkenések (430–1000°C) származhatnak oxigénhiányos nikkel(II)-oxid folyamatos képződéséből [141] és/vagy a Ni nanorészecskék viszonylag alacsony olvadáspontja (~500°C) miatt a párolgásuknak köszönthetően [142, 143]. Ezt támasztja alá az is, hogy az elméleti átlagos 27 tömegszázalékos tömegnövekedés (feltételezve az összes nanorészecske eloxidálódását) helyett csak 12–17 %-os növekedéseket tapasztaltunk.



17. ábra *A 30 W, 20% és 30 W, 100% ultrahangos besugárzással szintetizált nanorészecskék termogravimetriás görbéi*

Amíg az első tömegvesztések a részecske felületén található fiziszorbeált víz távozására utalnak, a második feltehetően az átalakulatlan, amorf β-$Ni(OH)_2$ jelenlétre utal, amely a röntgendiffraktogramokon nem volt látható. Hasonló tömegvesztés játszódik le 245–265°C-nál [144, 145], az ezekből a csúcsokból számított β-$Ni(OH)_2$ tömegszázalékos értékeit a 2. és 4. táblázatban foglaltuk össze. A legnagyobb nikkel-hidroxid mennyiséget a kevertetés nélkül és a 30 W, 20% ultrahangos besugárzással készült minták esetén tapasztaltuk.



18. ábra *A kiválasztott nanorészecskék termogravimetriás mérései után készült röntgendiffraktogramok*

Fajlagos felület és porozitás meghatározása N_2 adszorpciós-deszorpciós mérésekkel

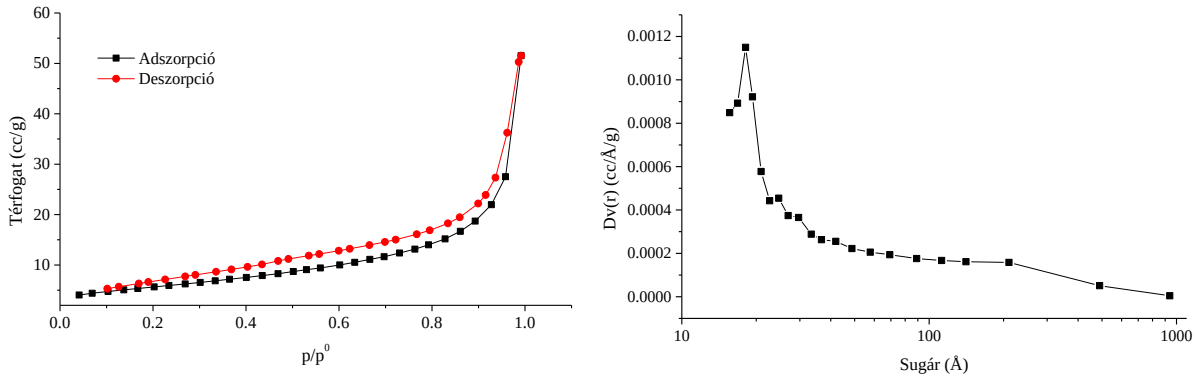
A felületi és porozitási vizsgálatokat N_2 adszorpciós és deszorpciós mérésekkel végeztük. A mérési eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze. A mintákat a mérés előtt 200°C-ra fűtöttük 3 órán keresztül, amellyel eltávolítottuk az esetleges felületi szennyezőket. A részecskék mezopórusos szerkezetűnek mutatkoztak, porozitásuk feltehetősen az aggregátumok közötti résekből adódik. A totális pórustérfogat független a kevertetéstől, az átlagos pórusátmérő viszont az ultrahangos sugárzással kezelt részecskék esetén nagyobb volt. A fajlagos felületi értékek változása a termogravimetriás mérésekből számított amorf nikkel-hidroxid mennyiségével van összefüggésben. Azokban a mintákban (kevertetés nélkül és 30 W, 20%), ahol a legnagyobb nikkel-hidroxid mennyiséget mértük, a magas fajlagos felülettel rendelkező (általában ≤ 100 m^2/g) amorf szennyező megnövelte a minták fajlagos felületét [146, 147].

4. táblázat

A Ni nanorészecskék TG méréseiből számolt β-Ni(OH)$_2$-tartalmát és a N$_2$ adszorpciós-deszorpciós mérések eredményeit összefoglaló táblázat

Ni nanorészecskék	β-Ni(OH)$_2$-tatalom (m/m%)	Fajlagos felület (m^2/g)	Pórustér-fogat (cm^3/g)	Átlagos pórusátmérő (Å)
kevertetés nélkül	2,2	28,1	0,040	35,4
mechanikus kev.	0,3	21,9	0,027	35,8
30 W, 20%	3,7	39,5	0,054	38,8
30 W, 100%	0,3	20,4	0,043	36,2
120 W, 100%	1,0	28,6	0,036	38,8

A dolgozatban példaként feltüntettem egy N$_2$ adszorpciós-deszorpciós diagramot (19. ábra) (IV. típusú izoterma), amely a 30 W, 100%-on készült mintához tartozik, de nagy eltérést a többi esetben sem tapasztaltunk.



19. ábra *A 30 W, 100% ultrahangos besugárzással készült nanorészecskék N$_2$ adszorpciós és deszorpciós méréseinek görbéi*

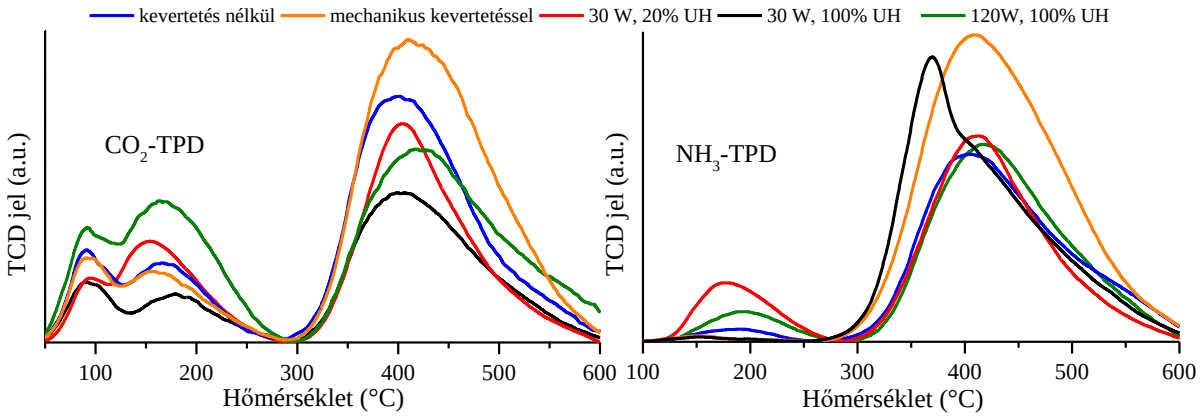
A kiválasztott nanorészecskék bázikus és savas tulajdonságainak vizsgálata (CO$_2$- és NH$_3$-TPD mérések)

A keresztkapcsolási reakciók során általában elengedhetetlen a bázis alkalmazása, és mivel a kiválasztott nanorészecskéket mi is egy ilyen típusú reakcióban kívántuk katalizátorként alkalmazni, így sav-bázis tulajdonságaikat is megvizsgáltuk.

A 20. ábrán szemléltetett eredményeket számszerűen az 5. táblázatban foglaltuk össze, amely tartalmazza a részecskék teljes savasságára és bázikusságára vonatkozó értékeket, amelyekre többminden is hatással lehet. A mintáink savas vagy bázikus jellegét befolyásolhatja

a $Ni(OH)_2$-tartalma, a felületi oxid és a kristályos szerkezetben fellépő hibahelyek mennyisége [148]. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ezek a mérések általában túlbecsülik a valós értékeket az NH_3–NH_3 asszociátumoknak köszönhetően [149] és a CO_2 és NH_3 molekulák a kisebb pórusokba nem vagy csak nehezen képesek bejutni. A mérések előtt 3 h-n át 300°C-os hőkezelést alkalmaztunk, ami a felületi szennyezők eltávolítására szolgált, minimalizálta a felületen megkötött víz mennyiségét, továbbá a részecske $Ni(OH)_2$-tartalmát dehidratálta nikkel(II)-oxiddá, anélkül, hogy az elemi Ni nanorészecskék oxidálódtak volna.

A minták bázicitását egyértelműen befolyásolja a $Ni(OH)_2$-tartalma (20. bal oldali ábra). A 120 W, 100%-os ultrahangos besugárzással készített nanorészecskék bizonyultak a leginkább bázikusnak, míg legkevésbé bázikusak a mechanikus kevertetéssel és a 30 W, 100% ultrahangos besugárzással készült részecskék voltak. A CO_2-TPD görbék esetén 300°C alatt két csúcs jelenik meg minden esetben: 90°C körül a NiO-hoz gyengén kötődő CO_2 molekuláknak tudható be, 155–175°C közötti maximumok esetén pedig az erősebb kovalens kötésűeknek [150]. Ahogy a termogravimetriás mérések is mutatták 300°C felett nagymértékű gázfelszabadulás volt észlelhető, ami nemcsak a deszorbeált CO_2 és NH_3 molekuláktól származhattak.



20. ábra *A kiválasztott nanorészecsekék CO_2- és NH_3-TPD méréseinek eredményei*

A minták savassága az NH_3-TPD mérések (20. jobb oldali ábra) alapján függ a NiO mennyiségtől. A 30 W, 100% ultrahangos besugárzással és a mechanikus kevertetéssel előállított minták rendelkeztek gyenge (150°C) és közepesen erős bázikus centrumokkal (300°C felett), míg a többi minta csupán gyenge savas centrumokat tartalmaztak (~180°C) [151]. A 30 W, 100% ultrahangos besugárzással készült minták esetén a 300–600°C-os tartományban található egy elkülönülő csúcs 370°C-os maximummal, amely a terminálisan kötött NH_3 deszorpciójából származhat [152]. Ennek a területnek a pontosabb vizsgálatához

vakpróbákat végeztünk, a mérési paraméterek változtatása nélkül, az NH_3/CO_2 telítési lépés kihagyásával. Ezek a vizsgálatok egyik esetben sem mutattak CO_2 deszorpcióra utaló jelet ebben a tartományban, csupán a mechanikus kevertetéssel készült esetén 330°C-nál egy kisebb csúcsot.

A TPD mérések eredményei megadják, hogy egy anyag mennyire savas vagy bázikus, azt azonban nem képesek meghatározni, hogy Lewis vagy Brønsted savról beszélünk. A mi esetünkben, mivel a Ni/NiO nem rendelkezik mozgékony protonokkal, így Lewis savról beszélünk. Összességében elmondható, hogy a kevertetés nélkül és a mechanikus kevertetéssel készült minták kevésbé savasak, míg a leginkább savasnak a 30 W, 100% ultrahangos besugárzással készült minta tekinthető.

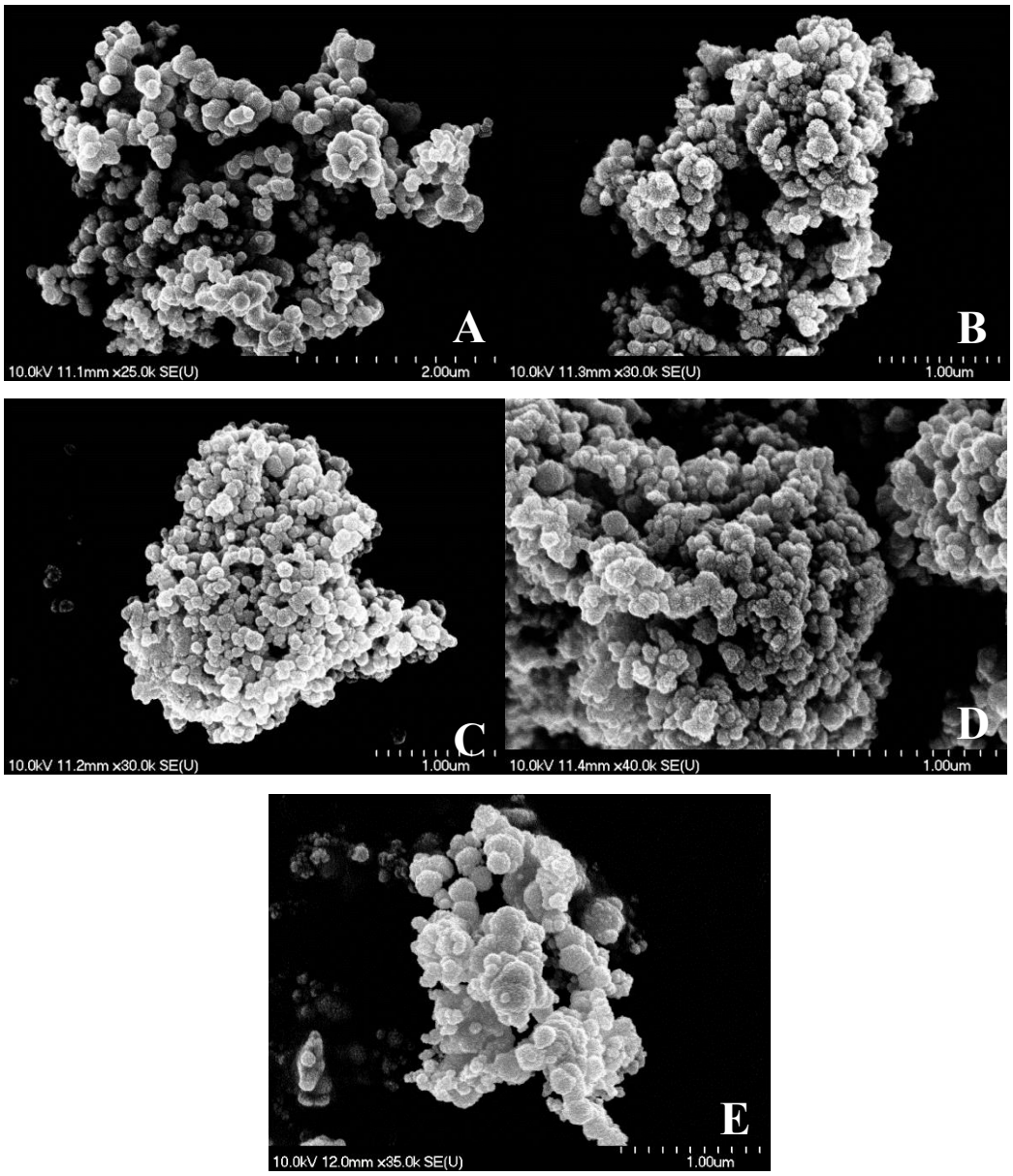
5. táblázat

A Ni nanorészecskék CO_2 és NH_3 TPD mérési eredményeit összefoglaló táblázata (w: gyenge, m: közepesen savas/bázikus centrumok)

Ni nanorészecskék	Össz. bázicitás (mmol CO_2/g)	Max. hőmérséklet csúcsok (w1, w2) (°C)	w1/w2 bázicitás arány	Össz. savasság (mmol NH_3/g)	Max. hőmérséklet csúcsok (w, m) (°C)	w/m savasság arány
kevertetés nélkül	0,051	90 és 165	3/5	0,021	185 és -	-
mechanikus kev.	0,046	90 és 160	3/5	0,025	150 és 330	1/2
30 W, 20%	0,054	95 és 155	¼	0,105	175 és -	-
30 W, 100%	0,032	90 és 175	5/7	0,257	150 és 370	1/35
120 W, 100%	0,088	90 és 165	3/8	0,054	190 és -	-

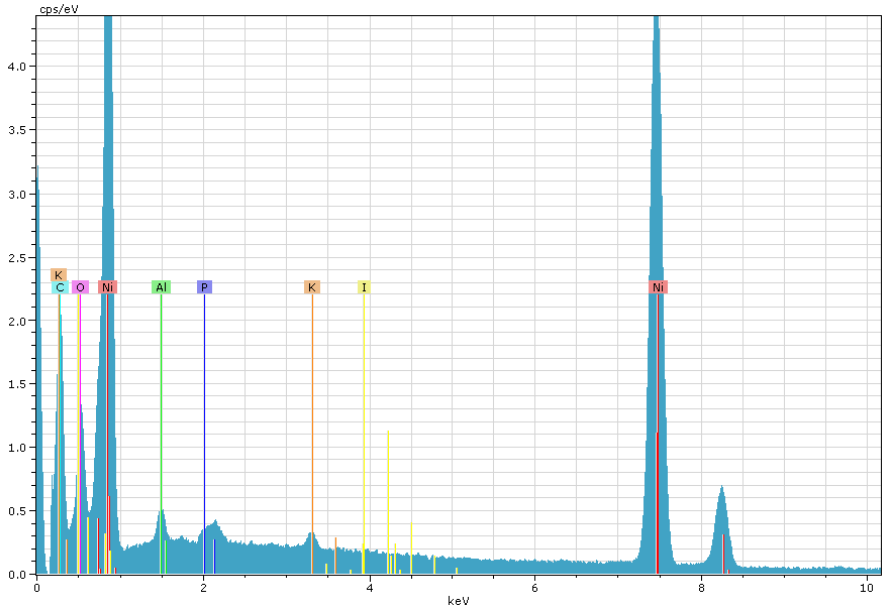
A kiválasztott nanorészecskék pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei

A SEM felvételeken látható, hogy a minták a kevertetés jellegétől függetlenül, nagyobb méretű aggregálódott részekből (> 1 μm) állnak, melyeket kisebb, gömbszerű polikrisztallitok építenek fel. A legmagasabb ultrahangos teljesítmény (120 W) használata azonban deformálta részecskéket, kevésbé szimmetrikus formákat alkotva, mely valószínűleg a nagy energiájú kavitációs üregek gyors keletkezésének és megsemmisülésének, illetve az intenzívebb kevertetésnek volt köszönhető.



21. ábra *A kiválasztott nanorészecskék SEM felvételei (A: kevertetés nélkül, B:mechanikus kevertetéssel, C: 30 W, 20%, D: 30 W, 100% és E: 120 W, 100%)*

A SEM-EDX mérések alappján nem fgyelhető meg jód jelenléte, amely a kiindulási NiI_2 jelenlétére utalna (22. ábra). Kis mennyiségben található a rendszerben kálium (25–30 : 1 = Ni:K), amely a szintézis során alkalmazott KOH lúg maradéka. Az oxigén jelenléte két okra vezethető vissza, egyrészt a felületi oxidáció miatt van, másrészről pedig a minták $Ni(OH)_2$-tartalmából adódóan. A spektrumon látható további jelek (Al, P, C) a mintatartóból és a minta rögzítésére szolgáló ragasztószalagból származnak.



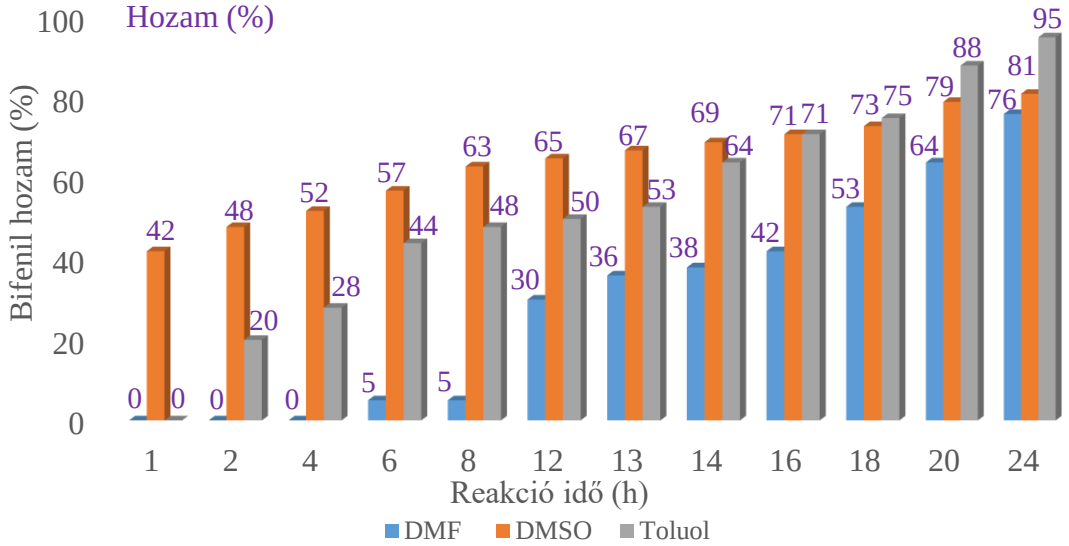
22. ábra *A 30 W, 20% ultrahangos besugárzással készült nanorészecskék SEM-EDX spektruma*

A kiválasztott nanorészecskék katalitikus felhasználása egy Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióban

A kiválasztott Ni nanorészecskék katalitikus aktivitását egy ligandummentes Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióban teszteltük. A szintézis során jódbenzol és fenil-bórsav reakciójából bifenil keletkezett (7. ábra).

A reakciókörülmények optimalizálását a korábban már kiválasztott optimális katalizátormennyiség (0,15 mmol) mellett *a reakcióhőmérséklet és az oldószer* függvényében vizsgáltuk. Az optimalizálás során alkalmazott katalizátor a 30 W, 100%-os ultrahangos besugárzással készült. A két körülmény optimalizálása párhuzamosan zajlott, ugyanis először minden oldószerben a visszafolyatási hőmérsékleten lejátszattuk a reakciót 24 h reakcióidővel. Mivel a visszafolyatás hőmérsékletén toluolban, DMSO-ban és DMF-ben is lejátszódtak a reakciók, így azokat alacsonyabb hőmérsékleten is megpróbáltuk kivitelezni, ekkor azonban nem jártunk sikerrel.

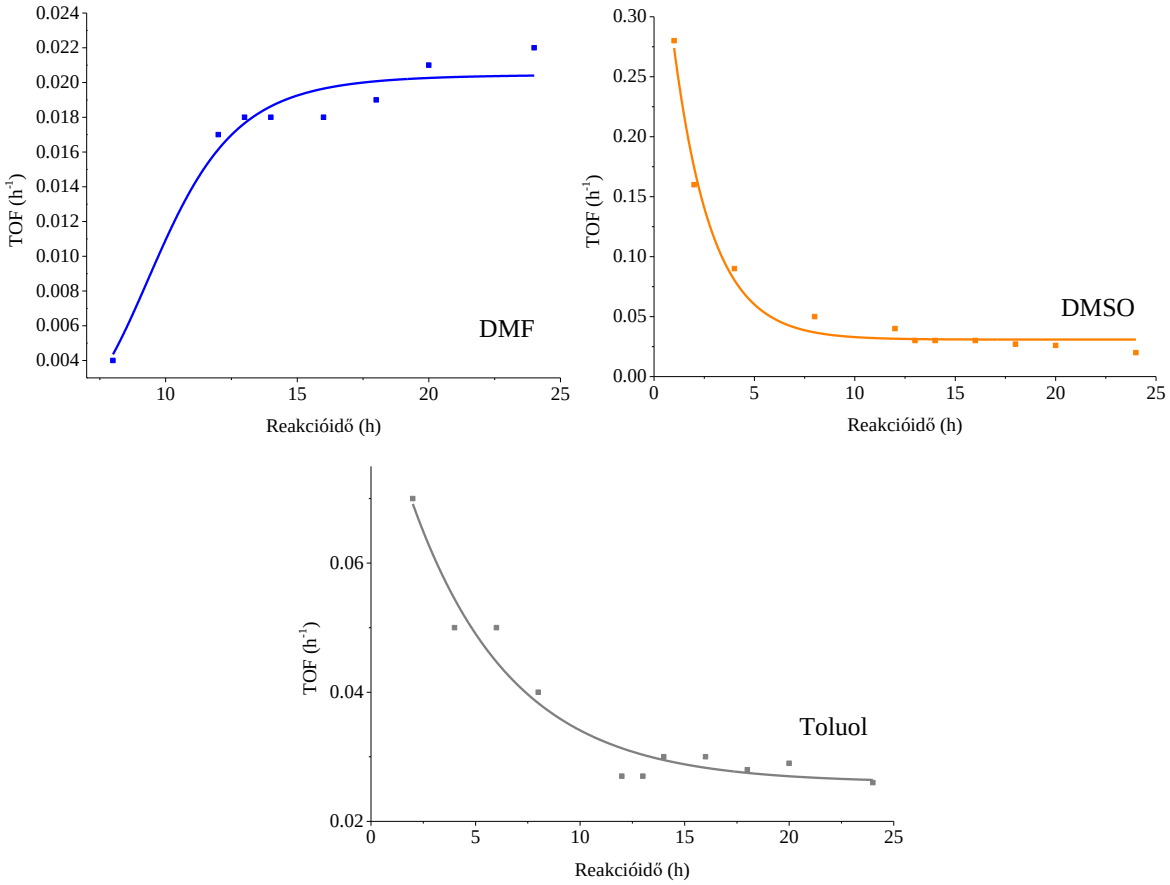
A megfelelő reakcióhőmérséklet kiválasztása után visszafolyatási hőmérsékleten mindhárom oldószerben megvizsgáltuk a *reakcióidő* hatását a bifenil hozamra (23. ábra).



23. ábra *A bifenil hozam a reakcióidő függvényében DMF, toluol és DMSO közegekben*

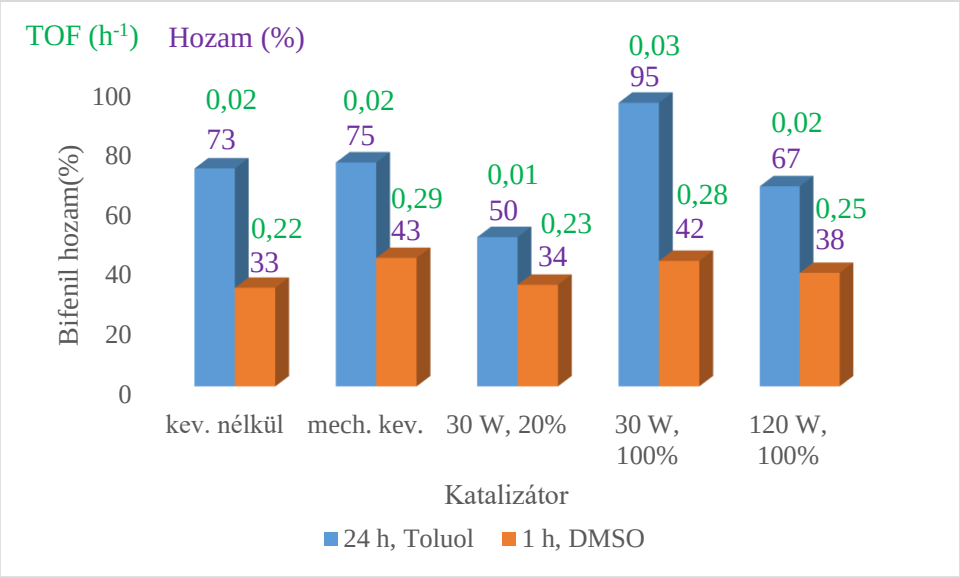
Tanulmányozva az ábrát látható, hogy 24 h elteltével minden oldószerben nagy mennyiségű bifenil keletkezett, a legtöbb a toluolos közegben (95%). A másik érdekesség az, hogy bár DMSO-ban keletkezett a legkisebb mennyiségű bifenil egy nap elteltével, a termék mégis ebben az oldószerben kezd el leggyorsabban keletkezni. Toluolban 6 h és DMF-ben csak 16 h után éri el azt a mennyiséget, amelyet DMSO-ban már 1 h után. Ennek oka az lehet, hogy a DMSO forráspontja a legmagasabb, így magasabb hőmérsékleten ment végbe a reakció.

A termék keletkezésén kívül a katalizátorok aktivitását is megvizsgáltuk a turnover frequency (TOF) értékek ((mmol hasznos termék/mmol Ni(0) katalizátor)·h^{-1}) elemzésével a reakcióidő függvényében (24. ábra). A TOF értékekből látható, hogy a reakcióközeg egyértelműen befolyásolja a katalizátor aktivitását, ha az alkalmazott oldószer DMSO vagy toluol volt, a katalizátor már 1 illetve 2 h után eléri a maximális aktivitási értéket. A két közegben számolt TOF értékeket tanulmányozva látható az is, hogy DMSO-ban közel tízszeresek az aktivitási értékek, amely jelentős aktivitási különbségre utal. Ezzel szemben, DMF-ben hosszabb reakcióidő után válik a katalizátor egyre aktívabbá, a reakció elején termék nem vagy nagyon kis mennyiségben keletkezik.



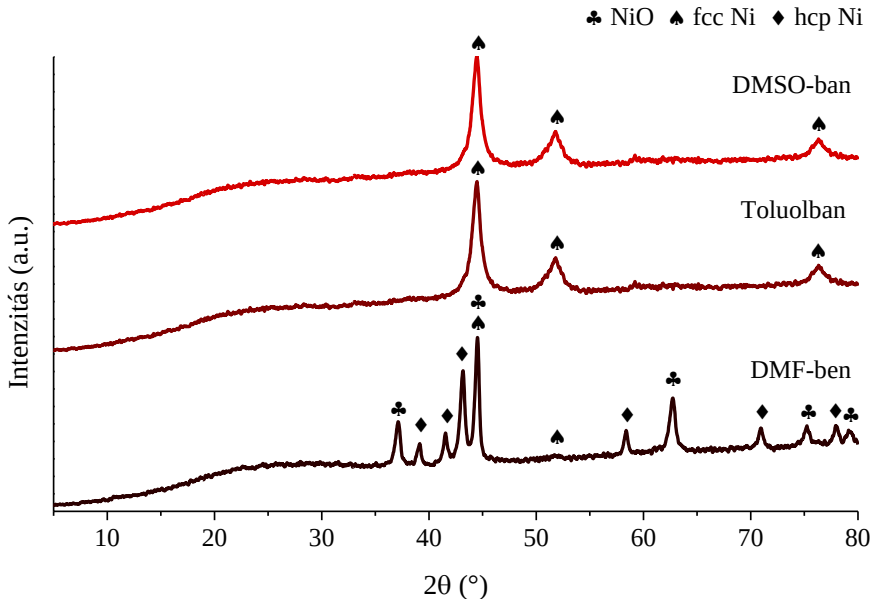
24. ábra *A turnover frequency (TOF) értékek változása a reakcióidő függvényében DMF, DMSO és toluol közegben*

A kiválasztott nanorészecskék katalitikus összehasonlítása során figyelembe vettük, hogy az aktivitási érték DMSO-ban 1 h után volt a legkedvezőbb, legtöbb bifenil pedig toluolban 24 h után keletkezett. Ennek ismeretében ezt a két reakciókörülményt választottuk ki a részecskék katalitikus paramétereinek összehasonlításához (25. ábra). A katalitikus vizsgálatok során az aktivitási értékekben nagy eltérést nem tapasztaltunk az egyes katalizátorok esetén. A bifenil hozam a 30 W, 100% ultrahangos besugárzással készült nanokatalizátor esetén volt a legmagasabb (95%).



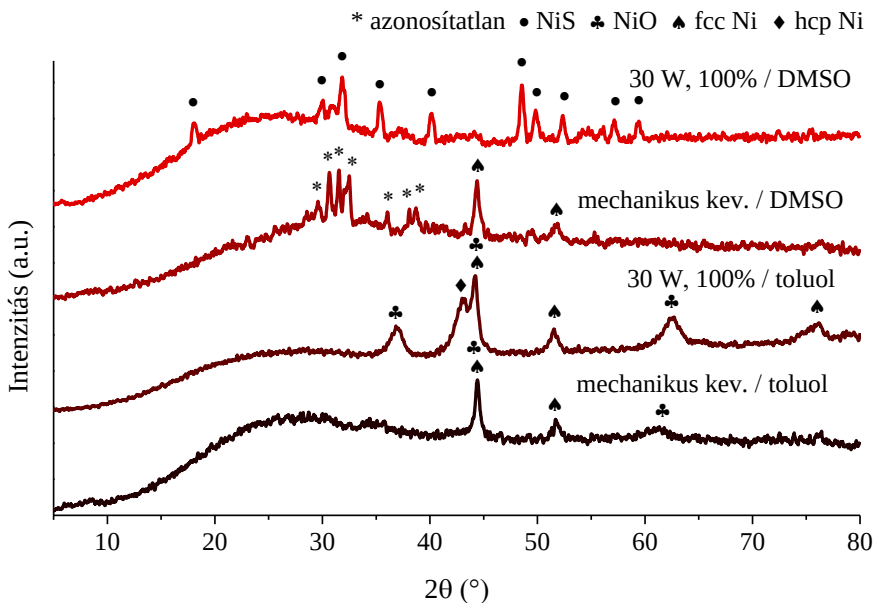
25. ábra *Az optimalizált reakciókörülmények mellett keletkező bifenil hozam és TOF értékek a kiválasztott katalizátorok jelenlétében*

Végül az ultrahangos besugárzás hatását a nanokatalizátorok újrafelhasználására vonatkozóan is megvizsgáltuk. A használt katalizátorokat röntgendiffraktometriás vizsgálatoknak vetettük alá az első 24 h elteltével mindhárom oldószerben (26. ábra). Toluolban és DMSO-ban a katalizátor szerkezete nem változott, a lapcentrált kockarácsú (fcc) nikkelre jellemző reflexiók láthatók. Dimetil-formamidos közegben az fcc szerkezetre jellemző reflexiókon kívül a hexagonális (hcp) (JCPDS#45-1027) és a nikkel-oxidra (JCPDS#78-0643) jellemző reflexiók is megjelentek. Korábbi kísérleteink során (ld 5.1 fejezet) is tapasztaltunk hasonló átalakulást, de kizárólag nikkel-kloridból és nikkel-fluoridból előállított részecskék esetén, a nikkel-bromidból és nikkel-jodidból készült részecskék megőrizték fcc szerkezetüket DMF-ben.



26. ábra *A 30 W, 100%-os ultrahangos besugárzással készült nanokatalizátor 24 h katalitikus felhasználás (DMSO-ban, toluolban és DMF-ben) után készült röntgendiffraktogramjai*

A nanorészecskék katalitikus újrafelhasználását is a korábban kiválasztott két reakciókörülmény (DMSO, 1 h és toluol, 24 h) mellett vizsgáltuk. A 30 W, 100%-os ultrahangos besugárzással készült nanorészecskék katalitikus utóéletét összehasonlítottuk a mechanikus kevertetéssel készültekével. Az első újrafelhasználás után a toluolos közegben az ultrahangos besugárzással készült katalizátorok esetén 71% volt a bifenil hozam, a mechanikusan kevertetett mintáknál 58%. A DMSO, 1 h reakciókörülményekben újrafelhasznált nanorészecskék esetén ezek az értékek 35 és 23% voltak. A hozamok csökkenésének oka lehet a katalizátorok felhasználása során történt szerkezeti változás, mely nem független a katalizátor előállítása során használt kevertetés módjától (27. ábra). A mechanikusan kevertetett részecskék megőrizték szerkezetüket toluolos közegben, az ultrahangos kezelésnek alávetett részecskék diffraktogramján további, a hatszöges (hcp) szerkezetű nikkelre és a nikkel-oxidra jellemző reflexiók jelentek meg. DMSO-ban a mechanikusan kevertetett részecskék diffraktogramjain az fcc-re jellemző reflexiókon kívül azonosítatlan csúcsokat találtunk, amelyek szerves szennyezőkre utalhatnak. Az ultrahangos besugárzással kezelt részecskék DMSO közegben teljes mértékben átalakultak nikkel-szulfiddá (JCPDS# 12-0041).



27. ábra *A 30 W, 100%-os ultrahangos besugárzással és a mechanikus kevertetéssel készült újrafelhasznált nanorészecskék röntgendiffraktogramjai*

A minták összetételét SEM-EDX vizsgálatokkal tanulmányoztuk, melyekből látható, hogy a DMSO közegben használt katalizátorok minden esetben kenet tartalmaztak. Ez is arra utal, hogy a nikkel és a DMSO-ból származó kén reakcióba lépett a katalízis során.

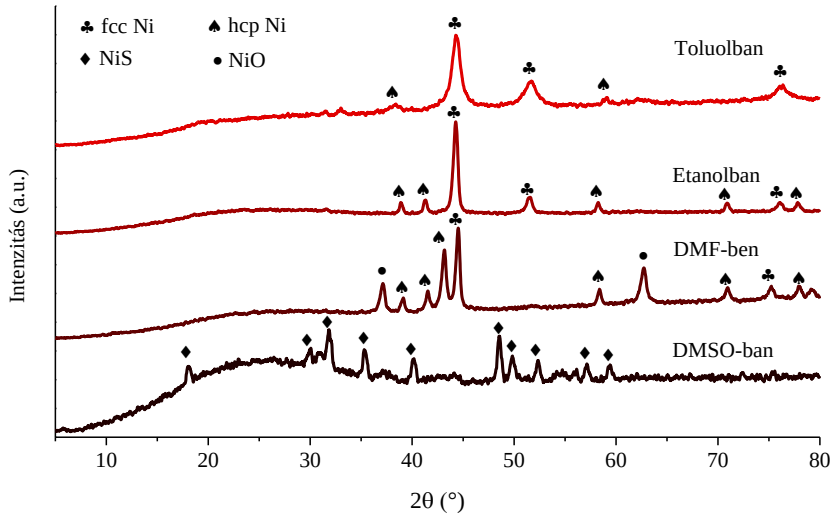
5.3. A Ni nanokatalizátorok szerkezeti változásának vizsgálata különféle oldószerekben és az újrafelhasználási reakciók során

A nikkel nanorészecskék folyadékfázisú katalitikus felhasználásáról már esett szó az irodalmi bevezetésben, azt azonban csak ritkán vizsgálták, hogy a felhasználás során mi történik a katalizátorok szerkezetével. A szakirodalomban sok olyan példa található, amikor többször egymás után alkalmaztak sikeresen, kiváló konverzióval Ni nanokatalizátorokat folyadékfázisú kapcsolási reakciókban [102, 103]. A katalizátor aktivitásának hirtelen csökkenését a részecskék oxidációjával vagy aggregációjával magyarázták, szerkezeti vizsgálatoknak azonban nem vetették alá az ismételt reakciók között a katalizátorokat. Az egyik esetben, hozzánk hasonlóan, DMSO közegben hajtották végre a katalízist. Ekkor már a 2. körben is közel felére csökkent a konverzió; ebben az esetben is a részecskék oxidációjával magyarázták a változást [104]. Az általunk vizsgált folyadékfázisú kapcsolási reakciók során azonban azt tapasztaltuk, hogy a részecskék újrafelhasználhatóságának akadálya nem csupán az oxidáció vagy az összetapadás, hanem szerkezeti változások is, amint ezt a 26. és 27. ábra szemlélteti.

A Ni leggyakrabban fcc kristály formájában fordul elő, azonban létezik hatszöges hcp módosulat is. Azok a fémek, amelyek alacsony rétegződési hibaenergiával (SFE, stacking fault energy) rendelkeznek könnyen átalakíthatóak egyik kristályrácsból a másikba, termikus vagy mechanikus behatással például magas hőmérséklet vagy nyomás alkalmazásával, vagy plasztikus deformációval. A nagy SFE értékkel rendelkező fcc kristályrácsú fémek, ilyen például a nikkel vagy az alumínium, kristályrácsa meglehetősen stabilis és az fcc–hcp átalakítást nehéz végrehajtani. Ötvöző elemek segítségével ez az energia csökkenthető olyan mértékben, hogy az átalakulás megtörténhet [153, 154]. Az átalakításon kívül direkt hcp kristályrácsú Ni nanorészecskék szintézisére számos példa található az irodalomban. Ezeknél a szintéziseknél minden esetben felületaktív anyagokat (olajsav, oleilamin, polietilén-glikol, trietilén-glikol, trioktilfoszfin, trialkilfoszfin-oxid) és extrém körülményeket alkalmaznak [155–157].

Szerkezetváltozás különféle oldószerekben

Bár a katalitikus reakciók során nem alkalmaztunk extrém körülményeket vagy felületaktív anyagot, mégis átalakulást tapasztaltunk a kristályszerkezetben. Az átalakulás okának vizsgálatát a nanorészecskék oldószerkompatibilitásával kezdtük (28. ábra). Kíváncsiak voltunk arra, hogy vajon a visszafolyatási hőmérsékletű szerves közeg hatással van-e a katalizátor szerkezetének átalakulására, vagy a kapcsolási reakció során használt reaktánsok felelősek a változásért.



28. ábra *A különböző oldószerekben, 24 órát, visszafolyatási hőmérsékleten kevertetett fcc Ni nanorészecskék röntgendiffraktogramjai*

Az fcc Ni nanorészecskéket az általunk gyakran használt oldószerekben (etanol, toluol, DMF és DMSO) kevertettük 24 órát visszafolyatási hőmérsékleten, majd a leszűrt és inert atmoszférán szárított részecskék szerkezetét röntgendiffraktometriás vizsgálatokal tanulmányoztuk. A DMSO-ban a minta teljes mértékben átalakult, melyet NiS-ra jellemző reflexiók megjelenése bizonyít (JCPDS#12-0041). A DMF hatására részben oxidálódott a mintánk (JCPDS#78-06439), emellett pedig hcp kristályrácsú nikkelre jellemző reflexiók is láthatók (JCPDS#45-1027) a diffraktogramon. Etanolban is hasonló eredményeket tapasztaltunk, itt azonban a nikkel oxidációja nélkül jött létre a részleges átalakulás. A részecskék toluolos közegben szenvedték a legkisebb mértékű változást. Mivel a katalizátorok a reakciók során alakultak át, és az irodalomból ismeretes, hogy a különböző szerkezetű nikkelkatalizátorok eltérő katalitikus aktivitással rendelkeznek [156], ezért indokoltnak tartottuk az fcc (toluolban kezelt) és az fcc+hcp (etanolban kezelt) szerkezetű részecskéket tartalmazó nanorészecskék katalitikus tulajdonságát tanulmányozni. Ezek az ismeretek választ adhatnak arra, hogy a különböző közegekben hogyan változhat a Ni katalizátorok aktivitási- és újrafelhasználhatósági tulajdonságai, vagy például arra is, hogy vajon a reakció közbeni átalakulás miatt csökken vagy növekszik a Ni nanokatalizátorok aktivitása és/vagy szelektivitása.

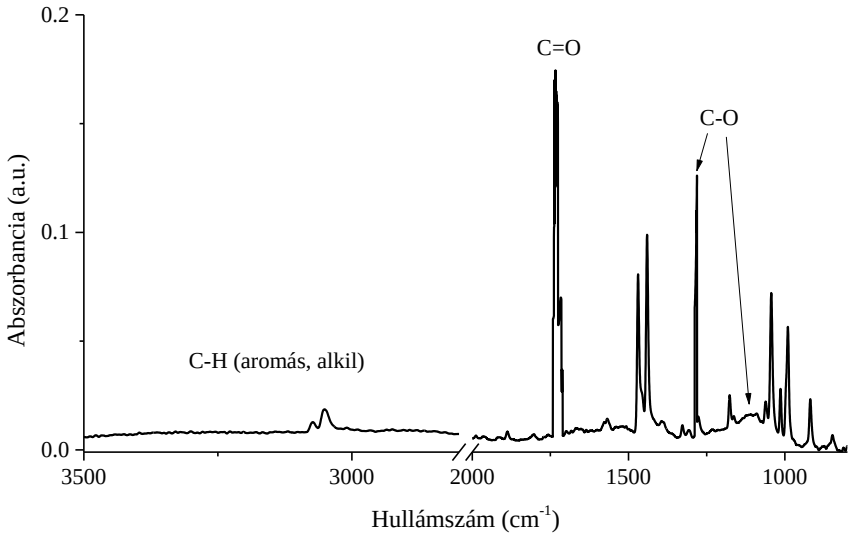
Szerkezetváltozás a katalitikus reakciók során

A katalitikus tulajdonságok összehasonlítását egy olyan reakcióban terveztük elvégezni, ami toluolos közegben hatékonyan működhet, mert a toluolban szenvedték a legkevesebb változást a katalizátorok. A választásunk a toluol oxidációjára esett, ahol a reakcióközeg és a kiindulási anyag is a toluol. A reakció könnyen kivitelezhető és gázkromatográffal jól követhető. További előny az, hogy a toluolon kívül csupán az oxidálószerre (diacetoxi-jódbenzol) és kevés vízre van szükség. Utóbbi hozzáadása azért szükséges, mert a diacetoxi-jódbenzolból *in situ* keletkezik a dihidroxi-jódbenzol, ami a tényleges oxidálószer:

$$PhI(OOCH_3)_2 + H_2O \leftrightarrows PhI(OH)_2 + 2CH_3COOH \text{ [158].}$$

Ennek bizonyítéka az, hogy víz hozzáadása nélkül az oxidáció csak kismértékben játszódik le, ugyanakkor a túl nagy mennyiségű víz hozzáadása sem kedvező [159].

Első lépésben egy vakpróbát végeztünk, amely során nikkelkatalizátor nélkül hajtottuk végre a reakciót visszafolyatási hőmérsékleten, 1 h reakcióidővel. A végeredmény meglepő volt, ugyanis egy olyan fehér színű szilárd anyag vált ki, amely a vékonyréteg és gázkromatográfiás vizsgálatok alapján nem a várt benzoesav. A termék infravörös spektruma alapján megállapítottuk, hogy az anyag a benzoesav-fenilészter volt (29. ábra) [160].



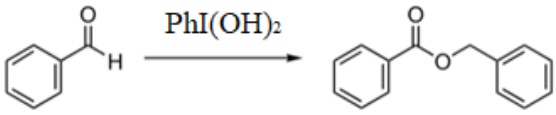
29. ábra *A nikkelkatalizátor nélkül, 1 h reakcióidővel, visszafolyatási hőmérsékleten végrehajtott toluol oxidáció szilárd termékének infravörös spektruma*

Ismert, hogy az aldehidek dizmutálódási reakciójával keletkezhetnek észterek az ún. Tishchenko-reakció során. Feltételezésünk szerint ebben az esetben is ez a típusú reakció játszódott le. A dihidroxi-jódbenzol ugyanis benzaldehiddé oxidálta a toluolt, amely dizmutálódott fenil-benzoáttá (30. ábra). A szilárd minta IR spektrumának felvételén kívül a szűrletet megvizsgáltuk, és abban kismennyiségű benzaldehidet találtunk, ami a fenti feltételezésünket valószínűvé teszi. A dizmutációs reakció katalitikus, általában valamilyen alkoxid a katalizátor, a mi rendszerünk azonban ilyen anyag nincs. Felmerül a kérdés, hogy akkor mi volt a katalizátor? Valószínű, hogy a diacetoxi-jódbenzol nem csak az oxidálószer prekurzora, hanem köze van a katalízishez is.

A szakirodalomban a hipervalens jódvegyületek szerkezetét, csoportosítását, előállítását és alkalmazását jól összefoglalja Zhdankin terjedelmes írása [161]. A hipervalens molekulák azok az V.-VII. főcsoportba tartozó elemek, amelyek vegyértékhéján több elektron található, mint amennyi az oktett szerkezethez szükséges. Az ilyen rendszerek esetén 4-elektronos-3-centrumos kötések találhatóak, amelyeket hipervalens kötéseknek nevezünk. Ezeknek a vegyületeknek számos formája ismert, de a leggyakrabban alkalmazott, kereskedelmi forgalomban könnyen beszerezhető vegyület a diacetoxi-jódbenzol.

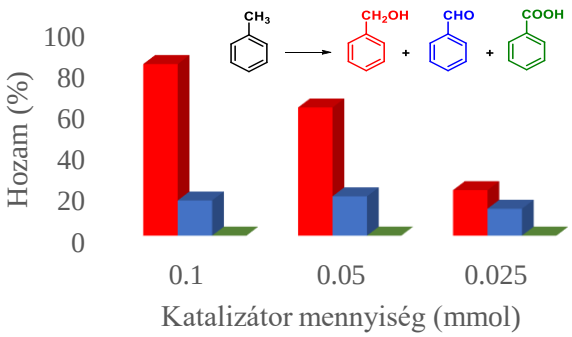
Alkoholok oxidációja során kimutatták, hogy a molekuláris jód kiváló katalizátorként szolgálhat szekunder alkoholok ketonná és primer alkoholok karbonsavvá való oxidációja során. Primer alkoholok vagy aldehidek diacetoxi-jódbenzol/I_2-dal való oxidációja során

metanolos közegben kiváló hozammal keletkeztek észterek. További érdekesség, hogy a benzil-alkohol oxidációja mikrohullámú besugárzással oldószermentesen is sikeres volt aldehiddé és ketonná egy hipervalens jódvegyülettel [161]. Mindezek alapján valószínűsíthető az, hogy az általunk használt rendszerben is az oxidálószerként hozzáadott diacetoxi-jódbenzolból keletkező dihidroxi-jódbenzol oxidálta a toluolt benzaldehiddé, majd ugyanez a vegyület és/vagy a nem hidrolizált diacetoxi-jódbenzol katalizálta a benzaldehid dizmutációs reakcióját fenil-benzoátot eredményezve végtermékként.



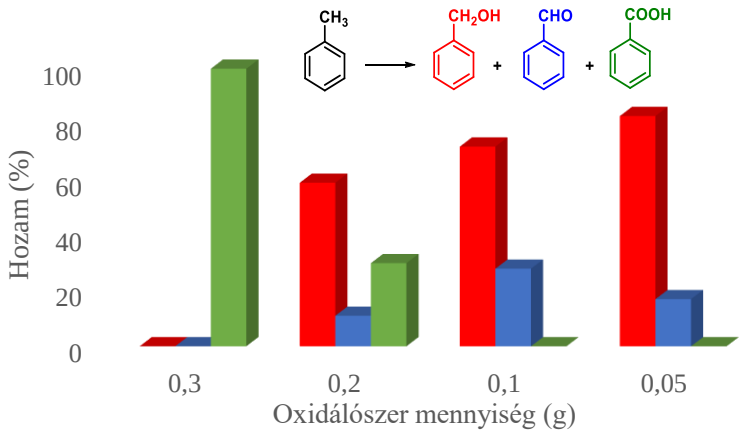
30. ábra *A benzoesav-fenilészter kialakulása benzaldehidből dihidroxi-jódbenzollal*

A kísérleteket természetesen ezen a ponton nem fejeztük be, a vakpróba meglepetése után kíváncsiak voltunk, mi történik a rendszerrel az általunk előállított, katalizátornak szánt, nikkel nanorészecskék hozzáadása után. A reakció optimalizálása során az fcc kristályrácsú nikkel nanorészecskéket alkalmaztuk, majd az optimalizált körülmények között hasonlítottuk vele össze az fcc+hcp kristályrácsú részecskéket. Az optimalizálást a nikkel nanorészecskék mennyiségének változtatásával kezdtük. Azt találtuk, hogy már kismennyiségű (0,025 mmol) Ni hozzáadásával sem keletkezett észter, helyette benzil-alkohol és benzaldehid képződött némi benzoesav kelekezése mellett. A hozzáadott Ni mennyiségét növelve a toluol átalakulása eléri a maximumot és benzil-alkohol szelektívnek nevezhetjük katalizátorunkat (31. ábra). Ebben az esetben az történik, hogy a Ni nanorészecskék benzilalkohollá redukálják a benzaldehidet, és gátolják a dizmutálódási reakciót.



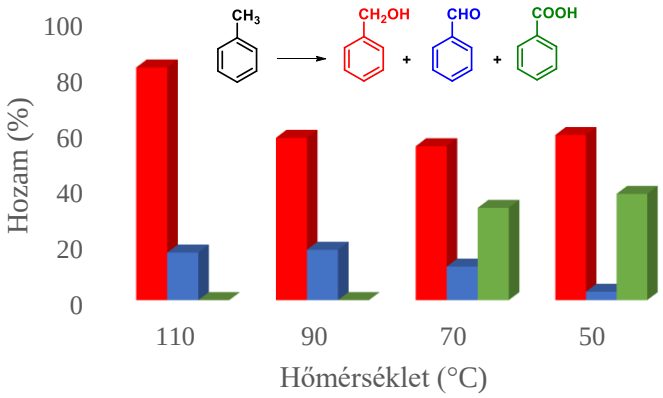
31. ábra *A toluol oxidációjának termékeloszlása különböző mennyiségű Ni nanokatalizátor hozzáadásával, 1 h reakciódő után, visszafolyatási hőmérsékleten, 0,05 g diacetoxi-jódbenzollal*

A megfelelő mennyiségű nanorészecske kiválasztása után a diacetoxi-jódbenzol mennyiségének hatását is megvizsgáltuk (32. ábra). Az oszlopdiagramokon jól látható, hogy a nagyobb mennyiségű oxidálószer (0,3 g) hozzáadása esetén a teljes toluol mennyiség benzoesavvá alakul. Csökkentve az oxidálószer mennyiségét a toluol konverzió változatlanul maximális, de a keletkező termékek eloszlása változó. A benzil-alkohol szelektivitásra vonatkozóan a legkedvezőbb mennyiség a 0,05 g (0,155 mmol), ezért a további reakciók során ezt a mennyiséget használtuk.



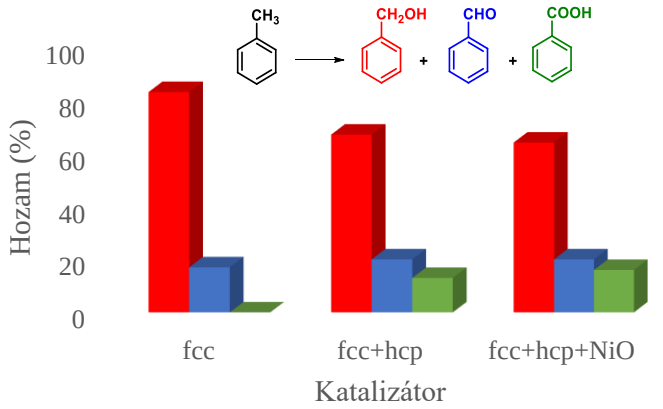
32. ábra *A toluol oxidációjának termékeloszlása különböző mennyiségű diacetoxi-jódbenzol (oxidálószer) hozzáadásával 1 h reakcióidő után, visszafolyatási hőmérsékleten, 0,1 mmol Ni nanorészecske jelenlétében*

A reakciót ezután négy különböző hőmérsékleten (110, 90, 70 és 50°C) játszattuk le (33. ábra) és azt tapasztaltuk, hogy a visszafolyatási hőmérséklet volt a legkedvezőbb. A hőmérséklet csökkentésével párhuzamosan ugyanis benzoesav keletkezik a rendszerben, amely visszaszorítja a benzil-alkohol és benzaldehid keletkezését.



33. ábra *A toluol oxidációjának termékeloszlása 110, 90, 70 és 50°C-on, 1 h, 0,155 mmol oxidálószer és 0,1 mmol Ni nanorészecske hozzáadásával*

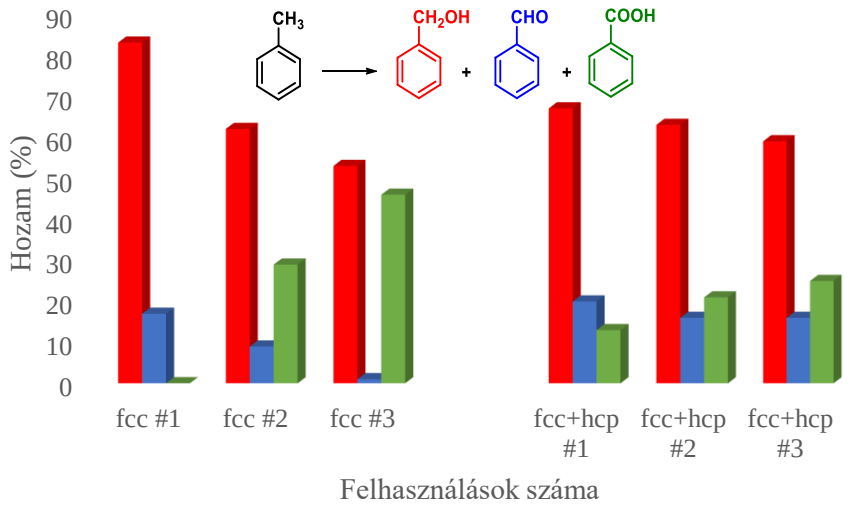
A reakciókörülmények optimalizálása után eljutottunk a különböző szerkezetű Ni nanorészecskék katalitikus összehasonlításához. Először a toluolos (fcc), etanolos (fcc+hcp) és a DMF-es (fcc+hcp+NiO) közegben kezelt nanorészecskéket hasonlítottuk össze az optimális reakciókörülmények között (34. ábra). Egyértelműen látható, hogy a különböző szerkezetű Ni nanorészecskéket tartalmazó rendszerek eltérő katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek. A toluol teljes átalakítására mindegyik katalizátor képes, a keletkező termékek és azok aránya azonban eltérő. Az fcc szerkezetű nanorészecske esetén benzoesav nem keletkezik a rendszerben, míg a másik két katalizátor esetén igen. A nikkel-oxidot tartalmazó katalizátor közel hasonló szelektivitással rendelkezik, mint az fcc+hcp nikkelt tartalmazó. Már ezek az eredmények is egyértelműen igazolják, hogy a Ni nanokatalizátorok reakció közbeni átalakulása hatással van a katalízisre, hiszen a különböző formák eltérő katalitikus aktivitással és szelektivitással rendelkeznek. Ennek tudatában megállapítható, hogy pl. a Ni nanokatalizátorok aktivitásának csökkenése nem csupán a részecskék oxidációjának vagy aggregációjának tudható be, de a katalizátor szerkezeti átalakulásának is.



34. ábra *A toluol oxidációjának termékeloszlása 1 h, visszafolyatási hőmérsékleten, 0,155 mmol oxidálószer és 0,1 mmol különböző szerkezetű Ni nanorészecske hozzáadásával*

Ezután az fcc és fcc+hcp szerkezetű Ni nanorészecskék újrafelhasználhatóságát is összehasonlítottuk (35. ábra és 6. táblázat). Az fcc szerkezet esetén látható, hogy a 3. felhasználás során már jelentősen megnövekedett a keletkező benzoesav mennyisége. Ennek oka az lehet, hogy a katalizátor szerves szennyezőktől való megtisztítása igen nehézkes, így a felületen maradt korábbi termékeket továbbvisszük a következő felhasználás kiindulási rendszerébe, és ez elősegíti a benzoesav keletkezését. A szerves szennyezők jelenléte a röntgendiffraktogarmokon is látható (36. ábra), ezek hatékony eltávolítására a későbbiekben szeretnénk kidolgozni egy megfelelő módszert. Egy másik ok, ami ezzel összefüggésbe hozható az, hogy az (fcc) kiindulási 41 m^2/g fajlagos felület már az első használat után 12 m^2/g-ra csökkent. Így, mivel a szerves szennyezők elfedik a katalizátor jelentős részét, annak szelektivitása csökken és aktivitása is megváltozik. A hcp szerkezetű nikkelt is tartalmazó rendszerben is megfigyelhető a benzoesav keletkezése, de nem akkora mértékben. A katalizátorok aktivitásának vizsgálatához kiszámoltuk a TOF (h^{-1}) értékeket.

Abban az esetben, amikor a katalizátor fcc és hcp kristályrácsú nikkelt is tartalmazott, a röntgendiffraktogramokból megállapítottuk, hogy 50-50 m/m %-ban volt jelen mindkét típusú nikkel [162].



35. ábra *A toluol oxidációjának termékeloszlása 1 h, visszafolyatási hőmérsékleten, 0,155 mmol oxidálószer és 0,1 mmol fcc és fcc+hcp szerkezetű Ni nanorészecske hozzáadásával többszöri felhasználáskor*

A 6. táblázat értékeiből jól látható, hogy a katalizátorok aktivitását jelentősen befolyásolja az összetétel. Az első felhasználás előtt ugyanis a fajlagos felületi értékek közel

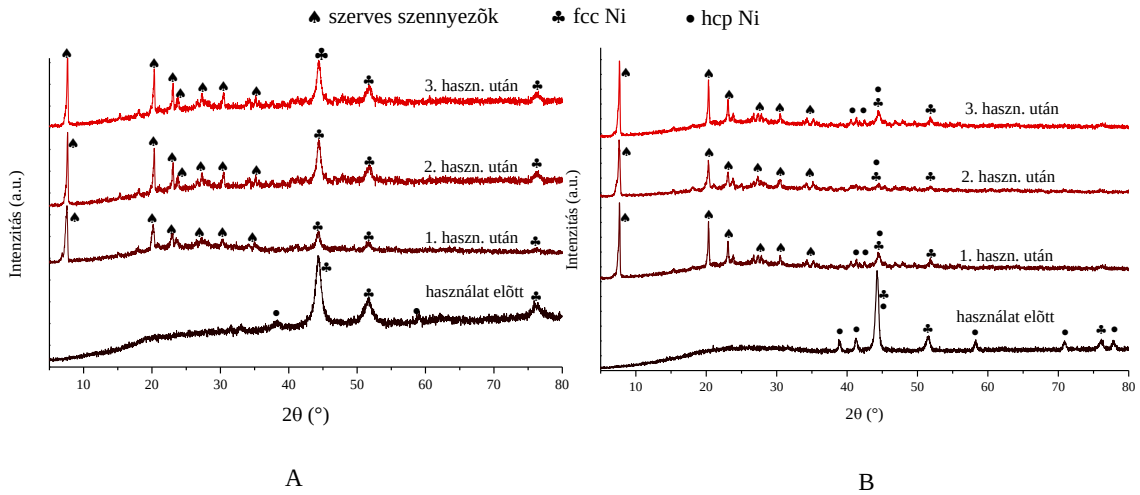
azonosak. Az újrafelhasználást tekintve az aktivitási értékek csökkentek az felhasználási körök során, ahol a rendszer tartalmazott hcp nikkelt is a csökkenés kisebb mértékű volt.

Ezek a mérési eredmények magyarázatul szolgálhatnak az irodalomban korábban tapasztalt katalitikus aktivitás csökkenésre. Vagyis a katalizátorok aktivitása vagy a keletkező termék hozama nem feltétlenül a katalizátor oxidálódásának vagy aggregálódásának köszönhető csupán, hanem fontos szerepet játszik a katalizátor szerkezetének átalakulása is.

6. táblázat

Az fcc és az fcc+hcp részecskék újrafelhasználási eredményeit összefoglaló táblázat

Katalízis	benzil-alkohol hozam (%)	katalizátor fajlagos felülete (m^2/g)	TOF (h^{-1})
fcc #1	83	41	1,29
fcc #2	62	12	0,96
fcc #3	53	4	0,82
fcc+hcp #1	67	42	1,04
fcc+hcp #2	63	13	0,98
fcc+hcp #3	59	12	0,91



36. ábra *A katalízis során felhasznált nanorészecskék (A: toluolban kezelt, B: etanolban kezelt) röntgendiffraktogramjai a felhasználási körök után*

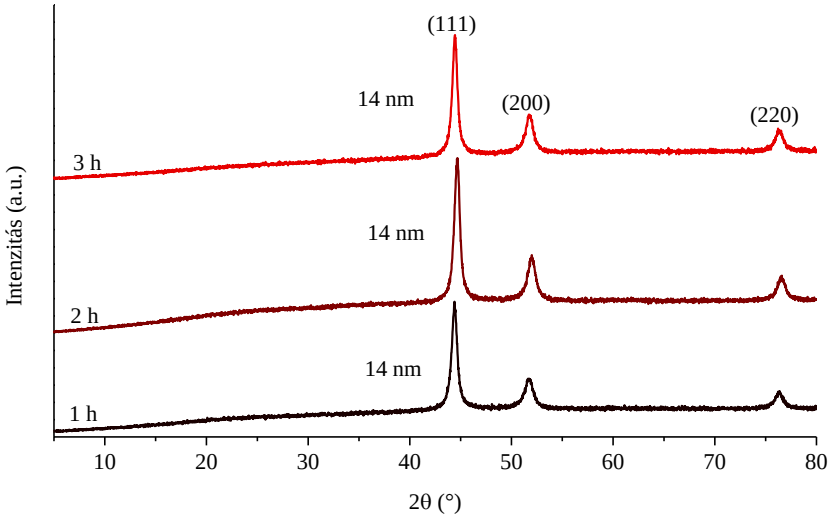
5.4. Alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxidok előállítása, jellemzése és katalizátorhordozóként való felhasználása

Már az irodalmi előzményekből is láthattuk, hogy a nanorészecskéket gyakran valamilyen hordozóra viszik fel, és katalitikus hatásukat úgy vizsgálják. Ennek a módszernek az egyik előnye az, hogy kevesebb nanorészecske is elegendő a reakció lejátszódásához. A fém-oxidokon [105–108] kívül az alumínium-hidroxidot is alkalmazták már katalizátorhordozóként

számos esetben [163–166]. Így, a kutatócsoportunk korábbi tapasztalatait felhasználva előállítottunk olyan alumíniumban gazdag nikkeltartalmú réteges kettős és hármas hidroxid hordozókat, amelyek közel 80%-át $Al(OH)_3$ alkotja. Ezekre a hordozókra poliolos eljárással készült nikkel nanorészecskéket vittünk fel impregnálással, majd az így kapott anyag katalitikus aktivitását teszteltük a CO_2 redukciós reakciójában. A hordozó bázikus felületén a CO_2, a Ni nanorészecskéken pedig a H_2 molekulák atomjaikra disszociált formában képesek adszorbeálódni, így van esély arra, hogy anyagunk katalitikus aktivitást fog mutatni a CO_2 hidrogenatív átalakulásaiban.

Ni nanorészecskék szintézise etilén-glikolban és a részecskék szerkezetvizsgálata

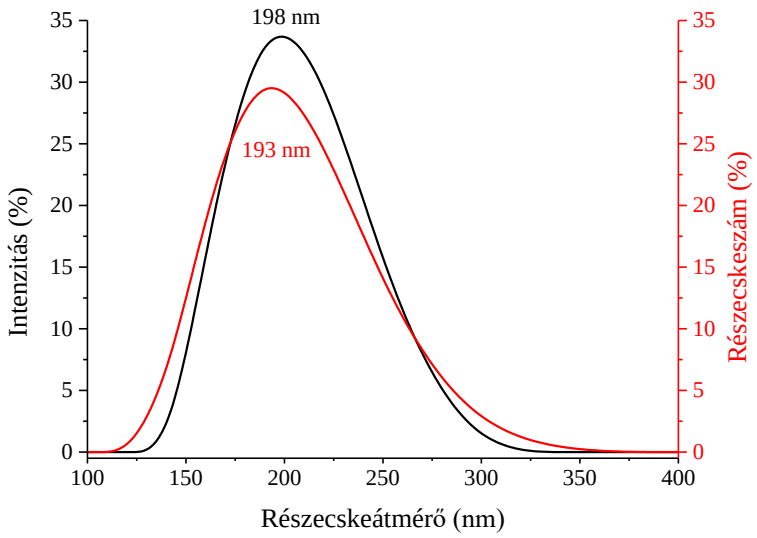
Munkánk első lépése volt a Ni nanorészecskék szintézise és szerkezetük vizsgálata. Mivel az aggregátumok méretét a lehető legkisebb méretűre akrtuk csökkenteni, a szintéziseket etilén-glikolban hajtottuk végre, amely egyszerre szolgál felületaktív anyagként és reakcióközegként. A szintéziseket 75°C-on 1, 2, illetve 3 h reakcióidővel, mechanikus kevertetéssel játszattuk le.



37. ábra *Az etilén-glikolos közegben előtállított nikkel nanorészecskék röntgendiffraktogramjai 1, 2, illetve 3 h reakcióidő elteltével*

Az XRD eredmények (37. ábra) alapján látható, hogy már 1 h után sikeresen szintetizáltunk fázistiszta Ni nanorészecskéket, így a korábbi reakcióidőt is negyedére tudtuk csökkenteni. A reakcióidő növelése a primer részecskeméretekre sem volt hatással, az 14 nm volt mindhárom esetben.

A kiválasztott nanorészecskék (1 h, 75°C) primer részecskeméretén túl az aggregátumok méretét is megvizsgáltuk dinamikus fényszórás méréssel. A DLS eredmények alapján látható (38. ábra), hogy a rendszerben 120–320 nm tartományban találhatók részecskék, és a leggyakoribb részecskeátmérő a 193 nm volt. Az intenzitás szerinti és a részecskeszám szerinti görbék közel egybeesnek, amely arra utal, hogy a rendszerünk nagymértékben monodiszperznek tekinthető (PdI=0,083). Ez azért is rendkívül előnyös, mert a hordozók felületén megközelítőleg azonos méretű Ni nanorészecskéket tudunk eloszlatni a későbbiekben, amely a katalitikus reakciók értelmezése szempontjából könnyebbséget jelent.

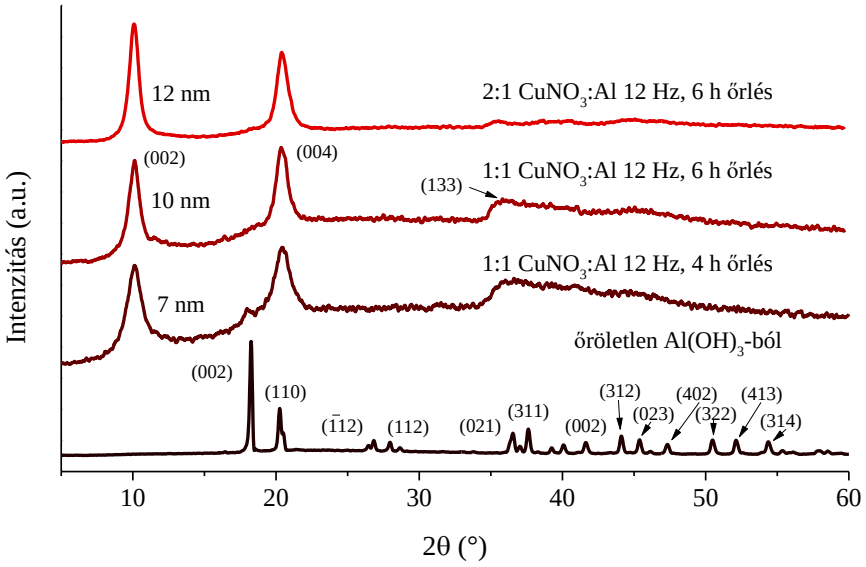


38. ábra *Az etilén-glikolos közegben előtállított (1 h, 75°C) nikkel nanorészecskék intenzitás (fekete) és részecskeszám (piros) szerinti méreteloszlási görbéi a DLS mérések alapján*

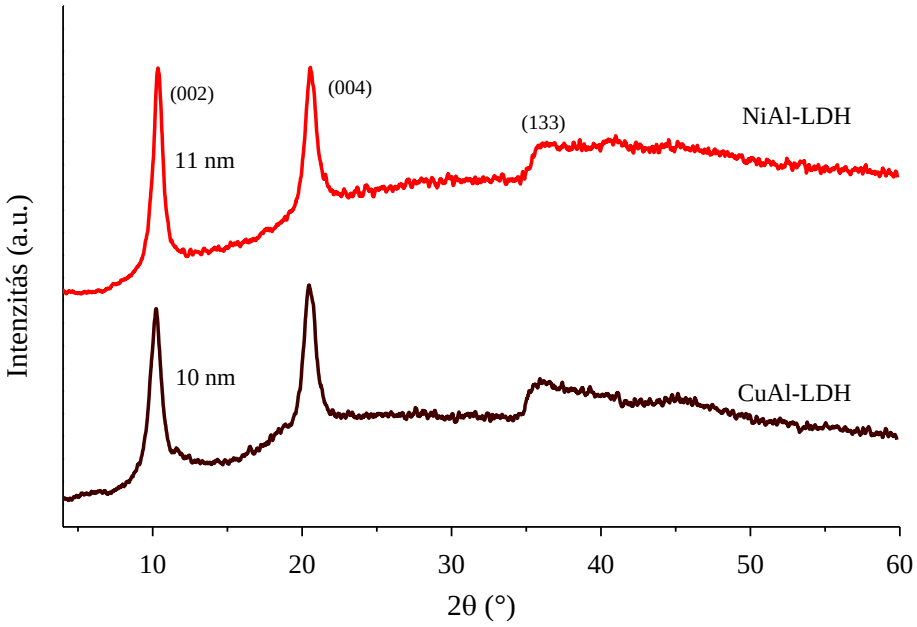
A hordozók szintézise és szerkezeti jellemzésük

Miután sikerült előállítanunk a megfelelő tisztaságú és méreteloszlású nanorészecskéket, a következő lépés a hordozók szintézise volt. A fázistiszta alumíniumban gazdag NiAl-LDH előállítására már volt korábban is példa az irodalomban [127], a CuAl-LDH-t azonban eddig nem sikerült előállítani melléktermék nélkül. Előkísérleteink során az őrlési idő és a Cu^{2+}:Al^{3+} arányának változtatásával próbáltuk meg végrehajtani a szintézist. A diffraktogramokból látható (39. ábra), hogy a mechanikus aktiválás itt is elengedhetetlen, mert az őrletlen $Al(OH)_3$ oktaéderes üregeibe nem képesek beépülni a Cu^{2+}-ionok, így nem alakul ki az LDH szerkezet, csupán az $Al(OH)_3$-ra jellemző reflexiók láthatók (ld. legalsó XRD a 39. ábrán). A kiindulási anyag mechanikai aktiválásával a röntgendiffraktogramokon megjelennek az LDH-kra jellemző reflexiók 10,1°, 20,4°és 35,6° 2Θ értékeknél. A 4 órás őrlési idő azonban nem bizonyult még elegendőnek, mert az LDH reflexióin kívül az $Al(OH)_3$-ra jellemző reflexió

is látható 18° 2Θ-nál. A 6 h őrlés után ez a reflexió eltűnik, és csak a fázistiszta CuAl-LDH-ra jellemző reflexiók láthatók – jegyezzük meg mégegyszer, hogy fázistiszta CuAl-LDH előállítása újdonságnak számít. Látható, hogy a Cu^{2+}-ionok anyagmennyiségének megduplázásával nem történt jelentős változás az anyag szerkezetét és összetételét illetően, így a továbbiakban az 1:1 arányt alkalmaztuk, ahogyan a NiAl-LDH-k esetén is (40. ábra).



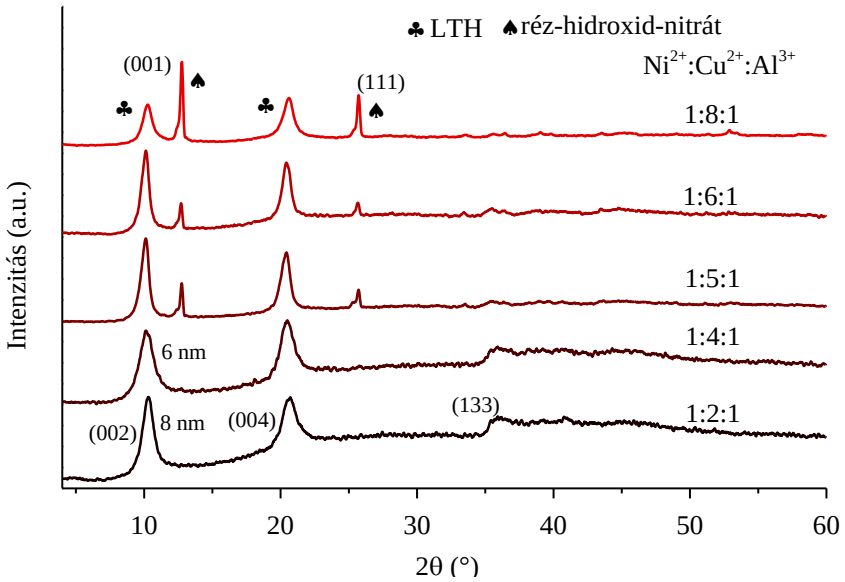
39. ábra *A különböző mechanikai őrlési idővel előkezelt, 1:1 és 2:1 Cu^{2+}:Al^{3+} fémarányú 85°C-on készült CuAl-LDH-k röntgendiffraktogramjai*



40. ábra *A 6 h, 12 Hz mechanikus aktiválással, 85°C-on, 1:1 mólarányban készült, NiAl- és CuAl-LDH-k röntgendiffraktogramjai*

Fázistiszta CuAl-LDH és NiAl-LDH sikeres szintézise után, ezek kombinálásával a Cu^{2+}, Ni^{2+} és Al^{3+}-ionokat egyszerre tartalmazó alumíniumban gazdag réteges hármas hidroxidok előállítására tettünk kísérletet.

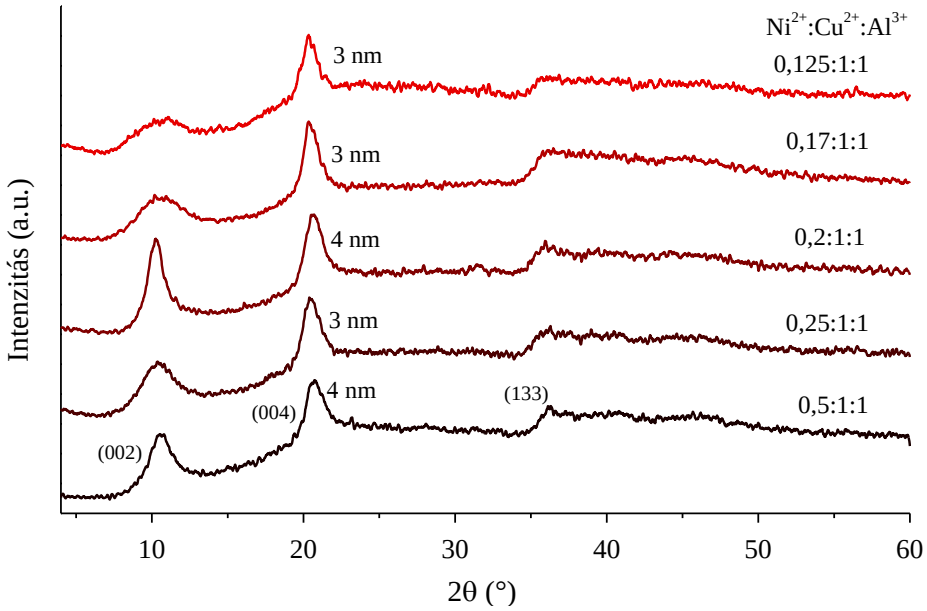
Az alumíniumban gazdag NiCuAl-LTH-k előállítása során először a Cu^{2+}-ionok mennyiségének növelésével próbálkoztunk állandó Ni^{2+}- és Al^{3+}-ion koncentráció mellett. A diffraktogramokon látható, hogy egy bizonyos Cu^{2+}-ion arány felett megjelennek a réz-hidroxid-nitrát szennyezőre jellemző reflexiók (JCPDS#75-1779) (41. ábra).



41. ábra *A NiCuAl-LTH-k röntgendiffraktogramjai változó bemérési Cu^{2+}-ion mólarányoknál*

A részleges sikerek után a Cu^{2+}- és Al^{3+}-ionok arányát állandó (1:1) értéken hagytuk, és a Ni^{2+}-ionok arányát kezdtük csökkenteni. Ezzel a módszerrel minden esetben sikeresen állítottunk elő fázistiszta NiCuAl-LTH-t változatos Ni^{2+}-ion arányok mellett és közel azonos részecskemérettel (42. ábra).

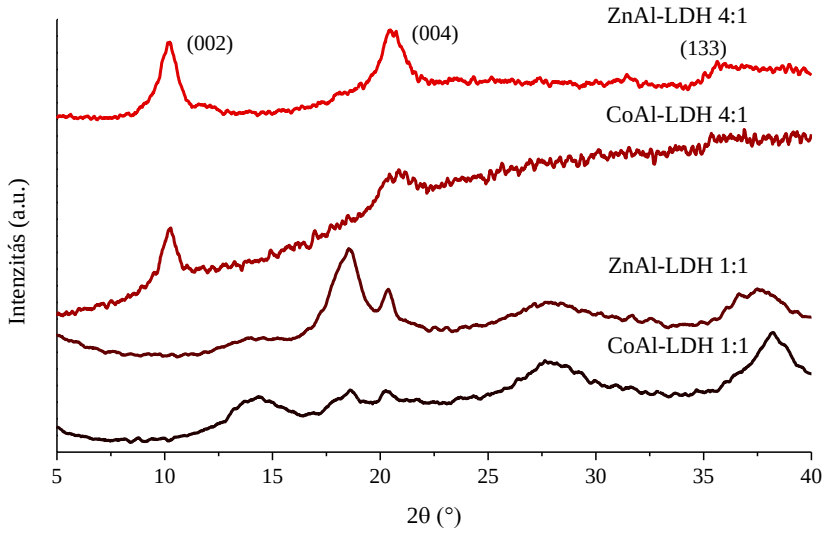
Mivel ilyen réteges szerkezetű anyagokat korábban nem állítottak elő az irodalomban, a reflexiók azonosítását (Miller-indexelését) a Britto és munkatársa [167] által előállított rétegközi nitrát aniont tartalmazó CoAl-LDH diffraktogramja alapján végeztük el a kettős és hármas hidroxidok esetén is. A jellemző reflexiók 10,5°, 20,8° és 40° 2Θ értéknél jelennek meg, az (133)-as Miller-indexszel ellátott reflexiók az alapvonal emelkedés miatt láthatók kevésbé. A hordozók átlagos krisztallitméretét a (002) reflexiókból számoltuk ki a Scherrer-egyenlet segítségével.



42. ábra *A NiCuAl-LTH-k röntgendiffraktogramjai változó bemérési Ni^{2+}-ion mólarányok esetén*

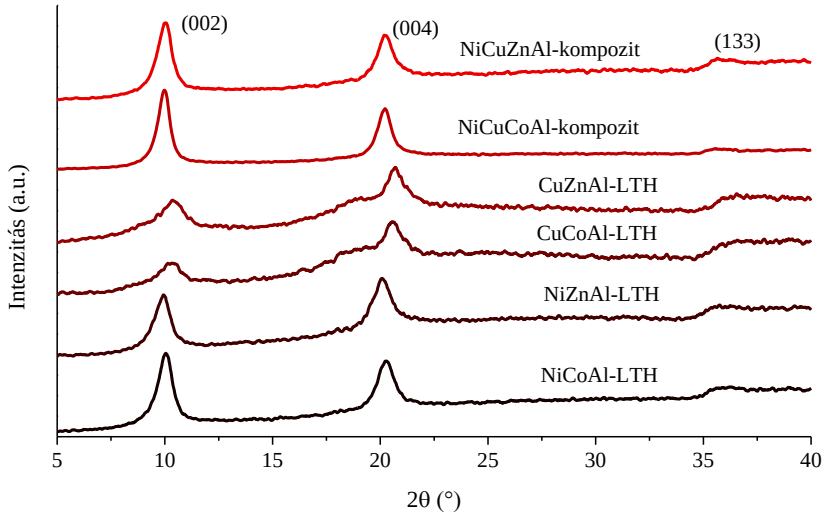
A NiCuAl-LTH-k sikeres szintézise után esély nílt arra, hogy kiegészíthetővé válik az beépülési sor (Li^{+} >$Ni^{2\ +}$>>Co^{2+} ~Zn^{2+}), amely leírja, hogy az adott fémionoknak mekkora a beépülési affinitásuk az alumínium-hidroxid rétegeibe. Eddig a Cu^{2+}-ionok helyét nem lehetett megmondani, mert korábban nem sikerült fázistiszta formában előállítani CuAl-LDH-t. Az esély realizáláshoz azonban szintetizálnunk kellett CuZnAl-, CuCoAl-, NiZnAl- és NiCoAl-LTH-kat is.

Először a CoAl- és ZnAl-LDH-k előállításával foglalkoztunk. Kezdetben 1:1 kiindulási mólarányt alkalmaztunk, de ez nem vezetett sikeres szintézishez, így egy magasabb, 4:1-es mólaránnyal próbálkoztunk, amely már megfelelőnek bizonyult (43. ábra). Az, hogy csak a magasabb bemérési Co^{2+}- és Zn^{2+}-ion koncentráció volt elegendő az LDH kialakulásához abból adódik, hogy ezek a fémionok a beépülési sor végén találhatók.



43. ábra *Az 1:1 és 4:1 bemérési mólaránnyal készült CoAl- és ZnAl-LDH-k röntgendiffraktogramjai*

Ezután CuZnAl-, CuCoAl-, NiZnAl- és NiCoAl-LTH-kat hoztunk létre, a korábbi szintézismódszerekkel, 1:1:1 kiindulási mól arányt alkalmazva (44. ábra). A szintézisek sikerességét röntgendiffraktometriával, összetételüket pedig a SEM-EDX technika alkalmazásával vizsgáltuk. Minden esetben az LDH-kra jellemző reflexiók jelentek meg, így a szintézis sikeres volt. A téma teljes körbejárása érdekében előállítottunk két olyan alumíniumban gazdag réteges szerkezetű anyagot, amelyeket az alumínium-hidroxidon kívül három fémsó együttes bemérésével készítettünk. Ebben az esetben is az alumíniumban gazdag LDH-kra/LTH-kra jellemző reflexiók jelentek meg a diffraktogramokon. A SEM-EDX vizsgálatok alapján, a fémionok eloszlása egyenletes volt, mindhárom fémion beépítése sikerült.



44. ábra *Az alumíniumban gazdag NiCoAl-, NiZnAl-,CuCoAl- és CuZnAl-LTH-k és a NiCuCoAl- és NiCuZnAl-tartalmú réteges szerkezetű anyagok (kompozitok) röntgendiffraktogramjai*

A kompozitok összetételét SEM-EDX mérésekkel határoztuk meg és a 7. táblázatban foglaltuk össze az eredményeket. A bemérés során a különböző M(II) és Al^{3+}-ionok mólaránya 1:4 volt (táblázatban külön nincsenek feltüntetve).

Az eredmények alapján az általunk kiegészített beépülési sor a következő: Ni^{2+}>**Cu^{2+}**>>Co^{2+}>Zn^{2+}. Az összetétel alapján az is meghatározható, hogy a Ni^{2+}-ionok beépülési affinitása 4-5 ször nagyobb, mint a Cu^{2+}-ionoké. Továbbá a Co^{2+}-ionok beépülési affinitása is csak kis mértékben haladja meg a Zn^{2+}-ionokét az LTH-k esetén, de mindkettő közel 10-szer kisebb beépülési affinitással rendelkezik, mint a réz kation.

7. táblázat

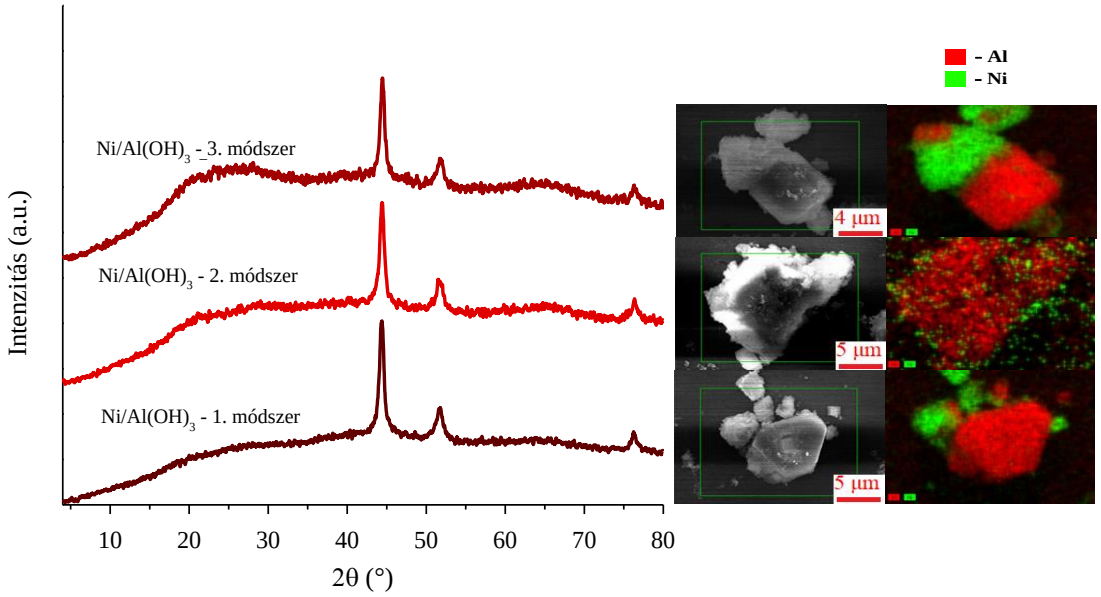
Az alumíniumban gazdag réteges szerkezetű anyagok összetételét, a bemért és beépült fémionok mólarányát összefoglaló táblázat

Kompozit	Kezdeti összetétel (mól arány)	Beépült összetétel (at.%)
NiCuAl	0,125:1	1:2
	0,17:1	1:1,3
	0,2:1	1:1
	0,25:1	1,3:1
	0,5:1	4:1
	1:1	4:1
	1:2	4:1
	1:4	1,5:1
NiCoAl	1:1	18:1
NiZnAl	1:1	14:1
CuCoAl	1:1	10:1
CuZnAl	1:1	9:1
NiCuCoAl	1:1:1	15:3:0,3
NiCuZnAl	1:1:1	16:2,5:0,4

A hordozós katalizátorok készítése és szerkezeti jellemzésük

Az általunk előállított nanorészecskék hordozóra való felvitelével olyan nanokompozitokat állíthatunk elő, melyeket a későbbiekben katalitikus reakciókban alkalmazhatunk katalizátor prekurzorként. Ezek főként gázfázisú reakciók lehetnek, mert folyadékfázisban félő, hogy a nanorészecskék lemosódnak a hordozó felületéről.

A nanorészecskéket impregnálással vittük fel $Al(OH)_3$ felületére etanolos közegben, háromféleképpen. Mivel a későbbiekben használni kívánt hordozóink legnagyobb részét $Al(OH)_3$ építi fel, ezért választottuk hordozóként a felviteli eljárás optimalizálásához. A kompozit előállításának sikerességét röntgendiffraktometriával, a részecskék hordozón való eloszlását SEM-EDX-szel ellenőriztük. Mivel a hordozót őrléssel előkezeltük, amorf formában van jelen a rendszerben, így a rá jellemző reflexiók nem láthatók, csak a Ni nanorészecskékre jellemzők (45. ábra).



45. ábra *Őrölt $Al(OH)_3$-hordozóra különböző módszerrel felvitt Ni nanorészecskék röntgendiffraktogramjai és SEM-EDX felvételei*

A diffraktogramoktól eltérően, a SEM-EDX felvételeken már jelentős különbség látható az egyes módszerek között. Abban az esetben (1. módszer), amikor szilárd por formájában mértük össze a hordozót és a nanorészecskét, ebből készítettünk szuszpenziót etanolos közegben, majd 1 órán át kevertettük és szárazra pároltuk, a SEM-EDX felvételen jól látható (piros: Al, zöld: Ni), hogy a részecskék szeparáltan helyezkednek el a hordozón, így ez a módszer nem megfelelő. A 2. és 3. módszer esetén a kezdeti lépések megegyeztek, vagyis

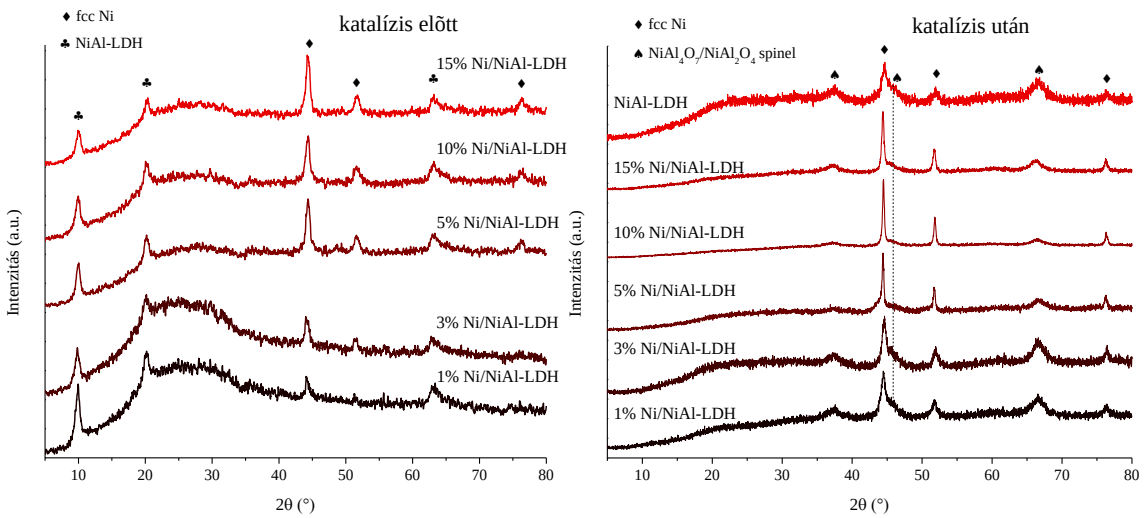
készítettünk egy nanorészecske-etanol szuszpenziót és egy hordozó-etanol szuszpenziót. A 2. módszernél a nanorészecskék szuszpenzióját ultrahangos kezelés közben lassan csepegtettük a hordozók szuszpenziójához, majd a szuszpenziót további 1 órára ultrahangos kádba helyeztük. A 3. módszernél mechanikus kevertetés közben végeztük el ezeket a lépéseket. A különbség egyértelműen látható a SEM-EDX felvételeken, az ultrahangos kevertetés hatására egyenletes a részecskék eloszlása a hordozón, míg mechanikus kevertetéssel nem jártunk sikerrel.

A fenti eredményeket figyelembe véve a nanorészecskéket a 2. módszerrel vittük fel NiAl-LDH hordozó felületére 1, 3, 5, 10 és 15 m/m%-os mennyiségben.

Ni/NiAl-LDH kompozitok katalitikus felhasználása CO_2 hidrogénezési reakcióban

Bár az előállított réteges szerkezetű anyagok katalizátor és/vagy katalizátorhordozóként való használatára vonatkozó vizsgálataink még kezdeti fázisban vannak, néhány olyan eredményt bemutatunk, amelyeket eddig elértünk a szén-dioxid redukciós kísérleteink során.

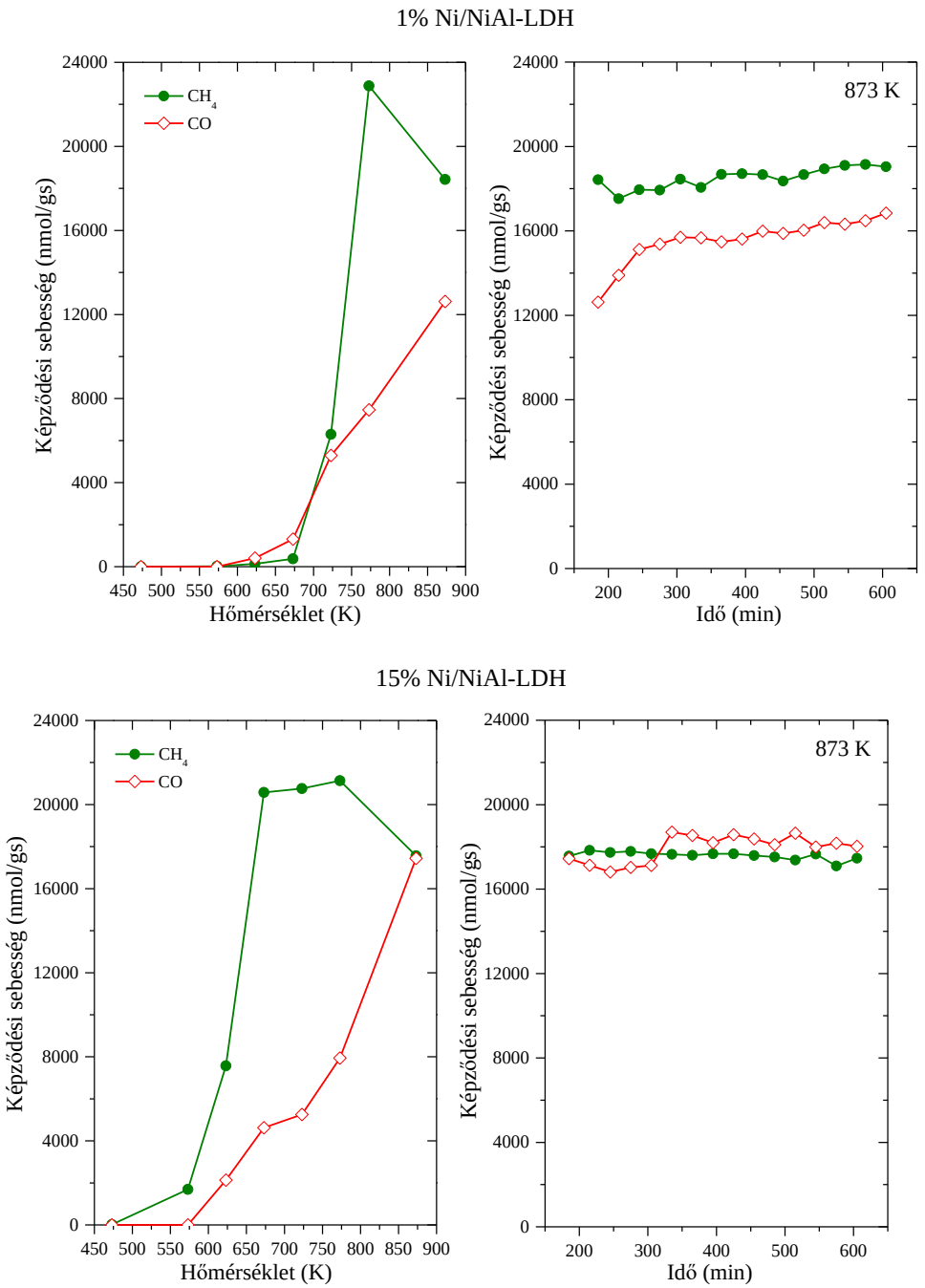
A katalitikus reakciók előtt a Ni/NiAl-LDH kompozitokat előkezeltük; a mintákat először 30 percig 200°C-on oxidáltuk, majd argonnal való mosás után 60 percig hidrogénnel redukáltuk, szintén 200°C-on. Az elkészített mintáink csupán katalizátorprekurzornak tekinthetők, mert a hőmérséklet emelésével a katalizátorok szerkezete és összetétele megváltozik, és azt még nem tudtuk megvizsgálni, hogy melyik állapot hogyan befolyásolja a katalízist. A termikus vizsgálatok alapján a NiAl-LDH felületéről 150°C körül eltávoznak a fiziszorbeált vízmolekulák, majd 250°C-nál a rétegközi vízmolekulák. További tömegvesztést tapasztaltunk 330°C-nál, amely a rétegek dehidratációja és a rétegközi anionok bomlására utal. A CO_2 hidrogénezési reakciók hőmérsékletfüggésének (450–873 K) és a katalizátorok stabilitásának vizsgálata (873 K, 600 min) után megvizsgáltuk a katalizátorok szerkezetét (46. ábra). A röntgendiffraktogramokon a Ni nanorészecskék reflexiói mellett $NiAl_4O_7$/$NiAl_2O_4$ spinelre (spinelekre) jellemző csúcsok jelentek meg 37,2°; 45,4° és 66,3° 2Θ értékeknél (JCPDS#78-1601 és JCPDS#10-0399) [168, 169].



46. ábra *A CO_2 hidrogénezési reakció előtt és után készült röntgendiffraktogramok az 1% Ni/NiAl-, 3% Ni/NiAl-, 5% Ni/NiAl-, 10% Ni/NiAl-, és 15% Ni/NiAl-LDH kompozitokról*

A CO_2 hidrogénezési reakciók során CO és CH_4 termékek keletkezését tapasztaltuk és képződési sebességüket vizsgáltuk a hőmérséklet függvényében. A maximálisan keletkező CO és CH_4 mennyiségeket a 8. táblázatban tüntettük fel a hozzájuk tartozó hőmérsékletekkel. A legkisebb (1%) és legnagyobb (15%) mennyiségű nanorészecskét tartalmazó kompozit CO és CH_4 képződési sebességének hőmérséklet- és reakcióidőfüggése a 47. ábrán látható. A hőmérsékletfüggést vizsgálva (bal oldali ábrák) látható, hogy a termékek képződése csak magas hőmérsékleten kezdődik el (~650 K), amely a magas aktiválási energiájának tudható be. Látható, hogy a két kiemelt kompozit esetén a reakció metánszelektív, míg a többi esetben közel fele-fele arányban keletkezik a két termék.

A 873 K-en elvégzett, reakcióidő függvényében végzett mérések segítségével a katalizátorok stabilitásáról nyertünk információkat (47. jobb oldali ábrák). Mivel az idő előrehaladtával nem tapasztaltunk jelentős változást a termékek képződési sebességében, a katalizátorok stabilisnak tekinthetők.



47. ábra *A CO és a CH_4 képződési sebessége a hőmérséklet (bal) és az idő (jobb) függvényében az 1% Ni/NiAl-LDH (felső) és a 15% Ni/NiAl-LDH (alsó) katalizátor prekurzor esetén*

8. táblázat

A CO_2 hidrogénezési reakciók során maximálisan keletkező CO és CH_4 mennyisége, adott hőmérsékleten különböző katalizátorokkal

Katalizátor prekurzor	Max. keletkező CO (nmol)	T (K)	Max. keletkező CH_4 (nmol)	T (K)
NiAl-LDH	12136	873	18834	671
1% Ni/NiAl-LDH	12658	873	22931	772
3% Ni/NiAl-LDH	14999	873	16118	873
5% Ni/NiAl-LDH	18650	873	18828	772
10% Ni/NiAl-LDH	18949	873	12510	873
15% Ni/NiAl-LDH	17422	873	21067	772

Méréseink alapján kiszámítottuk a CO_2 konverziókat és a termékszelektivitásokat is, a kapott eredményeket a 9. táblázatban foglaltunk össze. A reakciót Ni nanorészecske hozzáadása nélkül is elvégeztük, csak NiAl-LDH-t alkalmazva. Az mérési eredményekből látható, hogy a hordozó is aktív, ugyanakkor a mért konverziók elmaradnak a nanorészecskéket is tartalmazó rendszerekétől.

Bár kísérleteink még kezdeti fázisban vannak, az irodalomban található hasonló kutatásokkal összehasonlítva eredményeink bíztatóak [170, 171]. Így a jövőben a reakciókörülmények optimalizálásával folytatjuk munkánkat és más fémionokat tartalmazó hordozókkal is megvizsgáljuk a rendszert. Továbbá tisztázni fogjuk, hogy pontosan milyen szerkezetűek a kompozit prekurzorokból keletkező tényleges katalizátorok.

9. táblázat

A CO_2 hidrogénezési reakciók CO_2 konverzió és CO illetve CH_4 szelektivitási értékei különböző katalizátorokkal, 873 K reakcióhőmérsékleten

Katalizátor prekurzor	CO_2 konverzió (%)	Szelektivitás (%)	
		CO	CH_4
NiAl-LDH	44	55	45
1% Ni/NiAl-LDH	56	40	60
3% Ni/NiAl-LDH	52	48	52
5% Ni/NiAl-LDH	57	53	47
10% Ni/NiAl-LDH	54	59	41
15% Ni/NiAl-LDH	56	50	50

6. Összefoglalás

A nanotechnológia és a notechnológiai módszerek alkalmazása vált az egyik legaktívabb tudományterületté az elmúlt évtizedek során. A népszerűség nem véletlen, mert mindennapjaink részét képezik a nanoméretű rendszerek, még ha ennek nem is vagyunk mindig tudatában. Felhasználásukat viszont meghatározzák tulajdonságaik, amelyeket különböző fizikai, biológiai és kémiai módszerek segítségével tudunk befolyásolni, módosítani.

Munkánk során a kémiai redukciós módszer segítségével állítottunk elő Ni-tartalmú nanorészecskéket és nanokompozitokat. A reakciókörülmények változtatásának hatásait vizsgáltuk a nanorészecskék szerkezeti és katalitikus tulajdonságaira.

Először a Ni nanorészecskék kialakulását és katalitikus tulajdonságait tanulmányoztuk a kiindulási nikkel-só és a szintézishőmérséklet változtatásával. Az eredmények azt mutatták, hogy a szintézisek eredményességét a nikkel-só anionja és a redukciós hőmérséklet befolyásolják. A különbségeket a Ni-halogenidekből készült nanorészecskék példáján keresztül szemléltettük részletesebben. A hőmérséklet növelése minden esetben segítette a redukció lejátszódását, de az oldatban komplex formában található kiindulási anyagok stabilitási állandója is meghatározó jelentőségű volt. Abban az esetben, ha erősebb komplexet képez az ellenion a fémionnal, a redukció enyhébb körülmények között nem ment végbe (pl. NiF_2 esetén). A reakció lejátszódására a keletkező termékek $Ni(OH)_2$ mennyiségéből is vonhatunk le információkat, amelyet a termogravimetriás görbékből határoztunk meg. Azt találtuk, hogy kapott nanorészecskék tulajdonságai is eltérők a különböző sók esetén, így például változik a szekunder részecskeméret, a fajlagos felület és a porozitás. A kiválasztott nanorészecskék katalitikus tulajdonságait egy Suzuki-Miyaura kereszetkapcsolási reakcióban tanulmányoztuk, ahol a termék (bifenil) hozamában és a katalizátorok aktivitásában is eltéréseket tapasztaltunk. A legnagyobb bifenil hozamot (99%) a nikkel-acetil-acetonát, nikkel-bromid és a nikkel-jodid, a legkisebbet (29%) pedig a nikkel-fluorid prekurzorok esetén értük el DMF/víz elegyében, 24 h alatt, visszafolyatási hőmérsékleten. A legaktívabbnak a nikkel-bromidból, illetve a nikkel-acetil-acetonátból készült katalizátorok bizonyultak, magasabb $Ni(OH)_2$ tartalmuk ellenére is.

A mechanikus kevertetés mellett ultrahangos besugárzás segítségével is sikeresen állítottunk elő Ni nanorészecskéket a szintézishőmérséklet és az ultrahangos besugárzás paramétereinek optimalizálásával. A reakciók eredményeit összehasonlítottuk egy mechanikus kevertetéssel és egy kevertetés nélkül készült minta tulajdonságaival. A hőmérséklet hatásának vizsgálata során egy különös dolgot tapasztaltunk, miszerint a reakció 5°C-on végbemegy kevertetéssel és anélkül is 4 h alatt, de ultrahangos besugárzással csak hosszabb reakcióidő után

kezdődik el a nanorészecskék képződése. Ahhoz, hogy az ultrahangos besugárzás nukleációra és kristálynövekedésre gyakorolt hatását megértsük, a nikkel nanorészecskék képződési mechanizmusát kellett lépésenként tanulmányoznunk. Azt találtuk, hogy első lépésben egy nikkel-hidrazino-komplex keletkezik, majd ez átalakul nikkel-hidroxiddá, amely oldott vagy szilárd formában elemi nikkellé redukálódik. Összehasonlítva a mechanikus kevertetéssel és a 30 W, 100% ultrahangos besugárzással készült minták köztitermékeit, a nikkel-hidroxid esetén nem tapasztaltunk eltérést, a hidrazino-komplexek esetén azonban igen. Az ultrahangos besugárzás során a szerkezeti vizsgálatok alapján különböző hidrazinmennyiségű komplexek keletkeztek: $[Ni(N_2H_4)_6]I_2$, $[Ni(N_2H_4)_4]I_2$ és $[Ni(N_2H_4)_2]I_2$. A mechanikus kevertetéssel készült komplexek azonosak, de a $[Ni(N_2H_4)_2]I_2$ formát nem tartalmazzák. Ez a különbség magyarázattal szolgálhat az 5°C-on tapasztaltakra. A köztes lépéseken kívül a kialakult nanorészecskék méretében is eltéréseket tapasztaltunk. Az ultrahangos energia és a hőmérséklet növelése segíti az aggregátumok aprózódását, ugyanakkor magasabb hőmérsékleten a rendszerünk monodiszperzitása csökken. Az XRD és DLS mérések eredményei alapján kiválasztottunk 5 mintát (kevertetés nélkül; mechanikus keveretetéssel; 30 W, 100%; 30 W, 20% és 120 W, 100%-os ultrahangos besugárzással készült), amelyet további vizsgálatoknak vetettünk alá. A katalitikus tulajdonságok tanulmányozását ebben az esetben is a jódbenzol és fenil-bórsav reakciója során végeztük. A reakció időfüggését DMF, DMSO és toluol oldószerekben vizsgáltuk visszafolyatási hőmérsékleten. A legtöbb termék 24 h reakcióidő után keletkezett toluolban, a katalizátor aktivitása DMSO oldószerben 1 h után volt a legnagyobb. A katalizátorok összehasonlítását és újrafelhasználását ezen körülmények között vizsgáltuk. Az újrafelhasználás során a bifenil hozama felére csökkent, a felhasznált katalizátorok szerkezetét megvizsgálva jelentős változásokat tapasztaltunk. A részecskék nem csupán eloxidálódtak, de DMSO oldószerben NiS alakult ki, míg etanolban az fcc kristályrácsú nikkel mellett hcp-re jellemző reflexiók láthatók a diffraktogramokon. Az átalakulást befolyásolja az is, hogy a részecskék ultrahangos besugárzással vagy mechanikus kevertetéssel készültek.

Az irodalomban korábban ilyen jellegű szerkezeti változások vizsgálatára nem volt példa, a részecskék oxidálódásának és aggregálódásának tudták be a katalitikus aktivitás csökkenését. A szerkezeti változások, amelyeket a különböző oldószerekben tapasztaltunk pedig jelentősen befolyásolhatják a katalizátorok aktivitását és/vagy szelektivitását. Mivel toluolban csak kismértékű szerkezetváltozást tapasztaltunk, a katalitikus vizsgálatokat a toluol katalitikus oxidációja során tanulmányoztuk. A kezdeti kísérletek azonban meglepetéssel szolgáltak, ugyanis a Ni hozzáadása nélkül, diacetoxi-jódbenzol oxidálószer mellett fenil-benzoát termék keletkezett 1 h reakcióidő után, visszafolyatási hőmérsékleten. A reakcióban

tehát a diacetoxi-jódbenzol/dihidroxi-jódbenzol nem csupán oxidálószer, de katalizátor is, a termék ugyanis csak katalitikus úton keletkezhet. A Ni hozzáadásával termékként benzil-alkoholt, benzaldehidet és benzoesavat kaptunk a reakciókörlményektől függően eltérő arányokban. A különböző összetételű katalizátorok (fcc; fcc+hcp) újrafelhasználhatósága és aktivitása is jelentősen eltér. Eredményeink arra utalnak, hogy az oldószerek hatással vannak a katalizátorok szerkezeti változásaira, ezek pedig jelentősen befolyásolják katalitikus aktivitásukat és újrafelhasználhatóságukat.

Mivel a nanorészecskék katalitikus tulajdonsága tovább javítható hordozós katalizátorként, így megkíséreltünk olyan nanokatalizátor rendszereket létrehozni, melyekben a Ni különböző oxidációs állapotban van egyszerre jelen. Ehhez alumíniumban gazdag Ni-tartalmú réteges kettős és hármas hidroxidokat hoztunk létre. A kísérletek során optimalizáltuk a hordozók szintéziskörülményeit, és vizsgáltuk tulajdonságaikat. Sikeresen állítottunk elő fázistiszta alumíniumban gazdag CuAl-LDH-t, amelyre az irodalomban eddig nem volt példa. Ezen túlmenően a korábban ismert, de hiányos beépülési sort (Li^{+}>Ni^{2+}>>Co^{2+}~Zn^{2+}) kiegészítettük a Cu^{2+}-ionnal (Li^{+}>Ni^{2+}>$\mathbf{Cu^{2+}}$>Co^{2+}~Zn^{2+}). Ehhez természetesen a Co^{2+}- és Zn^{2+}-iontartalmú réteges szerkezetű anyagokat is elkészítettük, és vizsgáltuk összetételüket. A NiAl-LDH felületére impregnáltunk 1, 3, 5, 10, és 15 m/m%-ban Ni nanorészecskéket, majd katalitikus tulajdonságukat CO_2 hidrogénezési reakcióban vizsgáltuk. A katalitikus vizsgálatok még kezdeti stádiumban vannak, de a keletkező CO és CH_4 termékmennyiségek ígéretesek további vizsgálatokhoz.

Irodalomjegyzék

[1] D. J. Barber, I. C. Freestone, *Archeometry* 32 (1990) 33–45.

[2] M. R. Gartia, A. Hsiao, A. Pokhriyal, S. Seo, G. Kulsharova, B. T. Cunningham, T. C. Bond, G. L. Liu, *Advanced Optimal Materials* 1 (2013) 68–76.

[3] T. Harifi, M. Montazer, *Journal of Industrial Textiles* 46 (2017) 1147–1169.

[4] Y. Kai, *Applied Mechanics and Materials* 340 (2013) 348–352.

[5] Z. Q. Song, Y. T. Cai, *Advanced Materials Research* 602-604 (2013) 281–284.

[6] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1857) 145–181.

[7] C. Toumey, *Nature Nanotechnology* 4 (2009) 783–784.

[8] J. E. Hulla, S. C. Sahu, A. W. Hayes, *Human and Experimental Toxicology* 34 (2015) 1318–1321.

[9] A. Santamaria, *Methods in Molecular Biology* 926 (2012) 1–12.

[10] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* 2 (2009) 18–45.

[11] C. P. Poole Jr., F. J. Owens, *Introduction of Nanotechnology*, A John Wiley 81Sons, Inc., Publication, ISBN: 0-471-07935-9 (2003) 9. fejezet, 226–227.

[12] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 908-931.

[13] M. Ullah, M. E. Ali, S. B. A. Hamid, *Reviews on Advanced Materials Science* 37 (2014) 1–14.

[14] K. Gyula, *„Nanoszerkezetű ferrit alapanyagok előállítása mechanikai őrléssel” c. doktori értekezés*, Szent István Egyetem, Gödöllő (2009) 30.

[15] N. G. Akdogan, G. C. Hadjipanayis, D. J. Sellmyer, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 070710-1-3.

[16] V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li, J. P. Liu, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 08E912-1-3.

[17] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5143–5146

[18] M. Yue, Y. P. Wang, N. Poudyal, C. B. Rong, J. P. Liu, *Journal of Applied Science* 105 (2009) 07A708-1-3.

[19] E. Pérez-Tijerina, M. G. Pinilla, S. Mejía-Rosales, U. Ortiz-Méndez, A. Torres, M. José-Yacamán, *Faraday Discuss* 138 (2008) 353–362.

[20] M. G. Pinilla, E. Martínez, G. S. Vidaurri, E. Pérez-Tijerina, *Nanoscale Research Letters* 5 (2010) 180–188.

[21] V. Amendola, M. Meneghetti, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 3805–3821.

[22] S. Saif, A. Tahir, Y. Chen, *Nanomaterials* 6 (2016) 1–26.

[23] N. A. Begum, S. Mondal, S. Basu, R. A. Laskar, D. Mandal, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 71 (2009) 113–118.

[24] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnology Progress* 22 (2006) 577–583.

[25] J. Huang, Q. Li, D. Sun, Y. Lu, Y. Su, X. Yang, H. Wang, Y. Wang, W. Shao, N. He, J. Hong, C. Chen, *Nanotechnology* 18 (2007) 15104 11pp

[26] K. B. Narayanan, N. Sakthivel, *Materials Letters* 62 (2008) 4588–4590.

[27] M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Green Chemistry* 10 (2008) 859–862.

[28] L. Huang, X. Weng, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 130 (2014) 295–301.

[29] S. R. Senthilkumar, T. Sivakumar, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 6 (2014) 461–465.

[30] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 4630–4660.

[31] M. Salavati-Niasari, F. Davar, *Materials Letters* 63 (2009) 441–443.

[32] D.-H. Chen, X.-R. He, *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1369–1377.

[33] Sz.-H. Wu, D.-H. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2004) 165–169.

[34] X. Wu, W. Xing, L. Zhang, S. Zhuo, J. Zhuo, G. Wang, S. Qiao, *Powder Technology* 224 (2012) 162–167.

[35] Sz.-H. Wu, D.-H. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 282–286.

[36] L. Xu, C. Srinivasakannan, J. Peng, D. Zhang, G. Chen, *Chemical Engeenering and Processing: Process Intensification* 93 (2015) 44–49.

[37] R. Eluri, B. Paul, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 1–14.

[38] D.-W. Chen, C.-H. Hsieh, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 2412–2415.

[39] D.-W. Chen, Sz.-H. Wu, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1354–1360.

[40] L. Bai, F. Yuan, Q. Tang, *Materials Letters* 62 (2008) 2267–2270.

[41] Z. G. Wu, M. Munoz, O. Montero, *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 165–168.

[42] P. K. Khanna, P. V. More, J. P. Jawalkar, B. G. Bharate, *Materials Letters* 63 (2009) 1384–1386.

[43] G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, A. J. G. Zarbin, *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 461–468.

[44] S. Qui, J. Dong, G. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* 216 (1999) 230–234.

[45] L. Qing-Ming, Z. De-Bi, Y. Yamamoto, R. Ichino, M. Okido, *Transactions of Nonferrus Metals Society of China* 22 (2012) 117–123.

[46] Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta, S. Gao, *Applied Surface Science* 241 (2005) 218–222.

[47] L. Qi, J. Ma, J. Shen, *Journal of Colloid and Interface Science*186 (1997) 498–500.

[48] K. J. Carroll, J. U. Reveles, M. D. Shultz, S. N. Khanna, E. E. Carpenter, *The Journal of Physical Chemistry* 115 (2011) 2656–2664.

[49] B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J. S. Kim, *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 417–424.

[50] M. Salavati-Niasari, Z. Fereshteh, F. Davar, *Polyhedron* 28 (2009) 126–130.

[51] J. Wen, J. Li, S. Liu, Q.-Y. Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engeenering Aspects* 373 (2011) 29–35.

[52] J.-G. Yang, Y.-L. Zhou, T. Okamoto, T. Bessho, S. Satake, R. Ichino, M. Okido, *Chemistry Letters* 35 (2006) 1190–1191.

[53] Sz.-H. Wu, D.-H. Chen, *Chemistry Letters* 33 (2004) 406–407.

[54] A. A. Athawale, P. P. Katre, M. Kumar, M. B. Majumdar, *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 507–512.

[55] T. J. Mason, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 175–179.

[56] A. D. Walmsley, *Ultrasound in Medicine and Biology* 14 (1988) 7–14.

[57] S. R. Ghirayeb, C. A. Bertoncini, M. K. Hinders, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferooelectrics, and Frequency Control* 55 (2008) 1256–1266.

[58] G. Chatel, Sonochemistry: New Oportunities for Green Chemistry, *World Scientific Publishing Europe Ltd.*, ISBN: 9781786341501(2017) 1. fejezet, 1–3, 2. fejezet 13–18.

[59] K. Yasuda, T. Torii, K. Yasui, Y. Iida, T. Tuziuti, M. Nakamura, Y. Asakura, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 699–704.

[60] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 1215–1249.

[61] G. Chatel, Sonochemistry: New Oportunities for Green Chemistry, *World Scientific Publishing Europe Ltd.*, ISBN: 9781786341501(2017) 2. fejezet 15–23.

[62] K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20673–20675.

[63] M. Lim, M. Ashokummar, Y. Son, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1988–1993.

[64] B. Pugin, *Ultrasonics* 25 (1987) 49–55.

[65] T. Stelzer, D. Pertig, J. Ulrich, *Journal of Crystal Growth* 362 (2013) 71–76.

[66] K. S. Suslick, J. J. Gawienowski, P. F. Schubert, H. H. Wang, *Ultrasonics* 22 (1984) 33–36.

[67] K. Gaddam, H. M. Cheung, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 103–109.

[68] A. Henglein, M. Gutierrez, *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 158–162.

[69] Y. He, K. Vinodgopal, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Research on Chemical Intermediates* 32 (2006) 709–715.

[70] T. Fujimoto, S.-Y. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, W. Henderson, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 1057–1060.

[71] J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Langmuir* 16 (2000) 6396–6399.

[72] V. G. Pol, O. Palchik, A. Gedanken, I. Felner, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9737–9743.

[73] A. Hassanjani-Roshan, M. R. Vaezi, A. Shokufahr, Z. Rajabali, *Particuology* 9 (2011) 95–99.

[74] D. Mohammadyani, S. A. Hosseini, S. K. Sadrnezhaad, *Proceeding of the 3rd Conference on Nanostructure* (2010) 722–725.

[75] C. Kan, W. Cai, C. Li, L. Zhang, H. Hofmeister, *Journal of Physics D: Applied Physics* 26 (2003) 1609–1614.

[76] Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima, Y. Nagata, *The Journal Physical Chemistry* B 101 (1997) 7033–7037.

[77] H. Harzali, F. Saida, A. Marzouki, A. Megriche, F. Baillon, F. Espitalier, A. Mgaidi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 419 (2016) 50–56.

[78] Y. Koltypin, G. Katabi, X. Cao, R. Prozorov, A. Gedanken, *Journal of Non-Crysalline Solids* 201 (1996) 159–162.

[79] E. Vargas, M. Romero-Sáez, J. C. Denardin, F. Gracia, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 7307–7310.

[80] S. Afshari, M. Montazer, *Ultrasonics Sonochemistry* 42 (2018) 679–688.

[81] R. Abu-Much, A. Gedanken, *Chemistry: A European Journal* 14 (2008) 10115–10122.

[82] Y. Chen, *Catalysis Today* 44 (1998) 3–16.

[83] H. Li, J. Zhang, H. Li, *Catalysis Communications* 8 (2007) 2212–2216.

[84] N. Ghanbari, S. J. Hoseini, M. Bahrami, *Ultrasonics Sonochemistry* 39 (2017) 467–477.

[85] R. V. Kumar, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken, *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002) 160–165.

[86] F. Alonso, P. Riente, M. Yus, *Tetrahedron* 64 (2008) 1847–1852.

[87] F. Alonso, P. Riente, M. Yus, *Synlett* 9 (2008) 1289–1292.

[88] F. Alonso, P. Riente, M. Yus, *Tetrahedron* 65 (2009) 10637–10643.

[89] F. Alonso, P. Riente, M. Yus, *Accounts of Chemical Research* 44 (2011) 379–391.

[90] M. H. G. Prechtl, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules* 15 (2010) 3441–3461.

[91] Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Organic Letters* 2 (2000) 2385–2388.

[92] M. Pérez-Lorenzo, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012) 167–174.

[93] A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 4973–4985.

[94] G. Collins, M. Schmidt, C. O'Dwyer, J. D. Holmes, G. P. McGlacken, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 1–5.

[95] V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, F. Montingelli, *The Journal of Organic Chemistry* 70 (2005) 6040–6044.

[96] P. Taladriz-Blanco, P. Hervés, J. Pérez-Juste, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 1154–1170.

[97] V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, P. Cotugno, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 6101–6103.

[98] R. K. Rai, K. Gupta, D. Tyagi, A. Mahata, S. Behrens, X. Yang, Q. Xu, B. Pathak, S. K. Singh, *Catalysis Science and Technology* 6 (2016) 5567–5579.

[99] D. Han, Z. Zhang, Z. Bao, H. Xing, Q. Ren, *Frontiers of Chemical Science and Engeenering* 12 (2018) 24–31.

[100] J. Xiang, P. Li, H. Chong, L. Feng, F. Fu, Z. Wang, S. Zhang, M. Zhu, *Nano Research* 7 (2014) 1337–1343.

[101] Ö. Metin, S. F. Ho, C. Alp, H. Can, M. N. Mankin, M. S. Gültekin, M. Chi, S. Sun, *Nano Research* 6 (2013) 10–18.

[102] W. Zhang, H. Qi, L. Li, X. Wang, J. Chen, K. Peng, Z. Wang, *Green Chemistry* 11 (2009) 1194–1200.

[103] A. Saxena, A. Kumar, S. Mozumdar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 269 (2007) 35–40.

[104] B. J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.-J. Noh, J.-H. Park, C. J. Bae, J.-G. Park, T. Hyeon, *Advanced Materials* 17 (2005) 429–434.

[105] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, E. D. Park, *Catalysis Today* 293–294 (2017) 89–96.

[106] S. Wang, G. Q. Lu, *Energy and Fuels* 12 (1998) 248–256.

[107] H.-S. Roh, K. Y. Koo, J. H. Jeong, Y. T. Seo, D. J. Seo, Y.-S. Seo, W. L. Yoon, S. B. Park, *Catalysis Letters* 117 (2007) 85–90.

[108] D. Baudouin, U. Rodemerck, F. Krumeich, A. de Mallmann, K. C. Szeto, H. Ménard, L. Veyre, J.-P. Candy, P. B. Webb, C. Thieuleux, C. Copéret, *Journal of Catalysis* 297 (2013) 27–34.

[109] T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Advanced Synthesis and Catalysis* 351 (2009) 1890–1896.

[110] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 138–141.

[111] W. Fang, J. Chen, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, *Chemistry: A European Journal* 17 (2011) 1247–1256.

[112] P. Liu, C. Li, E. J. M. Hensen, *Chemistry: A European Journal* 18 (2012) 12122–12129.

[113] P. Liu, Y. Guan, R. A. van Santen, C. Li, E. J. M. Hensen, *Chemical Communications* 47 (2011) 11540–11542.

[114] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takaki, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 43–54.

[115] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Losaka, K. Takaki, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 3801–3810.

[116] K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, *Catalysis Communications* 5 (2004) 209–213.

[117] G. D. Evans, R. C. T. Slade, *Structure and Bonding* 119 (2006) 1–87.

[118] D. Srankó, M. Sipiczki, É. G. Bajnóczi, M. Darányi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. E. Canton, K. Norén, P. Sipos, I. Pálinkó, *Journal of Molecular Structure* 993 (2011) 62–66.

[119] A. V. Besserguenev, A. M. Fogg, R. J. Francis, S. J. Price, D. O'Hare, *Chemistry of Materials* 9 (1997) 241–247.

[120] A. M. Fogg, D. O'Hare, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 1771–1775.

[121] A. M. Fogg, A. J. Freij, G. M. Parkinson, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 232–234.

[122] J. Qu, X. Li, Z. Lei, Z. Li, M. Chen, Q. Zhang, *Journal of the American Ceramic Society* 99 (2016) 1151–1154.

[123] A. Smékal, *Naturwissenschaften* 30 (1942) 224–225.

[124] V. V. Boldyrev, K. Tkácová, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8 (2000) 121–132.

[125] A. Z Juhász, B. Kolláth, *Acta Chimica Hungaricae* 130 (1993) 725–735.

[126] A. Z Juhász, *Particulate Science and Technology* 16 (1998) 145–161

[127] A. M. Fogg, G. R. Williams, R. Chester, D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 2369–2371.

[128] G. R. Williams, S. J. Moorhouse, T. J. Prior, A. M. Fogg, N. H. Rees, D. O'Hare, *Dalton Transaction* 40 (2011) 6012–6022.

[129] E. Lopez-Salinas, N. Tomita, T. Matsui, E. Suzuki, Y. Ono, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 81 (1993) 397–405.

[130] A. Csanády, E. Kálmán, G. Konczos, *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest (2009) 1–304.

[131] N. Avramenko, V. Blokhin, *Russian Journal of Coordination Chemistry* 9 (1983) 658.

[132] G. Carturan, G. Cocco, E. Enzo, R. Ganzerla, M.Lenarda, *Materials Letters* 7 (1988) 47–50.

[133] K. Yu, D. J. Kim, H. S. Chung, H. Liang, *Materials Letters* 57 (2003) 3992–3997.

[134] J. W. Park, E. H. Chae, S. H. Kim, J. H. Lee, J. W. Kim, S. M. Yoon, J.-Y. Choi, *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 371–378.

[135] J. Schülein, I. Minrath, R. Pommersheim, H. Löwe, *Journal of Flow Chemistry* 4 (2014) 44−53.

[136] K. S. Suslick, *Science* 247 (1990) 1439−1445.

[137] D. Nicholls, R. Swindells, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 30 (1968) 2211–2217.

[138] H. İçbudak, V. T. Yilmaz, *Synthesis and Reactivity in Inormganic and Metal-Organic Chemistry* 27 (1997) 1517−1525.

[139] A. Braibanti, F. Dallavalle, M. A. Pellinghelli, E. Leporati, *Inorganic Chemistry* 7 (1968) 1430−1433.

[140] T. Ryokichi, Y. Masaaki, U. Akira, K. Eishin, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47 (1974) 660−664.

[141] J. Parui, B. Murali, B. Biradar, S. B. Krupanidhi, *Materials Research Bulletin* 107 (2018) 321−327.

[142] P. Song, D. Wen, Z. X. Guo, T. Korakianitis, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 5057−5065.

[143] J. Franc, Z. Bastl, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6095−6103.

[144] T. S. Horányi, *Thermochimica Acta* 137 (1989) 247−253.

[145] S. Ni, X. Lv, T. Li, X. Yang, L. Zhang, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 1544−1547.

[146] G. Sakai, M. Miyazaki, T. Kijima, *Journal of Electrochemical Society* 157 (2010) A480−A486.

[147] S. C. Jung, S. L. Sim, Y. W. Soon, C. M. Lim, P. Hing, J. R. Jennings, *Nanotechnology* 27 (2016) 275401.

[148] K. Okada, A. Kaneda, Y. Kameshima, A. Yasumori, *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 209−219.

[149] M. J. Stirniman, C. Huang, R. S. Smith, S. A. Joyce, B. D. Kay, *The Journal of Chemical Physics* 105 (1996) 1295−1298.

[150] M. H. Razali, U. M. Osman, M. Z. H. M. Rozaini, M. Yusoff, *Oriental Journal of Chemistry* 33 (2017) 1864−1870.

[151] Y. Chen, M. Xiao, S. Wang, D. Han, Y. Lu, Y. Meng, *Journal of Nanomaterials* (2012) 610410.

[152] B. C. Miranda, R. J. Chimentão, J. B. O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, F. López Bonillo, J. E. Sueiras, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 464−480.

[153] Z. P. Luo, X. K. Guo, J. X. Huo, X. Zhou, X. Y. Li, K. Lu, *Scripta Materialia* 168 (2019) 67–70.

[154] M. K. Datta, S. K. Pabi, B. S. Murty, Journal of Materials Research 15 (2000) 1429–1432.

[155] X. Luo, Y. Chen, G.-H. Yue, D.-L. Peng, X. Luo, Journal of Alloys and Compounds 476 (2009) 864–868.

[156] Y. Guo, M. U. Azmat, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, Journal of Materials Science 46 (2011) 4606–4613.

[157] V. Tzitzios, G. Basina, M. Gjoka, V. Alexandrakis, V. Georgakilas, D. Niarchos, N. Boukos, D. Petridis, Nanotechnology 17 (2006) 3750–3755.

[158] J. H. In, S. E. Park, R. Song, W. Nam, *Inorganica Chimica Acta* 343 (2003) 373−376.

[159] M. Ochiai, Y. Takeuchi, T. Katayama, T. Sueda, K. Miyamoto, Journal of American Chemical Society 127 (2005) 12244–12245.

[160] https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C93992&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC

[161] V.V. Zhdankin, *Hypervalent Iodine Chemistry*, Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-1-118-34103-2 (2014) 1. és 3. fejezet

[162] C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith, *Journal of Applied Crystallography* 9 (1976) 169–174.

[163] X. Li, W. Chen, H. Chang, Z. Shao, W. Wei, *Synthesis* 46 (2014) 1593–1602.

[164] S. Mathew, J. B. Nagy, N, Nagaraju, *Catalysis Communications* 7 (2006) 177–183.

[165] X. Li, X.-Y. Yan, H.-H. Chang, L.-C. Wang, Y. Zhang, W.-W. Chen, Y.-W. Li, W.-L. Wei, *Organic and Biomolecular Chemistry* 10 (2012) 495–497.

[166] R. Radiansono, M. D. Astuti, U. T. Santoso, S. Shimazu, *Procedia Chemistry* 16 (2015) 531–539.

[167] S. Britto, P.V. Kamath, *Inorganic Chemistry* 49 (2010) 11370–11377.

[168] M. Gil-Calvo, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 128–138.

[169] N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kinnemann, S. Libs, M. M. Bettahar, *Catalysis Today* 113 (2006) 187–193.

[170] T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, F. Farkas, J. F. Gómez-Pérez, Á. Kukovecz, Z. Kónya, *Catalysis Letters* (2019) 1–10. (közlésre elfogadva)

[171] A. Sápi, Gy. Halasi, J. Kiss, D. G. Dobó, K. L. Juhász, V. J. Kolcsár, Zs. Ferencz, G. Vári, V. Matolín, A. Erdőhelyi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, *The Journal of Physical Chemistry* 122 (2018) 5553–5565.

Summary

The application of nanotechnology and nanotechnological methods have became one of the most active fields of science in the last decades. The popularity is not an accident, because these nanoscale systems are parts of our everyday life, even if we are not aware of that. Their application is determined by their properties, which can be modified with physical, biological and chemical methods.

During our experimental work leading to this dissertation, we synthesized Ni nanoparticles and nanocomposites with the chemical reduction method. We studied the effects of varying the reaction conditions on their structure and catalytic properties.

Firstly, the formation and catalytic properties of nickel nanoparticles were studied by varying the starting nickel salts and the reaction temperature. The results showed that the anion of the nickel salts and the reduction temperature affected the success of syntheses. The differences were demonstrated on the example of nanoparticles made of nickel halides. Increasing the temperature helped the reduction, but the stability constants of the starting material complex forms were also an important factor. When the charge-compensating ion formed a stronger complex with the metal ion, the reduction could not be carried out under mild conditions (*e.g.* NiF_2). The quantity of $Ni(OH)_2$ in the product could be considered to be and indicator of the success of the reaction. The properties of nanoparticles depended on the starting nickel salt, this way their secondary particle size, specific surface area and porosity could be altered. The catalytic properties of the nanoparticles obtained were studied in a Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, where the yield of the product (biphenyl) and the catalytic activity were found to vary. We found the highest yield of biphenyl (99%) with nickel acetylacetonate, nickel bromide and nickel iodide precursors, and the lowest (29%) was with the nickel-fluoride starting material. The most active catalysts were made from nickel acetylacetonate and nickel bromide in spite of their higher $Ni(OH)_2$ content.

In addition to mechanical stirring, nanoparticles were also synthetized successfully by ultrasound irradiation. The reaction conditions were also optimized. The results of the ultrasound-enhanced reactions were compared to those of the mechanically stirred and non-stirred samples. When the effects of reaction temperature was studied, it was observed that the reaction was successful at 5°C in 4 h with and without stirring; however, with ultrasound irradiation the formation of nanoparticles only started after a long induction period. To understand of the effect of the ultrasound irradiation on nucleation and crystal growth, we had

to study the mechanism of nickel nanoparticle formation step by step. It was found that in the first step, the nickel-hydrazino complex formed, then this complex transformed to nickel-hydroxide, which was reduced to elemental nickel. Comparing the intermediates of the samples prepared by mechanical stirring and 30 W, 100% ultrasound irradiation, we found no difference between the nickel hydroxides; however, there was some in the structure of hydrazine complexes. During ultrasound irradiation, attested by structural investigations (IR), complexes with different amounts of hydrazine were formed: $[Ni(N_2H_4)_6]I_2$, $[Ni(N_2H_4)_4]I_2$ and $[Ni(N_2H_4)_2]I_2$. The complexes prepared by mechanical stirring were identical, and they did not contain the $[Ni(N_2H_4)_2]I_2$ form. This difference may explain the observed behaviour at the 5°C reaction. In addition to the intermediate steps, we also found difference in the size of nanoparticles. The increase in the power of ultrasound and the temperature can reduce the size of aggregate, and the monodispersity of the system decreased at higher temperature. Based on the XRD and DLS results five samples were selected (magnetically stirred; non-stirred; 30 W, 100%; 30 W, 20% and 120 W, 100% ultrasound irradiation), which were subjected to further studies. Their catalytic properties were studied in the coupling reaction of iodobenzene and phenylboronic acid. The effect of reaction time was investigated in DMF, DMSO and toluene at reflux temperature. The largest amount of product was found after 24 h in toluene, the activity of catalyst was the highest in DMSO after 1 h. Reuse of catalysts were investigated under these conditions. During these reactions, the yield of biphenyl was halved, and the structure of the used catalysts changed significantly. The particles were not only oxidized, but NiS was formed in DMSO, while in ethanol the fcc structure transformed partially to hcp. The transformation was also influenced by the mode of treatment, *i.e.,* whether the particles were made by ultrasound irradiation or by mechanical stirring.

In the literature, we could not locate structural change similar to this; according to the authors, the reason of the decreasing of catalytic activity was oxidation and aggregation. The catalytic activities and/or selectivities were influenced by structural changes discovered in different solvents. Since, the structural change was slight in toluene, the catalytic activity of these nanoparticles with different structure were studied in the catalytic oxidation of toluene. The results of initial experiments were surprising: phenyl benzoate product was obtained in the presence of diacetoxy(iodo)benzene oxidant after 1 h, at reflux temperature without Ni nanoparticles. In the reaction the diacetoxy(iodo)benzene/dihydroxy(iodo)benzene was both the oxidant and the catalyst, because this reaction only takes place in the presence of catalysts. When we added the Ni nanoparticles to the system, benzyl alcohol, benzaldehyde and benzoic

acid were obtained in varying proportions depending on the reaction conditions. The reusability and activities of the catalysts of different structures (fcc; fcc+hcp) also varied significantly. Our results indicated that solvents influenced the structural changes of catalysts, which in turn, influenced significantly their catalytic activities and reusability.

Since the catalytic properties of nanoparticles can be further improved after immobilizing them onto suitable supports, we attempted to synthesize nanocatalysts, which contained nickel in their structure in various oxidation states. For this reason, aluminium-rich layered double and triple hydroxides were prepared. During the experiments, the reaction conditions were optimized, and their properties were studied. Phase-pure aluminium-rich CuAl-LDH was prepared successfully, unkonown in the literature until now. In addition, the previously known, but incomplete affinity series (Li^{+}>Ni^{2+}>>Co^{2+}~Zn^{2+}) was supplemented with the Cu^{2+} ion (Li^{+}>Ni^{2+}>$\mathbf{Cu^{2+}}$>Co^{2+}~Zn^{2+}). Naturally, to be able to do this, we had to prepare LDHs containing Co^{2+} and Zn^{2+} ions, and examine their composition. Ni nanoparticles were impregnated onto NiAl-LDH in 1, 3, 5, 10 or 15 w/w% concentration, and then their catalytic properties were investigated in CO_2 hydrogenation reaction.These catalytic studies are currently in the preliminary stage, but the quantity of CO and CH_4 products formed are promising.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom kutatócsoportunk vezetőinek, Dr. Pálinkó Istvánnak és Dr. Sipos Pálnak, hogy lehetőséget biztosítottak doktori tanulmányaim elvégzéséhez. Külön köszönet illeti Pálinkó Istvánt, aki 8 éven át terelgetett a PhD fokozat megszerzéséig, mint BSc, MSc és PhD témavezetőm. Továbbá szeretnék köszönetet mondani, kisfőnökömnek, Dr. Szabados Mártonnak a PhD-s éveim során nyújtott sok segítségért és bíztatásért. Valamint köszönöm Dr. Varga Gábornak a rengeteg hasznos tanácsát és a katalízis területén szerzett ismeretét, amit átadott nekem az évek során baráti tanácsai mellett.

A laboratóriumban végzett kísérletek elvégzése során köszönöm Papp Ádámnak a lelkiismeretes munkáját. Emellett köszönöm Musza Katalinnak a négy évig tartó közös munkát, amely során együtt ismerkedtünk meg kutatási témáinkkal. A mérésekhez használt műszerekért köszönet illeti Dr. Kukovecz Ákost és Dr. Kónya Zoltánt, hogy rendelkezésemre bocsátották az Alkalmazott és Környezetkémiai Tanszék műszerparkját. A DLS és TEM mérésekben nyújtott segítségért és baráti jótanácsokért köszönet Bélteky Péternek. A gázfázisú katalitikus szintézisek elvégzését köszönöm Mucsi Róbertnek és Dr. Sápi Andrásnak. Illetve köszönöm a MASOST egykori és jelenlegi tagjainak is, hogy hozzájárultak munkámhoz.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm a családomnak és barátaimnak, akik támogatása nélkül nem lennék most ott, ahol vagyok. Külön elismerés Vesztinek, hogy ott állt mellettem a nehéz időkben is. ☺