

HORDOZÓS PALLÁDIUM NANORÉSZECSKÉK  
KOLLOIDKÉMIAI ELŐÁLLÍTÁSA, SZERKEZETVIZSGÁLATA ÉS  
KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI

Doktori értekezés

HORVÁTH ANITA

Témavezető: Gucci László

Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott- és Környezeti Kémiai Tanszék  
MTA KK IKI Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztály

2002



## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni Gucci László témavezetőmnek munkám során nyújtott értékes segítségét, iránymutató tanácsait és támogatását, továbbá elengedhetetlen ösztönzését. Köszönettel tartozom Vargáné Beck Andreának, aki a mindennapok problémáiban osztozva állt mellettem, segített és támogatott. Köszönet illeti Sárkány Antalt, aki építő ötleteivel és nagy tapasztalatával járult hozzá e disszertáció létrejöttéhez.

Nagyon köszönöm a Felületkémi- és Katalizátorkutató Osztály összes dolgozójának mindennemű segítségét, odafigyelését és kedvességét, mellyel kellemes légkört teremtettek munkám elvégzéséhez. Szeretném megköszönni az Izotóp- és Felületkémi Intézetnek, hogy lehetővé tette doktori munkám végzését. Köszönet illeti az intézet dolgozóit, akik sokszor a segítségemre voltak.

Ezúton köszönöm Dékány Imre tanszékvezetőnek, valamint a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémi Tanszék összes dolgozójának segítőkész együttműködését.

Köszönet illeti Kiricsi Imre tanszékvezetőt és Halász Jánost, valamint a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott- és Környezetkémi Tanszékének többi munkatársát segítőkész támogatásukért.

Végül meg szeretném köszönni Szüleimnek és Tibinek azt a mérhetetlen és önzetlen támogatását és ösztönzését, melyet tanulmányaim során nyújtottak. Hálával tartozom a sok-sok türelemért és buzdításért, melyet munkám során kaptam Tőlük.

# TARTALOMJEGYZÉK

<b>BEVEZETÉS .....</b>	<b>1</b>
<b>1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. HETEROGÉN KATALÍZIS NANOMÉRETŰ HORDOZÓS FÉMEKEN .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. MONODISZPERZ MÉRETELOSZLÁSÚ FÉMKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSI LEHETŐSÉGEI „HAGYOMÁNYOS” MÓDSZEREKKEL .....</b>	<b>4</b>
1.2.1. Hordozós katalizátorok előállítása nulla oxidációs állapotú fémprekurzorból.....	5
1.2.2. Hordozós katalizátorok előállítása redukciós lépéssel egybekötve .....	7
<b>1.3. MONODISZPERZ FÉMELOSZLÁSÚ KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSI LEHETŐSÉGEI KOLLOIDKÉMIAI ELJÁRÁSOKKAL.....</b>	<b>9</b>
1.3.1. Klaszterek és kolloidok, a szol-gél átmenet .....	9
1.3.2. Stabilitás, stabilizálási módok.....	11
1.3.3. Redukció folyadék fázisban, a göcképződés és göcnövekedés .....	12
1.3.4. „Hagyományos” stabilizátor nélküli előállítási módszerek.....	13
1.3.4.1. Különféle irodalmi példák.....	13
1.3.4.2. Részecskenyvesztés a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében.....	13
1.3.5. Stabilizátort alkalmazó előállítási módszerek.....	15
1.3.5.1. Szolok előállítása mikroemulziókban és / vagy felületaktív stabilizátorok jelenlétében.....	15
1.3.5.2. Szolok előállítása polimer típusú stabilizátor jelenlétében.....	17
1.3.5.3. A részecskeméretet befolyásoló tényezők.....	18
1.3.5.4. A szolok stabilitása és a hordozóhoz kötés nehézségei .....	18
1.3.6. A szolok katalitikus alkalmazása .....	19
1.3.6.1. Alkalmazás homogén katalizátorként.....	19
1.3.6.2. Alkalmazás heterogén katalizátorként.....	20
<b>2. MOTIVÁCIÓ ÉS CÉLKITŰZÉS .....</b>	<b>21</b>
<b>3. KÍSÉRLETI RÉSZ.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. A KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS A HORDOZÓ JELLEMZÉSE.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. A HORDOZÓS Pd NANORÉSZECSEKÉK ELŐÁLLÍTÁSA.....</b>	<b>22</b>

3.2.1. Részecskenyvesztés a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében .....	22
3.2.1.1. Az adszorpciós többletízoterma meghatározása .....	22
3.2.1.2. Pd nanorészecskék előállítása etanol/toluol elegyben .....	23
3.2.1.3. Pd nanorészecskék előállítása etanol/víz elegyben .....	23
3.2.2. Katalizátorok készítése a szol-módszerrel .....	24
3.2.2.1. A Pd szolok előállítása .....	24
3.2.2.2. A Pd szolok adszorbeáltatása a hordozón .....	24
3.2.3. Katalizátorok készítése impregnálással .....	25
<b>3.3. A KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE .....</b>	<b>25</b>
3.3.1. Reológiai vizsgálatok a részecskenyvesztés során .....	25
3.3.2. A fémtartalom meghatározása röntgenfluoreszcencia (XRF) módszerrel .....	25
3.3.3. A Cl-tartalom mérése prompt-gamma aktivációs analízissel .....	26
3.3.4. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok .....	26
3.3.5. Röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatok .....	27
3.3.6. Hőmérséklet programozott oxidációs (TPO) deszorpciós (TPD) és redukciós (TPR) vizsgálatok .....	27
3.3.6.1. A szénzennyezés vizsgálata TPO módszerrel .....	27
3.3.6.2. TPD és TPR mérések .....	28
3.3.7. A részecskeméret és a részecskeméret eloszlásának meghatározása transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) .....	28
3.3.8. CO-kemisorpciós vizsgálatok .....	29
3.3.8.1. A diszperzitás meghatározása CO-kemisorpció segítségével .....	29
3.3.8.2. Az adszorbeált CO infravörös spektroszkópiás (IR) vizsgálata .....	29
3.3.9. A benzol hidrogénezési reakciója .....	30
<b>4. AZ EREDMÉNYEK ÉS ÉRTEKELÉSÜK .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. A MÉRETSZABÁLYOZÁS LEHETŐSÉGEI .....</b>	<b>32</b>
4.1.1. Részecskenyvesztés az etanol/toluol rendszerben .....	32
4.1.1.1. Ideális elegyadszorpciós viszonyok .....	32
4.1.1.2. Méretváltoztatás a redukciós idő növelésével .....	33
4.1.2. Részecskenyvesztés az etanol/víz rendszerben .....	36
4.1.2.1. Nemideális elegyadszorpciós viszonyok .....	36
4.1.2.2. Méretváltoztatás a kiindulási Pd <sup>2+</sup> ionkoncentráció és a hőmérséklet változtatásával .....	37

4.1.3. Pd nanorészecskék előállítása a szol-módszerrel .....	39
4.1.4. Pd nanorészecskék előállítása impregnálást követő hidrogénes redukcióval .....	41
<b>4.2. A KATALIZÁTOROK SZERKEZETE: A FÉM-HORDOZÓ KÖLCSÖNHATÁS ERŐSSÉGE ÉS A SZINTERELŐDÉSI HAJLAM .....</b>	<b>43</b>
4.2.1. A katalizátorok szerkezete, a fémrészecskék eloszlása a hordozón .....	43
4.2.2. A minták szinterelődésre való hajlama .....	47
<b>4.3. A MINTÁK SZENNYEZETTSÉGÉNEK TERMÉSZETE ÉS MÉRTÉKE .....</b>	<b>48</b>
4.3.1. A Cl-tartalom összevetése az egyes szintézismódok esetén .....	48
4.3.2. A szerves szennyezés vizsgálata hőmérséklet programozott oxidációval .....	49
4.3.2.2. A redukciós folyamat szerves maradványai .....	52
4.3.2.3. Etanol-adszorpció és etanolos redukció gőzfázisban .....	54
<b>4.4. A PALLÁDIUM OXIDÁCIÓS FOKA A KATALIZÁTOROKBAN .....</b>	<b>57</b>
<b>4.6. A DISZPERZITÁS ALAKULÁSA A KALCINÁLÁSI LÉPÉS ELŐTT ÉS UTÁN .....</b>	<b>60</b>
4.6.1. A diszperzitás meghatározása kemiszorpciós módszerekkel .....	60
4.6.1.1. A H <sub>2</sub> -Pd rendszer és a hidrogén kemiszorpció .....	60
4.6.1.2. A CO-kemiszorpció .....	61
4.6.2. A különféle módon kapott diszperzitás-adatok összevetése .....	63
<b>4.7. A KATALITIKUS TULAJDONSÁGOK .....</b>	<b>65</b>
4.7.1. A részecskeméret és a katalitikus aktivitás összefüggése: a TOF érték és a reakciók osztályozása .....	65
4.7.2. A benzol hidrogénezési reakciója .....	67
4.7.3. Katalitikus aktivitás a benzol hidrogénezési reakciójában: a „kezdeti” állapot ...	68
4.7.4. A kalcinálás hatása a katalitikus aktivitásra .....	69
4.7.5. A katalitikus aktivitás és a Pd felület morfológiai változása .....	73
4.7.6. A katalitikus aktivitás és a redukciós hőmérséklet kapcsolata .....	78
<b>5. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>	<b>81</b>
<b>6. IRODALOMJEGYZÉK .....</b>	<b>86</b>
<b>7. PUBLIKÁCIÓK .....</b>	<b>91</b>
<b>8. AZ ÉRTEKEZÉS ÖSSZEFOGLALÓJA .....</b>	<b>93</b>
<b>9. SUMMARY .....</b>	<b>98</b>

## BEVEZETÉS

Napjainkban egyre nagyobb szerepet kap a nanoméretű anyagok vizsgálata az alkalmazott- és az alapkutatás terén egyaránt. Ösztönző erőként hat a modern technika egyik velejárója, a miniatürizálás igénye. Az elektronikai és félvezető iparban, továbbá a környezetvédelemben a nanoméretű szerkezetek alkalmazása azok különleges sajátságain alapul. (Példaként említhetők a különböző szenzorok, a „nanowire” és különböző katalizátor rendszerek, „kvantum dot”, stb..)

A nano-tartomány felső határa tulajdonképpen 100-200 nm, de a gyakorlatban hasznosítható részecskék általában 50 nm alatti mérettel rendelkeznek. A mérettartomány alsó határához közel eső részecskék rendkívül érzékenyek környezetük változásaira (hőmérséklet, atmoszféra, stb.). A nagy felület/térfogat arány következményeként nagy felületi energiával rendelkeznek, ezért instabilisak, és a termodinamikai hajtóerő a részecskék aggregációjához vezet. A részecskék összeolvadását, azaz a felületi energia csökkenését korlátozhatjuk, ha a nanoméretű egységeket egymástól viszonylag távol, szilárd felületű hordozóhoz kötjük. A hordozó-nanorészecske közötti kölcsönhatás erősségének növelésével a részecskék felületen való vándorlási hajlama visszaszorítható.

A heterogén katalízis az a terület, ahol a nanoméretű anyagok (fémek) hordozón széteszlatva már tulajdonképpen nagyon régóta használatban vannak. A hordozó felületén diszpergált rendszerint drága fém kis méretének köszönhetően nagy felületet biztosít a katalitikus folyamatok számára. A kis részecskeméret már magában vagy esetleg a hordozóval kialakított erősebb kapcsolat révén megváltozott katalitikus aktivitáshoz vezethet, amely nagymértékben eltér a tömbi fém viselkedésétől. A nanorészecskék megváltozott katalitikus aktivitása egyrészt a részecskék felületének megnövekedett reaktivitásával, másrészt különleges elektronos sajátságaival hozható összefüggésbe. A részecskeméret csökkenésével a felületen lévő atomok közvetlen szomszédainak száma egyre csökken, hiszen egyre nagyobb lesz a sarok- és élatomok hányada. A részecske rövid távú rendezettsége, a telítetlen koordinációs terű fématomokon lévő szabad vegyérték speciális fizikai és kémiai sajátságok megjelenéséhez vezet, melyek általában a fémes jelleg megszűnésének határán, az 1-2 nm-es tartományban fokozottabban észlelhetők. (A néhány nanométeres félvezető részecskék például mérettől függő fényelnyelési sajátsággal rendelkeznek (ún. Q-materials), míg a kis fémrészecskék megváltozott mágneses tulajdonságokkal bírnak.)

A nanoméretű anyagok tulajdonságairól szerzett jelenlegi tudásunk még korántsem elegendő, ezért van szükség újabb és újabb kutatásokra. A nanoméretű fémrészecskék katalitikus tulajdonságainak vizsgálatához olyan katalizátorkészítő módszerekre van szükség, melyek lehetőséget adnak a kívánt szerkezet és morfológia megvalósítására. A néhány nanométeres részecskék előállításához a göcképződés és gócnövekedés sebességének optimális viszonyát kell megtalálnunk, illetve a részecske növekedését kell geometriailag korlátoznunk.

A következő irodalmi áttekintésben a kis méretű fémrészecskék előállításának tudományos szempontú megközelítésével foglalkozom.

# 1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

## 1.1. HETEROGÉN KATALÍZIS NANOMÉRETŰ HORDOZÓS FÉMEKEN

Mivel a fémek által katalizált heterogén reakciók azok felületén zajlanak, a nagy felületű, azaz kis részecskeméretű hordozós fémkatalizátorok alkalmazása a gazdaságos. Azt azonban tudnunk kell, hogy a fémfelület növelése a részecskeméret csökkentésével csak egy bizonyos határig lehetséges úgy, hogy közben a fémes tulajdonságokban változás ne történjék.

A fémek különleges sajátságait (pl. elektronos vezetés) a delokalizált elektronszerkezet biztosítja. Az egymáshoz közel eső elektrópályák sávokká olvadnak össze. Az egyes sávok távolsága,  $\delta$ , a következő összefüggéssel becsülhető [1, 2]:

$$\delta \approx \epsilon_F/N$$

ahol  $\epsilon_F$  a Fermi szint energiája,  $N$  pedig az atomok száma az adott részecskében. Ha  $\delta$  értéke nagyobbá válik a  $kT$  hőenergiánál, az energiapályák kezdenek szétválni, és a részecske elvesztheti fémes tulajdonságait [3]. Ez szobahőmérsékleten egy kb. 150 atomból álló fém esetén következik be, amely 0,5 nm-es átmérőnek felel meg. Ez a számolási mód ugyan csupán becslés, de sok kísérleti eredmény tanúsítja, hogy e méret körül a fémek fizikai és kémiai tulajdonságai nagymértékben változnak (pl. kis Pd részecskék paramágneses tulajdonságai [4] vagy a kolloid állapotú fémek fényelnyelési sajátságai [5]), ami sok esetben érzékenyen tükröződik a katalitikus tulajdonságok módosulásában is [3].

Ha azt szeretnénk megérteni, hogy a katalitikus aktivitás a nanométeres mérettartományban miképpen függhet a részecskemérettől, két fő szempontot kell figyelembe venni. Az első az ún. elektronikus tényező, a másik pedig a kis részecskék geometriai sajátsága. XPS mérések igazolták, hogy az 1-2 nm-es fémrészecskék esetén a kötési energia pozitív irányban akár 1-2 eV-tal is eltérhet a tömbi értéktől [6], tehát a kis részecskék viszonylag elektronhiányos állapotba kerülhetnek. A részecskék morfológiai tulajdonságait modellezve pedig belátható, hogy a fémkristály felületén lévő él, lap és sarokatomok számának aránya a részecskeméret függvénye, ha egy bizonyos kristályformát veszünk alapul [1]. Például lapon centrált köbös oktaéder esetén, 6 nm-es átmérőnél, a felületen lévő atomok 90 %-a lapatom, míg 1 nm alatt szinte csak él- és sarokatomok jelenlétével kell számolnunk [7]. Mivel a katalitikus aktivitás mindig a felülethez kapcsolható, feltételezhetjük, hogy azon reakciók esetén, melyeknél az atomok koordinációs száma fontos befolyásoló tényező, e geometriai tényezők nagy szerepet kaphatnak. A lapon centrált köbös (fcc) fémek többsége 5 nm felett kubo-oktaédes szerkezetű, míg e mérethatár alatt az ikozaédes kristályszerkezet biztosít nagyobb stabilitást [8]. Így különböző méretű

fémrészecskék eltérő kristályszerkezettel bírhatnak, de a kristály típusától függő katalitikus aktivitás-változás a gyakorlatban nem különíthető el a méret okozta változástól [9].

Amint az előzőekből látható, a nano-méreték tartományába eső fémrészecskék a legideálisabban használhatók a katalitikusan aktív anyagrendszerek kialakításában. A részecskeméret és a katalitikus aktivitás közötti elsődleges kapcsolat vizsgálata a katalizátorkészítő technikák fejlesztését teszi szükségessé. Olyan heterogén modellkatalizátorok iránt nőtt meg az igény, melyek eleget tesznek az alábbi követelményeknek:

- egyforma méretű fémrészecskéket tartalmaznak;
- a fém teljesen redukált állapotú;
- a fémfelület szennyezésmentes;
- a fém-hordozó kölcsönhatás elhanyagolható;
- promotorhatással nem kell számolni.

Ha a katalitikus aktivitás növelése illetve a szelektivitás változtatása a cél, természetesen a hordozó-fém kölcsönhatás, a szénszennyezés és a promotorok jelenléte egyaránt hasznos lehet.

A következő fejezetekben bemutatok néhány előállítási módszert, mely alkalmas közel egyforma méretű fémrészecskéket tartalmazó hordozós fémkatalizátor előállítására (főként a Pd tartalmú katalizátorokra koncentrálva).

## **1.2. MONODISZPERZ MÉRETELOSZLÁSÚ FÉMKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSI LEHETŐSÉGEI „HAGYOMÁNYOS” MÓDSZEREKKEL**

A heterogén katalizátorok általában többféle méretű fémrészecskéket tartalmaznak, melyek szélesebb vagy keskenyebb mérettartományba esnek. A méreteloszlásra jellemző diagramot kapunk, ha az adott méretek függvényében megadjuk az adott méretű fémrészecskék előfordulási gyakoriságát a mintában. A monodiszperz méreteloszlás azt jelenti, hogy a mintában jelenlévő részecskék túlnyomó többsége azonos méretű, azaz diszperzitásuk ugyanaz.

Általában a diszperzitást ( $D$ ) – azaz a felületi és tömbi atomok arányát – a fém-hordozó kölcsönhatás erőssége és természete, a katalizátor előkezelési, aktiválási körülményei, a hordozó morfológiája és a fémprekurzor minősége határozza meg. E tényezők befolyásoló hatása azonban a különböző előállítási módok során nem egyforma jelentőségű.

A nagy diszperzitás létrehozása mellett talán majdnem éppoly fontos feladat annak megőrzése az előkezelések és a katalitikus reakció körülményei között. A kis részecskék viszonylag nagy felülete egyúttal nagy felületi szabadenergiát is jelent – ennek csökkentése a szinterelődési folyamat hajtóereje. A részecskék aggregációját elősegíti, ha nem elég erős a hordozó-fém kölcsönhatás, és a fémrészecskék nem egyenletes eloszlásban borítják a hordozó felszínét. Pd/C esetén a szinterelődés  $H_2$ -ben már szobahőmérsékleten is bekövetkezik, és mértéke akkor nagyobb, ha a fém - a TEM-képek tanúsága szerint - nincs egyenletesen eloszlva a hordozón [10].

Ruckenstein és munkatársai transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgálták Pd/ $Al_2O_3$  modellkatalizátoron a  $H_2$ -ben nagy hőmérsékleten (773 K felett) lezajló folyamatokat. Az eredetileg 1-7 nm-es részecskék a felszínen vándorolnak, a kicsik a nagyokba olvadnak, idővel határozott kristályalakot (hexagonális, pentagonális vagy tetragonális) is ki lehet venni és a méreteloszlás multimodális lesz [11].

### **1.2.1. Hordozós katalizátorok előállítása nulla oxidációs állapotú fémprekurzorból**

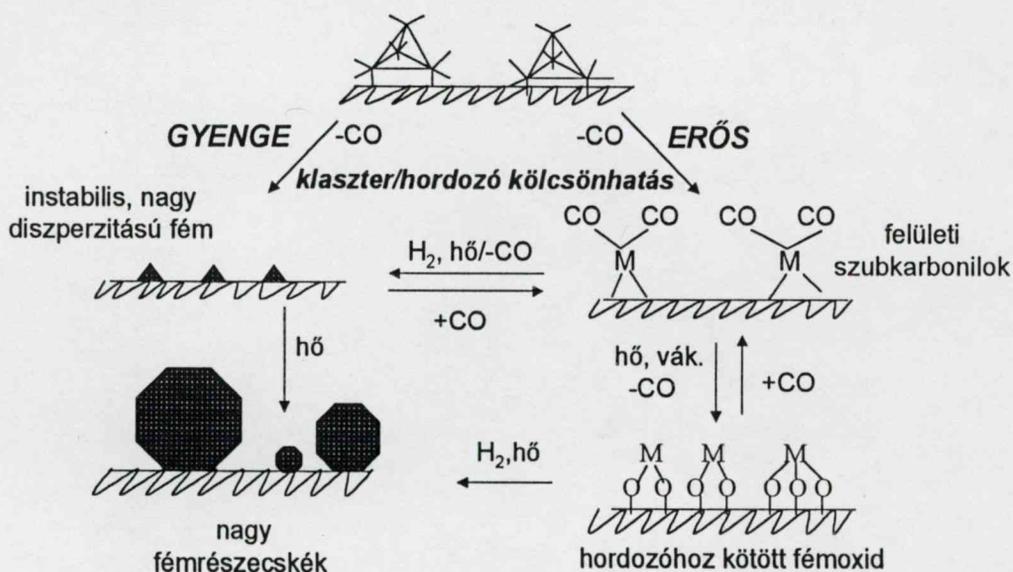
Hordozós fémkatalizátorok előállításának talán az egyik „legtisztább” módszere, amikor a nulla oxidációs állapotú fémből – tehát redukciós lépés nélkül – képezünk kis részecskéket valamilyen hordozó felületén.

A *fémgőz párologtatásával* előállított katalizátorok esetén csak fématomok vannak jelen, viszont speciális hordozóra van szükség, ezek tehát modell katalizátornak kiválóan alkalmasak. A diszperzitás a párologtatás körülményeinek megfelelő beállításával (hőmérséklet, fémfluxus, párologtatás időtartama) szabályozható, így különböző méretű „fémszigetek” hozhatók létre a jól definiált hordozó, pl. egykristály felületén, azt egyenletes eloszlásban borítva. A részecskék méretét és morfológiáját a felületi nukleáció (mely elsősorban a hordozóként használt film hibahelyein indul meg) és növekedés sebessége határozza meg [12]. Palládium fém párologtatása  $Al_2O_3/NiAl(110)$  felületre, monodiszperz 5,5 nm-es részecskéket eredményez, melyek jórészt (111) lapokból állnak [13].

A *fématom szolvatációs módszer* alkalmazásakor a fém elpárologtatása kis hőmérsékleten, komplexáló oldószerek, (pl. aceton) jelenlétében történik. Kis Pd koncentrációk esetén (max. 41 mM) 6-8 nm-es fémrészecskék nyerhetők, míg nagyobb Pd koncentráció esetén nagy, kicsapódó aggregátumok keletkeznek [14]. Heterogén katalizátort eredményez a hordozó hozzáadása és az oldószer fokozatos elpárologtatása. Az előző módszerhez képest előny, hogy por alakú hordozó is alkalmazható. Szerves maradvány

jelenlétével azonban számolni kell: az oldószer elpárologtatása után visszamaradó filmnek csak 80 %-a Pd, és az 1,4 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorban az elemanalízis 2 % szenet mutat [15].

Nincs szükség különleges hordozókra a katalizátor készítéséhez, ha *molekuláris átmenetifém karbonil-klaszterekből* indulunk ki, melyekben a nulla oxidációs állapotú fémet néhány atomos klaszterek formájában lehetne diszpergálni a hordozó felületén. A klaszterek bomlása a hordozó felületén, kis hőmérsékleten, a ligandumok kontrollált eltávolítása révén kezdetben valóban nagy diszperzitást biztosít. Hordozóra vitt fémkarbonil klaszterek CO ligandumjai például hőkezelés során eltávolíthatóak. A hőkezelés hatása nagymértékben függ a hordozó minőségétől, a klaszter-hordozó kölcsönhatás erősségétől, a fémkarbonilok minőségétől, a hőmérséklettől valamint a gázatmoszféra minőségétől [16, 17, 18, 19, 20]. A klaszter-hordozó kölcsönhatás szempontjából igen fontos a felületi OH csoportok jelenléte. Például az alumínium-oxid OH-csoportjai és a Ru-Fe-karbonilok közti erős kölcsönhatás már szobahőmérsékleten a klaszter részleges dekarbonileződéséhez vezet, míg szilícium-dioxidon e bomlási folyamat sokkal lassabban, magasabb hőmérsékleten és többféle köztiterméken keresztül megy végbe. Ha a hordozó-klaszter kölcsönhatás erős, a felülethez kötött dikarbonil hő hatására a hordozó OH-csoportjaival reagálva oxidálódik, és a további, hidrogénezési lépés aggregált nagy fémrészecskéket eredményez. A dikarbonilok közvetlen hidrogénezése révén szintén heterodiszperz méreteloszlású fémrészecskék keletkeznek. Az elmondottakat leegyszerűsített formában az 1. Ábra foglalja össze.



1. Ábra: Fémrészecskék keletkezése felületen kötött fémkarbonil-klaszterekből

Tehát a részecskeméret szabályozhatósága e módszerrel nehezen valósítható meg, és a szinterelődés viszonylag nagyméretű, heterodiszperz eloszlású fémhez vezet. További hátrány, hogy a ligandumok és a szerves oldószer, amiben a prekuzort felvisszük, szennyezést hagyhatnak hátra.

### 1.2.2. Hordozós katalizátorok előállítása redukciós lépéssel egybekötve

A heterogén katalizátorok előállításának többsége redukciós lépés beikátatásával zajlik, melynek során a fémprekurzor illetve annak módosulata nulla oxidációs állapotba kerül. A fémprekurzor eloszlása a hordozón és a redukciós folyamat körülményei egyaránt befolyásolják végső diszperzitást.

Ha a kis részecskeméret elérése a cél, igénybe vehetünk bizonyos topográfiai korlátozó tényezőket, mint például a zeolitrács. *Zeolithordozó üregeibe* bevitt fémprekurzor a redukció során nem vándorolhat szabadon. A kialakuló részecskék mérete sok esetben arra enged következtetni, hogy a fém a zeolitrács (részben torzult) üregeiben foglal helyet [21]. Az eredeti nagy diszperzitást azonban a hőmérséklet emelése illetve a katalitikus reakció körülményei során már nehéz megtartani [22].

Heterogén katalizátorok előállítására az egyik leggyakrabban használt módszer az *impregnálás*, melynek során a hordozóra vitt fémsó oldószereit a szárítás folyamán elpárologtatjuk. Előfordulhat, hogy a szilárd fázisú prekuzor kémiai reakcióban alakul ki és halmozódik fel a hordozó felületén (deposition precipitation), de a klasszikus impregnálás esetén a kölcsönhatás csupán fizikai adszorpció. A *kezdődő nedvesedésig való impregnálást* (incipient wetness) a folyadékfázisban történő kristályosodás elkerülésére alkalmazzuk: ilyenkor a fémsó oldatának térfogata csak a hordozó pórusainak feltöltéséhez elegendő. Az impregnálás előnye, hogy olcsó, egyszerű és reprodukálható fémtartalmat biztosít. Hátrányként említhető, hogy a prekuzorból származó ellenion a felületen marad, és esetleg erősen kötődhet a hordozóhoz (mosási lépés nincs).

A szárítási lépés kritikus lehet a diszperzitás meghatározásának szempontjából, hiszen ha az oldószer gyorsan távozik, a fémprekurzor a pórusok falán marad egyenletesen eloszolva, és redukció után monodiszperz fémeloszlás lehet az eredmény. Lassú szárítás esetén az egyre csökkenő oldattérfogatban a prekuzor a pórus alján vagy a pórus szájánál feldúsulva kristályosodik, ami nagy szemcséket eredményezhet. Ebben az esetben a pórusméretek eloszlása is jobban befolyásolja a végső méreteloszlást, ami gyakran heterodiszperz.

Pórusos SiO<sub>2</sub> hordozóra vitt Pt-prekuzor esetén a részecskék növekedésére felvázolt modell a kísérleti eredmények alapján igazolódni látszik: ha az impregnáló oldat

koncentrációját növeljük, akkor egy ideig, amíg van szabad pórus, a kristálykák száma nő de a végső részecskeméret nem, viszont bizonyos fémkoncentráció felett a Pt részecskék átmérője is nőni kezd [23].

Az aktiválás során – a redukció előtt – alkalmazott kalcinálási lépés szintén befolyásolhatja a diszperzitást [24]. Pórusos SiO<sub>2</sub>-n Ni-nitráttal való impregnálás után csak redukciót alkalmazva, nagy diszperzitás érhető el, de kalcinálási lépést is beiktatva, a külső felszínen nagy (40 nm-es) NiO részecskék halmozódnak fel [25].

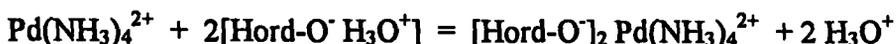
A hordozó minőségének diszperzitást befolyásoló hatását többek között Vannice és munkatársai által végzett kísérletek jól igazolják: különféle Pd prekursorokat, és különféle hordozókat alkalmaztak katalizátorok készítésére. A PdCl<sub>2</sub> prekursorból kiindulva, ugyanolyan fémtartalomnál, ugyanakkora redukciós hőmérséklet esetén Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on nagyobb diszperzitást tudtak elérni, mint szilícium-dioxidon [26]. A szén hordozó és PdCl<sub>2</sub>-oldat együttese szintén érdekes párosítás, mert már a prekursor felvitelekor a Pd ionok egy része 0 oxidációs állapotú lesz, a többi pedig egyenletesen diszpergálva oszlik el a hordozón. A redukció bimodális eloszlást eredményez (lesznek 6-100 nm-es nagy szemcsék és 1-2 nm-es kicsiny részecskék) [27].

A felhozott példák alapján látható, hogy impregnálási technikát alkalmazva, nagy diszperzitást egyáltalán nem lehet biztosítani bármilyen fémprekurzor és hordozó kombinálásakor.

*Az ioncserés módszer* azon alapul, hogy a hordozó felületéhez tartozó ion egy másikkal cserélődik le, miközben a hordozót bemejtjük a csereion oldatába. Az oxid hordozók felületén lévő OH-csoportok esetében, vizes közegben a következő egyensúly áll fenn [28]:



Az adott felületi töltés a pH függvénye, tehát SiO<sub>2</sub> esetén a pH=8-9 körüli tartomány kedvező a pozitív töltésű fémkomplexek alkalmazása esetén. A leggyakrabban használt Pd prekuzort, a Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> komplexet példaként véve az ioncsere így történik:



A prekuzor komplex és a hordozó közötti erős ionos kölcsönhatás miatt nagyobb diszperzitás és egyenletesebb eloszlás érhető el, de a fémtartalmat a hordozó adszorpciós helyeinek száma korlátozza [23]. Aerosilt alkalmazva, ammónium-hidroxidos kezeléssel megnövelhető az ioncsere alkalmas helyek száma, így a vizes oldatban lévő Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> ionokat a hordozó hatásosabban adszorbeálja [29]. Az ioncsere-egyensúly időfüggésére jó példa, hogy Aerosil 150-en a Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> lassú adszorbeáltatása 1, 4 nm-es fémet eredményez, az oldószer gyors elpárolgatása pedig 16,5 nm-es Pd részecskéket ad [30].

Pórusos adszorbenst alkalmazva a diszperzitás még tovább variálható. Cab-O-Sil hordozó és  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$  alkalmazása 70 % feletti diszperzitást eredményez [31]. Pórusos  $\text{SiO}_2$ -n a Pd-amminkomplexének használata fémtartalomtól és redukciós körülményektől függően 10-70 %-os diszperzításhoz vezethet [32].

Meg kell jegyezni, hogy a fém-hordozó kölcsönhatást az előkezelés során alkalmazott atmoszféra is befolyásolja, mert az aktiválás során használt gáz minőségétől függően eltérő mobilitású átmeneti termékek jönnek létre [23, 33]. Például a Pd/Cab-O-Sil szárítása után a 673 K-en végrehajtott argonos kezelés és redukció után a diszperzitás 70 %, az argon helyett levegőt használva 40 %, míg a 673 K-es redukció magában csak 10 %-os diszperzitást eredményez [34].

$\text{PdCl}_2$  prekuzort választva  $\text{SiO}_2$  esetén nem ajánlatos az ioncserével próbálkozni, ilyenkor alumínium-oxidot kell választani, és az ioncserét savas közegben végrehajtani [35], mert ilyen körülmények között a pozitívan töltött alumínium-oxid felületen a negatívan töltött Pd-komplex ionadszorpcióval megkötődik.

Az ioncsere esetén a belső koordinációs szféra nem változik, míg a *fém komplexek hordozóhoz való rögzítése* (anchoring, grafting) során a koordinációs szféra L ligandumját a hordozó OH-csoportjával történő reakcióban tulajdonképpen a hordozó helyettesíti – a prekuzor-komplexet kovalens kötés rögzíti a felülethez, de a fém oxidációs állapota nem változik:



Az eljárás során leggyakrabban fémhalogenideket, -oxihalogenideket vagy fémorganikus vegyületeket alkalmaznak [36]. A rögzített komplexek térbeli gátlása meghatározza a hordozón köthető fém mennyiségét és így a diszperzitást is [37]. A további aktiválási lépés során az eredeti, hordozóhoz kapcsolt szerkezet megváltozik, és az enyhe aktiválási körülmények jól diszpergált fémfázist eredményeznek.

### 1.3. MONODISZPERZ FÉMELOSZLÁSÚ KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSI LEHETŐSÉGEI KOLLOIDKÉMIAI ELJÁRÁSOKKAL

#### 1.3.1. Klaszterek és kolloidok, a szol-gél átmenet

A kolloidkémiai eljárások a katalizátorkészítés egyik legújabb generációját alkotják. Kolloid rendszeren egy folyadékot (diszperziós közeg) és a benne szétosztatott kolloid méretű, azaz 1-1000 nm közé eső részecskék együttesét értjük. Ha a szétosztatott, azaz diszpergált fázis nem polimer jellegű, hanem fém vagy szervetlen só, akkor *szolról*

beszélünk, amely a diszperziós közeg természetétől függően lehet hidroszol (ha a vízben diszpergálunk) illetve organoszol (szerves oldószer esetén) [38].

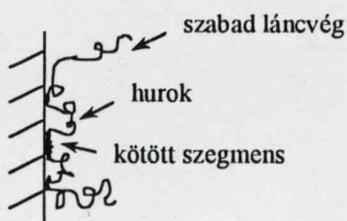
Schmid definíciója [39] szerint a kolloid részecskék halmazát kétféle névvel is illelhetjük. *Klaszterekről* beszélünk, ha a részecskéket felépítő atomok száma nagyjából azonos és a részecske szerkezete is meghatározott. A kolloidok, vagy *kolloid részecskék* ennél szélesebb méreteloszlással rendelkeznek, és főleg nem mutatnak egykristály jellegű szerkezetet. Léteznek ún. mágikus számú atomokból álló klaszterek, melyek szerkezetüknek köszönhetően járulékos stabilitással is bírnak [40]. Az atomok száma ezekben a szoros illeszkedést biztosító részecskékben 13, 55, 147, 309 és 561, és az őket felépítő héjak száma rendre 1, 2, 3, 4 és 5. Ilyen 2 héjú ( $d=1,4$  nm) 55 atomból Au klasztert hoztak létre Schmid és munkatársai a  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  benzolos oldatának diborános redukciója során [41]. A trifenilfoszfin ligandumként erős kémiai kötással koordinálódnak a részecskéhez (Au-P kötés), a kloridionok pedig stabilizálják a fémrészecskéket az oldatban. Viszont a ligandumok az oldószer eltávolítása és a szárítás után is visszamaradnak a fémfelületen, továbbá a klaszter hőstabilitása is kicsi (323-333 K-en elbomlik), tehát katalitikus felhasználási lehetősége meglehetősen korlátozott.

A szolokból keletkező koherens rendszerek (gélek) hordozós katalizátorok alapját is képezhetik. A *szol-gél módszer* során először szol képződik a szervetlen só vagy a fém-alkoxid hidrolízise és részleges kondenzációja révén, majd a további kondenzáció gél szerkezet kialakulásához vezet [42]. A kiindulási oldatban lévő fémsó jelenléte és a hordozó alkoxidjának keveréke a hidrolízis-lépés után fémtartalmú katalizátor alapot eredményez. Katalitikus felhasználás szempontjából hátrányt jelenthet, hogy az aktív komponens nemcsak a hordozó felszínén, de annak belsejében is megtalálható. Redukció után nehéz monodiszperz fémet kapni, és a hordozó pórus szerkezete is nehezen szabályozható. Pd/SiO<sub>2</sub> katalizátor készítésénél akkor lehet nagy diszperzítást elérni ( $d=3$  nm), ha a szilikagél pórusmérete és a fémrészecske átmérője egybeesik, amit a szintézis során használt oldószer minősége határoz meg. Ha a Pd/SiO<sub>2</sub> katalizátor pórusmérete megegyezik a fémszemcsék átmérőjével ( $d$ ), akkor 923 K-en csupán hidrogénben tapasztalható szinterelődés, oxigénben nem, de ha  $d$  nagyobb, mint a pórusátmérő, hidrogénben és oxigénben is szinterelődés tapasztalható [43]. A Pd prekursor minőségétől függően 21-224 nm-es Pd-ot tartalmazó Pd/TiO<sub>2</sub> katalizátor nyerhető; a kloridból történő szintézis általában nagyobb méretet eredményez. Sajnos a metanol szuperkritikus eltávolítását kísérő (metanolos) redukció során szerves maradványok maradnak és épülnek be a Pd rácsába is [44].

### 1.3.2. Stabilitás, stabilizálási módok

A kolloid diszperziók stabilisnak tekinthetők, ha a bennük lévő részecskék hosszabb időn keresztül (hónapok, évek) megőrzik eredeti méretüket, tehát nem aggregálódnak. Ha azonban nem rendelkeznek megfelelő stabilitással, akkor a szol koagulálhat (a részecskék a van der Waals erők miatt csoportosulnak) vagy flokkulálhat, ha a diszpergált részecskén kívül polimerek is jelen vannak a rendszerben.

A kolloid részecskék közti van der Waals kölcsönhatások ellensúlyozását – azaz a részecskék csoportosulásának megakadályozását – alapvetően kétféle stabilizáló módszer alkalmazásával érhetjük el [38, 40]. Az egyik az ún. *elektrosztatikus stabilizáció*, amikor az általában elektrofil részecskéket körülvevő negatív és pozitív ionok elektromos kettősrétegének megfelelő vastagsága akadályozza meg az aggregációt az egyes részecskék közti elektromos taszítás miatt. A második megoldás a polimerek alkalmazása, hiszen azok mérete összemérhető a London-féle diszperziós erők hatósugarával. Ha a polimer valamilyen módon kapcsolódik a diszpergált részecske felületéhez, akkor a szénláncok térbeli taszítása meggátolja az egyes részecskék csoportosulását. A polimerláncnak a részecske felületéhez való kötődési lehetőségeit mutatja a 2. Ábra [38].



2. Ábra: A polimerlánc szilárd felülethez való kötődési lehetőségei

E *szterikus stabilizáción* kívül napjaink kutatásai szerint előfordulhat az az eset is, mikor a polimerek nem kötődnek a részecskéhez, csupán az oldatbeli jelenlétük biztosítja a szol stabilitását – ezt nevezzük „elszigetelő” (depletion) stabilizálásnak, melynek háttere, elmélete még egyáltalán nem tisztázott [45].

A szterikus és elektrosztatikus stabilizáció együttes alkalmazásakor *elektrosztérikus védelemről* beszélhetünk. Ilyenkor a szolban a polimer és a töltéssel rendelkező ion együtt van jelen. Az ion származhat magától a töltéssel rendelkező polimertől, a poliiontól (polielektrolit) is. A poliiion tulajdonképpen olyan makromolekula, mely disszociáció folytán töltéssel rendelkező szénláncból és elleniokból áll. A polielektrolitok stabilizáló szerepét már Zsigmondi is kihasználta, mikor arany szolok aggregációját akadályozta meg fehérjék segítségével [38].

### 1.3.3. Redukció folyadék fázisban, a gócképződés és gócnövekedés

Az egyforma részecskék előállításának alapja a reakciókörülmények megfelelő szabályozása. Ez a feladat azonban a folyadékfázisból történő kristályosodás esetén sem oldható meg könnyedén, de a redukciós lépés persze további bonyolító tényező. Az közismert dolog, hogy homogén fázisban, vagyis az oldatban a fémrészecskék kialakulásának első lépése a gócképződés, ezt követi a gócnövekedés. Egy bizonyos kritikus méret alatt azonban a szilárd fázis képződésének szabadentalpiája kisebb, mint a részecske felületi energiája, ilyenkor az új fázis termodinamikailag nem stabilis – ez az első pillanatban képződő kicsiny kristályok esetén áll fenn. Ha a méret meghaladja a kritikus értéket, a részecske növekedése megindulhat. Ez a kritikus érték nagymértékben csökken, ha növeljük az oldott anyag koncentrációját – ekkor viszont a nukleáció sebessége erősen megnő [46].

Monodiszperz rendszerek szabályozott kialakítása csak úgy lehetséges, ha a gócképződést és a gócnövekedést időben szétválasztjuk, tehát az elsődleges „csírák” kialakulása után a részecskék már csak növekednek. A növekedés sebességét vagy a prekursor felülethez történő diffúziója vagy maga a felületi reakció sebessége szabja meg. Ha a diffúzió a sebesség-meghatározó, idővel a részecskék mérete kiegyenlítődik [47]. Hasonló folyamatok zajlanak le valószínűleg a fém sók folyadékfázisú redukciója során is, melynek eredménye a maximum néhány tíz nanométeres részecskéket tartalmazó szol.

Folyadékfázisban a fém sók diszpergált fémmé történő alakításához leggyakrabban alkalmazott redukálószerket és stabilizátorokat, különös tekintettel a polimerekre, a teljesség igénye nélkül, az 1. Táblázatban foglaltam össze.

1. Táblázat: Szolok előállításához használt gyakori redukálószerke és stabilizátorok

Redukálószerke	Felületaktív anyagok	Polimerek
poliol [48]	$R_4NX$ [49, 50, 51]	polietilénoxid [59]
alkáli $Et_3BH$ [49, 50, 51]	kationos fel. aktív anyag [64]	poliakrilát, polifoszfát [53, 56]
$NaBH_4$ [52, 53]	anionos fel. aktív anyag [64]	PVP, PVA [52, 53]
citrát [53, 54, 55, 56]	nemionos fel. aktív anyag [64]	poli-2-vinilpiridin [63]
alkoholok [57, 58, 59, 60, 61]		
$H_2$ vagy radiolízis [56, 62]		
$H_3PO_2$ [63]		
hidrazin, formaldehid [53]		

### 1.3.4. „Hagyományos” stabilizátor nélküli előállítási módszerek

#### 1.3.4.1. Különböző irodalmi példák

A polimer és egyéb más stabilizátorok ugyan hatékonyan akadályozzák a részecskék csoportosulását, de egyben szennyező forrásként is szerepet kapnak. Ha egyáltalán nincs jelen stabilizátor a fagyadékfázisban, a szennyezés mértéke csökkenthető, de a fémionok redukciója során kialakuló kis részecskék termodinamikai instabilitásának köszönhetően nagy aggregált részecskehalmazok jönnek létre – így készíthetők például a *Pd kormok* [65].

A „*poliol-eljárás*” során a redukálószerként használt etilén-glikol egyben a stabilizátor szerepét is betölti, a kapott fémrészecskék a fém minőségétől és a reakciókörülményektől függően általában 1  $\mu\text{m}$  alattiak [66]. Palládium-nitrát és etilén-glikol oldatához alumínium-oxidot adva, egy lépésben hordozós katalizátor kapható. A módszer hátránya, hogy a redukciós idő egy nap is lehet, és csak kis hőmérsékleten eredményez viszonylag monodiszperz, 8 nm-es Pd és PdO részecskéket. A hőmérsékletet megemelve tiszta Pd fém képződik, de a méreteloszlás polidiszperzzé válik, és a részecskeméret is megnő. Az „ahogy jött” minták kb. 2 m/m% szént tartalmaznak, de a 423 K-es szárítás a szénttartalmat 1 m/m%-ra redukálja. A katalizátorokat hexadién folyadék fázisú hidrogénezésében vizsgálták [67, 68].

A *hordozó felülete* szolgál egyfajta stabilizátorként, amikor az Aerosil vizes szuszpenziójában ezüstion ammónia- vagy EDTA-komplexét formaldehiddel vagy hidrazinnal nitrogén atmoszférában redukálják. Komplexáló ligandum nélkül nagy részecskék keletkeznek, és nem tapadnak a hordozóhoz. Az ezüst EDTA-komplexe a negatív töltés miatt nem kötődik a hordozóhoz, és 40 nm-es részecskék keletkeznek, míg az amin-komplex használata nagyobb diszperzításhoz vezet. Az utóbbi esetben észlelt bimodális eloszlás oka lehet, hogy az 5 nm-es részecskék a hordozón keletkeztek, míg a 30 nm-ek az oldatfázisban [69].

#### 1.3.4.2. Részecskenyeresztés a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében

Lehetőség nyílik stabilizátor hozzáadása nélkül is stabilis nanorészecskék előállítására. A néhány nanométeres részecskék aggregációját azzal gátolhatjuk meg, hogy azokat már keletkezésük pillanatában a hordozó felületéhez kötjük, pontosabban, úgy állítjuk be a reakciókörülményeket, hogy a göcképződés és göcnövekedés a hordozón kialakított szilárd/folyadék (Sz/F) határfelületi rétegben történjen. E „*lokalizált redukciós folyamat*” egy kétkomponensű oldószerkelet és a hordozó szuszpenziójában valósítható meg, a fémprekurzor hozzáadása után. A módszert Dékány és munkatársai dolgozták ki és így 2-12



nm-es Pd részecskéket hoztak létre hexadecil-ammónium-montmorillonit [70] adszorpciós rétegében, valamint 10 nm alatti CdS és ZnS félvezető nanorészecskéket állítottak elő hexadecil-piridinium-montmorillonit [71] illetve Aerosil 200 hordozó [72] jelenlétében. A kétkomponensű oldószerkelet Pd esetén etanol/toluol, míg CdS és ZnS esetén etanol/ciklohexán volt.

A hordozó felületéhez köthető in situ részecskenyomosztás a folyadékkeverékek szilárd felületen történő adszorpciós tulajdonságain alapul, miszerint az adszorbens felülete mindig teljesen fedett, így az egyik komponens feldúsulása csak a másik elszegényedése árán mehet végbe [73]. Ha az oldószereket és a hordozót jól választjuk meg, és relatív mennyiségüket optimalizáljuk, akkor elérhető, hogy az egyik (kiválasztott) komponens kedvezményezetten adszorbeálódjék a szilárd felületen. Ez a felületi feldúsulás azt jelenti, hogy a kitüntetett komponens koncentrációja a hordozó adszorpciós rétegében sokkal nagyobb, mint az oldatfázisban (optimális esetben a komponens oldatfázisbeli mennyisége elhanyagolható). Egy következő feltétel az, hogy ez a kedvezményezetten kötődő komponens nem csupán oldószerként, hanem a prekursor ionok számára redukálószerként is szolgáljon. Ezek alapján az alkalmazott oldószerek egyike lehet az etanol, mely képes a Pd<sup>2+</sup>-ionokat redukálni. Ilyen feltételek mellett, optimális reakciókörülményeket teremtve, monodiszperz eloszlású részecskék előállítására is van lehetőség.

Most azt szeretném bemutatni, hogy az elméleti megfontolások hogyan vezetnek az adszorpciós réteg jellemzőinek (vastagság, összetétel) számszerű megadásához.

Amikor a hordozót a kétkomponensű oldószerkeletben szuszpendáljuk, a szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatás miatt egy adszorpciós réteg alakul ki. E réteg anyagtartalma, azaz a réteg adszorpciós kapacitása az adszorpciós többletizoterma segítségével határozható meg. Példaként tekintsük az egyik komponens koncentrációjának alakulását az adszorpciós egyensúly beállása után. Ilyenkor az adszorpciós rétegbeli koncentráció, mólfrakciónak kifejezve  $x_1^s$ , nem egyezik meg a tömbfázisbeli egyensúlyi mólfrakciónal ( $x_1$ ), és nem felel meg a kiindulási összetételnek sem ( $x_1^0$ ). Kétkomponensű oldószerkeletben az egyik komponens (ezt jelzi az 1-es alsó index) kedvezményezett adszorpcióját az adszorpciós többletizoterma adja meg, mely az Ostwald-de Izaguirre [74] összefüggés alapján számítható:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^0(x_1^0 - x_1) / m = n_1^s - (n_1^s + n_2^s)x_1 = n_1^s x_2 - n_1^s x_1 = n^s(x_1^s - x_1) \quad (1)$$

ahol  $n_1^{\sigma(n)}$  az adszorbeált többletmennyiség 1 gramm adszorbensre vonatkoztatva,  $x_1^0$  a kezdeti,  $x_1$  az egyensúlyi mólfrakciónak az oldatban,  $n^0$  az összes molok száma a rendszerben,  $n^s = n_1^s + n_2^s$  az adszorpciós rétegbeli összanyagmennyiség és  $x_1^s = n_1^s / n^s$  az adszorpciós rétegbeli mólfrakciónak.

Ha az első komponens kedvezményezetten adszorbeálódik a szilárd felületen, akkor  $x_1^s \gg x_2^s$  és  $x_1^s \cong 1$ . Ez azt jelenti, hogy az adszorpciós rétegben gyakorlatilag csak az első komponens van jelen. Viszont ha az első komponens koncentrációja kicsi, vagyis  $x_1 \ll 1$  és  $x_2 \cong 1$ , akkor

$$n_1^{\sigma(n)} \cong n_1^s. \quad (2)$$

Az adszorpciós réteg térfogata a Williams-féle összefüggés [75] alapján adható meg:

$$V^s = n_1^s V_{m,1} + n_2^s V_{m,2} \quad (3)$$

ahol  $V^s$  az adszorpciós réteg térfogata,  $V_{m,1}, V_{m,2}$  az egyik és másik komponens moláris térfogatai. Ha az első komponens adszorpciója a kedvezményezett, vagyis  $n_1^s \gg n_2^s$ , akkor

$$V^s = n_{1,0}^s V_{m,1}. \quad (4)$$

ahol  $n_{1,0}^s$  a kiválasztott komponens adszorpciós kapacitása, mely az adszorpciós többletizoterma lineáris szakaszának Schay és Nagy szerinti extrapolálásával [76] meghatározható. Ha tudjuk a hordozó fajlagos felületét ( $A_s$ ), az adszorpciós réteg  $t^s$  vastagságát is megkaphatjuk, mivel

$$t^s = V^s / A_s. \quad (5)$$

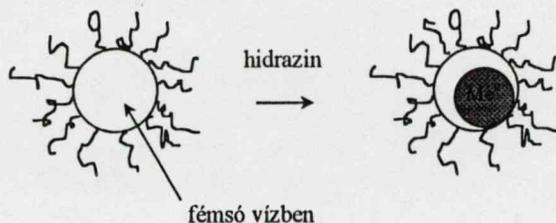
Ugyanakkor megadható az adszorpciós réteg összetétele is  $x_1$  függvényében, hisz  $x_1^s = f(x_1)$  [72].

Az adszorpciós többletizoterma alapján kiválasztható az az egyensúlyi koncentráció, amely esetén a legjobb etanol-megoszlást érhetjük el a hordozó és az oldatfázis között. Az oldatban az etanol (vagyis a redukálószer) koncentrációjának minimálisra csökkentésével ott a redukciót elhanyagolható mértékűre korlátozhatjuk

### 1.3.5. Stabilizátort alkalmazó előállítási módszerek

#### 1.3.5.1. Szolok előállítása mikroemulziókban és/vagy felületaktív stabilizátorok jelenlétében

A *mikroemulziós technika* lényege, hogy folyadékok nem elegyedő keverékeiben (emulzió) felületaktív anyag segítségével micellákat hoznak létre, mikroemulziót eredményezve. A fémprekuzort úgy választják meg, hogy az a micellák belsejében halmozódjék fel, így a rendszerhez adott redukálószer a micella magjában hozza létre a fémrészecskéket [77]. A fémrészecskék keletkezését mutatja a 3. *Ábra* [78]. Ha a diszpergált közeg a vizes fázis, akkor fordított micella technikáról beszélhetünk – ez az elterjedtebb módszer fémkolloidok előállítására. Az eljárás segítségével néhány nanométeres és meglehetősen monodiszperz részecskék nyerhetők [79].



3. Ábra: Fémrészecske keletkezése kopolimerekkel stabilizált mikroemulzió vízmagjában

A kialakuló részecskék átmérőjét inverz mikroemulzió esetén a víz mennyisége (a vízcsepp méretén keresztül), illetve a hozzáadott felületaktív anyag és a redukálószer minősége és mennyisége szabályozza [78, 80, 81]. A mikroemulziós módszerrel kapott fémrészecskék hordozóhoz kötve heterogén katalizátorként használhatóak [82]. Lehetőség van a fémrészecskék keletkezése után a hordozó létrehozására magában az emulzióban, szol-gél módszerrel, így egy lépésben például Rh/SiO<sub>2</sub> nyerhető [83].

Bönnemann és munkatársai által bevezetett módszer szerint többféle, 1-10 nm-es fémet tartalmazó organoszol (Ru, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Rh, Fe) készíthető fémsók redukációjával tetrahidrofuránban (THF). A fémrészecskéket *kvaterner alkil-ammóniumsó* stabilizálja, melyet vagy a redukció előtt adnak az oldathoz és redukálószerként H<sub>2</sub>, HCO<sub>2</sub>H vagy alkáli-trietilhidroborát szolgál, vagy maga a komplex redukálószer tartalmazza, mely rendszerint tetraalkil-ammónium-hidrotriorganoborát. Vizes közegű szolokat hidofil stabilizátorokkal és alkáli-borohidridekkel készítenek [49-51]. A fém nanorészecskéket általában szén hordozón megkötve, heterogén katalizátorként alkalmazzák, de a minták egy enyhe oxidációs kezelés után is a THF-től szennyezettek (pl. 5 m/m% Pd/C esetén 5 % m/m% NR<sub>4</sub>X és 15 m/m% THF tartalom [51]).

Esumi és kollégái nevéhez fűződik az ún. „*oldószer extrakciós-redukciós módszer*”, mely nanométeres Pt kolloidok [84] és kétfémes Pd-Pt nanorészecskék [85] előállítására alkalmas. A módszer lényege, hogy a vízoldható fémsót kvaterner dialkil-dimetil-ammóniumsókkal szerves fázisba (ciklohexán, kloroform) viszik át, és a fémionokat formaldehiddel, nátrium-borohidriddel vagy hidrazinnal redukálják.

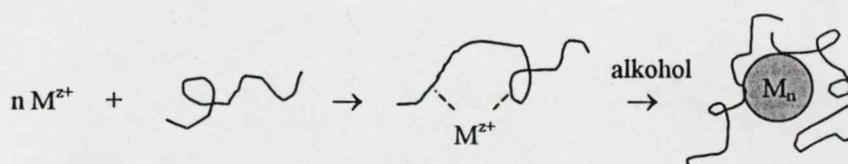
Tulajdonképpen redukció nélkül is van lehetőség Pd szol készítésére: Hwang és munkatársai lézimpulzusokkal fém Pd-ot párologtattak el etil-acetát oldatban, tetraoktil-ammónium-bromid jelenlétében, illetve e nélkül. A stabilizátor jelenlétében 2,5 nm-es részecskéket kaptak, míg a „csupasz” Pd részecskék átmérője 12,7±5,7 nm volt [86].

### 1.3.5.2. Szolok előállítása polimer típusú stabilizátor jelenlétében

A leggyakrabban alkoholokkal kivitelezhető redukciós folyamatokkal találkozhatunk az irodalomban a polimer stabilizátorok alkalmazása mellett. Lehetőség van kétfémes szolok (pl. Pd/Pt és Pd/Au szol) készítésére is, a fém sók oldatának alkoholos redukciója révén, polivinil-pirrolidon (PVP) stabilizátor jelenlétében [60, 87, 88].

A Toshima csoportja szerinti etanolos redukciók általában 50 %-os víz/alkohol oldatban zajlanak, reflux alatt és Pd perkurzor esetén PVP mellett 2-3 nm-es részecskéket eredményeznek. Az így készült szolokat katalitikusan csak homogén fázisban tesztelték [60, 87]. A poliold-eljárás egy továbbfejlesztésének tekinthető, amikor a Pd-acetát dioxános oldatához PVP-t tartalmazó etilén-glikolt adnak, és közel 473 K-en refluxáltatják az oldatot. Az eredmény 2,5 nm-es Pd organoszol [48].

A polimerek aggregációt gátló szerepéről a sztérikus stabilizálás tárgyalásánál már esett szó. Hirainak és munkatársainak sikerült UV-spektroszkópiás vizsgálatokkal észlelnie a fémionnak a polimerlánchoz történő koordinációját ( $Rh^{3+}$  ionok és polivinilalkohol, PVA esetén). A polimer csökkenti a redukció sebességét, továbbá megvédi a kis részecskéket az aggregációtól [58, 89]. A 4. Ábra segít elképzelni a redukciós folyamat lépéseit.



4. Ábra: A polimer stabilizátor jelenlétében zajló szolképződés feltételezett lépései

A PVP-vel stabilizált Pd szolok esetében, a folyadék fázisban adszorbeált CO infravörös spektrumának vizsgálatakor Bradley és munkatársai azt tapasztalták, hogy a heterogén katalizátorokhoz képest se a stabilizátor se az oldószer jelenléte nem okoz változást a spektrum jellegében, tehát folyadékfázisban a polimer (itt PVP) nem túl erősen kötött a fémhez (legalábbis a CO molekulához képest) – tulajdonképpen ezért van lehetőség homogén fázisú katalitikus reakciók kivitelezésére [90, 91].

Palládium fém elpárolgatásával – tehát redukciós folyamat nélkül – szerves közegű szol nyerhető. Ha nincs jelen PVP, a 2-5 nm-es részecskék 100  $\mu m$ -es nagyságú aggregátumokat adnak, míg PVP jelenlétében a kis részecskék nem csoportosulnak [92].

### 1.3.5.3. A részecskeméretet befolyásoló tényezők

Minden egyes szol előállítási folyamatnál más-más tényezők határozzák meg a kialakuló részecskék méretét, de azért leszűrhető néhány általános következtetés.

A *redukciós hőmérséklet* növelése általában a részecskeméret növekedését okozza [53, 54].

A *polimer minőségének és koncentrációjának* a részecskeméretre gyakorolt hatása nem jósolható meg előre. Hoogsteen és munkatársai szerint, ha a polimer gyengén adszorbeálódik (mint a PVA), nem befolyásolja a szolképződést, a méretet, és a polimerlánc feltehetőleg nem is változtatja meg a konformációját a fémrészecskék jelenlétében. Viszont az erősen kötődő PVP és poli-2-vinilpirrolidin (nemkötő elektronpárral rendelkező nitrogént tartalmaz) mennyiségének növelése esetén a részecskeméret csökken, mert feltehetőleg ezek a polimerek hurkokkal kötődnek a fémhez, és így a monomer/Pd arány is számít [63]. Ez a megállapítás azonban nem minden rendszerre igazolódik. Miyake és munkatársai azt tapasztalták, hogy a PVP/Pt arány megnégyszerezése nincs hatással a részecskeméretre [57], míg a PVP/Pd arányt növelve a részecskeméret csökkent, etanos redukciót folytatva [61]. Ha pedig a Pd<sup>2+</sup> ionok redukálószerre H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, a PVP mennyiségének növelése csak egy bizonyos határig csökkenti a méretet [93].

A felületaktív vegyületek minősége szintén befolyásolhatja a Pd részecskék nagyságát [64].

Külön említést érdemel a *redukálószer* szerepe a részecskeméret kialakításában, hisz minőségének változtatása más-más részecskeméretet eredményezhet [59, 62], de ismét nem adhatunk meg általános érvényű szabályokat. Például a NaBH<sub>4</sub> mennyiségének növelése PdCl<sub>2</sub> redukciójakor felületaktív anyagok stabilizáló hatása mellett nem befolyásolja d-t [64]. Ha az alkoholok csoportját vizsgáljuk, elmondható, hogy az alkohol minősége hat a részecskeméretre [57, 59], és mennyiségének növelése egy bizonyos tartományban a részecskeméret csökkenését okozhatja [57, 61].

A *kiindulási fémion koncentrációja* H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> esetén citrát redukálószer mellett a részecskeméretet nem befolyásolja [54], míg borohidrid és PVP jelenlétében d növekedéséhez vezethet [53].

### 1.3.5.4. A szolok stabilitása és a hordozóhoz kötés nehézségei

A szolok előállítása több esetben inert atmoszféra alatt történik, mert a néhány nanométeres fémrészecskék felülete oxidálódásra hajlamos [59, 61].

Az is előfordulhat, hogy hidrogén hatására citráttal stabilizált Pt szolban [56] vagy polimerrel stabilizált Rh szolban [59] agglomerátumok képződnek.

A szol hordozón való megkötése és az eredeti részecskeméret megőrzése függ a hordozó minőségétől és a szol típusától is (stabilizátor minősége). Tisztán a polimer szilárd felületen való adszorpcióját befolyásolja az oldószer minősége, a hőmérséklet, polielektrolitoknál a pH, az adszorbens minősége (pórusos-e, a felület nagysága és kémiai minősége) és maga a polimer minősége is (poláros a poláros adszorbenshez jobban kötődik) [94].

A probléma összetettségét talán érzékelteti, hogy Au/PVA szol nem köt alumínium-oxidra vagy szilícium-dioxidra, az Au/PVP szol csak a szilícium-dioxidra vihető fel, a megkötődés mértéke szénen és alumínium-oxidon a PVP/Au aránytól függ, és a méret szénen megnő az adszorbeáltatás után. Ha az adszorpció erőssége nem megfelelő, a katalitikus reakció közben az Au leöklődik a hordozóról [52]. A PdCl<sub>2</sub>-ből kiinduló foszforosavas redukció esetén (a fémrészecskén specifikus Cl<sup>-</sup> adszorpció van) PVP stabilizátorral nem valósul meg SiO<sub>2</sub>-n az adszorbeáltatás, míg a tiszta szilícium felületen mérhető a kötődés, de ha a PVP/fém arány túl nagy, a Pd megkötődés hatékonysága csökken, mert a polimer foglalja el a felületet [93].

### **1.3.6. A szolok katalitikus alkalmazása**

#### **1.3.6.1. Alkalmazás homogén katalizátorként**

Mivel a szolok fémkoncentrációja nagyon kicsi (általában 0,1-100 mg/l), ipari alkalmazásuk homogén katalizátorként viszonylag drága módszer lenne (elválasztás!) [78].

A nagy mennyiségű stabilizátor ellenére, bizonyos körülmények között (nagy hőmérséklet, ionerősség, reakciótermékek jelenléte) megbomolhat a kolloid rendszer stabilitása, és a fém makroszkópikus részecskéket alkothat (a Bönnemann-féle Pd-szol hidrogénező reakcióban 6-7 perc után kicsapódik, és az aktivitás drasztikusan lecsökken [49]).

A szolokat homogén katalizátorként általában hidrogénezési reakciókban tesztelik, és vagy nem vizsgálják a stabilizátor szerepét [87], vagy a szelektivitásbeli különbségeket a polimernek tulajdonítják [58].

Néhány esetben találkozhatunk TOF érték (TOF: aktív centrumonkénti átalakulási frekvencia, s<sup>-1</sup>) megadásával, ezek azonban a TEM mérések szerint számított diszperzitásértéken alapulnak, mellőzve a stabilizátor jelenlétének esetleges hatását [48]. Hwang és munkatársai a tetraalkil-ammoniumsóval stabilizált Pd szol TOF-ként kifejezett

aktivitását a stabilizátor nélküli esettel összevetve azt a következtetést szűrték le, hogy a felületaktív anyag csökkenti a katalitikus aktivitást [86].

### 1.3.6.2. Alkalmazás heterogén katalizátorként

A szorból sikeres adszorpció esetén hordozós katalizátor nyerhető. Az irodalomban sokszor alkalmazzák e „heterogenizált” mintákat katalizátorként, de többnyire csupán folyadék fázisú reakciókban. A reakció folyamán előfordulhat dezaktiválódás [95], például Bönnemann Pd/C katalizátorairól a Pd leszakad a ciklooktén hidrogénezése során [51].

A *stabilizátor szerepére* a katalitikus aktivitás- vagy szelektivitás-változás utalhat. A Schmid-féle 8 héjú Pd klasztert  $\text{TiO}_2$  hordozón megkötve és folyadék fázisú hidrogénezésben tesztelve, a ligandum minőségétől függően eltérő  $\text{TOF}_{\text{TEM}}$  értékeket adódnak ( $\text{TOF}_{\text{TEM}}$ : a TEM-mérések alapján számított diszperzitás felhasználásával kapott TOF). Így egy kisebb változás a ligandumok geometriájában kedvezően befolyásolhatja a reakció szelektivitását [39]. Mikroemulzióban létrehozott Pt részecskék  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra történő felvitele és 393 K-en való szárítás után a 2-metilpentán izomerizációs reakciójában tapasztalt kis aktivitását (a kalsszikus katalizátorhoz képest) Boutonnet és munkatársai egyrészt azzal magyarázták, hogy a maradék felületaktív anyag véletlenszerűen fedheti a fémfelületet (nincs kemisorpció adat) [82].

E kézenfekvő magyarázatokkal ellentétben áll Porta és munkatársainak tapasztalata: folyadék fázisú oxidációs reakcióban az Au/C és Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  minták, különböző stabilizátorral de azonos részecskemérettel, azonos aktivitást mutattak, melyből a szerzők azt vonták le következtetésként, hogy a stabilizátor „nem résztvevője” a reakciónak, csak az immobilizálási lépésnél és az aggregáció megakadályozásánál van szerepe [52].

Az irodalomban fellelhető példák többségében folyadékfázisú katalitikus reakciók szerepelnek a „heterogenizált” szorok tesztelésére. Gázfázisú reakció során a stabilizátorok bizonyára csökkent mozgékonyással rendelkeznek, és ez további aktivitás-változáshoz vezethet az oldatbeli reakciókhoz képest.

## 2. MOTIVÁCIÓ ÉS CÉLKITŰZÉS

A szakirodalom áttanulmányozása alapján közel azonos méretű hordozós fémrészecskék előállítását és katalitikus sajátságainak tanulmányozását tűztük ki vizsgálataink céljául.

Az egyforma méretű fémrészecskék létrehozásának igényét szem előtt tartva, a kolloidkémiai redukciós eljárások tűnnek a legalkalmasabbnak, ugyanis a göcképződés és göcnövekedés sebességének aránya a szolképződés során változtatható, és optimális esetben monodiszperz, hordozóhoz köthető fémrészecskék nyerhetők. A szolban jelenlévő stabilizátorok a hordozón adszorbeálódva módosíthatják a katalitikus tulajdonságokat. A stabilizátor szerepét azonban maga a hordozó felülete is betöltheti. A redukciós lépés lokalizálásakor a fémionok redukciója a szuszpendált hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében történik. Így a szol-módszerhez képest csupán egy lépésben állítható elő a hordozós katalizátor, és a stabilizátor okozta szénzennyezés kizárható. Disszertáciomban a folyadékfázisú redukción alapuló kolloidkémiai módszerekkel nyerhető hordozós katalizátorok tulajdonságain keresztül szeretném az előállítási módszereket értékelni és összevetni a tradicionális impregnálásos technika előnyeivel és hátrányaival.

A katalizátorok aktív fémkomponense a palládium, hiszen katalitikus felhasználási területe szinte az egyik legsokrétűbb a nemesfémek közül. A palládium – többek között – eredményesen használható különféle szerves vegyületek hidrogénezésére [96, 97, 98]. A fém hordozója nagy tisztaságú, pórusmentes Aerosil típusú szilícium-dioxid.

A kis méretű fémrészecskék még hordozón történő diszpergálás esetében is érzékenyek a környezeti változásokra. Tesztreakcióként a jól ismert benzolhidrogénezést választottam mivel a kinetikus tartományba eső reakciósebesség viszonylag kis hőmérsékleten mérhető.

**Az elmondottak alapján munkám célkitűzései a következőkben foglalhatók össze:**

- A szilárd/folyadék határfelületi rétegben történő részecskենövesztéssel, valamint a fémszolok adszorpciója révén hordozós Pd katalizátorok előállítása és szerkezetvizsgálata;
- Egyforma méretű (monodiszperz) fémrészecskék előállítási körülményeinek meghatározása és a méretszabályozás lehetőségeinek vizsgálata;
- Az egyes előállítási módokkal készült minták katalitikus tulajdonságainak és az esetleges szennyezők aktivitásra kifejtett hatásának vizsgálata.

### 3. KÍSÉRLETI RÉSZ

#### 3.1. A KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS A HORDOZÓ JELLEMZÉSE

A fémprekurzorként használt palládium-kloridot ( $\text{PdCl}_2$ , katalógusszám: 807110) illetve palládium-acetátot ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , katalógusszám: 818056) a Merck cégtől szereztük be. A  $\text{PdCl}_2$  oldatba vitele Merck gyártmányú sósavval (katalógusszám: 100317) történt, a pH változtatását pedig a Reanal-tól vásárolt nátrium-karbonáttal ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , katalógusszám: 14062-1-30) oldottuk meg. A szerves fázisú előállítások során Reanal gyártmányú etanolt (katalógusszám: 05031-1-65) és toluolt (katalógusszám: 20073-9-65), míg a vizes fázisú szintézisekhez nagy tisztaságú vizet használtunk (fajlagos vezetőképesség:  $5,4 \cdot 10^{-8}$  S/cm). A Pd szolok készítéséhez alkalmazott polimer típusú stabilizátorok közül a poli-diallil-dimetilammónium-kloridot (PDDA  $M_w=100000-200000$ , katalógusszám: 40,901-4) 20 m/m%-os vizes oldat formájában és a poli-vinil-pirrolidont (PVP  $M_w=29000$ , katalógusszám: 23,425-7) az Aldrich cég forgalmazza.

A Pd katalizátorok hordozója minden minta esetén Aerosil 200 (A200) típusú amorf  $\text{SiO}_2$  volt. A Degussa cég gyártási technológiájának köszönhetően ( $\text{SiCl}_4$  lánghirdolízise) e hidrofil  $\text{SiO}_2$  felületén nincsenek pórusok, a nagy fajlagos felület ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a részecskék 12 nm-es átmérőjének köszönhető. Az Aerosil felületi OH-sűrűsége 2-3  $\text{SiOH}/\text{nm}^2\text{g}$ . A folyadék fázisban előállított szilikagélekhez képest az A200-ra a nagyfokú tisztaság jellemző: az Aerosil 99,8 %-a  $\text{SiO}_2$ , a klórszennyezés szinte elhanyagolható ( $< 250$  ppm sósav formájában), míg a szilikagélek sokszor szulfáttal, vas- vagy alkáliionokkal szennyezettek [99].

#### 3.2. A HORDOZÓS Pd NANORÉSZECSEKÉK ELŐÁLLÍTÁSA

##### 3.2.1. Részecskenyvesztés a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében

###### 3.2.1.1. Az adszorpciós többletizoterma meghatározása

Az Aerosil és az adott összetételű folyadékelegy szuszpenziójában szobahőmérsékleten illetve 338 K-en, az adszorpciós egyensúly beállta után rendre meghatároztuk a folyadékfázis összetételét. Etanol/touol elegy esetén Zeiss folyadék interferométert használtunk az összetétel meghatározásához<sup>a</sup>. Etanol/víz elegynél Varian 3700 típusú

<sup>a</sup> Ezúton is köszönetet mondok Szűcs Annának e mérésekért.

gázkromatográffal (Tenax oszlop) hővezetőképességi detektor segítségével történt a folyadékösszetétel megadása.

A folyadék  $n^\circ$  molnyi mennyiségében lévő etanol kezdeti molfrakciója  $x_1^\circ$ , az adszorpciós egyensúly beállta után  $x_1$ -re változott. Az etanol tömbfázisbeli koncentrációjának változásából az adszorpciós többlet grammnyi A200-ra vonatkoztatva,  $x_1$  függvényében ábrázolható:  $n_1^{\sigma(n)} = n^\circ(x_1^\circ - x_1)/m$ . A többletizoterma kiértékelése megadja az adszorpciós réteg összetételét  $x_1$  függvényében, melyre szükségünk volt a lokalizált redukció körülményeinek (koncentrációviszonyok) pontos meghatározásakor.

### 3.2.1.2. Pd nanorészecskék előállítása etanol/toluol elegyben

A részecskenövesztéssel készített katalizátorok a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén, Szűcs Annával együttműködésben készültek<sup>b</sup>.

Az előzőleg vákuumos szárítóedényben tárolt Aerosilből 1 g-nyi mennyiséget 6 ml etanol és 94 ml toluol elegyében szuszpendáltunk. Az adszorpciós egyensúly beállta után (kb. 10 h) 30 ml, 1 m/m%-os toluolos Pd-acetátot adtunk a szuszpenzióhoz. A redukciós folyamat állandó keverés mellett, szobahőmérsékleten, minden egyes minta esetén meghatározott ideig zajlott.

A kívánt reakcióidő eltelte után (0-720 perc) a szuszpenziókat gyors lehűtést követően centrifugáltuk. A szilárd fázist háromszor megismételt toluolos mosás/centrifugálási ciklus után szobahőmérsékleten szárítottuk. A későbbiek folyamán a többi katalizátorral való összehasonlíthatóság kedvéért további, 333-343 K-es szárítást alkalmaztunk. Az előállított mintákat a továbbiakban ETX névvel jelölöm (lásd 2. Táblázat).

2. Táblázat: Az etanol/toluol elegyben előállított katalizátorok

Minta →	ET1	ET2	ET3	ET4
Redukciós idő (min) →	90	180	240	720

### 3.2.1.3. Pd nanorészecskék előállítása etanol/víz elegyben

Ebben az esetben az alkalmazott fémprekurzor – vizes közeg lévén – PdCl<sub>2</sub> oldat volt, melynek pH-ját híg sósav segítségével pH<sub>≈</sub>4 értékre állítottuk be. Két gramm A200 hordozót szuszpendáltunk 85 ml víz és 10 ml etanol elegyében, és a redukciós időt állandó értéken (60 perc) tartva, a 90 ml oldatban bevitt PdCl<sub>2</sub> mennyiségét illetve a redukciós hőmérsékletet változtattuk. Az előállított minták az EVX elnevezést kapták. A 3. Táblázat mutatja a

<sup>b</sup> Ezúton is köszönöm Szűcs Anna segítségét.

változtatott paraméterek pontos értékét. A továbbiakban a minták lehűtése, többszöri vizes mosása és centrifugálása, majd 333-343 K-es szárítása történt (2 nap).

3. Táblázat: Az etanol/víz elegyben előállított katalizátorok

Minta →	EV1	EV2	EV3	EV4	EV5	EV6
Bevitt PdCl <sub>2</sub> (mM) →	2	2	4	6	4	4
T <sub>red</sub> (K) →	338	338	338	338	323	353

### 3.2.2. Katalizátorok készítése a szol-módszerrel

#### 3.2.2.1. A Pd szolok előállítása

Mivel a szolokat vizes közegben állítottuk elő, kiindulási anyagként a PdCl<sub>2</sub> szolgált, melyből 0,2 M-os HCl segítségével 2 mM-os alapoldatot készítettünk. A megfelelő mennyiségű PDDA illetve PVP hozzáadása után az oldatot oly mértékben hígítottuk, hogy a Pd<sup>2+</sup> ionok koncentrációja kb. 0,2 mM legyen. Ekkor az oldat pH-ja 2,5-2,9 értékre állt be. A rendszer hőmérsékletét 338 K-re emelve, 20 perces kevertetés következett. Ezután adtuk a polimeres PdCl<sub>2</sub>-oldathoz a redukálószerként ható etanolt, melynek mennyisége a különböző minták esetén eltért.

A redukciós folyamat során az eredeti zöldes-sárgás szín barnára változott. A redukciós időt két esetben meghosszabbítottuk, mert a színváltozás lassabban történt meg. A reakció fontosabb paramétereit a 4. Táblázat részletezi.

4. Táblázat: A polimer stabilizátorok jelenlétében előállított szolok

Minta	Stabilizátor	Monomer /fém	[Pd <sup>2+</sup> ] (mM)	[EtOH] (mM)	t <sub>red</sub> (h)
Szol1	PDDA	2,00	0,20	343	13
Szol2	PDDA	0,23	0,20	343	13
Szol3	PDDA	1,25	0,18	927	1,5
Szol4	PDDA	1,25	0,20	1720	1,5
Szol5	PVP	10,00	0,20	343	1,5

#### 3.2.2.2. A Pd szolok adszorbeáltatása a hordozón

Az A200-at szobahőmérsékleten adtuk a szolokhoz, és állandó kevertetés mellett az adszorpcióra 1 napot biztosítottunk. Az egy nap elteltével, ha nem tapasztaltunk megfelelő mértékű adszorpciót, a szuszpenzió pH értékét Na-karbonáttal 8,5-re állítva, az adszorbeáltatási lépést további 5 órán át, kevertetés közben folytattuk. A szilárd fázist ezután centrifugálással elválasztottuk a folyadék fázistól és 333-353 K-en, szárítószekrényben 2 napig tároltuk. E mintákat továbbiak során ASzX névvel jelölöm.

### 3.2.3. Katalizátorok készítése impregnálással

Az impregnált minták esetén mindkét fémprekurzort alkalmaztuk. A PdCl<sub>2</sub>-ből kiinduló szintézisnél különböző koncentrációjú fémsó oldatot vittünk a hordozóra, majd a mintákat 353 K-en szárítottuk és különböző hőmérsékleteken levegőben kalcináltuk, majd hidrogén gázban redukáltuk. A Pd(OAc)<sub>2</sub> prekuzort toluolos oldat formájában vittük a hordozóra és a szobahőmérsékletű szárítás után a mintát hidrogén gázban redukáltuk. Az impregnálással készült minták aktiválási körülményeit az 5. Táblázat mutatja.

5. Táblázat: Impregnálással előállított katalizátorok

Katalizátor	Előkezelés körülményei	
	kalcinálás (K/h)	redukálás (K/h)
IMP1	773/3	773/3
IMP2	573/1	353/1
IMP3	573/1	573/1
IMP4	-	573/1
IMP5	-	423/1,5

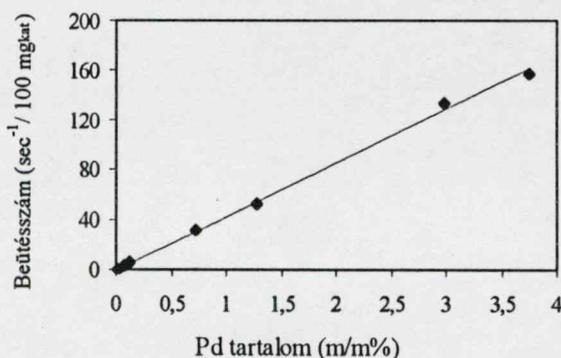
### 3.3. A KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE

#### 3.3.1. Reológiai vizsgálatok a részecskenyvesztés során

Haake RV20-CV100 típusú rotációs viszkoziméterrel 0-100 s<sup>-1</sup> tartományban követtük a nyírófeszültség ( $\tau$ ) alakulását a nyírásgradiens (D) függvényében<sup>c</sup>. A reológiai folyásgörbéket az Aerosil 2 %-os toluolos szuszpenziójában és egy Pd/Aerosil szuszpenzióban határoztuk meg.

#### 3.3.2. A fémtartalom meghatározása röntgenfluoreszcencia (XRF) módszerrel

Az Am-241forrás 59,54 keV energiájú  $\gamma$ -sugárzása által keltett röntgen fluoreszcencia intenzitásának mérésével a Pd tartalom kalibrációs görbe segítségével megadható.



5. Ábra: Az XRF-mérések kalibráló egyenese

<sup>c</sup> Ezúton is köszönetet mondok Szűcs Annának e mérésekért.

A kalibrációs egyenest, melyet a 5. *Ábra* mutat, ismert mennyiségű PdCl<sub>2</sub> és Aerosil összekeverésével kapott hígítási sor alapján nyertük<sup>d</sup>.

### 3.3.3. A Cl-tartalom mérése prompt-gamma aktivációs analízissel

A minták klórtartalmát prompt-gamma aktivációs analízissel határoztuk meg, melynek során a vizsgált anyagot neutron árammal besugározva, a kiváltott gamma-sugárzás intenzitásának mérése alapján a Cl-koncentráció meghatározható. Így mértük EV6, ASz3 és IMP1 esetén a minták Cl-tartalmát<sup>e</sup>.

### 3.3.4. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

A röntgendiffrakciós módszer az egyes kristálylapokról visszeverődő sugarak interferenciáján alapul, tehát viszonylag hosszabb távú rendezettségű minta esetén alkalmazható. A 100 nm-nél kisebb fémkristályok esetén vonalkiszélesedés észlelhető, mely alapján a részecskeméret a 3-50 nm-es mérettartományban megbecsülhető. (Három nm alatt a csúcs túl széles, 50 nm felett pedig a szélesség már csak kis mértékben változik.)

A Scherrer összefüggés a legegyszerűbb számítási mód, mely a vonalkiszélesedésből adja meg a térfogat szerinti részecskeméretet [1]:

$$d = K\lambda/B \cdot \cos\theta \quad (6)$$

ahol  $\lambda$  a röntgensugár hullámhossza, K a Scherrer állandó (általában K=0,9, gömb alakot feltételezve), B a csúcshélesség radiánban kifejezve,  $\theta$  a Bragg-szög.

A megbízható értékelést a kis fémtartalom vagy nagyon kicsi részecskeméret, gyenge diffrakciót eredményezve, továbbá a kristályos hordozó jelenléte (pl.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) egyaránt megnehezíti [100].

Egy-két minta esetében a röntgendiffraktogramok segítségével győződünk meg a kristályos Pd fázis jelenlétéről, és a Scherrer-képlet alapján becsültük a részecskeméretet. A méréseket egy Philips PW 1050 típusú goniométerrel végeztük, Cu<sub>K $\alpha$</sub>  sugárzást ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) használva<sup>f</sup>.

<sup>d</sup> Ezúton is köszönöm Kocsonya András segítségét.

<sup>e</sup> Ezúton is köszönetet mondok Révai Zsoltnak.

<sup>f</sup> Ezúton is köszönöm Grósz Tamás segítségét.

### 3.3.5. Röntgen fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) vizsgálatok

A minták felületi összetételét és Pd oxidációs állapotát néhány esetben XPS mérésekkel követtük, egy atmoszférikus kamrával felszerelt Kratos XSAM 800 típusú XPS-berendezés segítségével<sup>g</sup>.

Az XPS spektrumokat „ahogy jött” állapotban és különböző oxidációs és redukciós kezeléseket követően vettük fel. A méréseket Mg anóddal végeztük, és a kötési energiákat a Si 2p  $E_b=103,3$  eV csúchoz viszonyítottuk. A felületi összetétel meghatározásakor a Pd 3d, O 1s, Si 2p és a C 1s csúcsait vizsgáltuk, a gyártó által megadott érzékenységi faktorok figyelembe vételével.

### 3.3.6. Hőmérséklet programozott oxidációs (TPO) deszorpció (TPD) és redukciós (TPR) vizsgálatok

#### 3.3.6.1. A szénzennyezés vizsgálata TPO módszerrel

A TPO mérések kivitelezésekor az atmoszférikus nyomású átáramlásos mikroreaktorba helyezett katalizátoron nagytisztaságú 1% O<sub>2</sub>/He gázt vezettünk át, miközben a hőmérsékletet 20 K/min sebességgel emeltük<sup>h</sup>.

A képződött CO<sub>2</sub> és egyéb termékek analízise Balzers QMS 200 típusú tömegspektrométerrel történt, melyet közvetlenül a reaktorhoz kapcsoltunk egy 373 K-en tartott kapillárison keresztül. A QMS a kiválasztott tömegszámokra folyamatosan végezte az adatgyűjtést (MID, multiple ion detection üzemmódban). A CO<sub>2</sub> érzékenységet az 1% O<sub>2</sub>/He áramba beadott 0,1 ml CO<sub>2</sub> impulzusok által adott terület integrálásából kaptuk. Az O<sub>2</sub> jelet (általában  $4-7 \cdot 10^{-11}$  A) belső referenciaként használtuk az UHV beeresztő szelep beállítására. A tiszta etanol, acetaldehid és ecetsav fragmentációs spektrumának rögzítése nyújtott segítséget a termékek minőségének meghatározásához.

Pd korom [101] és a részecskenövesztéssel kapott minták esetén etanol gőzzel végzett adszorpció és redukció kísérletek is zajlottak ebben a rendszerben. Ekkor a 273 K-en tartott etanolos telítőn (az etanol parciális nyomása 1,9 kPa) Ar átáramoltatásával nyert gázáramot vezettük rá a megfelelően előkészített (előzőleg oxidált/redukált vagy csak oxidált) mintákra, és argonos öblítés után felvettük a TPO spektrumot.

<sup>g</sup> Ezúton is köszönetet mondok Schay Zoltánnak a mérésekért.

<sup>h</sup> Ezúton is köszönöm Sárkány Antal segítségét.

### 3.3.6.2. TPD és TPR mérések

A TPD vizsgálatok esetén ugyanazt az átáramlásos, QMS detektorral felszerelt rendszert használtuk a részecskenyelvezéssel készült minták jellemzésére, mint a TPO méréseknél, csupán nagy tisztaságú argont alkalmaztunk<sup>i</sup>.

A TPR mérések a CO kemiszorpcióra is alkalmas átáramlásos reaktorban zajlottak, 1 % H<sub>2</sub>/Ar áramban, 10 K/min fűtési sebességgel, hővezetőképességi detektálás mellett.

### 3.3.7. A részecskeméret és a részecskeméret eloszlásának meghatározása transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM)

A TEM talán az egyik leggyakoribb módszer a részecskeméret meghatározására. Nem csupán a szám szerinti átlagméret és a méreteloszlási görbe adható meg a segítségével, hanem némi információt is kaphatunk a részecskék morfológiájáról, alakjáról. Az általában 100 illetve 200 keV-es mikroszkópok felbontása vékony minta esetén 0,2 nm körüli. Ez azzal jár, hogy az 1 nm alatti részecskék ugyan még láthatóak, de a műszer valamint a minta paramétereitől függően, általában a 2 nm a megbízhatóság alsó határa [1].

A toluol-etanol elegyben előállított minták esetén toluolban, a többi mintánál pedig desztillált vízben történt a szilárd anyag diszpergálása, néhány perces ultrahangos kezeléssel. (A szolok vizsgálata során természetesen nem használtunk ultrahangos fürdőt.) A szuszpenziókat szénfilmmel bevont rézhálós mintatartóra cseppentettük, és az oldószer eltávolítása után, egy Philips CM20 típusú, 200 kV-os mikroszkóp segítségével készítettük a képeket. A mintáink hordozója amorf szilícium-dioxid, így viszonylag kontrasztos képeket kaptunk még nagy nagyítások esetében is<sup>j</sup>.

A szám szerinti átlagméretet általában több mint száz részecske lemérésével határoztuk meg. A részecskeméretet ( $d$ ) – gömb alakú vagy felülethez tapadó félgömb alakú részecskéket feltételezve – az alábbi összefüggés alapján számítottuk át diszperzitássá ( $D$ ):

$$D (\%) = \text{felületi atomok mennyisége} / \text{összes atomok száma} = 11,2/d (\text{Å}) \quad (7)$$

A továbbiakban a TEM felvételek kiértékeléséből származó részecskeátmérőt  $d_{\text{TEM}}$ -mel jelölöm, az utóbbiból számított diszperzitást pedig  $D_{\text{TEM}}$ -mel.

---

<sup>j</sup> Ezúton is köszönetet mondok Horváth Zsolt-nak e mérésekért.

### 3.3.8. CO-kemiszorpciós vizsgálatok

#### 3.3.8.1. A diszperzitás meghatározása CO-kemiszorpció segítségével

Specifikusan a fémfelületen kemiszorbeálódó gázok megkötődött mennyiségből a diszperzitás értéke az alábbi módon számítható:

$$D = (\text{kemiszorbeált molok száma/összes fém molban kifejezve}) \cdot \text{sztöchiometriai faktor} \quad (8)$$

Jelen esetben a sztöchiometriai faktor  $3/2$  volt. A diszperzitás értékét ismerve, gömb alakot feltételezve, a felület szerinti átlagméret a következő összefüggés alapján [1, 102] adható meg:

$$d \text{ (Å)} = 6 \cdot (V_{Pd}/A_{Pd})/D = 11,2/D \text{ (‰)} \quad (9)$$

ahol  $V_{Pd}$  jelenti az egy Pd atom által elfoglalt térfogatot,  $A_{Pd} = 7,87 \text{ Å}^2$  pedig az egy Pd atom által elfoglalt felület, és  $V_{Pd} = M_{Pd}/\sigma_{Pd} \cdot N_A$  ahol  $M_{Pd}$ :  $106,4 \text{ g/mol}$  a mol tömeg,  $\sigma_{Pd}$ :  $12,02 \text{ g/cm}^3$  a sűrűség és  $N_A$ :  $6 \cdot 10^{23}$  az Avogadro-szám.

A diszperzitás egyik nagyon elterjedt meghatározási módja a CO kemiszorpció mérése. Történhet statikus és dinamikus módszert alkalmazva (impulzus módszer [32]).

A CO-kemiszorpciós méréseket egy Sorbstar nevezetű átáramlásos rendszerben, impulzus-üzemben végeztük, a hővezetőképesség változásának detektálása mellett<sup>k</sup>. A mintát először  $423 \text{ K}$ -en hidrogénben előkezeltük vagy  $473 \text{ K}$ -ig  $1 \text{ \% H}_2/\text{Ar}$  áramban felfűtöttük ( $10 \text{ K/min}$ ), majd szobahőmérsékleten CO impulzusokat adtunk rá. Az eleinte alkalmazott tiszta CO gázt  $5 \text{ \% CO/He}$  gázra cseréltük, a mérési pontosság növelésének érdekében.

A diszperzitás számításához a  $\text{CO}/\text{Pd}_s = 2/3 = 0,67$  arányt alkalmaztuk. A CO-kemiszorpcióból számított diszperzitás és részecskeméret jelölése a továbbiakban  $D_{CO}$  és  $d_{CO}$  lesz.

#### 3.3.8.2. Az adszorbeált CO infravörös spektroszkópiás (IR) vizsgálata

A kemiszorbeáló részecskék morfológiájára és oxidációs állapotára egy további információt adhat a kemiszorbeált CO molekula IR-spektroszkópiás vizsgálata [1, 103, 104]. A módszer elvi alapja, hogy a CO-hoz kötődő fématomok számának növelésével a C-O rezgési frekvencia csökken, és a fém-CO kötés erőssége nő a C-O kötő elektronpályájának és a Pd üres d pályáinak kölcsönhatása és a megnövekedett viszontkoordináció (fém ad elektront a CO molekula  $\pi^*$  pályájára) miatt [105].

<sup>k</sup> Ezúton is köszönetet mondok Koppány Zsuzsának a mérésekért.

A kemisorbeált CO molekula IR rezgési spektrumának felvétele Midac M2010-H típusú FTIR spektrofotométerrel történt<sup>1</sup>. A kb. 720 K-ig fűthető atmoszférikus, átáramlásos IR cellába helyezett önhordó pasztillák spektrumait transzmisszióban rögzítettük, 4 cm<sup>-1</sup> felbontással. A minták előkezelését nagy tisztaságú N<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>- illetve szintetikus levegőáramban (20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) végeztük, majd a 15 perc alatt 1,01 % CO/Ar (99,999 % tisztaságú) áramban kialakult adszorbeált CO spektrumait rögzítettük. Referenciaként a katalizátorok CO adszorpciót megelőző állapotának spektrumát használtuk. Vizsgáltuk az „ahogy jött” mintákon és a különféle oxidációs és redukciós kezelések után kemisorbeált CO infravörös elnyelésének változásait.

### 3.3.9. A benzol hidrogénezési reakciója

A minták katalitikus tesztelése egy differenciálisan és atmoszférikus nyomáson működő, átáramlásos reaktorban történt. A katalitikus tesztreakcióban használt benzolt (katalógusszám: 02065-9-65) a Reanaltól vásároltuk és desztilláció után használtuk, míg a hidrogént és az inert közegként alkalmazott nitrogént Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és 5 Å zeoliton vezettük át. A katalizátorok kalcinálása szintetikus levegőben, azaz oxigén/nitrogén keverékben történt. Az összes gázt a Messer cégtől vásároltuk.

A benzolt egy telítőben 273 K-re hűtve, annak felszíne fölött áramló hidrogén gáz állandó áramlási sebesség (~50 ml/perc) esetén állandó benzol/hidrogén arányt (H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>=37) biztosított. A reaktáns és a termék (ciklohexán) mennyiségét Chrompack 437 típusú gázkromatográf segítségével határoztuk meg, egy Squalan/Chromosorb W oszlopot és lángionizációs detektort használva.

A reakciósebességet általában 393 K-en mértük, míg az aktiválási energia értékeit a 393-423 K hőmérséklet-tartományban mért reakciósebességből határoztuk meg: a log 1/T vs. log R (R: fajlagos sebesség, 1 mg Pd-ra eső szekundumonként átalakult μmolok száma) ábrázolás minden esetben egyenest adott, melynek meredekségét használtuk fel a számoláshoz. A reakciósebességből a következő összefüggés alapján adjuk meg az 1 felületi atomon másodpercenként lezajló átalakulások számát:

$$\text{TOF} = [R(\mu\text{mol}/\text{smg}_{\text{Pd}})/D(\%)] * 10,64 \quad (10)$$

ahol D = D<sub>CO</sub> vagy D<sub>TEM</sub>, ennek megfelelően a számított adat jelölése TOF<sub>CO</sub> vagy TOF<sub>TEM</sub> lesz.

<sup>1</sup> Ezúton is köszönetet mondok Vargáné Beck Andreának a mérésekért.

A reakciósebesség függését a benzol koncentrációjától (benzolra vonatkozó rendűség) úgy becsültük, hogy a telítő hőmérsékletét hagytuk növekedni, illetve növeltük a H<sub>2</sub> gáz áramlási sebességét (ezzel változtatva a benzol koncentrációját), és mértük a termelődő ciklohexán mennyiségét.

A reakciósebességeket „ahogy jött” állapotban és különböző oxidációs és redukciós kezelések (általában 573 K, 1 h) után mértük. Az előkezelések hőmérsékletének szabályozását hőmérséklet programozó segítségével oldottuk meg, 10 K/min fűtési sebesség beállításával. Az inert nitrogén gázt, szükség esetén, mindig a lehűtött mintára engedjük rá.

## 4. AZ EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1. A MÉRETSZABÁLYOZÁS LEHETŐSÉGEI

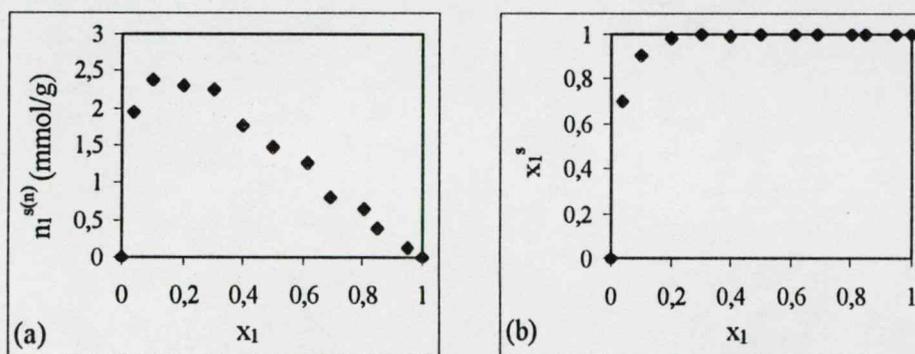
E fejezet a Pd részecskék méretének szabályozott módon történő változtatását részletezi. Az előállított részecskék átlagmérete a transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek kiértékeléséből származik.

#### 4.1.1. Részecskenyomosztás az etanol/toluol rendszerben

##### 4.1.1.1. Ideális elegyadszorpció viszonyok

A részecskenyomosztási módszer esetén az oldószerkelet és a benne diszpergált hordozó felületén kialakuló adszorpció réteg összetételének optimalizálása alapvető fontosságú. A redukció akkor játszódik le túlnyomó mértékben a folyadék/szilárd határfelületi rétegben, ha ott az etanol nagymértékben feldúsul, míg a tömbfázisbeli koncentrációja elhanyagolható. Ezt az állapotot akkor könnyebb elérni, ha a kiindulási etanol koncentráció kicsi, és a másik komponens teszi ki a folyadéktérfogat döntő hányadát. A redukció lokalizálását az teszi biztosabbá, ha a tömbfázisbeli etanol koncentráció és az adszorpció rétegbeli koncentráció között nagy különbség van. Hiszen ilyenkor a  $\text{Pd}^{2+}$ -ionok redukciójának valószínűsége a határfelületi rétegben sokkal nagyobb. Mindezekből látszik, hogy az etanol adszorpció többlettermájának felvétele nagyban hozzájárulhat az optimális reakciókörülmények kialakításához, hiszen segítségével megadható az a koncentrációtartomány, ahol a legnagyobb mértékű ez a felületi feldúsulás.

A 6. Ábra mutatja az etanol/toluol/A200 rendszerben felvett etanolra vonatkozó adszorpció többlettermát és az adszorpció réteg összetételét  $x_1$  függvényében. A Pd nanorészecskék előállításának körülményeit (az oldószerkomponensek mennyiségét) e görbe alapján határoztuk meg. Számunkra az az összetételi arány a megfelelő, ahol az izotermának maximuma van.



6. Ábra: (a) Az etanol/toluol/A200 rendszerben az etanol adszorpció többlettermája  
(b) Az adszorpció réteg összetétele az etanol egyensúlyi molfrakciójának függvényében

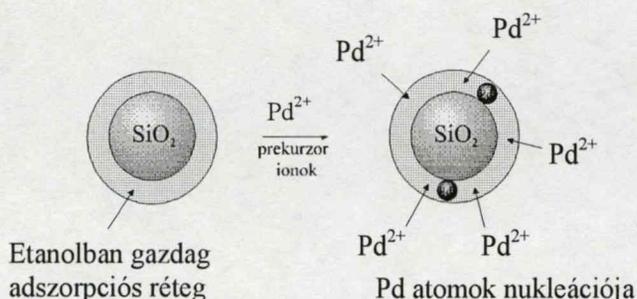
Az összeállított oldószerkeletben az etanol egyensúlyi móltörtje a folyadékfázisban  $x_1=0,09$  volt. Az adszorpciós réteg összetételét  $x_1$  függvényében ábrázolva ( $x_1^s=f(x_1)$ ), láthatjuk, hogy a folyadékfázisbeli  $x_1=0,09$  értékhez  $x_1^s=0,9$  adszorpciós rétegbeli móltört tartozik (6.b. Ábra). Teljesülni látszik tehát az a feltétel, hogy az adszorpciós rétegben szinte csak etanol van jelen, míg a tömbfázis majdnem kizárólag toluolból áll.

Az etanolra vonatkozó adszorpciós kapacitás (azaz az  $x_1=0$ -hoz tartozó tengelymetszet) értéke  $n_{1,0}^s=2,95$  mmol/g<sub>A200</sub>, így az adszorpciós réteg térfogata ( $V^s$ ) és az adszorpciós réteg vastagsága ( $t^s$ ) is számítható:

$$V^s = n_{1,0}^s V_{m,1} = 0,17 \text{ cm}^3/\text{g}, \text{ ahol } V_{m,1} \text{ az etanol moláris térfogata}$$

$$t^s = V^s/A_s = 0,9 \text{ nm}, \text{ ahol } A_s \text{ az Aerosil fajlagos felülete: } 197 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Számításaink szerint tehát a Pd<sup>2+</sup>-ionok redukciója az Aerosil felületén, egy kb. 1 nm-es adszorpciós rétegben játszódik le. Mivel a tömbfázisban az etanol koncentrációja csak 1/10-e a rétegbeli koncentrációnak, ott a Pd<sup>2+</sup>-ionok redukciója feltehetőleg elhanyagolható. A folyadékfázisban lévő Pd-acetát diffúzió útján a határfelületi rétegbe jutva, az etanol által redukálódni képes. Az 7. Ábra a Pd részecskék keletkezését érzékelteti a szilárd/folyadék határfelületben.



7. Ábra: A szilárd/folyadék határfelületi redukció folyamata

A redukció folyamata során a Pd prekursor vegyület Pd<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> átmeneti terméké alakul (etoxid-komplex), majd a fémiont célzó hidrogén-átadás a CH<sub>3</sub>CHO végtermék felszabadulását okozza. A Pd<sup>+</sup>-H formátum egy protonvesztéssel nulla oxidációs állapotba kerül [106, 107]. A Pd göcök a hordozón halmozódnak fel, további nukleációs helyet biztosítva a göcnövekedéshez.

#### 4.1.1.2. Méretválttatás a redukciós idő növelésével

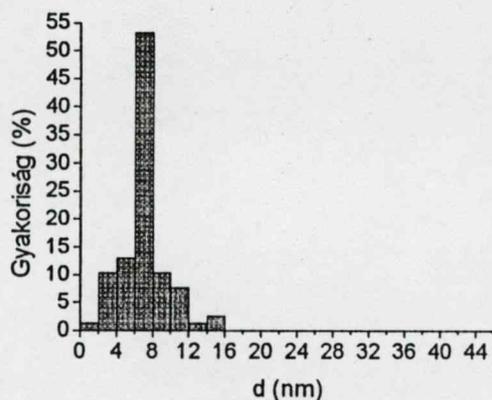
Ha a határfelületi rétegben a hőmérséklet állandósága és a redukálószer egyenletes eloszlása biztosított, a Pd<sup>2+</sup>-ionok megfelelő sebességű diffúziója esetén a göcképződés után

a részecskék feltehetőleg egyenletes sebességgel növekednek. Kísérleteinkben néhány paraméter változtatásával próbáltunk a göcképződés/gócnövekedés viszonyán változtatni, és vizsgáltuk ezek részecskeméretre kifejtett hatását. Először a redukciós idő növelésével próbáltunk eltérő méretű, monodiszperz fémrészecskéket kapni.

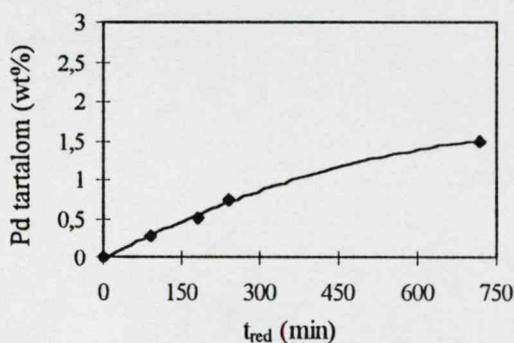
6. Táblázat: Etanol/toluol elegyben előállított katalizátorok részecskemérete és fémtartalma

Minta	Fémtartalom (m/m%Pd)	$d_{\text{TEM}}$ (nm)	$\sigma_d$ (nm)	Változtatott paraméter
Etanol/toluol elegy				$t_{\text{red}}$ (min)
ET1	0,27	6,0	2,3	90
ET2	0,52	6,0	2,5	180
ET3	0,74	7,0	2,4	240
ET4	1,50	8,0	2,5	720

A 6. Táblázat mutatja, hogy a redukciós idő növelésével egyre nagyobb fémtartalmú, de csak kissé eltérő nagyságú részecskéket kapunk. A 8. Ábra egy jellemző méreteloszlási diagramot ábrázol. A 9. Ábra szerint a katalizátorok fémtartalma ugyan egyenletesen növekedett a redukiós idővel, de még 720 perc után is csupán a kezdeti fémionok 10 %-a redukálódott, tehát a redukció sebessége ebben a rendszerben rendkívül kicsi, és a redukciós idő növekedésével kissé lassul.



8. Ábra: Az ET3 méreteloszlási diagramja



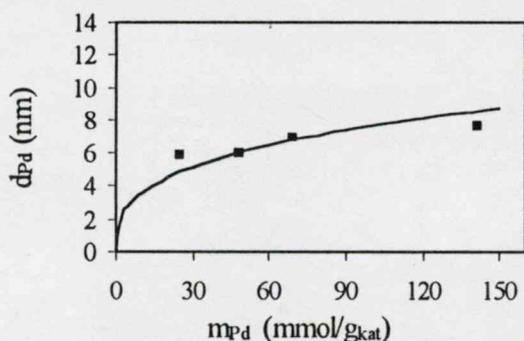
9. Ábra: A fémtartalom függése a redukció idejétől

A részecskeméretetek kis változásából és a nagyon hasonló szórásértékekből arra következtethetünk, hogy a folyamatosan redukálódó fémionok a kezdeti göcképződés után már csak a kialakult kis részecskék méretét növelik, így az átlagméret szórása nem változik, a méret kissé nő, és a fémtartalom is növekszik. Ezt a feltételezést támasztja alá az az egyszerű elméleti megfontolás, amely a Pd mennyisége ( $m_{\text{Pd}}$ , molokban kifejezve) és a

gömb alakúnak feltételezett részecskék mérete ( $d_{Pd}$ ) közti összefüggést mutatja, ha a kezdeti nukleáció során kialakuló góccok száma a gócnövekedés ideje alatt nem változik:

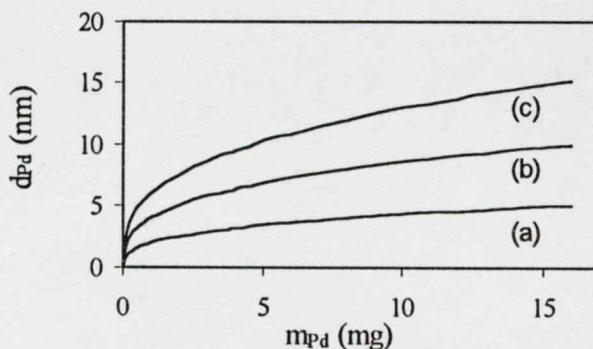
$$d_{Pd} = (K/N_p)^{1/3} m_{Pd}^{1/3} \quad (11)$$

ahol  $N_p$  jelenti a részecskék számát és  $K=6/\pi\rho_{Pd}M_{Pd}$  ( $\rho_{Pd}$  a Pd sűrűsége és  $M_{Pd}$  a Pd mólömege). Ha tehát a részecskék száma állandó, az átmérő köbgyök szerinti összefüggésben áll a Pd mennyiségével. Mivel a 10. Ábra szerint az elméleti görbe menetét a mérési eredmények is követik, levonhatjuk azt a következtetést, hogy az adott körülmények között a redukció során a gócnövekedés és nem a gócképződés a meghatározó.



10. Ábra: A részecskeméret fémtartalommal arányos növekedése állandó gócszám esetén

Feltűnő, hogy a beállított paraméterek mellett a részecskeméretet nem lehet tág határok között változtatni. A redukciós időt rövidebbre választva feltehetőleg kisebb részecskéket kapnánk, de szembe kellene nézni azzal a nehézséggel, amit a rendkívül kis fémtartalom okozna a katalizátor további jellemzése során (szerkeztvizsgáló technikák). Ha viszont a kezdetben kialakuló góccok számát úgy tudnánk változtatni, hogy a gócképződés és a gócnövekedés továbbra is időben elkülönült legyen, akkor lehetőség adódhat a méret nagyobb tartományon belüli változtatására. A 11. Ábra mutatja a  $d_{Pd}=f(m_{Pd})$  függvények alakulását különböző  $N_p$  értékeknél.



11. Ábra: A részecskeméret elméleti változása a Pd mennyiség függvényében, ha a kezdeti gócszám (a)  $N_p=200 \cdot 10^{14}$ ; (b)  $N_p=26 \cdot 10^{14}$ ; (c)  $N_p=8 \cdot 10^{14}$

Reményeink szerint tehát a reakciókörülmények megváltoztatásával (hőmérséklet, koncentrációviszonyok) átléphetünk egy másik göcszám-tartományba és ideális esetben még a monodiszperzitás is fenntartható.

## 4.1.2. Részecskenyvesztés az etanol/víz rendszerben

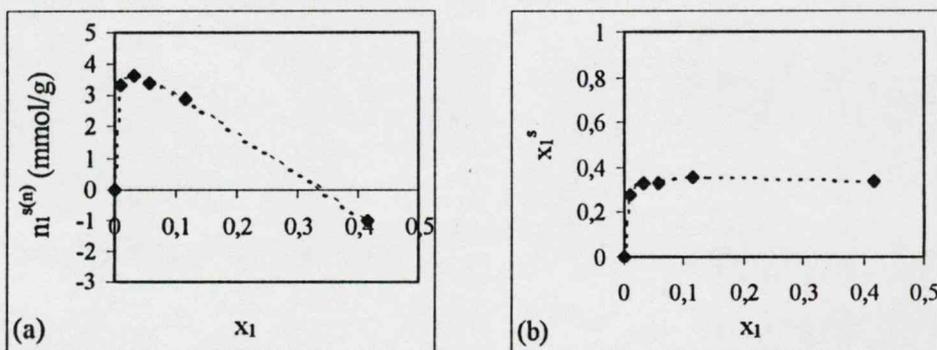
### 4.1.2.1. Nemideális elegyadszorpciós viszonyok

Az etanol/toluol elegy az adszorpciós viszonyok alapján a lokalizált redukció megvalósításának szempontjából ugyan ideálisnak tekinthető, de a szerves oldószerek használata miatt környezetvédelmi szempontból kevésbé előnyös. A szintézismód ilyen irányú megközelítése adta az ötletet, hogy toluol helyett vizet alkalmazzunk. Ezen oldószerváltás egyúttal magával vonta a fémprekurzor változtatását is (oldékonysági okok miatt): a vizes közegű részecskenyvesztés során  $\text{PdCl}_2$ -ből indultunk ki.

Az etanol adszorpciós rétegben való feldúsulása etanol/víz/A200 rendszerben bizonyára nem valósulhat meg bármilyen elegyösszetételnél, hiszen az etanol poláros molekula lévén könnyen adszorbeálódik a hidrofil  $\text{SiO}_2$  felületén, de a víz is. Bolis és munkatársai metanol és víz gőzfázisú adszorpcióját Aerosil 50-en vizsgálva rámutattak arra, hogy az alkohol megkötődése energetikailag sokkal kedvezőbb (a mért adszorpció hő nagyobb, mint víz esetében), mennyiségileg pedig majdnem háromszor annyi metanol ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  egységben) adszorbeálódik a szilícium-dioxidon, mint víz [108]. Etanol és egy másik, rendszerint kevésbé poláros (benzol) oldószerből álló elegy adszorpciója során Schay és munkatársai azt tapasztalták, hogy előkezeletlen oxid adszorbenseken az etanolból a fizikai adszorpción kívül még egy csaknem monomolekulás kemisorbeált réteg is kialakul [73]. Szilikálit adszorbensen az etanol/víz elegyek II. típusú izotermát adnak, tehát mint amelyet az etanol/toluol elegy esetén kaptunk, míg NaZSM-5 adszorbenst használva az izoterma III. típusúvá válik, ami csupán annyit jelent, hogy a nagyobb  $x_1$  értékeknél a görbe aszimptotikusan fut le, de a kis koncentrációknál jellemző adszorpciós rétegbeli feldúsulás ugyanúgy fennáll [109]. Kevés szén-tartalmú Carbosilen (1,7 % C) metanol/víz elegyből csak a  $x_1 < 0,4$  esetben figyelhető meg a pozitív adszorpciós többlet [110].

A fent említettek alapján egyértelmű, hogy mindenképpen kis etanol mólófrakciót kell a kedvezményezett adszorpcióhoz. Így csupán az elegyadszorpciós izoterma kezdeti szakaszának pontjait határoztuk meg, melyek a 12. Ábrán láthatók. Az izoterma kezdeti szakaszán még valóban pozitív adszorpciót láthatunk, mely azonban  $x_1=0,3-0,4$  környékén előjelet vált. A Pd nanorészecskék előállítását ezért olyan vizes elegyben végeztük, ahol az

etanol egyensúlyi molrtörtje  $x_1=0,031$  volt, ehhez az értékhez  $x_1^s \approx 0,3$  adszorpciós rétegbeli molrtört tartozik (12.b. Ábra). Az etanolra vonatkozó adszorpciós kapacitás  $n_{1,0}^s=4,2$  mmol/g<sub>A200</sub>. A rétegvastagság és térfogat számítása csak közelítőleg lehetséges, hiszen a vízre vonatkozó  $n_{2,0}^s$  tengelymetszet meghatározása bizonytalan, mert kevés az egyenesre eső pontok száma. Az így becsült adszorpciós réteg térfogata  $V^s \approx 0,37$  cm<sup>3</sup>/g és az adszorpciós réteg vastagsága pedig  $t^s \approx 1.8$  nm.



12. Ábra: (a) Az etanol/víz/A200 rendszerben az etanol adszorpciós többletízotermája  
(b) Az adszorpciós réteg összetétele az etanol egyensúlyi molrtörtjének függvényében

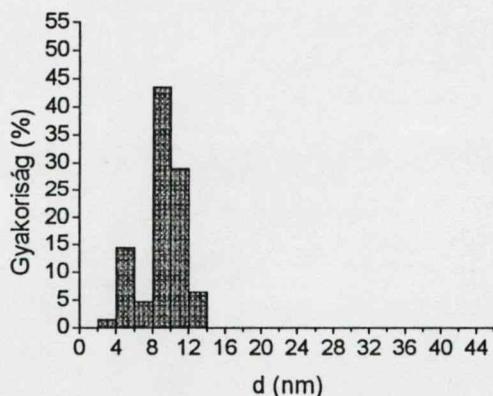
#### 4.1.2.2. Méretváltoztatás a kiindulási Pd<sup>2+</sup> ionkoncentráció és a hőmérséklet változtatásával

A gócképződés sebességét a Pd<sup>2+</sup> ion koncentrációk növelésével illetve a redukció hőmérsékletének változtatásával próbáltuk befolyásolni, remélve, hogy ezzel eltérő kezdeti gócszámú rendszereket hozunk létre, és a gócképződést és -növekedést időben szétválasztva, monodiszperz fémeloszlást kapunk. Az előállított minták fémtartalmát és részecskeméreteit a 7. Táblázat foglalja össze.

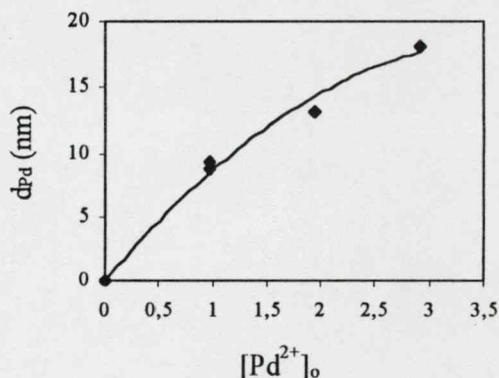
7. Táblázat: Etanol/víz elegyben előállított katalizátorok részecskemérete és fémtartalma

Minta	Fémtartalom (wt%Pd)	Redukáltság (%)	D <sub>TEM</sub> (nm)	σ <sub>d</sub> (nm)	Változtatott paraméter
<i>Etanol/víz elegy, T<sub>red</sub>=338 K</i>					[Pd <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> (mM)
EV1	0,98	102,3	8,8	2,3	0,97
EV2	1,05	109,6	9,3	2,5	0,97
EV3	1,95	101,8	13,1	4,5	1,94
EV4	2,45	85,2	18,1	10,9	2,92
<i>Etanol/víz elegy, [Pd<sup>2+</sup>]<sub>o</sub>=1,94 mM</i>					T <sub>red</sub> (K)
EV5	1,49	77,8	17,7	8,9	323
EV3	1,95	101,8	13,1	4,5	338
EV6	1,92	100,3	14,2	5,7	353

Az első nagy különbség, ami az etanol/toluol elegyhez képest feltűnt, hogy a redukció itt sokkal gyorsabb ütemben játszódott le. Az egy órás időtartam alatt az esetek zömében az összes ion kiredukálódott. Kivételt képez az EV5 minta, ahol az alacsony redukciós hőmérsékletnek megfelelően a legkisebb redukciósebességet tapasztaltunk, valamint az EV4 jelű katalizátor, melynél a nagy  $\text{Pd}^{2+}$ -ion koncentráció nem tette lehetővé a teljes redukciót egy órán belül.



13. Ábra: Az EV1 méreteloszlási diagramja



14. Ábra: A részecskeméret változása a kezdeti  $\text{Pd}^{2+}$  ionkoncentráció függvényében

Egy közel monodiszperz minta méreteloszlását mutatja a 13. Ábra. A 14. Ábrán látható, miképp változik a Pd részecskeméret a kezdeti ionkoncentráció függvényében.

A 7. Táblázatban szereplő részecskeméretetek szórásai alapján ki kell jelentenünk, hogy az adott reakciókörülmények között csupán egy optimális kezdeti ionkoncentráció (0,97 mM) és redukciós hőmérséklet (338 K) kombinálásakor kapunk közel monodiszperz fémeloszlást. Mind a redukciós hőmérséklet túlzott megnövelése illetve lecsökkentése, mind pedig a  $\text{Pd}^{2+}$ -ionok mennyiségének növelése a részecskeméret megnövekedését és a méreteloszlás kiszélesedését okozza. E tapasztalat arra mutat, hogy a gócképződés időben elhúzódva, a gócnövekedés alatt is folytatódott. A nagyobb kiindulási  $\text{PdCl}_2$  koncentráció megnöveli a redukciót, így a kezdeti gócképződés sebességét, és mivel a kialakult kis gócek körül a redukálatlan ionok „sűrűbben” találhatóak, azok a fémfelületen gyorsan redukálódva, a részecskék méretének növekedését okozzák, miközben csökkent mértékben további gócképződés folyik.

A különböző oldószerkelegyekben kivitelezett szilárd/folyadék határfelülethez kapcsolható redukciós folyamatok vizsgálata során a következő fontos megállapításokat tehetjük. Mindkét oldószerkeleg esetén van lehetőség, tulajdonképpen egy lépésben, közel

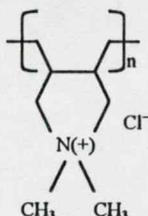
monodiszperz fémeloszlású heterogén katalizátor készítésére. Szerves közegben a redukció fokának növelésével a méret nem növelhető és nem csökkenthető bizonyos határokon túl, ha a fémtartalommal szemben is vannak megkötéseink. Vizes közegben az ionkoncentráció és a redukciós hőmérséklet változtatásával a részecskeméret változtatható, de könnyen átléphetünk a heterodiszperzítást okozó reakciókörülmények közé.

#### 4.1.3. Pd nanorészecskék előállítása a szol-módszerrel

Az előbbi, lokalizált redukción alapuló módszert azért tartjuk ígéretesnek, mert tulajdonképpen hozzáadott stabilizátor nélkül viszonylag monodiszperz Pd részecskék nyerhetők. Mivel azonban a részecskék átlagmérete az alkalmazott körülmények között 6 nm illetve annél nagyobb volt, a szol-módszerhez folyamodva, kisebb részecskeméretű Pd katalizátorok előállítását céloztuk meg.

Az irodalmi áttekintés rámutatott arra, hogy mennyire összetett feladat adott stabilizátor és fémprekurzor esetén előre megjósolni a részecskeméretet. A kolloid szolok készítése korántsem új tudomány, de mivel a folyadékfázisbeli redukciót rengeteg tényező befolyásolja, a reakció paramétereinek részecskeméretre gyakorolt együttes hatása a kísérleti eredményekből leszűrhető, de előre nehezen jósolható.

A disszertációban a polidiallil-dimetil-ammónium-kloriddal (PDDA) stabilizált szolkészítési módszer eredményeit mutatom be. A PDDA monomerjének szerkezeti képlete a 15. Ábrán látható.



15. Ábra: A poli-diallil-dimetil-ammónium-klorid (PDDA) monomerjének szerkezete

A gyakorlatban a polielektrolitok stabilizáló vagy destabilizáló hatását használják ki például a papírgyártásnál, festégyártási technológiákban és a víztisztítás során [111]. Ezeknél a rendszereknél a részecskék általában negatív töltésűek, míg az alkalmazott polielektrolit pozitív töltéssel bír [112]. A tudományos célú kutatások általában a polielektrolitokból felépíthető rétegek felé irányulnak („önrendeződő filmek”), melyek szilárd felületen alakulnak ki úgy, hogy az adszorbenst egyszerűen a pozitív (lehet épp PDDA) majd a negatív polielektrolit oldatába merítjük [113, 114]. A nem-ionos polimerek stabilizáló hatását már sok szempontból megvizsgálták, ugyanakkor a polielektrolitokat

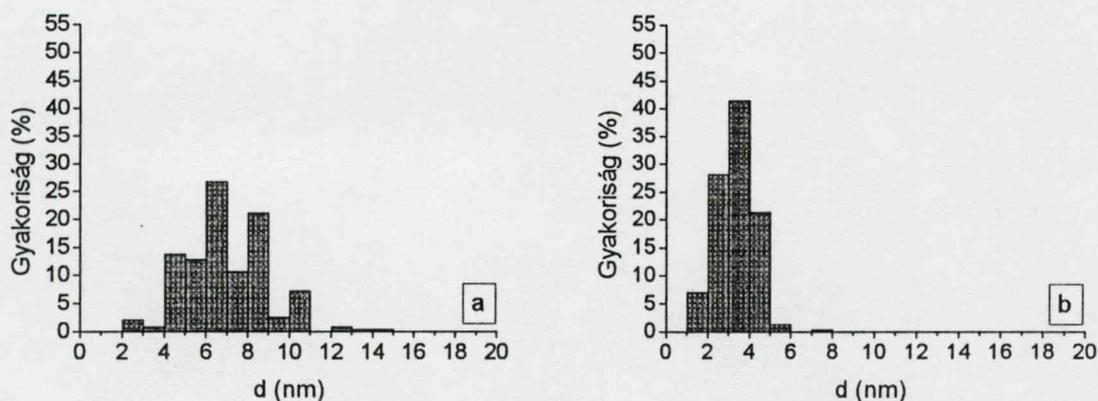
megcélzó ilyen irányú kutatások igazán ritkaságnak számítanak (példaként lehet talán említeni az elektrolitok által kiváltott flokkulációt proteinekkal stabilizált részecskék esetén [115]). A szakirodalomban találkozhatunk a PDDA stabilizátorként történő alkalmazásával, miszerint anionos felületaktív vegyületekkel (Na-dodecil-szulfát) képzett hidrogél-komplex formájában akadályozza meg a Pt és Au részecskék aggregációját [116]. Liu és munkatársai  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  részecskéket utólag PDDA-ban diszpergálva akadályozták meg a 10 nm-es részecskék aggregálódását, majd egy anionos poliimid komponens felhasználásával, többrétegű mágneses filmet képeztek  $\text{SiO}_2$  felületeken [117]. Papp és munkatársai Pd szolokat állítottak elő PDDA stabilizátor jelenlétében, etanolos redukción alkalmazva. A polielektrolit montmorilloniton való adszorbeáltatása után a szuszpenzióhoz adott  $\text{Pd}^{2+}$  ionok redukciója hordozós Pd nanorészecskéket eredményezett [118].

Az említett példák mellett is ki kell emelni, hogy a PDDA alkalmazása szilícium-dioxid hordozós katalizátor készítésére mindenképpen újszerűnek tekinthető. Az irodalmi áttekintésben már szerepelt, hogy mi a polivinil-pirrolidon (PVP) szerepe az általunk is használt etanolos redukción, de a PDDA stabilizáló szerepére nem találtam információt. Mivel a disszertációban nem volt célom e szerep tisztázása, csupán az eddigiektől eltérő, lehetőleg kisebb méretű fémrészecskéket létrehozni, egyszerre több, feltehetőleg egy irányba ható tényezőt is változtattunk, hogy még biztosabban elérjük a kívánt hatást (vagyis a méretváltoztatást). A kapott átlagméreteket és a szórásértékeket a 8. Táblázat foglalja össze. A 16. Ábra mutatja a két, heterogén katalizátorként tovább vizsgált szol méreteloszlási diagramjait.

8. Táblázat: Az előállított szolok Pd részecskeméretei

Szol	Stabilizátor	Monomer /fém	$[\text{Pd}^{2+}]$ (mM)	$[\text{EtOH}]$ (mM)	$t_{\text{red}}$ (h)	$d_{\text{TEM}}$ (nm)	$\sigma_d$ (nm)
Szol1	PDDA	2	0,20	343	13	7,0	2,0
Szol2	PDDA	0,23	0,20	343	13	6,4	2,1
Szol3	PDDA	1,25	0,18	927	1,5	3,1	0,9
Szol4	PDDA	1,00	0,20	1720	1,5	3,3	0,8
Szol5	PVP	10,0	0,20	344	1,0	3,2	1,2

A mérési eredmények azt tükrözik, hogy a PDDA hatásosan akadályozza meg a folyadékfázisban keletkezett részecskék aggregációját, hiszen az adott viszonyok között a Pd részecskék mérete nem haladja meg a 7 nm-t, és szórásuk is viszonylag kicsi, sőt, a méretet sikerült 3 nm-re csökkenteni.



16. Ábra: Szol adszorbeáltatásával kapott katalizátorok méreteloszlási diagramja  
(a) Asz2 (b) Asz3

A polimer mennyiségének hatásáról elmondható, hogy annak tízszer akkora koncentrációja sem befolyásolja a részecskeméretet (Szol2 és Szol1), de több polimer koncentrációt is ki kellene próbálni, hogy a PDDA stabilizáló hatásának korlátjait megadhatassuk. A továbbiakban a monomer/fém arányt 1 körüli éréken tartva, és a redukálószer mennyiségét megemelve, sikerült kisebb Pd részecskéket előállítani: a Szol3 esetében a részecskék csupán  $3,1 \pm 0,9$  nm-esek. Az etanol koncentrációjának további növelése azonban már nem eredményez újabb méretcsökkenést (lásd Szol4). Ez arra utal, hogy a göcképződés sebességét a göcnövekedés kárára nem lehet minden határon túl megnövelni.

Az összehasonlítás kedvéért készítettünk egy PVP-vel stabilizált szolt is, hiszen a szakirodalom szerint e polimer az egyik leggyakrabban alkalmazott, hatásos stabilizátor. A 8. Táblázatból látszik, hogy a meglehetősen nagy mennyiségű (de ez egy általánosan használt monomer/fém arány) PVP jelenléte 3,2 nm átlagméretet eredményez (mint a PDDA-s szol legkisebb elért részecskemérete).

Szol módszert alkalmazó kísérleteink tehát mindenképpen eredményesnek bizonyultak, hiszen kisebb Pd méretet tudtunk létrehozni, viszonylag kevés polimer stabilizátor felhasználásával. A PDDA további előnyeit a szolok hordozóra vitelét tárgyaló részben ismerhetjük meg.

#### 4.1.4. Pd nanorészecskék előállítása impregnálást követő hidrogénes redukcióval

Az impregnációs technika alkalmazása  $\text{SiO}_2$  hordozó és  $\text{PdCl}_2$  prekursor esetén nem vezethet nagy diszperzításhoz, hiszen az oldatban lévő  $\text{PdCl}_4^{2-}$  ionok és a  $\text{SiO}_2$  felülete

között nem léphet fel vonzó kölcsönhatás. Mivel a mi esetünkben az impregnáló oldat pH-ja 2 volt, és a  $\text{SiO}_2$  pH = 2 felett negatívan töltött [34], túl nagy tasztítás sem jelentkezett. A Pd-acetát toluolos oldatával kivitelezett impregnálásnál ilyen problémák nem adódnak. Jegyezzük meg, hogy az impregnálási technika alkalmazásával nem a nagyon nagy diszperzitás értékek elérését céloztuk meg, hiszen akkor nem e körülményeket választjuk. Sokkal inkább arra törekedtünk, hogy az ugyanolyan fémprekurzor és hordozó felhasználásával gázfázisú hidrogénes redukcióval készült mintákat összehasonlíthassuk az eddig ismertetett két módszer eredményével.

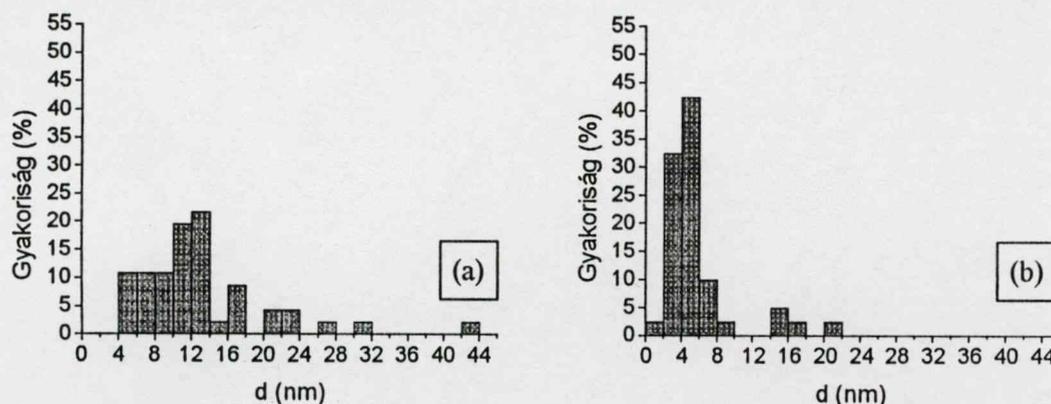
A méretszabályozást különböző hőmérsékletű redukciós és oxidációs kezelés alkalmazásával oldottuk meg. A TEM szolgáltatta átlagméreteket foglalja össze a 9. Táblázat. Két kiválasztott minta méreteloszlási diagramja pedig a 17. Ábrán látható.

9. Táblázat: Impregnálással készült katalizátorok fémtartalma és részecskemérete

Minta	Fémtartalom (Pd m/m%)	Előkezelés hőmérséklete		$d_{\text{TEM}}$ (nm)	$\sigma_d$ (nm)
		kalcinálás (K)	redukálás (K)		
IMP1	1,85	773	773	13,0	7,5
IMP2	1,18	573	353	1-20 <sup>a</sup>	-
IMP3	1,18	573	573	5,5	4,1
IMP4	1,18	-	573	10,5 <sup>b</sup>	-
IMP5	0,41	-	423	7,1	3,4

a: nincs méreteloszlás, mert a 20-22 nm-es aggregátumok 4-5 nm-es részecskékből állnak

b: CO-kemisorpcióból számított d



17. Ábra: Impregnálással készült katalizátorok méreteloszlási diagramjai  
(a) IMP1 és (b) IMP3

Az eredményeket áttekintve szembetűnik, hogy az IMP5 mintában a Pd részecskék átmérője és az átlagméret szórásértéke a szilárd/folyadék (Sz/F) határretegbeli redukciók optimálisnak nevezett tartományába esik, ami feltehetőleg a  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  prekursor és az Aerosil közti erősebb kölcsönhatás, a hidrogénes redukció és a kis fémtartalom

következménye. A  $\text{PdCl}_2$  prekuzorból kiinduló előállítás nagy oxidálási és redukálási hőmérséklet és nagyobb fémtartalom esetén nagyobb méretet és széles méreteloszlást eredményezett, míg enyhébb aktiválási körülmények alkalmazása mellett kis Pd méretet kaptunk, viszonylag nagy szórással. Az bizonyított, hogy a fémtartalom növelése egymagában is csökkenő diszperzításhoz vezet [119].

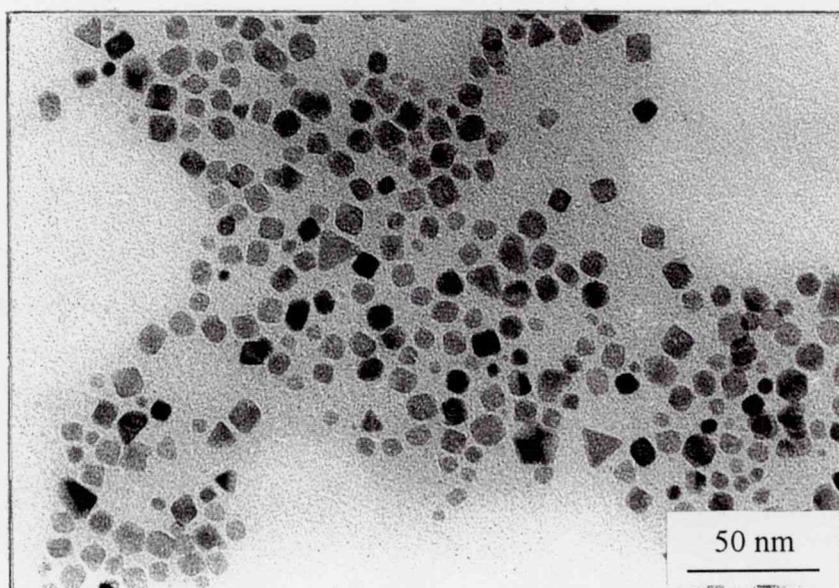
Ladas és munkatársainak tapasztalatával összhangban [4], az aktiválás során alkalmazott kalcinálási lépés előnyösen befolyásolja a fém diszperzítését. A kalcinálási lépés során a  $\text{PdCl}_2$ -t és esetleg  $\text{Si-O-Pd}^{n+}$  formátumot tartalmazó szárított minta Pd komponense  $\text{PdO}_x$  és/vagy  $\text{Pd(O)Cl}$  terméké alakul, majd hidrogén hatására fémmé redukálódik [120]. Ha a kalcinálási lépést kihagyva egyből redukáljuk a szárított mintát, nagyobb méretű részecskéket kapunk. (A TPR méréseink alapján ez a redukációs folyamat egy 358 K-es csúcsmaximummal jellemezhető.)

Elmondható tehát, hogy az aktiválás körülményei, és a gázatmoszféra minősége nagymértékben befolyásolja az impregnált minta diszperzítését.

## 4.2. A KATALIZÁTOROK SZERKEZETE: A FÉM-HORDOZÓ KÖLCSÖNHATÁS ERŐSSÉGE ÉS A SZINTERELŐDÉSI HAJLAM

### 4.2.1. A katalizátorok szerkezete, a fémrészecskék eloszlása a hordozón

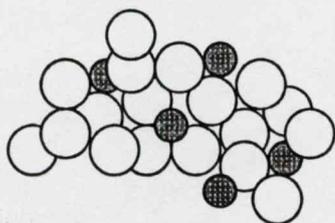
Ha a 7 nm-es átlag részecskeméretű szol TEM képére vetünk egy pillantást (18. Ábra), különféle részecskealakokat fedezhetünk fel.



18. Ábra: A Szol1 TEM felvétele

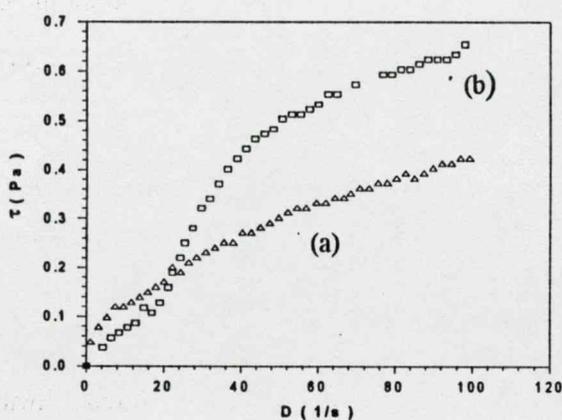
A háromszög alakú vetületek tetraéderektől származnak, míg az ötszöges alak a pentagonális bipiramisos szerkezetből adódik. A hatszög alapú részecskekép a leggyakoribb, ikozaédes kristályszerkezetből származhat, melyet gyakran inkább egy körként láthatunk a TEM felvételeken. (Mind az ikozaéder, mind pedig a bipiramisos forma tetraéderek összenövésével alakul ki [121].)

A TEM képek tanúsága szerint a hordozós minták esetén a fémrészecskék a hozzájuk hasonló méretű egyedi  $\text{SiO}_2$  részecskék halmazából álló mátrixban foglalnak helyet. A katalizátorok szerkezetét modellezi a következő sematikus rajz (19. Ábra), ahol a világos körök a  $\text{SiO}_2$  részecskéket, a sötétek a Pd-ot jelképezik.



19. Ábra: A katalizátorok szerkezetének sematikus ábrázolása

Az Aerosil sajátja, hogy 12 nm-es részecskéi egy háromdimenziós hálózatszerkezetet alkotnak. A reológiai vizsgálatok eredményei arra utalnak, hogy a Pd részecskék kialakulása módosítja az eredeti szerkezetet.



20. Ábra: Szuszpenziók folyásgörbéi, (a) A200/toluol; (b) Pd/A200/toluol

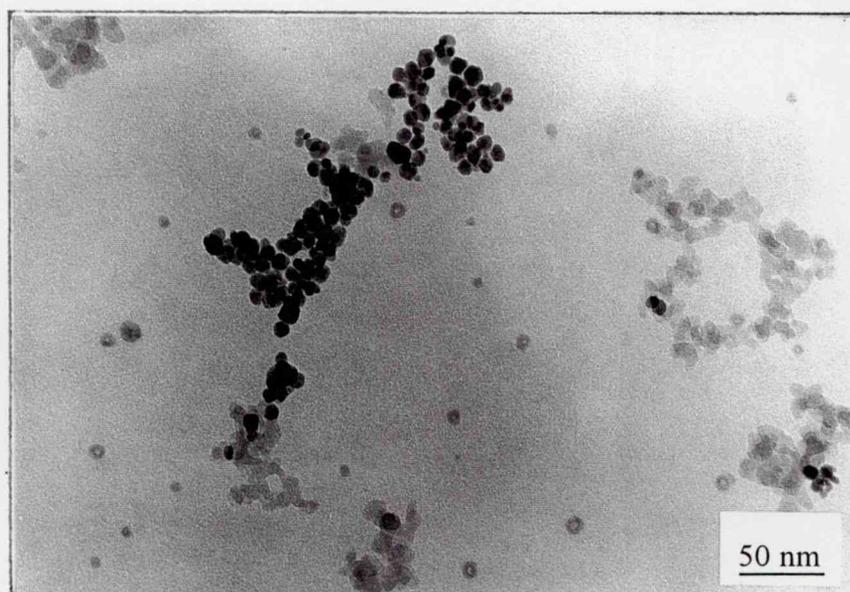
A szuszpenziók reológiai sajátosságait a részecske-részecske és a részecske-oldószer kölcsönhatások határozzák meg. A híg newtoni folyadékokban a sebesség gradiens ( $D$ ) egyenesen arányos a nyírófeszültséggel ( $\tau$ ), és az arányossági tényező a súrlódási együttható

( $\eta$ ), tehát  $\tau = \eta D$ . A nagyobb koncentrációjú rendszerekben, ahol a részecske-részecske kölcsönhatás jelentős, a nyírófeszültség így adható meg:

$$\tau = \tau_B + \eta_{pl} D \quad (12)$$

ahol  $\eta_{pl}$  a plaztikus viszkozitás és  $\tau_B$  a Bingham-féle folyáshatár, melyet megadhatunk, ha a folyásgörbét  $D = 0$  értékre extrapoláljuk. Ez az érték a kolloid diszperzió szerkezeti tulajdonságaira, a részecskék közti kölcsönhatásra jellemző paraméter. A 20. *Ábrán* látható, hogy a  $\text{Pd}^{2+}$ -ionok redukciója során keletkezett fémrészecskék tovább erősítik e „hálózatot”.

Mindhárom előállítási mód esetén a fémrészecskék a hordozó felületén egyenletesen oszlanak el, nagy részecske-csoportosulásokat nem láttunk. A hordozó-fém kölcsönhatás azonban nem túl erős, mert etanolos közegben való diszpergálás két órás ultrahangos kezeléssel egybekötve elegendő ahhoz, hogy a Pd részecskék elvándoroljanak, és a  $\text{SiO}_2$  részecskéktől elválva, egymással füzérszerű aggregátumokat alkossanak. Az így kialakult láncszerű szerkezet látható a 21. *Ábrán*, egy részecskենövesztéssel, vizes közegben készült minta esetében.



21. *Ábra: Az EV1 etanolos szuszpenziójának ultrahangos kezelése utáni TEM felvétel*

A Pd részecskék egyenletes diszpergálásának biztosítása a szol-módszer esetében külön magyarázatot kíván. Mint ahogy azt az irodalmi részben is hangsúlyoztam, a szolok „heterogenizálási lépése”, azaz a hordozóhoz kötés kényes kérdés, és sokszor nem jár sikerrel.

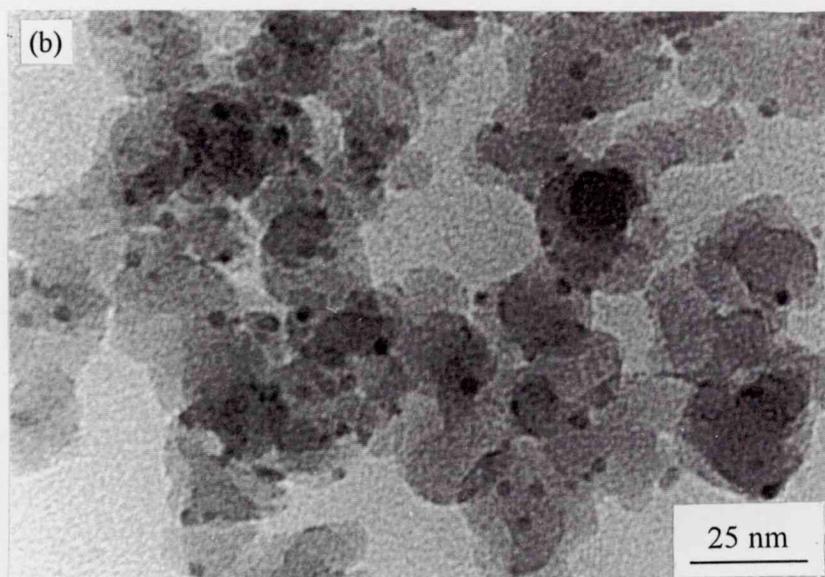
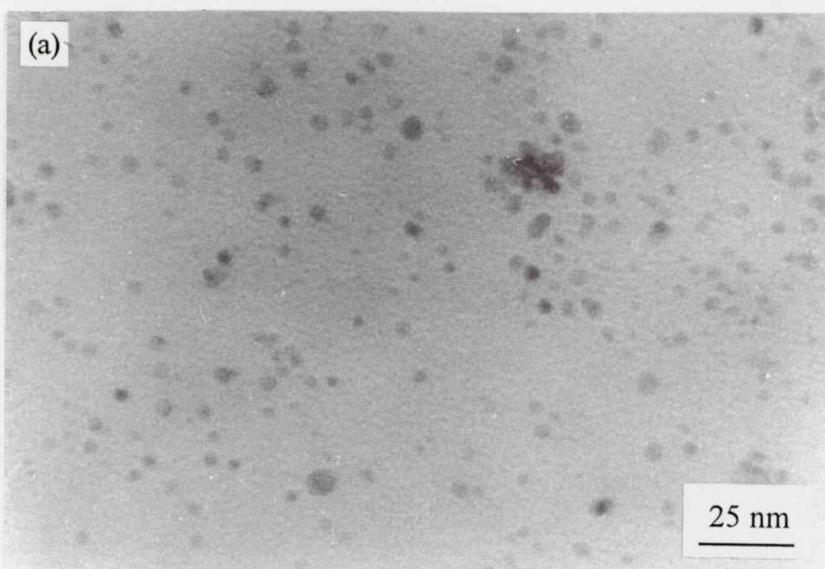
Az előállított szolokban szuszpendált A200 hordozót 1 napig kevertetve, csupán a Szol2 esetén észleltük a folyadék fázis teljes elszíntelenedését, jelezve, hogy a Pd részecskék

megkötődtek az Aerosilen, viszont a Szol1, Szol3 és Szol5 adszorpciója csak részben ment végbe. A Szol3 esetén a szuszpenzió pH-ját 8,5-re emelve, 5 óras kevertetés után feltehetőleg elértük a teljes adszorpciót (az oldat elszíntelenedett), de a PVP-s szolnál a pH változtatása nem vezetett eredményre. (A Szol1-et annak kis mennyisége miatt nem állt szándékunkban heterogén katalizátorként vizsgálni, ezért nem próbálkoztunk az adszorpció javításával.) A 10. Táblázat tartalmazza a két adszorbeáltatott és a továbbiakban is vizsgálandó minta jellemzőit.

*10. Táblázat: A szol-módszerrel készült heterogén katalizátorok fémtartalma és részecskemérete*

Minta	Fémtartalom (Pd m/m%)	$d_{\text{TEM}}$ (nm)	$\delta_{\text{TEM}}$ (nm)	Adszorbeáltatás pH-ja
ASz2	1,13	6,5	2,4	3
ASz3	1,08	3,2	1	8,5

A PDDA stabilizátorként való alkalmazása a hordozón való megkötődés szempontjából igazán előnyösnek mondható. Erős polikation lévén, ionos csoportjának disszociációfoka a pH-tól gyakorlatilag független [122], így negatív töltésű szilárd felületen, mint amilyené a SiO<sub>2</sub> tehető az OH-csoportok disszociációja révén, a PDDA spontán módon kötődik [123]. Schwarz és munkatársai PDDA adszorpcióját vizsgálták eltérő fajlagos felületű és felületi töltéssűrűségű kvarcporokon. Az adszorpciós izoterma telítési jellegű, a telítési érték a felületi porok töltéssűrűségével illetve a hozzáadott elektrolit koncentrációjával párhuzamosan nő [124]. Ezért a mi esetünkben a jóval kevesebb polimert tartalmazó Szol2 megkötődött a felületen, de a 10-szeres mennyiségű PDDA-t tartalmazó Szol1 már nem, hiszen feltehetőleg ez már a telítési érték feletti mennyiségnek felelt meg. A szilícium-dioxid izoeletromos pontja kb. pH=2 értéknél van, tehát e felett a felülete negatívan töltött [34, 102]. A pH megnövelésével az Aerosil felületén megnöveltük a negatívan töltött csoportok számát, azaz a felületi töltéssűrűséget, ugyanakkor a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolit oldat hozzáadása is tovább növelte a megköthető polimer és ezzel együtt a fémrészecskék mennyiségét. Ezért lehetett eredményes a Szol3 adszorpciója pH=8,5-nél (a SiO<sub>2</sub> csupán pH>10 esetén kezd oldódni [34]). Az eredmény a 22. Ábrán látható, mely a Szol3 és az ASz3 TEM képét mutatja. Ez az elektrosztatikus jellegű adszorpciós kölcsönhatás a PVP esetén nem lép fel, így a pH változtatása sem jár sikerrel. Ha pedig az adszorpció helyett a PVP-vel stabilizált szolokat „rászárítjuk” a szilícium-dioxidra, a TEM felvételek szerint egyenetlen fémeloszlást kapunk, a részecskék csomókban halmozódnak fel a hordozó bizonyos részein.



22. Ábra: (a) A Szol3 TEM felvétele; (b) az Asz3 TEM felvétele

Az egyenletes kezdeti fémoszlás már magában pozitív eredmény, de az is ugyanolyan fontosságú, hogy a Pd részecskék megtartják-e eredeti méretüket, elrendeződésüket a különböző kezelések során, tehát, hogy milyen körülmények között és milyen mértékben lép fel szinterelődés.

#### 4.2.2. A minták szinterelődésre való hajlama

Az előzőekben láthattuk, hogy impregnálás után, az oxidációs kezelést követő kis redukciós hőmérséklet eredményeképpen kicsiny részecskékből álló aggregátumok keletkeznek. A diszperzitás ilyen formában nagy lehet ugyan, de további hidrogénes kezelés hatására a részecskehalmozatok tömörödni látszanak, és viszonylag kicsi, de heterodiszperz

eloszlású részecskék jönnek létre. A 11. Táblázat veti össze a a CO-kemiszorpció alapján meghatározott Pd diszperzitást az impregnált és a szolos minta esetében, 573 K-es oxidálást követő különböző hőmérsékletű hidrogénes kezelések után. Látható, hogy az impregnált minta kezdeti nagy diszperzitása nem tartható fenn, míg a szol-módszerrel készült katalizátor hidrogénáramban még 773 K-en sem szinterelődik.

11. Táblázat: A diszperzitás változása hidrogénes kezelések hatására

Minta	Diszperzitás, $D_{CO}$ (%)		
	H <sub>2</sub> / 353 K	H <sub>2</sub> / 573 K	H <sub>2</sub> / 773 K
IMP2	51,0	32,5	23,0
ASz3	21,6	23,7 <sup>a</sup>	22,2

A részecskenyvesztéssel illetve szol-módszerrel készült katalizátorok egy oxidációs/redukációs ciklus után is az eredeti mérettel rendelkeznek, amint azt a 12. Táblázatban a TEM mérések kiértékeléséből nyert adatok is mutatják.

12. Táblázat: A részecskeméret változása kalcinálás és redukálás hatására

Minta	Részecskeméret, $d_{TEM}$ (nm)		
	“Ahogy jött”	ox. 573 K/red. 353 K	ox. 673 K/red. 353 K
EVI	8,8 ± 2,3	9,3 ± 2,9	9,0 ± 2,8
ASz2	6,5 ± 2,4	6,6 ± 2,6	6,9 ± 2,1

A bemutatott kísérleti adatok alapján elmondható, hogy a PdCl<sub>2</sub>-dal impregnált minta szinterelődési hajlama nagyobb, mint a folyadékfázisban redukált katalizátoroké.

### 4.3. A MINTÁK SZENNYEZETTSÉGÉNEK TERMÉSZETE ÉS MÉRTÉKE

#### 4.3.1. A Cl-tartalom összevetése az egyes szintézismódok esetén

A kloridból kiinduló előállítási módszerek hátrányaként a hordozón illetve a fémen maradó, a katalitikus aktivitást és esetleg kemiszorpciót is zavaró klórt említhetjük [125]. Prompt-gamma aktivációs analízissel határoztuk meg egy-egy reprezentatív minta klórtartalmát. A 13. Táblázat adatai érzékleteik a maximum várható klórmennyiséget (ha az összes bevitt Cl adszorbeálódik) és a mért mennyiséget egy-egy kiválasztott minta esetében.

13. Táblázat: A katalizátorok klórtartalma

Minta	Max. bevitt Cl-tart. (m/m%)	Tényleges Cl-tart. (m/m%)	Előállítási mód
EV6	1,9	0,05	Sz/F részecskenyv. és szárítás
ASz3	2,5	0,13	szol adszorpciója és szárítás
IMP1	2,1	0,02	impr. és ox. 773 K/red. 773 K

A részecskenövesztéssel kapott minta utólagos vizes mosása, mint látható, hatékonyan csökkentette a visszamaradó klorid mennyiségét, de a szolos minta klórtartalma sem nagy, annak ellenére, hogy az adszorpció után nem történt vizes mosás – feltehetőleg az adszorpció magas pH-ja miatt kevesebb lecserélhető OH-csoport volt jelen.

A kloridionok megkötődésének mértéke a hordozó minőségétől is függ: például alumínium-oxidon a  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  prekuzorral történő impregnálás és alapos forró vizes mosás után is a bevitt klorid 30 %-a visszamarad a katalizátoron [126]. Az Aerosilen már a szárítás is csökkenti a klórszennyezést, majd a további aktiválási lépésekben képződő HCl sem kötődik erősen [127, 128]. Így tehát az impregnált minta alacsony klórtartalma a katalizátor nagy kalcinálási és redukálási hőmérsékletének a következménye.

### **4.3.2. A szerves szennyezés vizsgálata hőmérséklet programozott oxidációval**

#### **4.3.2.1. A szénszennyezettség mértéke**

A heterogén katalizátorok szénszennyezése sok esetben dezaktiválódást okozhat, de előfordulhat – a szerves maradvány minőségétől és elhelyezkedésétől illetve a reakciókörülményektől függően – , hogy jelenléte akár hasznos is lehet [129]. Mi azonban arra törekedtünk, hogy a monodiszperz katalizátorok előállítása során minél tisztább fémfelületet kapjunk.

Mivel a folyadékfázisban készült mintáknál etanolos redukciót alkalmaztunk, és még vagy toluol és Pd-acetát, vagy a polimer stabilizátor is jelen volt a rendszerben, igazán nem meglepő, hogy a minták szerves szennyezőket tartalmaznak. Maga az etanol, annak oxidációs termékei és a polimer minden bizonnyal a szénszennyezés forrásának tekinthető, viszont a toluol-szennyezés nem lehet nagymértékű, mivel az a hidrofil  $\text{SiO}_2$ -n nem kötődik erősen (ráadásul láttuk, hogy az Aerosil Sz/F adszorpciós rétege szinte csak etanolt tartalmaz), a Pd-acetátot pedig toluolos mosással bizonyára eltávolítottuk.

A TPO mérések során a katalizátorokat 1%  $\text{O}_2$ /He áramban hőmérséklet program szerint fűtöttük, és a keletkezett  $\text{CO}_2$  mennyiségét, valamint az oxigén fogyását a hőmérséklet függvényében ábrázolva kaptuk a TPO spektrumot. A keletkezett  $\text{CO}_2$  mennyiségét a TPO spektrumban jelentkező csúcs integrálásával számítottuk. Az ily módon kapott, széntartalmat jellemző értékeket a 14. Táblázat foglalja össze (az integrálást 300 és 750 K között végeztük).

14. Táblázat: A katalizátorok TPO mérésekkel meghatározott széntartalma

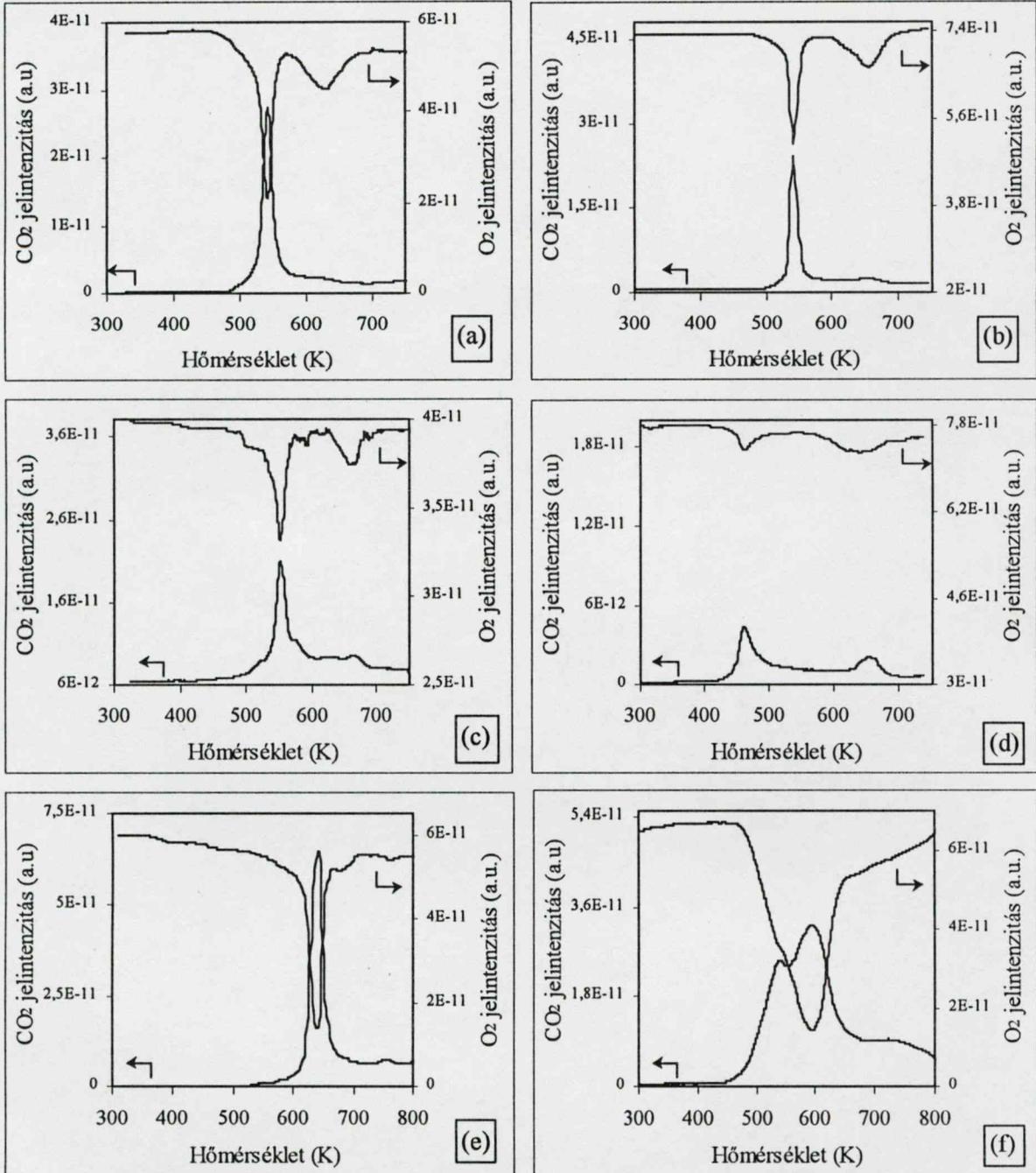
Előállítási mód	Minta	Széntartalom (m/m % C)
Etanol/víz elegyben	EV2	0,118
	EV3	0,073
	EV1	0,077
Etanol/toluol elegyben	ET3	0,091
	ET2	0,088
Szol-módszer	ASz2	0,240
	ASz3	0,528
Impregnálás	IMP1	0,006

A 14. Táblázat adatai azt tükrözik, hogy a toluol illetve Pd-acetát, mint szennyezőforrás valóban nem játszik szerepet, hiszen a vizes és toluolos közegben végzett részecskenyvesztés nagyjából ugyanolyan széntartalmat eredményezett. Az impregnált minta a tárolás során valószínűleg kis mértékben szennyeződött. A szolos módszerrel készült minták természetesen jobban szennyezettek, de ez a széntartalom is viszonylag alacsony. Duff és munkatársai által PVP stabilizátorral készített Pd/TiO<sub>2</sub> vagy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> minták például 1,2-1,3 m/m% szén tartalmaznak, és egy 573 K-es, 5 órás kalcinálás (7% O<sub>2</sub>/Ar) után is 0,07-0,38 m/m% szén marad [130].

A 23. Ábra szemléleti néhány kiragadott példán keresztül a szénszennyezés oxidációjának jellegzetességeit, mindhárom szintézismód esetén. Azonnal szembeötlő, hogy a részecskenyvesztéssel készült mintáknál (a többi, itt nem mutatott esetben is), a CO<sub>2</sub>-képződés 540-580 K között viszonylag éles csúcsként jelenik meg. Az oxigén fogyása egyrészt a szén leégésének tulajdonítható, másrészt, 623-693 K környékén a PdO képződésnek. A szolos minták közül az ASz2 TPO görbéjének maximuma 643 K-nél jelentkezik, míg a sokkal több polimert tartalmazó ASz3 esetén egy meglehetősen elnyúlt csúcsot láthatunk. Az impregnált minta kevés szénszennyezése két kis CO<sub>2</sub> csúcsként jelenik meg.

A TPO görbék arra is adnak némi, kritikával kezelendő információt, hogy a leégetett szén „honnan” származik. Egy tipikus TPO spektrum a vizsgálthoz hasonló rendszerekben két csúcsból áll. Ha az első CO<sub>2</sub> csúcsot 573 K alatt észleljük, az azt jelenti, hogy a szénszennyezés egy részének oxidációja a fémen vagy annak közelében, megfelelő katalitikus hatékonysággal zajlik. A nagyobb hőmérsékleteken kapott csúcsok kevésbé hatékony oxidációra utalnak vagy a hordozón lévő szén nem katalitikus úton történő eltávozására. Ez a megkülönböztetés nem feltétlenül jelenti azt, hogy a szén kémiai természete vagy szerkezete a különböző helyeken eltér [131]. Egy TPO spektrum jellegét, a

csúcok helyzetét rendkívül sok tényező befolyásolhatja, melyek közül a legfontosabb a fűtési sebesség, a szénleégetés kinetikája (a reakciórend), a szén mennyisége, a minta diszperzitása és a szénlerakódás morfológiája (különböző oxidációs képesség, geometria és részecskeméret) [132, 133].



23. Ábra: Az „ahogy jött” minták TPO görbéi  
(a) EV4 (b) EV6 (c) ET3 (d) IMP1 (e) Asz2 (f) Asz3

Menon szerint egy Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reformáló katalizátor TPO spektrumában a 473 K-es CO<sub>2</sub> csúcs a fémfelületen felhalmozódott szénhez, a 653 K-es csúcs pedig a hordozóról származó szénhez köthető [129]. Schneider és munkatársai szol-gél módszerrel készült Pd/TiO<sub>2</sub> katalizátoron 1,1 m/m% szenet mértek, és a szerves szennyezés egy részét a szuperkritikus metanollal történő redukció során, a Ti-O-Ti kötések újra alkoxileződésének tulajdonították. A katalizátor TPO görbéjén több csúcs és váll található 458-973 K között – a szerzők a szénmaradványok leégésének hőmérsékletét azok hozzáférhetőségével hozzák összefüggésbe (a pórusos titánia mátrixban mélyen ülő szénmaradvány nehezebben oxidálódik) [44]. Szintén Pd/SiO<sub>2</sub> szol-gél katalizátor szerves maradványainak CO<sub>2</sub>-dá alakulása 473 K-en kezdődik, de ha a Pd nincs jelen, a CO<sub>2</sub>-képződés kezdete 573 K-re tevődik, tehát a Pd valóban katalizálja a C leégését [134].

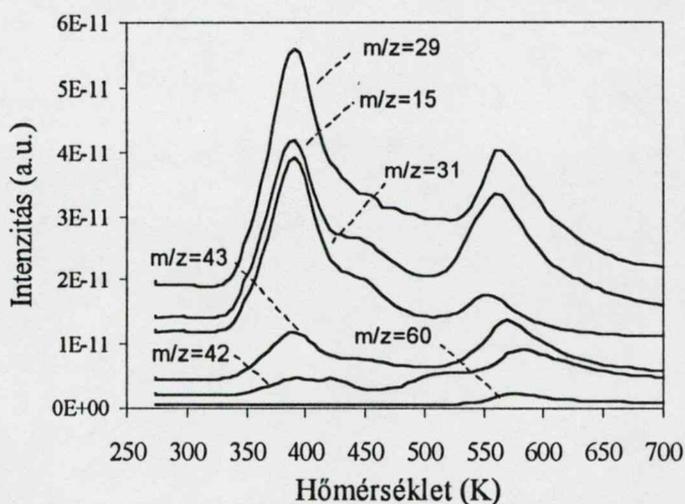
A részecskenövesztéssel kapott mintákon acetilén hidrogénezési reakciójával szénmaradványokat hoztunk létre, melyek egy része feltehetőleg a fémen foglal helyet [135]. A CO<sub>2</sub> keletkezését azonban, a reakció körülményeitől függően, 411-555 K között észleltük, és a leégett szén mennyisége  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol C/g<sub>kat</sub> (0,03 m/m%) és  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol C/g<sub>kat</sub> (0,19 m/m%) között változott. Ezen értékek összemérhetőek a 14. Táblázatban szereplő „ahogy jött” minták széntartalmával, mégis, az acetilénnel mérgezett katalizátor esetében, a széntartalom növekedésével párhuzamosan, egyre magasabb hőmérsékleten távozott a CO<sub>2</sub>.

Mіндеzen példákat azért mutattam be, hogy még egyszer hangsúlyozzam, nagyon óvatosnak kell lennünk, ha a szén pozíciójára szeretnénk következtetni a TPO mérések alapján. Egy feltételezést azonban, az elmondottak alapján, mindenképpen tehetünk, miszerint a 23. Ábrán bemutatott éles csúcsok jórészt olyan szén eltávozását mutatják, amely a fém közelében található, és az a fémen aktiválódó oxigén segítségével, katalitikus úton, szén-dioxidként távozik. Azt azonban, hogy a szénmaradványok eredetileg is a Pd közelében voltak, vagy esetleg csak a felfűtés következtében megnövekedett mobilitásuknak köszönhetően vándoroltak a fém felé (mint amire Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetén alkoholok bomlási sebességének vizsgálatakor következtettek [136]), továbbra is kérdés marad. Az ASz3 minta esetében, melynek TPO görbéje eltérő, feltehetőleg a fémfelület is szénmaradványokkal borított.

#### 4.3.2.2. A redukciós folyamat szerves maradványai

Ha a TPO mérés során nem csupán a CO<sub>2</sub> (m/z=44) jelet detektáljuk, további információt szerezhetünk a szerves maradványok minőségéről. A 24. Ábra mutatja egy példaként kiválasztott, részecskenövesztéssel kapott minta (ET2) részletes TPO görbéjét. A görbén

feltüntetett fragmentekhez tartozó csúcsok egymáshoz viszonyított nagyságát elemeztük. A saját kalibrációs méréseink alapján, a tiszta etanolban a  $m/z=29$  és az  $m/z=31$  fragmentek aránya 0,38. Acetaldehid esetében az  $m/z=29$  a legintenzívebb fragmentcsúcs, viszont az  $m/z=31$  gyakorlatilag hiányzik. Mivel a 24. Ábrán a 29/31 arány nagyobb egynél, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy 393 K-en mind acetaldehid, mind pedig etanol távozik a mintáról. A többi,  $m/z=15$ , 42, 43 fragment mindkét fő termékből származhat, míg az  $m/z=60$  az ecetsavat jelzi, amely a kis hőmérsékletű tartományban nem keletkezik.



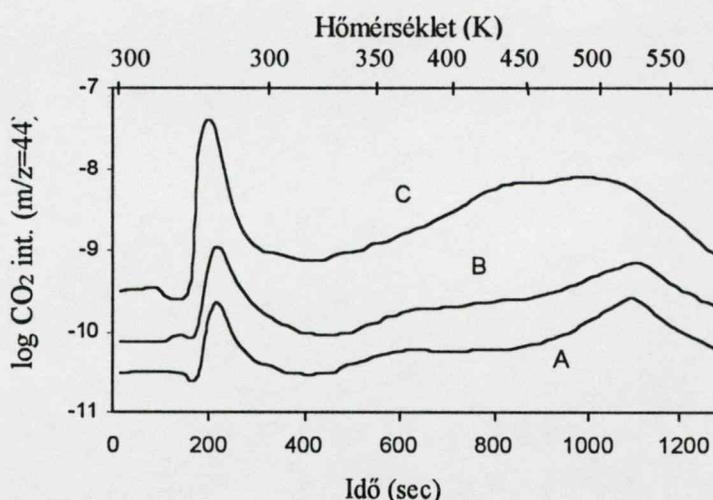
24. Ábra: Az ET2 részletes TPO görbéje

Mivel az alkoholos redukciónak fő terméke az acetaldehid [66, 87], igazán nem meglepő, hogy a spektrumban megjelenik. A redukció során keletkezett acetaldehid a fém felületén maradhat, vagy fiziszorpcióval a hordozóhoz kötődhet. Raskó és munkatársai kimutatták, hogy a Pd fémen kötött acetaldehid nem stabilis, 253 K-en végzett evakuálás eltávolítja [137]. Mivel az acetaldehid és az etanol argon áramban is ugyanolyan hőmérsékletnél észlelhetőek, feltehetjük, hogy a TPO során kis hőmérsékleten távozó termékek a hordozóról deszorbeálódnak. A spektrum magasabb hőmérsékleti tartományában látható csúcsok eredetét már igazán nehéz megnevezni. Az ecetsav, amely 560 K-en már észlelhető, és egyéb más termékek is, származhatnak a redukációs folyamat és az azt követő szárítás során keletkezett melléktermékek a TPO mérés során bekövetkező oxidációjából, a Pd felületén vagy annak közelében lejátszódó katalitikus folyamatban. Az ecetsav keletkezését például, az etanol/víz elegyben készített minták esetében már kisebb hőmérsékleten is tapasztaltuk. Etanol adszorpciót vizsgálva oxigénnel borított Pd(111) felületen, Davis és munkatársai acetaldehid (feltehetőleg a felületi etoxid dehidrogéneződése révén), ecetsav,  $\text{CO}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$

keletkezését tapasztalták [138]. A mi esetünkben is előfordulhat, hogy az acetaldehid a TPO mérés során továbbalakul.

#### 4.3.2.3. Etanol-adszorpció és etanos redukció gőzfázisban

Annak érdekében, hogy a hordozó, mint a jelenségeket bonyolító tényező jelenlétével ne kelljen számolni, a további kísérletek során Pd kormon végzett etanol-adszorpciót vizsgáltunk. A Pd korom készítéséhez Na-formiátot alkalmazva, a fémfelület szénnel szennyezett lesz [101], ezért az etanol-adszorpciók kísérleteink előtt a kormot 573 K-en oxidáltuk majd 373 K-en hidrogénben redukáltuk. A 25. Ábrán láthatóak azok a TPO spektrumok, melyeket különböző hőmérsékleten, gőzfázisú etanol adszorbeáltatása után kaptunk.



25. Ábra: Pd kormon etanol adszorbeáltatása után felvett TPO spektrum,  $T_{EtOH\ adsz}$ : (A) 328 K (B) 350 K (C) 363 K (fűtési sebesség: 400 sec-ig izoterm, utána 20 K/min)

Az etanolt tartalmazó argonáramot az adszorpció végeztével tiszta argonra változtattuk, majd lehűtés után 1 %  $O_2/He$  árammal cseréltük fel. A 25. Ábrán látható, hogy amint az oxigéntartalmú gáz érintkezik a Pd korommal, a rajta felhalmozódott szén egy része azonnal  $CO_2$ -ként távozik. (Itt nem kell az esetleg deszorbeálódó acetaldehid zavaró hatásával számolnunk, hiszen az acetaldehidre jellemző  $m/z=29$  fragment intenzitása csupán 1/47-ed része az  $m/z=44$  jelnek, míg a mi mérési körülményeink között az acetaldehid esetében az  $m/z=44/29$  arány 0,28.) Az azonnali  $CO_2$ -képződés az etanol bomlását jelzi: a felületen keletkező CO az oxigénnel érintkezve oxidálódik és távozik. Egyszerű számításokat végezve bizonyíthatjuk, hogy az etanol-adszorpció hőmérsékletének növelésével megváltozik a fémen keletkező szénlerakódás jellege. A 15. Táblázat második oszlopában az szerepel,

hogy az egyes esetekben az első, éles CO<sub>2</sub> csúcs hány százaléka az összes keletkezett CO<sub>2</sub> mennyiségének. A harmadik oszlopban lévő számértékek pedig az első csúcsnak megfelelő CO mennyiség ( $n_{CO}$ ) és a tiszta Pd felületen adszorbeálódni képes CO mennyiség ( $n_{CO^0}$ ) arányát jelzik.

15. Táblázat: A Pd korom etanol-adszorpció során kialakult "szénlerakódás" jellemzői

T <sub>adsz</sub> (K)	1.csúcs absz. értéke (μmolCO <sub>2</sub> ) /össz CO <sub>2</sub> absz. értéke (μmolCO <sub>2</sub> ) (%)	n <sub>co</sub> /n <sub>co</sub> <sup>0</sup> (%)
328	23	13
350	33	21
363	46	65

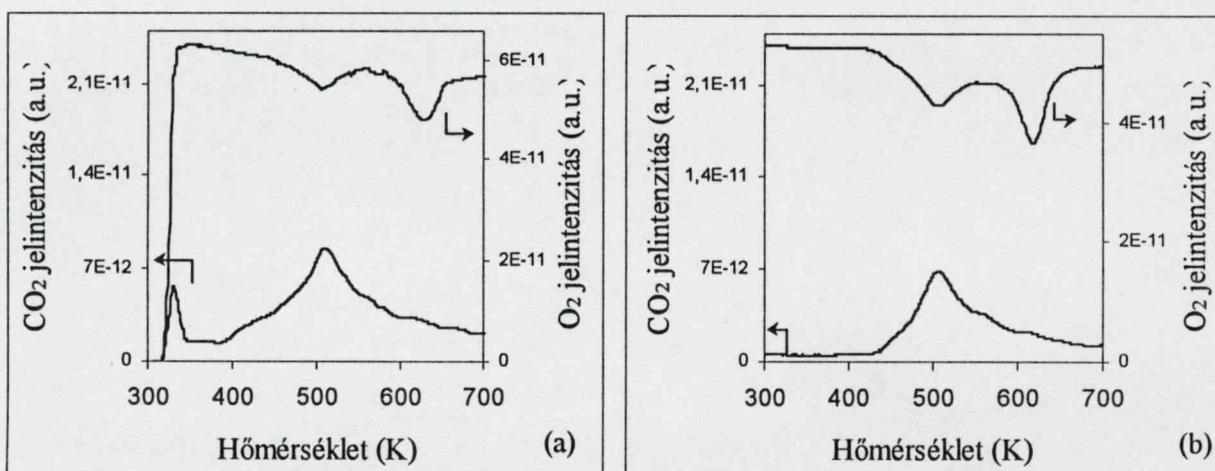
A 25. Ábra és a 15. Táblázat adatai azt mutatják, hogy a nagyobb adszorpció hőmérsékleten a minta szénzennyezettsége nő, ezen belül az etanol bomlás CO-ig még hangsúlyozottabban. Az etanol-bomlás után visszamaradó CO egyre nagyobb Pd felületet fed.

A CO megjelenését, mint az etanol-adszorpció bomlástermékét, Pd egykristály felszínén is tapasztalták, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> és annak további dehidrogéneződése miatti szénlerakódások keletkezésével párhuzamosan [139, 140].

A kezdeti CO<sub>2</sub> képződést követő, meglehetősen elnyúlt csúcs a további, más természetű szénlerakódások keletkezésével magyarázható. Az elsőrendű alkoholok fémen történő bomlása a következő sor szerint zajlik: alkohol → aldehid → acil → CO, de a C-O kötés hasadása nem számottevő [139, 140, 141, 142]. A felületi CH<sub>x</sub> fragmentek polimerizálódhatnak, illetve a fragmentek karbonileződésével oxigén tartalmú termékek keletkezhetnek [143]. A Pd felületen lejátszódhat az acetaldehid köztitermék aldol kondenzációja is [141]. Tehát nagyon valószínű, hogy az említett felületi köztitermékek némelyike jelen van a kis hőmérsékleten redukált, ezért meglehetősen rendezetlen Pd korom felületén, ezzel a széles CO<sub>2</sub> csúcs megjelenését okozva.

Mivel láttuk, hogy az etanol adszorpciója a tiszta Pd felületen nem adja azt a jellegzetes, 573 K körüli csúcst, amit az „ahogy jött” mintáink esetében tapasztaltunk, ezért gőzfázisú etanollal végrehajtható redukációs kísérletekhez folyamodtunk, visszatérve a hordozós katalizátorokhoz. A kiválasztott mintát egy első TPO kezeléssel megtisztítottuk, és a keletkezett PdO-t 353 K-en etanos argonáramban redukáltuk. A 26.a. Ábra mutatja az etanos redukció után kapott TPO spektrumot. Ugyanúgy, mint a Pd korom esetében, a belépő oxigéntartalmú gáz hatására azonnal CO<sub>2</sub> keletkezett, majd egy szélesebb csúcst is

észleltünk. A biztosan CO-val borított Pd felület (első csúcs) és az eredeti szabad felület arányát megadó számolás ebben az esetben  $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}^0} = 0,34$  értéket ad, míg ugyanilyen körülmények között az EV3-val végzett kísérlet eredménye  $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}^0} = 0,22$ . Az etanolgőz a kísérlet szerint képes az oxidot redukálni, majd a kialakult fémen további bomlást szenved. Láthatjuk, hogy a spektrum nem hasonlít az „ahogy jött” mintáéra. Ennek oka a katalizátor szerkezetében keresendő. A megelőző nagy hőmérsékletű kezelés (kb. 700 K) megbontja az eredeti szerkezetet, az Aerosil hálózatba beépült Pd részecskék együttesét, így a Pd felület jobban hozzáférhetővé válik az etanol számára. Így az etanolos redukció során kialakuló szerves maradványok szerkezete feltehetőleg eltérő lesz. Az Aerosil szerkezetében az –OH csoportok eltávozásakor létrejövő, feszült sziloxán-hidak (Si-O-Si) is sokkal reaktívabbak az alkohollal szemben, és azt erős kemiszorpcióval kötik [144].



26. Ábra: Az oxidált állapotú EV6 etanolos redukciója után felvett TPO spektrum  
(a) etanolos redukció 353 K-en (b) etanolos redukció 353 K-en majd levegős szárítás 353 K-en

A 26.b. Ábra mutatja azt az érdekes eredményt, melyet a folyadékfázisú redukció utáni folyamatok szimulálásának is nevezhetnénk. A kísérlet első lépése az előzőekkel megegyezett, vagyis a PdO-t etanol gőzével redukáltuk. A következőkben azonban a katalizátort levegőn, 10 órán át, 353 K-en tartottuk. Ha összehasonlítjuk a TPO görbét a 26.a. Ábrán láthatóval, akkor szembetűnik, hogy nem csupán a kezdeti CO<sub>2</sub> csúcs tűnt el, hanem a görbe 300-450 K közötti szakasza is „kisimult”, azaz a 353 K-es levegő jelenléte elősegítette a fémen lévő CO és egyéb más redukciós melléktermék deszorpcióját és oxidációját. Ez az „öntisztítási hajlam” nagy jelentőséggel bír a katalitikus alkalmazás szempontjából: a Pd felületen lévő CO például az acetilének és diének szelektív hidrogénezésében szabályozza a reaktív hidrogén mennyiségét [98, 145].

A TPO méréseink tehát rámutattak arra, hogy a Pd felületen a folyadékfázisú redukció során ugyan képződhetnek szénszerű lerakódások, de ezek nagyrésze a minták mosása és szárítása során eltávozik, a Pd részecskéket szabadon hagyva a reaktánsok számára. A szénszennyezés döntő többsége pedig a hordozón halmozódik fel. A szolos minták esetében, a polimer jelenléte megnöveli annak esélyét, hogy a fémrészecskék felületének egy részét a szénmaradványok blokkolják.

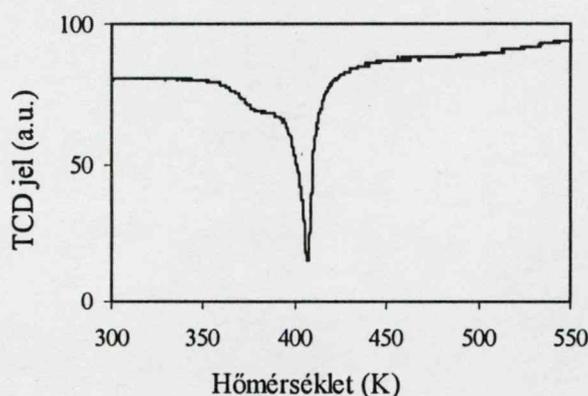
#### 4.4. A PALLÁDIUM OXIDÁCIÓS FOKA A KATALIZÁTOROKBAN

Az általunk ideálisnak tartott katalizátorok egyik jellemzője, hogy a monodiszperz, tiszta felületű részecskék valóban a fémnek megfelelő, nulla oxidációs állapotban legyenek. Gyakran előfordul, főleg nehezen redukálódó fémek esetében, hogy az előállított mintában a fémprekursor nem teljesen redukált [59, 61] vagy – mivel a nanorészecskék nagyon érzékenyek az őket körülvevő atmoszféra minőségére – a képződött fém levegővel érintkezve részben oxidálódik.

A disszertációban bemutatott folyadékfázisú redukációs eljárások mindegyikében megvan az esély arra, hogy a ki nem redukált fémprekursor megkötődjen a hordozón. A PdCl<sub>2</sub>-ből kiinduló szolkészítéskor az oldatbeli Pd<sup>2+</sup>-ionok koordinációs szféráját vízmolekulák, klorid-ionok vagy esetleg nagyobb pH-n hidroxid-ionok alkotják, így e komplex általános összegképlete: [PdCl<sub>4-x-y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>]<sup>(2-x)-</sup> [102]. A ligandumok minőségét az oldat pH-ja, klorid-ion koncentrációja és a hőmérséklet határozza meg [102, 146]. A mi esetünkben, az etanolos redukció körülményei között, savas közegben feltehetőleg a PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> komplex van jelen. A több stabilizátort tartalmazó szol adszorpciójának pH=8,5 értékénél pedig a klorid-ionokat hidroxid-ionok cserélik le, de a komplex még mindig negatív töltésű marad. A negatív töltésű komplex ionos kölcsönhatás révén kötődhet a polimerlánc pozitív töltésű centrumjaihoz, és ha ez a kölcsönhatás elég erős, akkor a negatív töltésű SiO<sub>2</sub> felület taszítása sem akadályozza meg, hogy az adszorpció lépés során a prekursor ionja a felületre kerüljön.

TPR méréseink nem mutatták ki redukálatlan prekursor jelenlétét sem az etanol/víz elegyben végzett részecskենövesztés, sem pedig a szolmódszerrel készített minták esetében. A katalizátorok fémtartalma jól egyezett a bemérés alapján várható értékkel, mutatva, hogy a redukációs folyamat teljes egészében lejátszódott, és a szolok esetében közel kvantitatív adszorpció történt. Az etanol/toluol elegy felhasználásával nyert katalizátoroknál azonban, ahol a prekursor Pd-acetát volt, a TPR mérések során hidrogén-fogyást észleltünk (27. *Ábra*). Mivel a Pd-acetáttal impregnált Aerosil a TPR során szintén 401 K-nél vett fel

hidrogént, be kell látnunk, hogy a részecskenovesztéssel etanol/toluol elegyben kapott katalizátorokban – a hidrogén-fogyás alapján – a fémtartalom 4-8 %-át nem nulla oxidációs állapotú fém adja. A minták többszöri toluolos mosásával úgy tűnik, nem tudtuk a hordozó felületéről tökéletesen eltávolítani a Pd-acetátot. Azt sem szabad elfelejtenünk, hogy ebben az esetben a redukció sebessége meglehetősen lassú volt, és a reakció leállításakor a fémrészecskék közelében redukálatlan Pd forma maradhatott.



27. Ábra: Az ET3 minta TPR görbéje

Az XPS-vizsgálataink megerősítették az eddig elmondottakat. Az etanol/toluol elegyben előállított ET3 minta XPS spektrumában (lásd 28. Ábra) a Pd  $3d_{5/2}$  elektronjainak kötési energiája az „ahogy jött” állapotban 335,4 eV, tehát egy kissé magasabb, mint a tiszta fémre jellemző érték ( $E_b=335,1$  eV [147]). A csúcs félértékszélessége és pozíciója arra enged következtetni, hogy a mintában nullától eltérő oxidációs állapotú Pd is jelen van. A 423 K-es hidrogénes kezelés 0,4 eV csúcseltolódást okoz, és a további, 573 K-es hidrogénezés már nem változtat ezen az állapoton, tehát már a kis hőmérsékletű hidrogénezéssel a Pd tisztán fémes állapotba hozható.

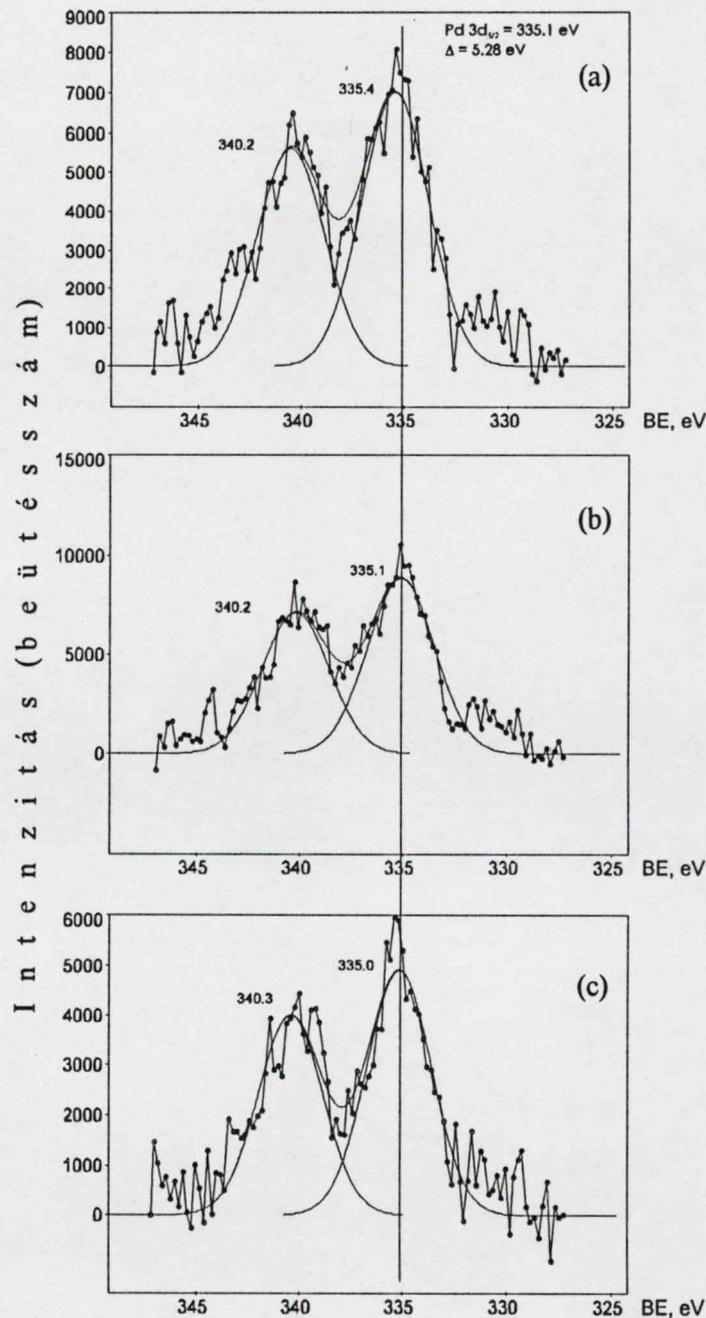
Az etanol/víz elegyben kapott hordozós Pd részecskék, ugyanúgy, mint a szolos minták, már „ahogy jött” állapotban a Pd fémre jellemző XPS csúcsértékkel rendelkeznek, mint ahogy azt a 16. Táblázat második oszlopa mutatja.

16. Táblázat: Az EV1 és az ASz3 minta XPS adatai

Minta	„Ahogy jött” állapotban				Oxidáció / 573 K után			
	BE <sub>Pd</sub> (eV)	Pd áll.	C/Si	Pd/Si	BE <sub>Pd</sub> (eV)	Pd áll.	C/Si	Pd/Si
EV1	334,7	Pd <sup>0</sup>	0,11	0,0015	336,1	PdO	0,046	0,0013
ASz3	334,8	Pd <sup>0</sup>	0,34	0,0030	336,1	PdO	0,140	0,0028

A kis Pd részecskéket tartalmazó szolos minta esetén fokozott jelentőségű, hogy a fémfelület nem oxidált, hiszen Teranishi és munkatársai azt tapasztalták, hogy alkoholos redukcióval PdCl<sub>2</sub>-ből, PVP stabilizátorral készült szol esetében, néhány hét állás után az oxidnak megfelelő csúcs jelent meg az XPS spektrumban [61].

A 16. Táblázat adataiból az is kitűnik, hogy ha a katalizátorokat 573 K-en levegőben kalcináljuk, akkor – legalábbis a felületközei rétegben – oxidált állapotba kerülnek, ugyanakkor nagy mennyiségű szén is eltávozik a mintákból, hiszen a C/Si arány lecsökken.



28. Ábra: Az etanol/toluol elegyben előállított ET3 minta XPS spektruma (Pd 3d csúcs)  
 (a) "Ahogy jött" állapotban (b) H<sub>2</sub>/423K után (c) H<sub>2</sub>/573 K után

Az oxidált állapotú Pd jelenléte nem meglepő, de az oxidáció mértéke függ a diszperzitástól [148]. Nyolc nanométeres elsődleges részecskékből álló Pd korom például 573 K-es kalcinálás után már PdO fázist tartalmaz [65]. Wang és munkatársai Pd/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D=21%) katalizátor oxigén-felvételét TG-DSC technikával követve, különböző hőmérsékleteken meghatározták a felületi Pd atomokra eső oxigén mennyiségét ( $N_O/N_{Pd}^s$ ) valamint a tömbi Pd és a felvett oxigén arányát ( $N_O/N_{Pd}^b$ ). Ha az oxigén felvételt 570 K-nél vizsgálták, az  $N_O/N_{Pd}^s=2,52$  és a  $N_O/N_{Pd}^b=0,53$  értékeket kapták, de csak 770 K körül érhető el a  $N_O/N_{Pd}^b=1$ , mely a stabil PdO keletkezésére utal [149]. Tehát az általunk alkalmazott kalcinálás körülményei valóban okozhatják a fém tömbi, de talán nem minden esetben teljes mértékű oxidációját.

Röntgendiffrakciós méréseket csupán két minta esetében végeztünk, melyek fémtartalma és részecskemérete elegendően nagy volt ahhoz, hogy a kristályos Pd fázis jelenlétét észlelhessük. Az részecskenyelvéssel készült minták közül az ET4 és az EV1 az „ahogy jött” állapotban Pd fémet tartalmaz, a Pd legintenzívebb, (111) vonala  $2\theta=40,15$  értéknél látható. A 573 K-es levegős kezelés, az XRD tanúsága szerint is, oxid állapotba viszi a fémeket: a tetragonális PdO (101) vonala  $2\theta=33,9$  értéknél található. Meg kell jegyezni, hogy az XRD szolgáltatja részecskeméret egészen jó egyezést ad a TEM és a következőkben bemutatandó CO-kemisorpcióból számolt adatokkal. (Az EV1 részecskeméretét a Scherrer-formula felhasználásával az „ahogy jött” állapotban 9,6 nm-re becsültük ( $d_{TEM}=8,8$  nm), míg a PdO részecskék okozta vonalkiszéledéséből is szinte ugyanekkora átmérőt kaptunk (9,4 nm).)

E fejezetben rámutattunk arra, hogy a mintákban a fém teljes mértékben redukált, csupán az etanol/touolol elegyben keletkezett katalizátorok felületén kell csekély mennyiségű parciálisan pozitív töltésű Pd jelenlétével számolni. A TPO eredmények sugallta 573 K-es kalcinálás alkalmazásakor a szénmaradványok eltávozása mellett a fém részben vagy teljes egészében oxidálódik.

## **4.6. A DISZPERZITÁS ALAKULÁSA A KALCINÁLÁSI LÉPÉS ELŐTT ÉS UTÁN**

### **4.6.1. A diszperzitás meghatározása kemisorpció módszerekkel**

#### **4.6.1.1. A H<sub>2</sub>-Pd rendszer és a hidrogén kemisorpció**

A Pd fém jellemző sajátága, hogy a hidrogén gázt nem csupán *adszorbeálni*, hanem *abszorbeálni* is képes. A hidrogén először disszociatív kemisorpcióval kötődik a fém felületen, majd belép a fémrácsba, és kialakul az ún.  $\alpha$ - és  $\beta$ -hidrid fázis, attól függően, hogy

mekkora a hidrogén parciális nyomása. A rácsszerkezet alapvetően nem változik meg, de a rácsállandó megnő. Az abszorbeált mennyiség függ a hőmérséklettől és a hidrogén parciális nyomásától, melyet a Pd-H<sub>2</sub> fázisdiagram érzékeltet [150], de egy adott nyomáson a hőmérséklet növelésével csökken [151, 152]. A nagyon kicsi, 1-2 nm-es Pd részecskék esetén már nem tapasztalunk hidrid-bomlást [153], de a kisebb diszperzitású fémeknél 353-363 K körül észlelhető [65].

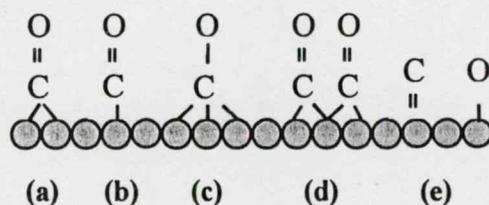
A diszperzitás meghatározása statikus rendszerben, a hidrogén adszorpciós izoterma felvételével történhet, Pd/H=1 sztöchiometriát alkalmazva [26, 154]. Pd esetén a hidridképződés miatt, általában a Benson-féle technikát alkalmazzák, amely két izoterma egymás utáni felvételéből áll: először az adszorbeálódó és abszorbeálódó hidrogént is mérjük, majd evakuálás után (a hidrid fázis megszűnik, de az erősebben kötődő kemisorbeált hidrogén marad), a hidridképződéshez szükséges mennyiséget határozzuk meg. A két izoterma különbsége adja az irreverzibilisen kötött hidrogén mennyiségét [155]. Egy másik megoldás, ha a hőmérsékletet 343 K-re emelve, a nyomást olyan alacsony értékre állítjuk, hogy az abszorbeált mennyiség elhanyagolható legyen [154].

Áramlásos rendszerben, a hidrogén kemisorpciót oxigén kemisorpcióval egybekötve, az ún. O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> titrálás nyújt lehetőséget a diszperzitás megadására. Ebben az esetben a hidrogén egyrészt a Pd felületén kemisorbeálódott oxigén eltávolítására (víz keletkezik) másrészt pedig egy hidrogén kemisorpciós réteg létrehozására fogy. Próbálkoztunk e módszer alkalmazásával is, de az eredmények reprodukálása problémát okozott, így a disszertációban szereplő minták diszperzitását átáramlásos rendszerben, CO-impulzusok beadagolásával határoztuk meg.

#### 4.6.1.2. A CO-kemisorpció

A heterogén katalizátorok diszperzitásának meghatározása gyakran a kemisorbeált CO mennyiségének megadásával történik. Szerencsére Pd esetén – néhány más fémmel ellentétben – kis hőmérsékleten nem kell a molekula diszproporcionálódásától tartanunk (csak 473 K felett [156] illetve ha a diszperzitás nagy és termális deszorpciót végzünk [157]).

A technika egyik hátránya, hogy a CO/Pd<sub>s</sub> arány általános érvénnyel nem határozható meg, továbbá, hogy a CO a hordozón is adszorbeálódhat. A leggyakoribb kötődési formákat mutatja a 29. *Ábra* [158, 159].



29. Ábra: A CO molekula lehetséges kötődési formái  
(a) lineáris (b) híd (c) 3-fogú (d) áthidaló (e) disszociatív

A kemiszorpció sztöchiometriáját elsődlegesen a kristálylapok eloszlása, az atomok elrendeződése határozza meg. Pd egykristály felszíneken végzett CO kemiszorpció vizsgálatok szerint az adszorbeált CO molekulák sűrűsége egészen hasonló érték:  $0,77 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  az (111) felületen,  $0,8 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  az (100) felületen és  $0,94 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  az (110) kristálylapon, viszont a felületi Pd atomok sűrűsége  $1,53 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  az (111) lapon,  $1,33 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  az (100) lapon és csupán  $0,94 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  az (110) lap esetén. Tehát az adszorbeált molekulák és a felületi Pd atomok számának aránya a kristály orientáltságától erősen függ  $\text{CO}/\text{Pd}_s=0,5$  az (111)  $0,7$  az (100) és  $1,0$  az (110) lapon [160].

A  $\text{CO}/\text{Pd}_s$  arányt, azaz a kemiszorpció sztöchiometriáját befolyásolhatja még a részecskeméret és a CO-borítottság is. Mivel e paraméterek együttes hatását minden egyes katalizátorra igazán nehéz átlátni (bár az IR spektroszkópiás mérések segíthetnek ebben, lásd később), ezért a gyakorlatban feltételezünk egy bizonyos  $\text{CO}/\text{Pd}_s$  arányt, és azzal számolunk.

Pope és munkatársai a CO kemiszorpciót biztonságos módszernek tartják a diszperzitás mérésére, és a  $\text{CO}/\text{Pd}_s$  arányt önkényesen 1-nek veszik [10]. Nagyon sok irodalmi adat azt mutatja, hogy a  $\text{CO}/\text{Pd}_s=0,6-1,0$  között van  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  hordozón és általában a diszperzitás növekedésével az érték egyhez közelít.

A sztöchiometriát indirekt úton, egy másik diszperzitás-meghatározó módszerrel egybevetve is meg lehet határozni. Így például az egyes faktor ad jó egyezést Pd katalizátor esetén az  $\text{O}_2\text{-H}_2$  titrálások (egy másik elterjedt kemiszorpció módszer) diszperzitás értékeivel [119]. Mások a  $\text{CO}/\text{Pd}_s=0,5$  sztöchiometriát alkalmazzák az alapján, hogy DRIFT mérésekkel túlnyomó részben hídként kötött CO-t láttak [161]. Az XRD és TEM mérésekkel való legjobb egyezést Pt/ $\text{SiO}_2$  esetén  $\text{CO}/\text{Pt}_s=0,5-1$  arány adott [162]. Hidrogén-kemiszorpciót alapul véve ( $\text{H}/\text{Pd}_s=1$  önkényesen, és nincs hidrid képződés a mérés körülményei között)  $\text{CO}/\text{Pd}_s=0,5-0,79$  adódott, csupán a kis felületű mintánál ( $D=7\%$ ) volt az érték  $0,5$  [32].

Látható a  $\text{CO}/\text{Pd}_s$  értékek változatosságából, hogy elméletileg, a legszélsőségesebb esetben, a rossz aránnyal számolt diszperzitás és a valóságos érték között akár 100 % eltérés

is lehet. Persze a gyakorlatban ez a veszély ritkán áll fenn, főképpen, ha segítségünkre van egy másik technika, az IR-spektroszkópia, mellyel legalább arról meggyőződhetünk, hogy lineárisan és hídként kötődő CO is jelen van a fém felületén.

A disszertációban szereplő katalizátorok diszperzitás-értékeit CO kemiszorpciós mérésekkel,  $CO/Pd_s=0,67$  arányt feltételezve határoztuk meg. A sztöchiometriai faktor jogosultságát mutatta, hogy a kemiszorbeált CO molekula IR-spektruma, a vizsgált esetekben, soha nem tartalmazott kizárólag lineáris ( $CO/Pd_s=1$  lenne) vagy híd szerkezetre ( $CO/Pd_s=0,5$  lenne) jellemző elnyelést.

#### 4.6.2. A különféle módon kapott diszperzitás-adatok összevetése

A CO-kemiszorpció és a TEM alkalmazása a fém diszperzitásának megadására egy sereg feltevést tesz szükségessé. A CO-kemiszorpciónál, ha az összes felületi atom részt is vesz az adszorpcióban, a sztöchiometria pontos értéke még mindig nem ismert, és a katalizátor előkezelési körülményeitől függően esetleg változik is. A TEM esetében a nem elegendő számú részecske összeszámolása meghamisíthatja az átlagméretet, melyet egy gömb átmérőjével jellemzünk és számítunk át diszperzitássá.

Minden bizonytalanság ellenére, ha a TEM és a CO-kemiszorpció nagyjából ugyanakkorára becsli a Pd felületet, nem kell számolnunk a TEM-mel nem észlelhető nagyon kicsi részecskék jelenlétével, sem azzal, hogy részecskék felülete szénrel fedett. (A kemiszorpciós mérésekből származó diszperzitás és a TEM adatok alapján számolt érték eltérését sokszor a fémen lévő szén jelenlétének tulajdonítják [163], mely származhat magától a C hordozótól is [164, 165], vagy más esetekben magyarázható a katalizátor porózus szerkezetével, mely meggátolja, hogy a CO fémfelülethez jusson [83].

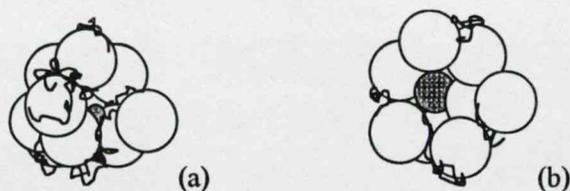
A 17. Táblázat második oszlopa foglalja össze a kétféle technikával „ahogy jött” állapotban meghatározott diszperzitás-értékeket.

17. Táblázat: A katalizátorok diszperzitás-értékei a CO-kemiszorpció és a TEM-mérések alapján

Minta	„Ahogy jött” állapotban		Ox. 353 K / red. 353 K után	
	$D_{TEM}$ (%)	$D_{CO}$ (%)	$D_{TEM}$ (%)	$D_{CO}$ (%)
ET1	19	18	-	-
ET3	16	13,6	16,5	16,9
EV1	12,7	9,6	12,0	10,3
EV6	7,9	4,5	-	6,3
ASz2	17,2	13,2	16,9	12,9
ASz3	35,0	13,8	34,1	21,6 <sup>a</sup>
IMP1	8,6	6,5	-	6,4

a: ox. 673 K / Red. 573 K után  $D_{CO}=26$

A részecskenövesztéssel kapott minták CO-kemiszorpcióból számolt és TEM-mel becsült diszperzitás-értékei „ahogy jött” állapotban viszonylag jól egyeznek, talán csak az EV6 minta felületét boríthatja kis mennyiségű szerves maradvány. A szol-módszerrel készült hordozós katalizátorok közül az első, melynél kevés stabilizátort alkalmaztunk, úgy tűnik, a fémfelületen legfeljebb csekély mennyiségű szénszennyezést tartalmaz. A másik, ASz3 minta  $D_{CO}$  és  $D_{TEM}$  értékei azonban annyira eltérnek, hogy itt a Pd felület szennyezett volta szinte bizonyos. Ez utóbbi következtetést támasztja alá a TPO mérések eredménye is, hisz e minta esetében a  $CO_2$ -képződés már kis hőmérsékleten megindult (lásd 23. *Ábra*). A két katalizátor feltételezett szerkezetét a 30. *Ábrán* láthatjuk.



30. *Ábra: A szol-módszerrel készült heterogén katalizátorok feltételezett szerkezete (a) ASz3 (b) ASz2*

A aktív hely polimer jelenlétének köszönhető blokkolása a Bönnemann-féle szolok hordozóra vitelét követően is megfigyelhető: a stabilizátor alkil-láncainak mérete befolyásolja a fém hozzáférhetőségét mind a CO, mind pedig a reaktánsok számára [50].

A TPO mérések alapján a mintákat 573 K-en kalcináltuk, mivel e hőmérsékleten az esetleg fémen lévő szerves szennyezés bizonyosan eltávozik. A levegős kezelés és az utána következő kishőmérsékletű redukció a minták  $D_{TEM}$  értékeiben nem okozott változást. (Ahogy azt a szinterelődési hajlammal foglalkozó fejezetben is láthattuk.) Ez azért is fontos tény, mert a PdO a kalcinálást követő 353 K-es hidrogénes kezelés hatására ismét fémmé redukálódik, tehát egy Pd/PdO/Pd fázisátmenet zajlik a kalcinálás és redukálás során. Hidrogénáramban, 353 K-en a PdO redukálható, ahogy azt XPS-méréseink is bizonyították, sőt, a PdO fázis tulajdonképpen már szobahőmérséklet alatt vagy annak közelében redukálódni képes [119, 166].

Ha szemügyre vesszük az oxidációs/redukciós kezelés utáni CO-kemiszorpció felhasználásával nyert diszperzitás-adatokat, csekély felületnövekedést észlelhetünk a részecskenövesztéssel készült ET3 és EV6 mintáknál, de az EV1 esetén már nem. Mint ahogy a TPO mérések sugallták, e katalizátorok felülete tehát csak kis mértékben vagy egyáltalán nem szennyezett. A szolképzéssel kapott ASz2 (kevés stabilizátor) CO-által mérhető felületnövekedést nem mutat, tehát a minta valóban „tiszta” Pd részecskéket

tartalmaz. A nagyobb polimer-koncentráció miatt szerves maradvánnyal szennyezett ASz3  $D_{CO}$  értéke is már megközelíti a TEM szerinti diszperzitást, de azt nem éri el. Arra gyanakodván, hogy a fémfelület az 573 K-es oxidáció során még nem tisztul meg teljesen, egy 673 K-es kalcinálási / 573 K-es redukálási lépést is végeztünk – ekkor a  $D_{CO}$  értéke 17 %-kal emelkedett, tehát a hozzáférhető Pd felület kismértékben megnövekedett. Feltehető, hogy az 573 K-es kezelés során a Pd-t borító szénféleség eltávozott ugyan, de a maradék még mindig gátolja a CO kemiszorpciót, hiszen a minta kicsiny, 3 nm-es fémrészecskéket tartalmaz. Megeshet, hogy a CO molekula „nem fér hozzá” a kis Pd részecskékhez, amelyek épp akkorák, hogy az Aerosil részecskék közti hézagokban is megbújhatnak (lásd 30.a. Ábra). A 673 K-es oxidálással a „ragasztóként” is szolgáló polimert feltehetőleg tökéletesen eltávolítjuk, így a katalizátor szerkezete nyitottabbá válva, utat enged a kemiszorbeálódó CO molekuláknak.

A kolloidkémiai módszerrel és az impregnálással készült katalizátorok szerkezetéről kapott információink szerint a fémrészecskék egyenletes eloszlásban találhatóak a  $SiO_2$  részecskék halmazában. A hordozó-fém kölcsönhatás gyenge, bár gázfázisú kezelések során a fémrészecskék „vándorlása” nem észlelhető. A  $SiO_2$  hálózat a fémrészecskék vándorlását akadályozhatja, de a gázmolekulák mozgásának nem szab gátat. Az etanolban szuszpendált, ultrahanggal kezelt mintában a  $SiO_2$  hálózat „szétrázásának” következtében a fémrészecskék csoportosulnak.

A Pd részecskék keletkezésének körülményei miatt szerves szennyezők maradnak vissza, melyek fémen kötött része 573 K-es kalcinálással eltávozik. A kalcinálás egyben a Pd részleges/teljes oxidációját is okozza. Összehasonlítva a különféle módon előállított katalizátorok CO által hozzáférhető felületét a tényleges, gömbnek feltett geometriai felülettel, láthattuk, hogy a kétféleképpen számított Pd felület hasonló nagyságú, és oxidálás és redukálás után sem változik számottevően (tehát a fémfelület csupán kis mértékben lehet fedett). A több polimerrel készült ASz3 minta felülete azonban szénnel szennyezett.

Ezen információk birtokában végeztük a minták katalitikus tesztelését a benzol hidrogénezési reakciójában.

## **4.7. A KATALITIKUS TULAJDONSÁGOK**

### **4.7.1. A részecskeméret és a katalitikus aktivitás összefüggése: a TOF érték és a reakciók osztályozása**

A heterogén katalizátorok szintézise napjainkban már kontrollált körülmények között, többnyire reprodukálhatóan zajlik, és a reakciósebesség optimális reakciókörülmények

között megbízhatóan mérhető. A katalitikus reakciók sebességét egyre inkább a másodpercenként egy aktív centrumon ( $\approx$ felületi atom) történt átalakulások számával, azaz a TOF (turnover frequency) értékkel jellemzik. A TOF jelentősége, hogy a különböző nagyságú fémfelületet tartalmazó katalizátorok aktivitását összehasonlíthatóvá teszi.

A hőmérséklet meghatározás és az anyagtranszport problémái, a parciális nyomások egyenetlensége, a részecskeméret változása (befolyásolhatja a reaktánsok, köztitermékek és termékek adszorpciós energiáit), az egész katalizátor illetve a fémrészecske morfológiája, a különböző előkezelések, szénzennyezés jelenléte és a hordozó-hatás (dekoráció vagy SMSI) mind-mind befolyásolhatják a katalitikus aktivitást és így a TOF-t is [167]. Ha egy tényező hatását „tisztán” szeretnénk vizsgálni, közben kell tartani a többi paramétert is.

Örök problémát jelent az aktivitás TOF formában való megadásakor, hogy a felületi atomok száma nem szükségszerűen egyezik meg az aktív helyek számával, hiszen az aktív hely lehet egyetlen atom, néhány atom együttese egy meghatározott geometriával vagy létezhetnek különböző természetű aktív helyek a TOF értékek átlagát adva aktivitásértékként.

Kísérletileg általában csak a felületi atomok számát vagyunk képesek meghatározni. Ez történhet szelektív gázkemisorpcióval, illetve a szemcsék méretének különböző meghatározásával (XRD, TEM, SAXS, EXAFS, mágneses módszerek). A TOF értékek egymással való összehasonlítása csak ugyanolyan adszorpciós sztöchiometria feltételezése mellett megbízható (hisz ez legrosszabb esetben is a diszperzitás megadásának szisztematikus hibájához vezet) [168].

A heterogén katalitikus reakciók csoportosíthatóak az alapján, hogy a TOF hogyan változik a diszperzitással, azaz a részecskemérettel: a szerkezet-érzékeny reakciók esetében a TOF nem függ a mérettől és az atomok elrendeződésétől, míg a reakciót szerkezet-érzékenynek nevezünk, ha a TOF függ a mérettől [169]. Egy kevésbé szigorú kategorizálás alapján, a reakciókat az alábbi típusokra oszthatjuk fel [170]:

1. csoport: H-H, C-H, O-H kötések szakadásával ill. képződésével járó reakciók, kevésbé érzékenyek a szerkezetre, a fém minőségére;
2. csoport: C-C, N-N, C-O kötések szakadásával ill. képződésével járó reakciók, az aktív helyet alkotó atomok száma itt nagyobb, mint az első csoportban.

Napjaink álláspontja szerint a szerkezet-érzékenység fogalma változóban van, tehát nincs éles határ a szerkezet-érzékenység és -érzékenység között. Kis hőmérsékletek esetén az aktivitásbeli különbségek nagyobbá válnak, míg nagy hőmérsékleten kiegyenlítődnek.

Régebben egy kétszeres faktor a TOF értékekben szerkezet-érzékenységre mutatott, míg napjainkban egy ekkora különbséget már szerkezet-érzékenységgént könyvelnek el [168].

#### 4.7.2. A benzol hidrogénezési reakciója

A heterogén katalizátorok aktivitásának jellemzése célszerűen a reakció mechnizmusát tekintve ismert tesztreakció segítségével történik. Ha az előállított fémrészecskék katalitikus tulajdonságainak vizsgálata a cél, a tesztreakció kiválasztásakor figyelembe kell venni, hogy a katalizátor eredeti szerkezete milyen körülmények között tartható fenn. Az adott fém katalitikus felhasználhatóságát ismerve, célszerű egy egyszerű, könnyen detektálható reakciót választani. Palládium fém esetén a gázfázisú, viszonylag kis hőmérsékleten kivitelezhető benzol hidrogénezési reakciója ideális tesztreakció lehet.

A benzol molekula delokalizált elektronrendszerének köszönhetően kötődhet mind a hordozó, mind pedig a fém felületéhez. A hordozó minőségétől azonban nagymértékben függ az adszorpció erőssége. A benzol a szilícium-dioxid felületén gyengén kötött, szobahőmérsékletű evakuálás eltávolíthatja, míg az alumínium-oxidról való eltávolításhoz nagyobb hőmérséklet szükséges [171]. A reakció szempontjából azonban elsősorban a fém felületén történő adszorpció a fontos.

Az aromás molekula asszociatív kemisorpcióval,  $\pi$ -komplex formájában [172, 173, 174] kötődik meg a fémfelületen (de Ni-en nagy hőmérsékleten disszociatív a kemisorpció [175]). Az adszorbeált benzolgyűrű telítése az aktivált, azaz atomos hidrogének lépésenkénti addíciójával történik [176, 177]. Általában a VIII. csoport fémei esetén a benzolhidrogénezés terméke ciklohexán, ha nem túl nagy a reakció hőmérséklete (473 K körül pl. Ru, Re esetén hidrogenolízis lép fel [178]).

A Vannice és munkatársai által felállított, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitikus viselkedését sikeresen leíró kinetikai modell szintén azon a feltételezésen alapul, hogy a benzol és a hidrogén eltérő helyeken adszorbeálódik a felszínen. A modellszámítások arra épültek, hogy a reakció az asszociatíven adszorbeált benzol és a disszociatíven adszorbeált hidrogén között zajlik, lépésenkénti hidrogén felvétellel. A termék deszorpcióját irreverzibilisnek vették, és a benzol dehidrogenézési lépéseit is beiktatták a számolási paraméterek közé. A kapott egyensúlyi és sebességi állandók segítségével adszorpciós hőket megadva, azok a kísérletileg mérhető értékeknél kisebbeknek adódtak, főképp a hidrogén esetében, míg a szintén számított aktívhely-sűrűség is jóval kisebb lett a felületi Pd atomok számánál [179].

Ez utóbbi megállapításhoz szervesen kapcsolódnak a különböző fémeken végzett benzol adszorpciós mérések eredményei. Tétényi és munkatársai Ni és Pt kormokon a benzol

borítottság mértékét a hidrogénnel mérhető felületnél 4-5-ször kisebbnek találták [180]. Ni/SiO<sub>2</sub> katalizátoron a benzoladszorpciót követően szintén csupán a fémfelszín egy bizonyos hányada borított [25 %-a 181, 182].

A benzol kemiszorpció mértéke és a katalitikus aktivitás között azonban nincs egyértelmű párhuzam: Ni, Co és Pt porokon kötött benzol mennyisége és a fémek hidrogénezési aktivitás-sorrendje eltérő [183], ehhez hasonlóan, a Ni/SiO<sub>2</sub>-n adszorbeált benzolnak csak egy része, az ún. „reaktív benzol” bizonyult aktívnak a reakcióban [182].

A benzol hidrogénezését rendszerint a szerkezet-érzékeny reakciók közé sorolják [184, 185]. Valóban, hordozós Pt-n a reakció szerkezet-érzékenynek tekinthető, mert a vizsgált határokon belül a TOF nem változik a diszperzitással, a fémprekurzor minőségével, az esetleges klórszennyezés jelenlétével, a hordozó minőségével [186, 187, 188]. Azonos hőmérsékletű redukációs előkezelés után, a klórmentes Pd/SiO<sub>2</sub> minták diszperzitástól független TOF értéket adnak [189].

Ezen ismeretek birtokában joggal várhatjuk, hogy a választott tesztreakció a nanorészecskék előállításától független TOF értéket eredményezzen, ezzel megadva a lehetőséget arra, hogy az előállítási mód hatékonyságát a reakción keresztül is értékelni tudjuk.

#### **4.7.3. Katalitikus aktivitás a benzol hidrogénezési reakciójában: a „kezdeti” állapot**

A katalitikus aktivitások összehasonlítása a 393 K-en mért benzolhidrogénezés sebessége alapján történt. E hőmérsékleten a konverzió értéke mindig 10 % alatt volt, tehát a differenciális tartományban dolgoztunk.

Az etanol/toluol elegyben részecskenyomosással készült mintáknál eleinte 423 K-es hidrogénes kezelés előzte meg a katalitikus méréseket, hogy az esetleges nem redukált fém null oxidációs állapotba hozzuk. A többi minta esetén is alkalmaztuk ezt, illetve egy 573 K-es hidrogénes előkezelést, de egyik hidrogénezés sem befolyásolta jelentősen a katalitikus aktivitást, hisz az összes vizsgált minta esetén csupán  $\pm 10$  % konverzió-változást okozott.

A reakció kinetikai jellemzése nem tartozott céljaink közé, így csupán néhány egyszerű kísérlettel vizsgáltuk a benzolra vonatkozó rendűséget. A telítő felmelegedése közben (a benzol parciális nyomása egyre nő), illetve a megnövelt hidrogén áramlási sebesség esetén (csökkent benzol parciális nyomás) észlelt állandó reakciósebességek alapján bizonyítottuk, hogy a benzol koncentrációjától nem függ az aktivitás. Tapasztalatunk egyezik az irodalomban fellelhető eredményekkel: Pt/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokon 317-356 K

között a benzol rendűsége  $0,1 \pm 0,1$  a hidrogéné  $0,6 \pm 0,1$  [190]; Pd/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor esetén pedig 375 K-en meghatározva benzolra nézve 0, hidrogénre pedig 0,8 a reakció rendje [191].

A 18. Táblázat tartalmazza néhány katalizátor TOF értékét – melyet vagy a TEM-mérések vagy a CO-kemiszorpció szerinti diszperzitás alapján számítottunk –, valamint az aktiválási energiákat. Az aktiválási energiák jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal, melyek egy bizonyos tartományon belül mozognak: Pt/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében 42-55 kJ/mol [190], hordozós Pd esetében pedig 33-46 kJ/mol [192] és kifejezetten Pd/SiO<sub>2</sub>-n  $46 \pm 8$  kJ/mol körüli érték [189].

18. Táblázat: A katalizátorok aktivitása "ahogy jött" állapotban és az aktiválási energiák értékei

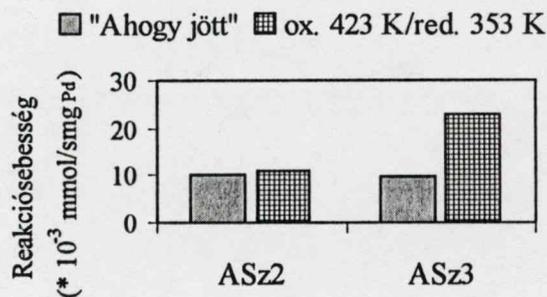
Minta	TOF <sub>TEM</sub> (1/s)	TOF <sub>CO</sub> (1/s)	E <sub>akt</sub> (kJ/mol)
ET1	0,016	0,017	33
ET3	0,015	0,018	39
EV1	0,008	0,011	43
EV6	0,012	0,020	41
ASz2	0,006	0,008	45
ASz3	0,003	0,007	-
IMP1	0,015	0,020	44
IMP5	0,024	0,017	33

Látható, hogy a TOF<sub>CO</sub> és TOF<sub>TEM</sub> értékek nem térnek el nagymértékben, mégsem teljesen egyformák, de mindenképpen besorolhatók az irodalomban található adatok közé. A mi kísérleti körülményeinkre (ahol T=120 C, p<sub>benzol</sub> = 2,66 kPa és p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 98,42 kPa) átszámítva néhány irodalmi adatot, a következő TOF értékek adódnak: 0,008-0,06 [191]; 0,03-0,06 [193]; 0,023 [35]; és 0,01 [189].

#### 4.7.4. A kalcinálás hatása a katalitikus aktivitásra

Annak ellenére, hogy a TPO mérések közben 573 K környékén keletkezett CO<sub>2</sub> nagy része a diszperzitás adatok alapján nem a fémről távozik, megvizsgáltuk a kalcinálás katalitikus aktivitásra kifejtett hatását is.

Mivel a szol-módszerrel előállított katalizátorok közül a kisebb részecskeméretű (ASz3) esetében nagy valószínűséggel a fém felületének egy részét polimer borítja, 423 K-es levegős kezelést hajtottunk végre, melynek eredményét a 31. Ábra mutatja. A 423 K-es kalcinálás hatására az ASz3 fajlagos reakciósebessége több mint kétszeresére nőtt (tehát nőtt a „szabad” Pd felület), de az ASz2 minta reakciósebessége nem változott (a Pd felület nem változott), bizonyítván, hogy e minta fémfelülete szerves maradványtól mentes.



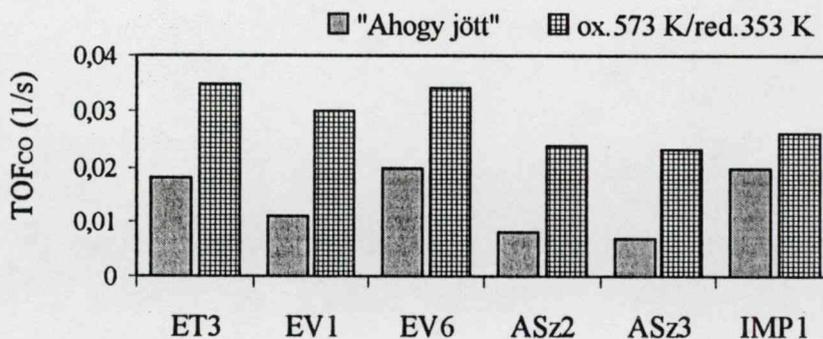
31. Ábra: A szol-módszerrel készült minták reakciósebességének változása 423 K-es kalcinálás hatására

A következő kísérletekben, melyekbe már bevontuk a többi katalizátort is, a kalcinálás hőmérsékletét 573 K-re emeltük, és utána 353 K-en redukáltuk a mintákat, hogy ismét fémes állapotot kapjunk. A kalcinálás utáni  $TOF_{CO}$  értékek az „ahogy jött” állapothoz képest megnövekedtek, és ez a növekmény a kísérleti hibáknál ( $\pm 15\%$ ) nagyobb volt. A számszerű eredményeket a 19. Táblázat tartalmazza.

19. Táblázat: A katalitikus aktivitás TOF értékei az oxidáció/573K és redukció/353K után

Minta	ET3	EV1	EV6	ASz2	ASz3	IMP1
$TOF_{CO}$ (1/s)	0,035	0,030	0,034	0,024	0,023	0,026

A 32. Ábra veti össze az „ahogy jött” állapotú és az oxidált/reduált minták aktivitásait. A továbbiakban már csupán a  $D_{CO}$  adatokra támaszkodó TOF értékeket mutatom be, hiszen a TEM-mérésekből számított diszperzitások is hasonló tendenciát mutatnak, de a  $TOF_{CO}$  adatokban már benne foglaltatik a szénzennyezés eltávolítása miatti felületnövekedés is (épp ezért, a kalcinálás után nem kellene különbséget látni a  $TOF_{CO}$  értékeiben).



32. Ábra: A katalitikus aktivitás változása az oxidáció/redukció hatására

Az első szóba jöhető magyarázat ezen aktivitás-növekedésre a minták klórtartalmának változása lehetne, bár az etanol/toluol elegyben részecskenövesztéssel készült mintához (ET3) nem klórtartalmú prekuzort használtunk.

Moss és munkatársai Cl-tartalmú fémsóból készített Ir/TiO<sub>2</sub> mintákat tanulmányozva tapasztalták, hogy egy kis hőmérsékletű redukciós lépés sokkal nagyobb aktivitást eredményez, mint az ugyanolyan prekuzorból készült Ir/Aerosil 200 katalizátor aktivitása. A különbséget a klór jelenlétének tulajdonították, amely minden bizonnyal meghamisítja az oxigén-hidrogén titrálás eredményét, tehát tulajdonképpen a diszperzitást mérték a valóságos értéknél kisebbnek [192]. Az Ir/Aerosil 200 esetén a Cl-tartalom azonban nem befolyásolja a benzol hidrogénezés sebességét [128]. Ugyanígy, SiO<sub>2</sub> hordozót használva, a reakciósebességre nincs hatással, hogy a fémforrás PdCl<sub>2</sub> vagy más vegyület [189]. Igaz ugyan, hogy bizonyára minden, PdCl<sub>2</sub>-ből készült mintánk tartalmaz klorid-maradványt, de ez az érték a viszonylag erősebben szennyezett mintákat kiválasztva is csupán 0,13 m/m%-nál kisebbnek adódott (lásd klórszennyezésről szóló alfejezet), továbbá, a nem kloridból készült mintáink esetében is fennállt a TOF növekedése a kalcinálás/redukálás lépés után. Összegezve, a klórtartalom változásának hatását jelentéktelennek tartjuk.

Az észlelt TOF-növekedést a csekély szénzennyezés eltávozása – közvetetten – befolyásolhatja. Ha a benzol hidrogénezése egy szerkezet-érzéketlen reakció, akkor a reakcióban résztvevő aktív hely csupán egy-két atom lehet. E katalitikus hidrogénezési reakcióban az aktív helyet alkotó atomok száma azonban még nem tisztázott.

Talán nem tűnik alaptalannak a meggondolás, hogy a benzol molekula méretét tekintve (van der Waals sugár: 3,7 Å [194], geometriai faktor is szerepet játszhat a hidrogénezési reakcióban, hiszen az adszorbeálódó benzol feltehetőleg több atomnyi helyet foglal el a felületen (ún. „multisite adsorption” [195]). Erre szolgál bizonyítékul, hogy Pt/SiO<sub>2</sub>-n, CS<sub>2</sub>-vel lemérgezve az aktív centrumok egy részét, az etilén hidrogénezése még folyik, de benzolé már nem [196]. Az aktív atomegyüttest alkotó Pd atomok számának becslése Pd-ötvözetek vizsgálatán keresztül lehetséges. Pd-Au és Pd-Cu ötvözetek esetén a specifikus aktivitás (% konverzió/m<sup>2</sup><sub>fém</sub>) csökkent a tiszta Pd-hoz képest, mert feltehetőleg csökkent az aktív centrumot alkotó atomok száma [197]. Szintén Pd-Cu ötvözetben, ahol a Cu csak „geometriai hígító”, az aktív centrumot alkotó atomok számát 3-nak vélték [198] (a TOF vs. % Cu nem egyenest ad, és a kísérleti értékek csak akkor esnek egybe a számított görbével, ha a szám 3), míg Ni-Cu esetén 3±2 [199].

Ezen irodalmi példákból is látható, hogy ha az eredeti szénmaradvány csupán egy Pd atomot „foglal le”, eltávozása arányosan megnöveli a CO molekulák által észlelhető szabad

felületet, de esetleg nem arányosan emeli meg a katalitikus aktivitást. Ha azt feltételezzük, hogy a benzol adszorpciójához 6 felületi atomra van szükség, akkor 10 %-os Pd felület-növekedés kb. 1,8-szorosára növeli meg a TOF értéket. Az előző, 32. Ábrából azonban látszik, hogy a kalcinálás utáni TOF értékek katalizátortól függően, az eredeti értékek 1,3-3-szorosára nőttek. Így megállapíthatjuk, hogy az észlelt TOF-növekedések indoklásában a teljes fémfelület „szabaddá” válásának esetleges közvetett hatása kis jelentőségű, tehát az alapvető okot másban kell keresni.

A benzolhidrogénezést általában szerkezet-érzékeny reakcióként tartják számon, de kísérleti tapasztalataink ösztönzésére sikerült néhány ennek kissé ellentmondó példát találni.

Moss és munkatársai Pt/SiO<sub>2</sub> esetén, a 473 K-es redukciós lépést megelőző *kalcinálási hőmérséklet* növelésével egyre csökkenő specifikus aktivitást (mol/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/sec) kaptak, indoklásul csak annyit jegyeztek meg, hogy a nagyobb hőmérsékleten oxidált Pt felület redukció után valamiképpen „hözáférhetetlenné válik” a reaktánsok számára [200].

A *diszperzitás* növekedésével csökkenő aktivitást kaptak Nikolajenko és munkatársai, amint a fém részecskeméretét 10 nm alá csökkentették [201]. Más-más redukálószerrel készített különböző diszperzitású Pd/C minták esetén 40 % diszperzitás felett Pinna és munkatársai kétszeres TOF növekedést tapasztaltak, és esetleges magyarázatként a hidrogén borítottság mértékének eltérését vetették fel [202].

Szénhordozós Pt katalitikus aktivitását mérve a TOF értékek erős szórása azzal a feltételezéssel is magyarázható, hogy a hidrogén kemisorpciót követő reakcióban a hordozóra került hidrogén visszajut a fémre, így növelve a reakciósebességet [203].

Okal és munkatársai Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetén a 10 m/m%-os katalizátorok alkalmazásakor rendre 6-8-szor nagyobb TOF értékeket kaptak, mint az általában nagyobb diszperzitású (d=1,5 nm), 1 m/m%-osak esetén. A tapasztaltakat azzal magyarázták, hogy a kis, elektronhiányos részecskéken a reaktánsok eltérő erősséggel adszorbeálódnak, és a különböző aktív helyek számának aránya változhat a diszperzitással [204, 205]. (Megjegyzem, hogy a 7 nm-es, nagy fémtartalmú és a 4 nm-es, kis fémtartalmú minták között is fennállt a nagy TOF-különbség, de ennek magyarázatára a szerzők nem tértek ki.)

Egy kissé összetettebb vizsgálódások folytak SiO<sub>2</sub> hordozós nikkell katalizátorokon. Kis hőmérsékletű benzolhidrogénezéskor, Ni/Aerosil 200-t használva a sebesség logaritmus (log R=molekula/sec/cm<sup>2</sup><sub>Ni</sub>) a részecskeméret logaritmusának függvényében ábrázolva nem adott egyenest [199].

Szintén méretfüggő aktivitást tapasztaltak Barbier és munkatársai Ni/A200 mintákon folytatott vizsgálatok során: 323 K-en a reakciót szerkezet-érzékenynek mutatták, mert a

log R vs. méret görbe egy maximumon ment keresztül, ráadásul, az ioncserével és az impregnálással készített minták pontjai külön görbékre estek. A benzol impulzusok után adott hidrogén által keletkezett ciklohexán mennyiségéből arra következtettek, hogy az adszorbeált benzol egy része aktív, másik része inaktív a reakcióban. Az ioncserével készült mintán az aktív rész mennyisége több volt (tehát a benzoladszorpciós kapacitás a szintézis módjától függ), de a mennyiség nem mutatott párhuzamot a TOF növekedésével [206].

Találkozhatunk olyan esetekkel, mikor csupán a *hordozó minőségétől* függően a TOF értékek eltérnek: ha Pd-t alumínium-oxidon vagy szilícium-dioxidon diszpergáltak [207] vagy ha Pt-t szénhordozóra illetve ZrO<sub>2</sub>-ra vittek fel [208]. Vannice és munkatársai szerint alacsony redukciós hőmérséklet esetén a savas hordozón (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> vagy TiO<sub>2</sub> és Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vagy TiO<sub>2</sub> szolgál példaként) benzol adszorbeálódhat, és a fémről a fém-hordozó határfelületre „átugrott” hidrogén (H-spillover) az ott vagy a közvetlen közelben lévő benzollal reagálva a TOF megnövekedését okozhatja. [190, 191].

A fent említett néhány példával, remélem, sikerült rávilágítanom arra, hogy a boudart-i szigorú kategorizálás ellenére, elég sok kísérlet mutat arra, hogy a benzol hidrogénezési reakciójának sebessége egyáltalán nem független a katalizátor előéletétől, s így a kialakult Pd fázis szerkezetétől sem.

#### 4.7.5. A katalitikus aktivitás és a Pd felület morfológiai változása

Az észlelt, „szerkezet-érzékeny” reakciókra nem jellemző TOF-változás magyarázatában a kalcinálás és az azt követő redukálás során bekövetkező Pd/PdO/Pd fázisátmenet alapvető fontosságú lehet. Az előző fejezetekben már bizonyítottuk, hogy a 573 K-es levegős kezelés során a Pd részecskék valamilyen mértékben oxidálódnak. Az oxidáció hőmérsékletének 673 K-re való emelése – mikor a kis részecskék már bizonyosan tömbileg oxidálódnak – a reakciósebességre már nincs további hatással, tehát az aktivitás megnövekedéséhez egy bizonyos mértékű oxidáció elegendő, a teljes tömbi oxidáció nem feltétlenül szükséges (20. Táblázat).

20. Táblázat: A reakciósebesség függése a kalcinálási hőmérséklettől

Minta	Reakciósebesség (*10 <sup>-3</sup> μmol/smg <sub>Pd</sub> )	
	ox. 573 K/red. 353 K	ox. 673 K/red. 353 K
EV1	29,0	31,2
EV6	20,4	19,5
ASz2	31,0	30,0

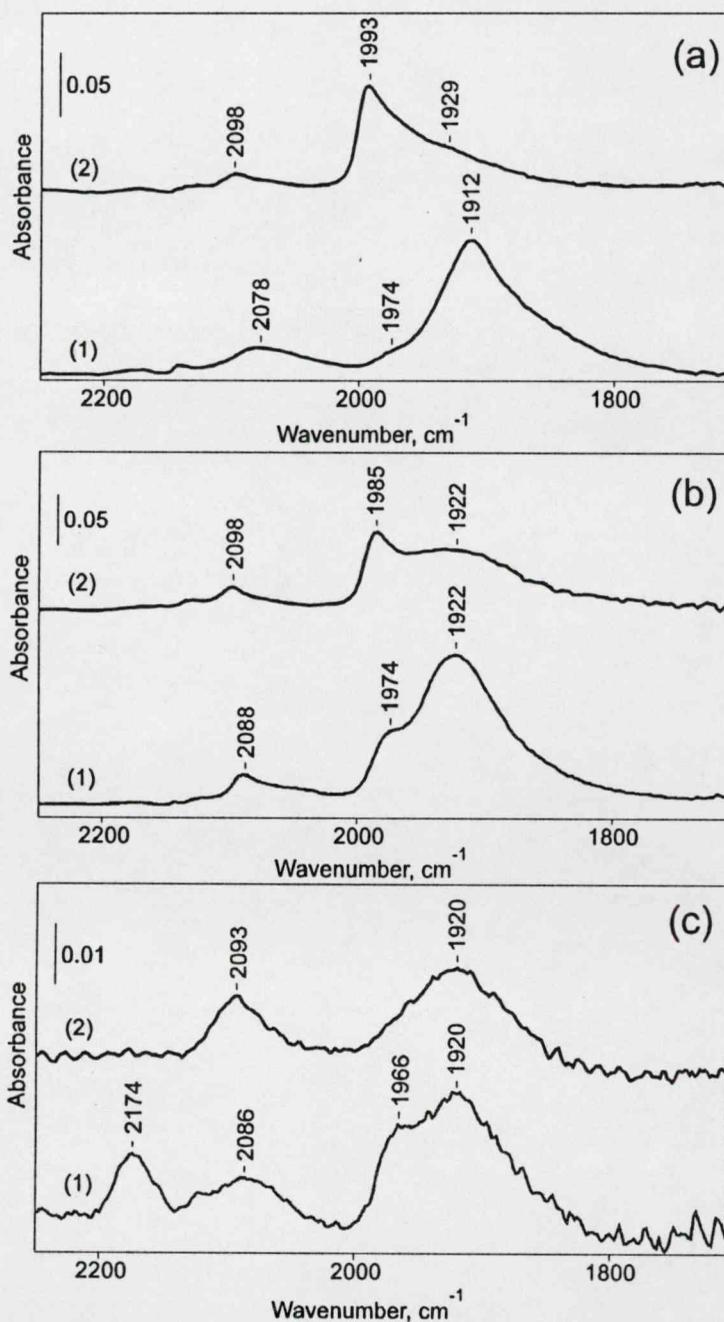
Bizonyára az 573 K-es kalcinálás során is már megváltozik a Pd részecskék felülete. Chen és Ruckenstein vákuumpárolgatással készült Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modellkatalizátoron végzett vizsgálatai szerint az oxidáció a Pd felület bizonyos helyein kezdődik, kis gödröcskék keletkezésével, melyek az oxidációs folyamat előrehaladtával nagyobb üregekké olvadnak össze, miközben a részben oxidált fém „szétterül” a hordozón. A 15 nm-es Pd részecskék 623 K-en porózussá válnak, és alakjuk „tömlőszerű” (toruslike) lesz, a kisebbek pedig (d=10 nm) még drasztikusabb változásokat szenvednek: szabálytalan alakúvá válva szintén szétterülnek. A szétterülés mértéke a hőmérséklettől és a részecskemérettől függ, és a Pd felület nem egyenletes oxidációjának eredménye hogy a végső alak szabálytalan lesz [209].

A PdO fázis szerkezete tetragonális, így egyértelműnek látszik, hogy az azt követő hidrogénezés csupán elegendő idő alatt és elegendően nagy hőmérsékleten tudja az eredeti Pd szerkezetet visszaállítani (lapon centrált köbös, fcc). Az általunk alkalmazott 353 K-es hidrogénes kezelés után az előzetes oxidáció okozta rendezetlen Pd felület megmarad, sok hibahellyel.

A Pd/PdO/Pd átmenet során bekövetkező morfológiai változást a kemisorbeált CO molekula IR-spektroszkópiás vizsgálatán keresztül is követhetjük. A 33. *Ábra* mutatja 3 minta esetén a kemisorbeált CO IR-spektrumát az „ahogy jött” állapotban (melyet egy 373 K-es hidrogénes előkezelés után vettünk fel), valamint az 573 K-es kalcinálás és 353 K-es redukálás utáni állapotot.

Annak köszönhetően, hogy az adszorbeált CO többféle módon kötődhet a fémhez, a kemisorbeált C-O nyújtási rezgéséhez tartozó IR-elnyelés különböző hullámszám-tartományoknál jelenik meg. Az adszorbeáló centrumok szerkezete egykristály mérésekből állapítható meg [210], de figyelembe kell venni, hogy a CO rezgés frekvenciája a felületi borítottsággal is változik. Viszonylag nagy borítottság esetén ( $\theta \approx 0,5$ ) a híd-szerkezet a Pd(111) lapon 1940 cm<sup>-1</sup>-nél észlelhető [211], míg ugyanez a Pd(100) lapon 1990 cm<sup>-1</sup> körül ( $\theta \approx 0,8$ ) [212]. Hordozós Pd katalizátoron a híd-formában kötött CO rezgése 1900-1990 cm<sup>-1</sup>-es tartományban látható (az 1980 cm<sup>-1</sup> körüli sáv a Pd(100) felülethez, míg az 1930 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál látható elnyelés a Pd(111) felülethez rendelhető), a lineárisan kötött pedig 2070-2095 cm<sup>-1</sup> környékén észlelhető [156, 213]. A híd formában kötött CO főleg a teraszokon alakul ki (hisz itt a Pd atomok közelsége megengedi az áthidalt CO-szerkezet létrejöttét), míg a lineáris forma az éleken, sarkokon gyakoribb. Az elmondottakból következik, hogy a kis részecskéken, ahol sok a kristály felszínén a hibahely, sarok és él, a lineárisan kötött CO-nak megfelelő csúcs gyakran nagyobb intenzitású. Tehát a részecskeméret növekedése a híd/lineáris (H/L) arány növekedéséhez

vezethet. Viszont a H/L sávintenzitások aránya nem egyezik meg az azoknak megfelelő specieszek felületi koncentráció-arányával, mert a lineáris és hid formában kötött CO molekula extinkciós koefficiense valószínűleg eltérő, és pontos értéke nem ismert [214].



32. Ábra: A kemisorbeált CO infravörös spektruma (1) "ahogy jött" állapotban és (2) oxidáció/573 K és redukció/353 K után; (a) Asz2 (b) Asz3 (c) EV6

Az infravörös mérések CO-deszorpció szakaszában észleltük, hogy a lineárisan kötött CO ( $2100\text{ cm}^{-1}$  körüli elnyelés) sokkal könnyebben deszorbeálódik, mint a híd formájú. De a 33. *Ábra* tanúsága szerint a lineáris forma is jelen van az „ahogy jött” állapotokban, így a CO kemisorpció sztöchiometriai faktoraként használt 0,67 érték valóban megalapozott volt.

Az előző, 33. *Ábra* azt is tükrözi, hogy a három mintán a híd szerkezettel, de feltehetőleg különböző pozíciójú Pd atomokon kötődő CO molekulák egymáshoz viszonyított aránya eltérő. A leghatározottabb megoszlás a különböző híd-szerkezetek között a 6,5 nm-es Pd részecskéket tartalmazó ASz2 minta esetében figyelhető meg, a hídként kemisorbeálódó CO főleg a Pd(111) felület jelenlétét tükrözi. Ez az éles csúcs feltehetőleg annak is köszönhető, hogy a minta monodiszperz, részecskemérete pedig lehetővé teszi a kristálylapok szabályos elhelyezkedését. A sokkal kisebb ( $d=3,2\text{ nm}$ ) Pd részecskéket tartalmazó ASz3 mintán már a hídként kötődő CO különböző formái jobban elkülöníthetők. Méreténél fogva a Pd felület jóval szabálytalanabb lehet, de még mindig az (111) lapon kötődő CO az uralkodó. Az etanol/víz elegyben létrehozott mintán (EV6) a CO molekulák híd-szerkezettel kötődő része nem mutat kitüntetett kristálylapot, ami feltehetőleg e minta a többihez képest heterodiszperz méreteloszlásának köszönhető.

A kalcinálást követő redukciós lépés, rendezetlen fémfelületet eredményezve, kihat a kemisorbeált CO formák eloszlására is. A 33. *Ábra* tanúsítja, hogy a két monodiszperz minta esetében határozott változás következik be: az  $1980\text{--}1990\text{ cm}^{-1}$ -nél látható, a Pd(100) felülethez kapcsolható CO elnyelés megerősödik. Az EV6 mintánál nem figyelhetünk meg ilyen irányú változást, de ez nem azt jelenti, hogy a Pd felület ebben az esetben változatlan maradt, sokkal inkább azt, hogy az eltérő méretű részecskéken a különböző mértékű oxidáció és szerkezeti változás már nem észlelhető a kemisorbeált CO spektrumában. Az elmondottakat a következő irodalmi példa is megerősíti. Hordozós PdO-t  $673\text{ K}$ -en vagy  $773\text{ K}$ -en redukálva, az ugyanazon CO-adszorpció hővel jellemezhető aktív centrumok aránya megváltozott: a  $773\text{ K}$ -en a közepes adszorpció hőért felelős felületforma megnőtt a nagy adszorpció hővel rendelkezőhöz képest, de ez nem azt jelenti, hogy az eltérő adszorpció hő eltérő kristálylapokhoz tartoznak. A 17 % diszperzitású mintán kötött CO infravörös elnyelésében a magasabb redukciós hőmérséklet hatására az  $1978\text{ cm}^{-1}$ -es sáv intenzitása a  $1921\text{ cm}^{-1}$ -hez képest megnőtt, mint ahogy a mi esetünkben is [215].

Az infravörös vizsgálatok tehát egyértelműen azt mutatják, hogy a PdO visszaredukálásakor gyorsan kialakult, feltehetőleg nyitottabb Pd szerkezet jön létre, mely megnövekedett konverziót okoz a benzol hidrogénezési reakciójában. Egy „igazi” szerkezet-érzékeny reakció során az alacsony redukciós hőmérsékletnek köszönhető felület-durvulás

természetesen TOF növekedést eredményezhet, majd ahogy a redukciós hőmérséklet növekszik, a fémfelület egyenetlensége megszűnik és az aktivitás lecsökken [216]. A hidrogénezési reakciókat viszont nem soroljuk a kimondottan szerkezet-érzékeny reakciók közé, mégis, fellelhető néhány példa arra, hogy a fémfelület morfológiája befolyásolja az aktivitást [148]. Eten hidrogénezésében például, nagy hőmérsékletű (773 K) evakuálás utáni nagyon gyors lehűtés miatt reakciósebesség-növekedés észlelhető, de csak bizonyos méretű Pd részecskék (20 nm) esetén, az eredeti diszperzitás megőrzése mellett. Az adszorbeált CO IR-vizsgálata a felszín durvulására utal, hiszen az evakuálás utáni Pd felszínen csupán lineárisan kötött CO látható [217].

Prasad és munkatársai benzol hidrogénezési reakcióját tesztelve Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron, egy nagyságrenddel nagyobb TOF értéket kaptak, ha a mintát a kalcinálást követően ultrahangos-kezelésnek vetették alá, és csak utána redukálták 523 K-en. Az általuk levont következtetés szerint a PdO az ultrahangozást követő redukció során egy „teljesen más szerkezetű” palládiummá redukálódik [218].

A szakirodalomból hozott példák is alátámasztják, hogy a 353 K-en létrejött fémfázis a felületi atomok számára vonatkoztatott reakciósebesség megnövekedését okozza. Annak azonban kicsi az esélye, hogy a felületi atomok mindegyike megnövekedett aktivitással rendelkezik, sokkal inkább azt gondoljuk, hogy az átrendeződött Pd felületen megnövekedett azon aktív centrumok száma, melyek a hidrogént hatékonyabban disszociálják, illetve olyan formában kötik meg, amely a reakcióban aktív.

A benzol hidrogénezési reakciójának tárgyalásakor meg kell említenünk a gyengén kötött hidrogén esetleges szerepét [182, 219]. A H<sub>2</sub> adszorpció hője Pd-on, kalorimetriásan mérve, átlagban 15±1 kcal/mol értéknek adódik, és független a hordozó minőségétől és az alkalmazott redukciós hőmérséklettől, viszont a mérettől függ: 3nm alatti részecskék esetén értéke erősen megnő [26]. (A CO molekula adszorpcióját kísérő hőváltozás szintén e határnál tér el az átlag, 22 kcal/mol értéktől [220].) A gyengén kötött hidrogén mennyiségét általában úgy adják meg, hogy a hidrogén kemisorpciót követően a mintát inert gázban öblítik és az újbóli kemisorpció során megkötődő mennyiséget mérik.

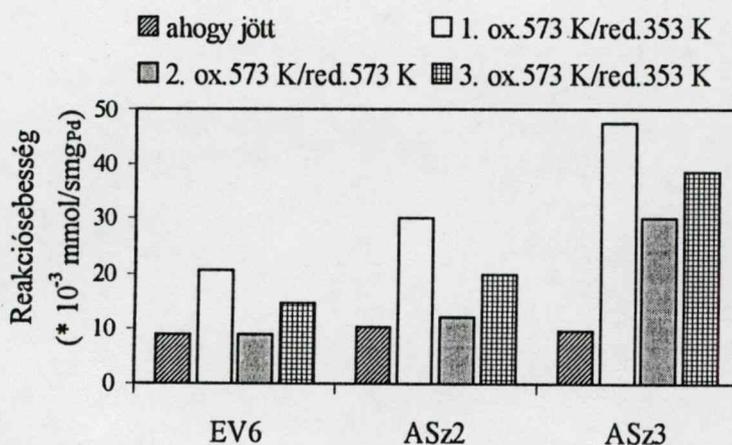
Marecot és munkatársai szerint a reverzibilisen kötődő hidrogén mennyisége arányos a Ni/Aerosil minták esetén mérhető TOF növekedéssel. Viszont az alkalmazott kétféle preparálási mód esetén (impregnálás és ioncsere) külön egyenest kaptak a TOF vs. gyengén (reverzibilisen) kötött hidrogén mennyiségének ábrázolásakor [206]. A hidrogén adszorpció erősségének befolyásoló hatását tükrözi az is, hogy Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron, a hidrogén kemisorpció utáni benzol adszorpció esetén nincs reakció, de ezután hidrogént vezetve a

katalizátorra megjelenik a ciklohexán, viszont ha először benzolt adszorbeáltatnak és utána hidrogént, akkor egyből ciklohexán keletkezik [188]. Magasabb hőmérsékleten végrehajtott redukció (773 K felett) utáni hidrogenolízis aktivitás-csökkenése pedig épp az erősen kötött hidrogén gátló hatásával magyarázható [221].

A disszertációban szereplő mintáknál alkalmazott alacsony redukciós hőmérséklet folyamán létrejött Pd szerkezet feltehetően a kevésbé erősen kötődő hidrogén mennyiségét megnöveli, mely aztán megnövekedett benzol-konverziót okoz. A diszperzitás-értékek CO-kemisorpcióval történő megadásakor (mivel a CO erősebben kötődik, mint a hidrogén) azonban ez a morfológiai változás nem érzékelhető.

#### 4.7.6. A katalitikus aktivitás és a redukciós hőmérséklet kapcsolata

Az oxidációt követő 353 K-es redukció láthatólag aktívabb Pd felületet eredményezett, de arról is meg szeretnénk volna győződni, hogy e hatás reverzibilisen visszaállítható-e, ha egy következő, magasabb hőmérsékletű redukciós lépést is beiktatunk. Ezért a mintákat az ismételt oxidáció után 573 K-en redukáltuk, majd megint kalcinálás következett, és a sort 353 K-es redukció zárta. A 34. Ábra szemlélteti a kapott eredményeket, a reakciósebességek változását követve.



34. Ábra: A reakciósebességek változása a redukciós hőmérséklet változtatásának hatására

Sajnos az 573 K-es redukciót kísérő esetleges diszperzitás-csökkenésről nem minden minta esetén van információnk. A rendelkezésünkre álló adatokat a következő 21. Táblázat tartalmazza.

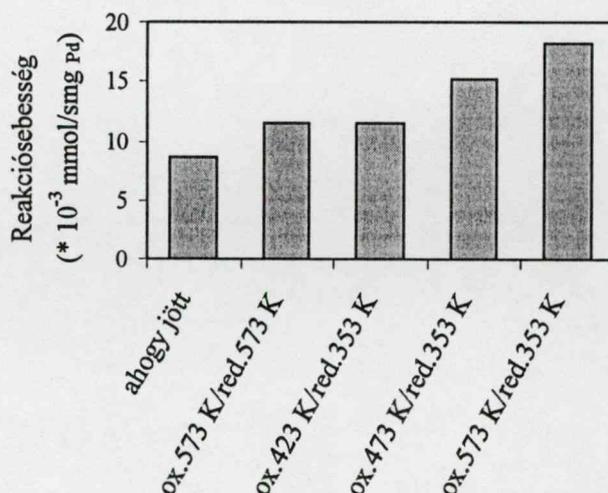
21. Táblázat: A diszperzitások változása az oxidáció utáni redukció hőmérsékletének függvényében

Minta	red. 353 K utáni diszperzitás (%) / red. 573 K utáni diszperzitás (%)
ASz3	$D_{CO} = 21,6 / 26$ és $D_{TEM} = 34,1 / 30$
EV6	$D_{CO} = 6,3 / 5,4$

Láthatjuk, bár az adatok kissé ellentmondásosak, hogy az 573 K-es redukció semmiképpen nem csökkentette nagy mértékben a Pd diszperzitását, mégis a reakciósebesség csökkenését észleljük, ami, meglepő módon az ismételt oxidáció és kis hőmérsékletű redukció hatására ismét megnő. A redukciós hőmérséklet változtatásával növekvő vagy csökkenő aktivitás tehát reverzibilisen ismétlődik.

Néhány irodalmi példa szintén azt mutatja, hogy a redukciós hőmérsékletnek hatása van a benzol hidrogénezésére, miközben a minták diszperzitása nem változik [189, 199]. Esetleges magyarázatként a hordozó általi dekorációt [222] (a hordozó befedi a fémét), illetve a hidratáltságának fokát vagy a PdSi<sub>x</sub> fázis létrejöttét említik, de e feltevések bizonyítékkal nincsenek alátámasztva [189].

A hidrogénes kezelések közben alkalmazott 573 K-es oxidációnak feltehetőleg döntő szerepe van. Az oxidáció során „megújuló” felület jelentőségét mutatja a következő 35. Ábra is.

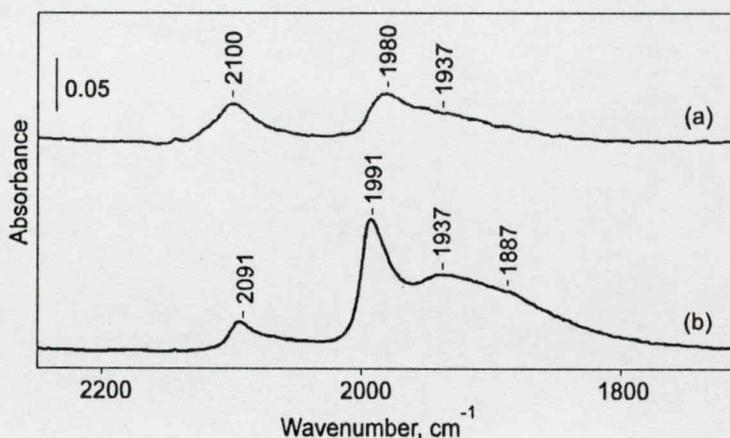


35. Ábra: A kalcinálási hőmérséklet hatása a reakciósebességre

Az EV6 mintát először 573 K-en oxidáltuk és ugyanilyen hőmérsékleten redukáltuk, majd a továbbiakban 423, 473 és 573 K-es kalcinálást és minden esetben 353 K-es redukálást alkalmazva, a reakciósebesség változását figyeltük.

A magasabb redukciós hőmérsékleten kialakult Pd felület ismételt átrendeződéséhez a 423 K-es kalcinálás valószínűleg nem elegendő, mivel az ezt követő alacsony hőmérsékletű redukció nem okoz sebesség-növekedést. 473 K-es kalcinálást alkalmazva, a reakciósebesség növekszik, de még nem éri el az ox.573 K/red.353 K kezelésre jellemző értéket. Ebből arra következtethetünk, hogy ha a kalcinálás hatására legalább felületi Pd-oxidáció történik, akkor már történhet bizonyos mértékű átrendeződés az alacsony hőmérsékletű hidrogénezés hatására. Erőteljesebb oxidációt alkalmazva a felület „durvulása” feltehetőleg fokozható egy bizonyos határig, ami aktivitás-növekedéssel jár együtt (ox.673 K/red.353 K hatására a sebesség nem nő tovább, lásd 20. Táblázat).

Megpróbáltuk a magasabb redukciós hőmérséklet okozta szerkezeti változást a kemisorbeált CO IR-vizsgálatával is követni. A 36. Ábra szerint a kötődő CO sávjainak intenzitása nem egyértelmű változást mutat: az ASz2 mintánál a 353 K-es redukcióhoz képest intenzitás-csökkenés tapasztalható, de a lineáris forma intenzitása növekszik, míg az ASz3 mintánál a híd szerkezetű CO sávintenzitása megnő (vö. 32. Ábra). A spektrumok közös jellemzője, hogy az 1980-1990  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható infravörös sáv intenzitása (feltehetőleg a Pd(100) felületen híd-formában kötött CO) még mindig jelentős.



36. Ábra: A kemisorbeált CO infravörös spektruma oxidáció/573 K és redukció/573 K után; (a) ASz2 (b) ASz3

Tehát a kalcinálás és az azt követő 353 K-es hidrogénezés átrendezte a felületet, ami megmutatkozott a kemisorbeált CO sávok szerkezetében is, de már a magasabb hőmérsékletű redukció során kialakuló bizonyára rendezettebb Pd szerkezet léte nem tükröződik a CO IR-sávjainak megoszlásában. A katalitikus reakció azonban sokkal érzékenyebb e változásokra, annál is inkább, mert ott hidrogén az egyik fél és nem az erősebben kötődő CO molekula.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

A jelen disszertáció a kolloidkémiai módszerekkel készült  $\text{SiO}_2$  hordozós Pd részecskék vizsgálata során kapott eredményeket mutatja be. Tanulmányoztuk a különböző előállítási módszerek esetén kínálkozó méretszabályozási lehetőségeket, a bevitt szennyezőanyagok mennyiségét, elhelyezkedését és a létrehozott Pd részecskék katalitikus tulajdonságait. Referenciaként impregnált hordozós katalizátorokat is előállítottunk, hogy összehasonlíthassuk a kolloidkémiai úton készült katalizátorokat az ugyanolyan fémprekurzor és hordozó felhasználásával gázfázisú hidrogén redukcióval készült mintákkal. A disszertáció fő modanivalói a következőkben adhatók meg.

A fémprekurzorok oldatban lejátszódó redukciója nanoméretű részecskéket eredményez, melyek csupán akkor őrzik meg eredeti méretüket, ha megfelelő stabilizálási körülményeket biztosítunk. A szolképződés során az oldatban jelenlévő polielektrolit szolgál stabilizátorként, mivel a fémrészecskéket körülveve, megakadályozza azok aggregációját. A szolban lévő fémrészecskék szilárd felületen való megkötésével hordozós fémkatalizátor nyerhető.

Megfelelő körülményeket biztosítva elérhető, hogy a redukció a  $\text{SiO}_2$  hordozó szilárd/folyadék adszorpciós rétegében, a hordozó felületén történjen. Ebben az esetben a nanorészecskéket maga a hordozó stabilizálja. A „részecskenyeresztéses módszer” alapja, hogy a kétkomponensű oldószerkeletben diszpergált hordozó felületén etanolban gazdag adszorpciós réteg alakul ki. Ha az oldószerkelet etanol komponensének adszorpciója nagymértékben kedvezményezett, és emellett tömbfázisbeli koncentrációja elhanyagolható, a redukció nagy valószínűséggel a folyadék/szilárd határfelületi rétegben játszódik le. A lokalizált redukcióhoz szükséges optimális oldószer-összetételt az etanol adszorpciós többletízotermájának felvételével határoztuk meg. A katalizátorminták előállításához etanol/toluol illetve etanol/víz elegyet használtunk. Az alkalmazott optimális elegyösszetételeknél az etanol kb. 10-szeres feldúsulását tapasztaltuk. Amennyiben a határfelületi rétegben a hőmérséklet állandósága és a redukálószer valamint a prekursor egyenletes eloszlása biztosított, a redukció során lehetőség van a részecskék egyenletes növekedésére. Kísérleteinkben néhány – feltehetőleg a göcképződés és göcnövekedés sebességviszonyát befolyásoló – paramétert változtattunk, és vizsgáltuk ezek részecskeméretre kifejtett hatását.

Etanol/toluol elegyben a redukciós idő növelésével próbáltunk eltérő méretű, monodiszperz fémrészecskéket előállítani. A kis sebességű redukció eredményeképpen

létrejött fémrészecskék méretének kismértékű változásából és a nagyon hasonló szórásértékekből arra következtettünk, hogy a folyamatosan redukálódó fémionok a kezdeti göcképződés után már csak a kialakult kis részecskék méretét növelik, és újabb gócot nem hoznak létre. Ezt bizonyítja, hogy a Pd tömege (mennyisége) és a gömb alakúnak feltételezett részecskék méretének változását leíró elméleti görbe és a kísérleti eredmények egybeestek.

Etanol/víz elegyben a részecskeméretet változtatásával illetve a kezdeti ionkoncentráció módosításával érték el. Eredményeink azt mutatták, hogy a monodiszperz méreteloszlású Pd részecskék előállítását, azaz a méretszabályozást itt meglehetősen korlátozott. A göcképződés és a göcnövekedés időben nehezen választható szét; az ionkoncentráció, illetve a hőmérséklet növelése egyúttal heterodiszperz eloszláshoz vezetett.

A Pd részecskeméret csökkentését a szol-módszer alkalmazásával érték el. A polidialil-dimetil-ammonium-kloridot (PDDA) használtuk stabilizátorként, mely hatékonyan akadályozta meg a keletkezett részecskék aggregációját a folyadékfázisban. A méretszabályozást egyszerre több, feltehetőleg egy irányba ható tényező változtatásával érték el (pl. polimer és etanol mennyiségének növelése). A szol módszert alkalmazó kísérleteink a méretszabályozás szempontjából eredményesnek bizonyultak, hiszen kisebb Pd részecskéket kaptunk, viszonylag kevés polimer stabilizátor felhasználásával.

Az impregnáláskor az alkalmazott aktiválási körülmények és a gázatmoszféra minőségének diszperzitást-befolyásoló hatását tapasztalhattuk: PdCl<sub>2</sub> prekursorból kiinduló impregnálás magas oxidálási és redukálási hőmérséklet és nagyobb fémtartalom esetén nagyobb méretet és széles méreteloszlást eredményezett, míg enyhébb aktiválási körülmények alkalmazása mellett kis Pd méretet kaptunk, viszonylag nagy szórással.

A hordozós mintákról készült TEM-felvételek szerint a fémrészecskék a hozzájuk hasonló méretű egyedi SiO<sub>2</sub> részecskék háromdimenziós hálózatrendszerében, egyenletes eloszlásban találhatóak. A reológiai vizsgálatok eredményei mutatták, hogy a Pd részecskék kialakulása a szerkezet módosulását okozza, a fémrészecskék feltehetőleg további SiO<sub>2</sub> részecskék kapcsolódását okozzák. A szol-módszerrel készült minták hordozón való egyenletes eloszlását a gondosan előkészített adszorpciós lépés biztosította: a pH megnövelésével a szilícium-dioxid felületén megnöveltük a negatívan töltött csoportok számát, így növelve a megköthető polimer és vele együtt a megköthető fémrészecskék mennyiségét.

A szerves szennyezők közül a klórtartalom alakulását vizsgáltuk. A részecskenyelvétel kapott minta utólagos vizes mosása és centrifugálása hatékonyan

eltávolította a kloridot, de a szolos minta klórtartalma sem volt nagy, feltehetőleg az adszorpció során a felület megnövekedett negatív töltése és lecsökkent OH-tartalma miatt.

A szerves szennyezők mennyiségét és minőségét TPO mérésekkel határoztuk meg. Az eredmények arra utaltak, hogy a toluol illetve Pd-acetát, mint szennyezőforrás nem játszik szerepet, hiszen a vizes és toluolos közegben végzett részecskenövesztés nagyjából ugyanolyan széntartalmat eredményezett. A szolos módszerrel készült minták a polimer jelenléte miatt több CO<sub>2</sub>-ként eltávozó szerves maradványt tartalmaztak. A TPO mérések során a CO<sub>2</sub> általában 540-643K között, egy viszonylag éles csúcsként jelent meg. Az éles csúcsok többnyire a fém közelében található szén eltávozására utaltak, amely a fémen aktiválódó oxigén segítségével, katalitikus úton, szén-dioxiddá ég el. A sok polimert tartalmazó szol-módszerrel készült minta TPO görbéje eltérő jellegű – itt feltehetőleg a fémfelület egy része is szénmaradványokkal borított.

A folyadékfázisú redukcióban használt etanol és annak oxidációs terméke, az acetaldehid a TPO és TPD mérések alapján, a hordozóról kis hőmérsékleten deszorbeálódik. A spektrum nagyobb hőmérsékleti tartományában észlelt egyéb szerves fragmentek feltehetőleg a redukciós folyamatban és a szárítás során kialakuló melléktermékekből a Pd felületén vagy annak közelében a TPO mérés során lejátszódó katalitikus folyamatban keletkeznek.

Az etanolgőzös-kezelés és a gázfázisú etanollal végrehajtott redukciós kísérletek eredményeképpen nem kaptunk az eredetihez hasonló jellegű TPO spektrumot. A gázfázisú etanol a palládium-oxidot redukálta, majd a kialakult fémen további bomlást szenvedett. Az etanol bomlásakor keletkezett CO oxidációja révén azonnali CO<sub>2</sub>-képződést tapasztaltunk, amint az oxigéntartalmú gáz érintkezett a katalizátorral, és egy 500 K körüli szélesebb csúcsot láttunk az 573 K-es éles csúcs helyett. Az eltérő jellegű spektrumot – azaz a feltehetőleg más természetű szennyezés eltérő módon való oxidációját – a katalizátor megváltozott szerkezetével hoztuk összefüggésbe: a megelőző nagy hőmérsékletű kezelés (melynek során PdO képződött) megbontotta az eredeti szerkezetet, az Aerosil hálózatba beépült Pd részecskék együttesét, így a Pd felület jobban hozzáférhetővé vált az etanol számára, továbbá az –OH csoportok eltávozásakor létrejövő, feszült sziloxán-hidak (Si-O-Si) is sokkal reaktívabbak az alkohollal szemben. A katalizátorok szárítási folyamatát modellező kísérletünk azt tanúsította, hogy a 353 K-es levegő jelenléte elősegíti a fémen lévő CO és egyéb más redukciós melléktermék deszorpcióját és oxidációját. Ez az „öntisztulás” nagy jelentőséggel bír a minták katalitikus alkalmazásának szempontjából.

A TPO méréseink tehát rámutattak arra, hogy a Pd felületen a folyadékfázisú redukció során ugyan képződhetnek szénszerű lerakódások, de ezek nagyrésze a minták mosása és szárítása során eltávozik, a Pd részecskéket szabadon hagyva az esetleges reaktánsok számára. A szénszennyezés döntő többsége a hordozón halmozódik fel. A szolos minták esetében, a polimer jelenléte megnöveli annak esélyét, hogy a fémrészecskék felületének egy részét a szénmaradványok blokkolják.

A katalizátorokban lévő fémrészecskék nulla oxidációs állapotban voltak, (vagy parciálisan kissé pozitívan töltöttek az etanol/toluol elegyben készült mintákban), és nagyobb hőmérsékletű kezelések hatására nem szinterelődtek (kivétel az impregnálással előállított kezdetben nagy diszperzitású minta). A TPO eredmények sugallta 573 K-es kalcinálás alkalmazásakor a szénmaradványok eltávozása mellett a fém részben vagy teljes egészében oxidálódott.

Összehasonlítva a különféle módon előállított katalizátorok CO által mért „hozzáférhető” felületét a tényleges, gömbnek feltételezett részecskék geometriai felületével, azt láttuk, hogy a kétféleképpen számított Pd felület hasonló nagyságú, és oxidálás/redukálás után sem változik számottevően (az 573 K-es oxidációs/redukációs kezelés utáni CO-kemiszorpció csak csekély mértékű felületnövekedést jelzett). Kivételt képez a sok polimerrel készült szolos minta, amelyben a Pd felülete a kemiszorpció mérések szerint „ahogy jött” állapotban részben fedett, és csupán nagyobb hőmérsékletű oxidációs/redukációs kezelés képes a szerves maradványok eltávolítására.

A katalizátorok aktivitását a benzol hidrogénezési reakciójában teszteltük. Az aktiválási energiák és a benzol rendűsége az irodalmi adatokkal jó egyezést adott. A gázfázisú reakció alkalmazása lehetőséget biztosított a Pd felületét esetleg borító szénmaradványok kimutatására (főként a szol-módszerrel készült minták esetében). A CO-kemiszorpcióval kapott illetve a TEM-mérések segítségével meghatározott diszperzitásokkal számolt TOF értékek „ahogy jött” állapotban kismértékben eltértek.

Kalcinálás és redukálás után a  $TOF_{CO}$  értékek növekedését tapasztaltuk. Az észlelt aktivitás-növekedés egy részét a csekély szénszennyezés eltávozása geometriai okok miatt befolyásolhatja. A legfőbb ok azonban a kalcinálás és redukálás során bekövetkező Pd/PdO/Pd fázisátmenet. Kísérleteink igazolták, hogy az aktivitás megnövekedéséhez bizonyos mértékű felületi oxidáció elégséges; a teljes tömbi oxidációra nincs szükség a kis hőmérsékletű redukciót megelőzően. Az általunk alkalmazott 353 K-es hidrogénes kezelés után az előzetes oxidáció miatt sok hibahellyel rendelkező, rendezetlen Pd felület marad. A Pd/PdO/Pd átmenet során bekövetkező morfológiai változást a kemiszorbeált CO molekula

IR-spektroszkópiás vizsgálatán keresztül is követtük. A kalcinált/redukált mintákon kemisorbeált CO IR-elnyelése eltért az „ahogy jött” állapot CO-spektrumától, jelezve, hogy megváltozott a különféle módon kemisorbeált CO-formák eloszlása. Az infravörös vizsgálatok azt mutatták, hogy a PdO visszaredukálásakor feltehetőleg nyitottabb, rendezetlenebb Pd felület jött létre (két vizsgált monodiszperz minta esetében az 1980-1990  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható, a Pd(100) felülethez kapcsolható CO elnyelés megerősödött). A kis redukációs hőmérsékleten kialakult Pd szerkezet feltehetően a kevésbé erősen kötődő hidrogén mennyiségét megnövelve, a benzol konverzió növekedését okozta. A diszperzítási értékek CO-kemisorpcióval történő megadásakor (mivel a CO erősebben kötődik, mint a hidrogén) azonban ez a morfológiai változás nem érzékelhető.

A kalcinálási lépések utáni redukció hőmérsékletének változtatásával reverzibilisen változó reakciósebességi értékeket kaptunk. A nagyobb redukációs hőmérsékleten a Pd felület egyenetlensége kezd „kiszimulni”, ami az aktivitás csökkenését eredményezi. Az ismételt oxidáció után az alacsony hőmérsékletű redukció révén létrejött rendezetlen Pd felület feltehetőleg a hidrogén aktív formáját ismét hatékonyabban hozza létre, és a benzol hidrogénezés reakciósebességének növekedését eredményezi. A magasabb redukációs hőmérséklet okozta szerkezeti változást a kemisorbeált CO IR-elnyelésén keresztül is próbáltuk követni. A spektrumok közös jellemzője a Pd(100) felülethez köthető CO hídforma túlsúlya volt, ugyanúgy, mint az alacsony redukációs hőmérséklet esetén. Tehát az erősen kemisorbeálódó CO-molekula nem érzékelte a morfológiai változást, de egy katalitikus reakció az aktív felület tulajdonságainak sokkal érzékenyebb „mérőeszköze”, hiszen a reagáló partnerek kötéseerősségét igen csekély módosítások is befolyásolhatják, a mérendő reakciósebesség változását okozva.

## 6. IRODALOMJEGYZÉK

- 1 J. R. Anderson: „Structure of Metallic Catalysts” Academic Press, London, New York, San Francisco (1975)
- 2 R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 17 (1962) 975.
- 3 M. Che, és C. O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55.
- 4 S. Ladas, R. A. Dalla Betta és M. Boudart, *J. Catal.* 53 (1978) 356.
- 5 J. A. Creighton és D. G. Eadon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3881.
- 6 Y. Takashu, R. Unwin, B. Tesche, A. M. Bradshaw és M. Grundze, *Surf. Sci.* 79 (1978) 219.
- 7 R. van Hardeveld és F. Hartog, *Adv. Catal.* 22 (1975) 75.
- 8 M. J. Yacaman, D. Romeu, S. Fuentes, és J.M. Dominguez, *J. Chim. Phys.* 78 (1981) 864.
- 9 P. Claus és H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2766.
- 10 D. Pope, W. L. Smith, M. J. Eastlake és R. L. Moss, *J. Catal.* 22 (1971) 72.
- 11 J. J. Chen and E. Ruckenstein, *J. Catal.* 69 (1981) 254.
- 12 M. Frank és M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3723.
- 13 J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry és H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 4669.
- 14 G. Cardenas-Trivino, K. J. Klabunde és E. B. Dale, *Langmuir* 3 (1987) 986.
- 15 X. Z. jiang, S. J. Yang és S. H. Wu, *Platinum Metals Rev.* 37 (1993) 72.
- 16 A. Beck, S. Dobos és L. Guzzi, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3220.
- 17 I. Böszörményi és L. Guzzi, *Inorg. Chim. Acta* 120 (1986) 5.
- 18 L. Guzzi, A. Beck és S. Dobos, *J. Mol. Catal.* 74 (1992) 317.
- 19 S. Dobos, I. Böszörményi, J. Mink és L. Guzzi, *Inorg. Chim. Acta* 120 (1986) 135. és 145.
- 20 L. Guzzi, *Proc. 9th ICC*, eds. M. J. Phillips és M. Terman, Ottawa Vol. 5 (1989) 114.
- 21 D. Horváth, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard és L. Guzzi, *Solid State Ionics*, 141-142 (2001) 153.
- 22 L. Guzzi és I. Kiricsi, *Appl. Catal. A.* 186 (1999) 375.
- 23 T. A. Dorling, B. J. Lynch és R. L. Moss, *J. Catal.* 20 (1971) 190.
- 24 M. P. Rosynek és C. A. Polansky, *Appl. Catal.* 73 (1991) 97.
- 25 M. Montes, Ch. P. Bosscheyde, B. K. Hodnett, F. Delannay, P Grange és B. Delmon, *Appl. Catal.* 12 (1984) 309.
- 26 P. Chou és M. A. Vannice, *J. Catal.* 104 (1987) 1.
- 27 P. A. Simonov, A. V. Romanenko, I. P. Prosvirin, E. M. Moroz, A. I. Boronin, A. L. Chuvilin és V. A. Likholobov, *Carbon*, 35 (1997) 73.
- 28 [B. Coq és F. Figureas, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 173 (2001) 117.]
- 29 J. Phillips, A. Auroux, G. Bergeret, J. Massardier és A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3565.
- 30 H. A. C. M. Hendrickx, C. des Bouvrie és V. Ponc, *J. Catal.* 109 (1988) 120.
- 31 L. Guzzi, K. Matusek és M. Eszterle, *J. Catal.* 60 (1979) 121.
- 32 C. L. M. Joyal és J. B. Butt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 83 (1987) 2757.
- 33 S. Alerasool és R. D. Gonzalez, *J. Catal.* 124 (1990) 204.
- 34 W. Zou és R. D. Gonzalez, *Catal. Lett.* 12 (1992) 73.
- 35 S. Fuentes és S. Figureas, *Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 74 (1978) 174.
- 36 Y. I. Yernakov, B. N. Kuznetsov és V. A. Zakharov, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 8, Elsevier, Amsterdam (1981)
- 37 J. C. Kenvin és M. G. White, *J. Catal.* 130 (1991) 447.
- 38 D. H. Napper: „Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions” Academic Press Inc., Orlando, Florida (1983) 2.
- 39 G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann és S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 589.
- 40 J. D. Aiken és R. G. Finke, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 145 (1999) 1.
- 41 G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. A. V. van der Velden, *Chem. Ber.* 114(1981) 3634.
- 42 M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, Y. Kiyozumi, K. Maeda, A. Anilla és V. Kompaa, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 585.
- 43 W. Zhou és R. Gonzalez, *Appl. Catal. A: General* 126 (1995) 351.
- 44 M. Schneider, M. Wildberger, M. Maciejewski, D. G. Duff, T. Mallát és A. Baiker, *J. Catal.* 148 (1994) 625.
- 45 R. I. Feigin és D. H. Napper, *J. Coll. Int. Sci.* 75 (1980) 525.
- 46 A. R. West: „Solid State Chemistry and its Applications”, Wiley, Chichester, (1984) p. 436.
- 47 M. Haruta és B. Delmon, *J. Chim. Phys.* 83 (1986) 859.

- 48 P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake és N. Toshima, *J. Chem. Phys. B* 103 (1999) 9673.
- 49 H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Jousen, R. Köppler, B. Korall, P. Neitler és J. Richter, *J. Mol. Cat.* 86 (1994) 129.
- 50 H. Bönnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel és K. Siepen, *J. Org. Chem.* 520 (1996) 143.
- 51 H. Bönnemann, R. Brinkmann, P. Neitler, *Appl. Organomet. Chem.* 8 (1994) 361.
- 52 F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia és G. Martra, *Catal. Today* 61 (2000) 165.
- 53 P. R. van Rheenen, M. J. McKelvy és W. S. Glaunsinger, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 151.
- 54 D. N. Furlong, A. Launikonis és W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 80 (1984) 571.
- 55 G. Schmid, A. Lehnert, J. Malm és J. Bovin, *Angew. Chem.* 103 (1991) 852.
- 56 A. Henglein, B. G. Ershov és M. Malow, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14129.
- 57 T. Teranishi, M. Hosoc és M. Miyake, *Adv. Mater.* 9 (1997) 65.
- 58 H. Hirai, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A13 (1979) 633.
- 59 G. W. Busser, J. G. van Ommen és J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1651.
- 60 N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi és K. Asakura, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7448.
- 61 T. Teranishi és M. Miyake, *Chem. Mater.* 10 (1998) 594.
- 62 N. Toshima, T. Takahashi és H. Hirai, *Chem. Letters* (1985) 1245.
- 63 W. Hoogsteen és L. G. J. Fokkink, *J. Coll. Int. Sci.* 175 (1995) 12.
- 64 Y. Nakao és K. Kaeriyama, *J. Coll. Int. Sci.* 110 (1986) 82.
- 65 C. Chou, S. Chu, H. Chiang, C. Huang, C. Lee, S. Sheen, T. Perng és C. Yeh, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9113.
- 66 F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin és M. Figlarz, *Solid State Ionics* 32-33 (1989) 198.
- 67 C. Ducamp-Sanguessa, R. Herrera-Urbina és M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 63-65 (1993) 25.
- 68 E. A. Sales, B. Benhamida, V. Caizergues, J.-P. Lagier, F. Fiévet és F. Bozon-Verduraz, *Appl. Catal. A: General* 172 (1998) 273.
- 69 K. P. de Jong és J. W. Geus, *Appl. Catal.* 4 (1982) 41.
- 70 Z. Király, I. Dékány, A. Mastalir és M. Bartók, *J. Catal.*, 161 (1996) 401.
- 71 I. Dékány, L. Túri, E. Tombácz és J. H. Fendler, *Langmuir*, 11 (1995) 2285.
- 72 I. Dékány, L. Nagy, L. Túri, Z. Király, N. A. Kotov, J. H. Fendler, *Langmuir*, 12 (1996) 3709.
- 73 L. Gy. Nagy és G. Schay, *Magyar Kémiai Folyóirat* 66 (1960) 31.
- 74 I. Dékány, F. Szántó és L. Gy. Nagy *Prog. Colloid Polym. Sci.* 65 (1978) 125.
- 75 I. Dékány, L. Gy. Nagy és G. Schay, *J. Colloid Interface Sci.* 66 (1978) 197.
- 76 G. Schay, *Surface and Colloid Science*, Ed. E. Matijevic, Wiley, London 2 (1969) 155.
- 77 H. H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Holmberg és D. O. Shah, *J. Coll. Int.* 241 (2001) 104.
- 78 M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein és M. Seregina, *Adv. Mater.* 7 (1995) 1000.
- 79 M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius és G. Maire, *Colloids and Surfaces* 5 (1982) 209.
- 80 M. P. Pileni, *Langmuir* 13 (1997) 3266.
- 81 Papp Sz. és Dékány I. *Magyar Kémiai Folyóirat* 106. évf. 8. sz. (2000) 309.
- 82 M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire és P. Stenius, *Catal. Lett.* 9 (1991) 347.
- 83 M. Kishida, T. Fujita, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata és K. Wakabayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 763.
- 84 K. Meguro, M. Torizuka és K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 341.
- 85 K. Esumi, M. Shiratori, H. Ishizuka, T. Tano, K. Torigoe és K. Meguro, *Langmuir* 7 (1991) 457.
- 86 C. Hwang, Y. Fu, Y. Lu, S. Jang, P. Chou, C. R. C. Wang és S. Yu, *J. Catal.* 195 (2000) 336.
- 87 N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A27 (1990) 1225.
- 88 A. Henglein, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6683.
- 89 H. Hirai, Y. Nakao és N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A12 (1978) 1117.
- 90 J. S. Bradley, E. W. Hill, S. Behal és C. Klein, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1234.
- 91 J. S. Bradley, J. M. Millar, E. W. Hill, C. Klein, B. Chaudret és A. Duteuil, *New Frontiers in Catalysis*, ed. L. Gucci et al. (1993) 969.
- 92 J. S. Bradley, E. Hill, M. E. Leonowicz és H. Witzke, *J. Mol. Cat.* 41 (1987) 59.
- 93 E. P. Boonekamp és J. J. Kelly és L. G. J. Fokkink, *Langmuir* 10 (1994) 4089.
- 94 J. J. Kipling: „Adsorption from Solutions of Non-electrolites”, *Academis Press, London, New York* (1965) 135.
- 95 G. Schmid, H. West, H. Mehles és A. Lehnert, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 891.
- 96 H. Blaser, A. Indolese, A. Schneider, H. Steiner és M. Studer, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 173 (2001) 3.
- 97 B. Coq és F. Figureas, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 173 (2001) 117.
- 98 Á. Molnár, A. Sárkány és M. Varga, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 173 (2001) 185.

- 
- 99 Technical Bulletin Pigments, Basic Characteristics of Aerosil, Degussa
- 100 ed. Monlijn, Leeuwen, van Santen: „Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis”, Netherlands Inst. for Catalysis Research (1993)
- 101 G. Farkas, A. Beck, A. Tungler és A. Sárkány, *React. Kinet. Catal. Lett.* 70 (2000) 331.
- 102 T. Mang, Ph.D. Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität, München (1996)
- 103 R. F. Hicks, Q. J. Yen és A. T. Bell, *J. Catal.* 89 (1984) 498.
- 104 A. Palazov, G. Kadinov, Ch. Bonev és D. Shopov, *J. Catal.* 74 (1982) 44.
- 105 G. J. Blyholder, *Vacuum Sci. Technol.* 11 (1974) 865.
- 106 M. Crocker, R. H. M. Herold, J. B. Buglass és P. Companje, *J. Catal.* 141 (1993) 713.
- 107 J. P. Colmann, L. S. Hegedűs, J. R. Norton és R. G. Finke: „Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry”, (University Science Books, Mill Valley, CA, 1987) 90.
- 108 V. Bolis, A. Cavenago és B. Fubini, *Langmuir* 13 (1997) 895.
- 109 W. Einicke, R. Schölller, M. Heuchel, P. Bräuer és U. Messow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 535.
- 110 A. Gierak és R. Leboda, *Chemia Analytyczna* 33 (1988) 735.
- 111 Y. H. Shen és T. H. Chaung, *Environment International* 24 (1998) 497.
- 112 H. Zhang, P. L. Dublin, J. Ray, G. S. Manning, C. N. Moorefield és G. R. Newkome, *J. Phys. Chem. B* 103. (1999) 2347.
- 113 L. S. Li, R. Wang, M. Fitzsimmons és D. Li, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11195.
- 114 P. G. van Patten, A. P. Shreve és R. J. Donohoe, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5986.
- 115 A. van der Scheer, M. A. Tanke és C. A. Smolders, *Chem. Soc. Faraday Discuss.* 65 (1978) 264.
- 116 L. M. Bronstein, O. A. Platonova, A. N. Yakunin, I. M. Yanovskaya, P. M. Valetsky, A. T. Dembo, E. E. Makhaeva, A. V. Mironov és A. R. Kholov, *Langmuir* 14 (1998) 252.
- 117 Y. Liu, A. Wang és R. O. Claus, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2265.
- 118 Sz. Papp, A. Szűcs és I. Dékány, *Appl. Clay Sci.* 19 (2001) 155.
- 119 G. Chen, W. Chou és C. Yeh, *Appl. Catal.* 8 (1983) 389.
- 120 K. M. E. Attyia és N. E. Fouad, *J. Thermal Analysis* 42 (1994) 1207.
- 121 N. R. Avery és J. V. Sanders, *J. Catal.* 18 (1970) 129.
- 122 G. Kramer, H. M. Buchhammer és K. Lunkwitz, *Coll. Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects* 137 (1998) 45.
- 123 M. Lütt, M. R. Fitzsimmons és D. Li *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 400.
- 124 S. Schwarz, H. M. Buchhammer, K. Lunkwitz és H. J. Jacobasch *Coll. Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects* 140 (1998) 377.
- 125 T. Narita, H. Miura, M. Ohira, H. Hondou, K. Sugiyama, T. Matsuda és R. Gonzalez, *Appl. Catal.* 32 (1987) 185.
- 126 L. W. Konopny, A. Juan és D. E. Damiani, *Appl. Catal. B: Environmetal* 15 (1998) 115.
- 127 Y. K. Kang, J. A. Skiles és J. P. Wightman, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1448.
- 128 G. Marques de Cruz, G. Djega-Mariadassou és G. Bugli, *Appl. Catal.* 17 (1985) 205.
- 129 P. G. Menon, *J. Mol. Cat.* 59 (1990) 207.
- 130 D. G. Duff, T. Malláat, M. Schneider és A. Baiker, *Appl. Catal. A: General* 133 (1995) 133.
- 131 T. C. Basso, Z. Zhang és W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. A: General* 79 (1991) 227.
- 132 C. A. Querini és S. C. Fung, *Appl. Catal. A: General* 117 (1994) 53.
- 133 P. Magnoux és M. Guisnet, *Appl. Catal.* 38 (1988) 341.
- 134 B. Heinrichs, F. Noville és J.-P. Pirard, *J. Catal.* 170 (1997) 366.
- 135 A. Sárkány, A. Horváth és A. Beck, *Appl. Catal. A: General* (2002)
- 136 B. Chen és J. L. Falconer, *J. Catal.* 144 (1993) 214.
- 137 J. Raskó, J. Bontovics és F. Solymosi, *J. Catal.* 146 (1994) 22.
- 138 J. L. Davis és M. A. Barteau, *Surf. Sci.* 197 (1988) 123.
- 139 J. L. Davis és M. A. Barteau, *Surf. Sci.* 235 (1990) 235.
- 140 R. Shekhar és M. A. Barteau, *Catal. Lett.* 31 (1995) 221.
- 141 J. M. Davidson, C. M. McGregor és L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 108.
- 142 E. Yagasaki és R. I. Masel, *Catalysis* 11 (1994) 165.
- 143 R. Shekhar, M. Barteau, R. V. Plank és J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7939.
- 144 E. Borello, A. Zecchina és C. Morterra, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2938.
- 145 D. Pope, D. S. Walker és R. L. Moss, *J. Catal.* 28 (1973) 46.
- 146 C. D. Tait, D. R. Janecky és P. S. Z. Rogers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Pergamon Press, USA, Vol. 55 (1991) 1253.
- 147 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation (1992) 234.
- 148 R. L. Burwell, *Langmuir* 2 (1986) 2.

- 
- 149 C. B. Wang és C. T. Yeh, *Appl. Catal. A: General* 209 (2001) 1.  
150 A. G. Klapton, *Plat. Met. Rev.* 21 (1977) 44.  
151 N. N. Greenwood és A. Earnshaw: „Az elemek kémiája III.”, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1999) 1572.  
152 S. E. Livingstone: „The chemistry of Rh, Ru, Pd, Os, Ir and Pt”, Pergamon Press (1973) 1274.  
153 M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczyk és Z. Karpinski, *J. Catal.* 195 (2000) 304.  
154 P. C. Aben, *J. Catal.* 10 (1968) 224.  
155 J. E. Benson, H. S. Hwang és M. J. Boudart, *J. Catal.* 30 (1973) 146.  
156 A. Palazov, C. C. Chang és R. J. Kokes, *J. Catal.* 36 (1975) 338.  
157 S. Ichikawa, H. Poppa és M. Boudart, *J. Catal.* 91 (1985) 1.  
158 J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers és A. M. L. Hustings, *Catal. Rev-Sci. Eng.* 27 (1985) 151.  
159 J. L. Lemaître, P. G. Menon és F. Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, ed. F. Delannay, Marcel Dekker Inc., N. Y., Basel (1984) 299.  
160 H. Conrad, G. Ertl, J. Koch és E. E. Latta, *Surf. Sci.* 43 (1974) 462.  
161 C. A. Müller, M. Maciejewski, R. A. Koepfel és A. Baiker, *Catal. Today* 47 (1999) 245.  
162 T. A. Dorling és R. L. Moss, *J. Catal.* 7 (1967) 378.  
163 D. Lomot, W. Juszczyk, Z. Karpinski és F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 2015.  
164 A. S. Lisitsyn, P. A. Simonov, A. A. Ketterling és V. A. Likholobov, *Preparation of Catalysts V* eds. G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange és B. Delmon, Elsevier, Amsterdam (1991) 449.  
165 N. Krishnakutty, J. Li és M. A. Vannice, *Appl. Catal. A: General* 173 (1988) 137.  
166 K. Muto, N. Katada és M. Niwa, *Appl. Catal. A: General* 134 (1996) 203.  
167 F. H. Ribeiro, A. E. Schach von Wittenau, C. H. Bartholomew és G. A. Somorjai, *Cat. Rev.* 39 (1997) 49.  
168 M. Boudart *J. Mol. Cat.* 30 (1985) 27.  
169 M. Boudart, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.  
170 M. Boudart és M.A. McDonald, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2185.  
171 M. Primet, E. Garbowski, M. V. Mathieu és B. Imelik, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 76 (1980) 1942.  
172 J. L. Garnett és W. A. Sollich-Baumgartner, *Adv. Catal.* 16 (1966) 95.  
173 N. K. Pande és A. T. Bell, *J. Catal.* 97 (1986) 137.  
174 T. E. Fischer, S. R. Kelemen és H. P. Bonzel, *Surface Sci.* 64 (1977) 157.  
175 J. A. Silvent és P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1960) 1033.  
176 P. Tétényi és Z. Paál, *Z. Phys. Chem.* 80 (1972) 63.  
177 Y. I. Derbentsev, Z. Paál és P. Tétényi, *Z. Phys. Chem.* 80 (1972) 51.  
178 H. Kubicka, *J. Catal.* 12 (1968) 233.  
179 P. Chou és M. A. Vannice, *J. Catal.* 107 (1987) 140.  
180 P. Tétényi és L. Babernics, *J. Catal.* 8 (1967) 215.  
181 D. Shopov, A. Palazov és A. Andreev, 4th Int. Congr. Catal., Moscow, (1969) paper No. 30.  
182 R. Z. C van Meerten, A. C. Verhaak és J. W. E Coenen, *J. Catal.* 44 (1976) 217.  
183 L. Babernics és P. Tétényi, *J. Catal.* 17 (1970) 35.  
184 M. Boudart, *Proc. 6th Int. Congr. Catal.* 1 (1976) 1.  
185 G. C. Bond, *Surf. Sci.* 15. (1985) 966.  
186 M. Guerin, C. Kappenstein, F. Alvarez, G. Gianetto és M. Guisnet, *Appl. Catal.* 45 (1988) 325.  
187 A. F. Flores, R. L. Burwell és J. B. Butt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 88. (1992) 1191.  
188 J. M. Basset, G. Dalmai-Imelik, M. Primet és R. Mutin, *J. Catal.* 37 (1975) 22.  
189 R. L. Moss, D. Pope, B. J. Davis és D. H. Edwards, *J. Catal.* 58. (1979) 206.  
190 S. D. Lin és A. M. Vannice, *J. Catal.* 143 (1993) 539.  
191 P. Chou és M. A. Vannice, *J. Catal.* 107 (1987) 129.  
192 L. van Tiep, M. Bureau-Tardy, G. Bugli, G. Djega-Mariadassou, M. Che és G. C. Bond, *J. Catal.* 99 (1986) 449.  
193 F. Figures, R. Gomez és M. Primet, *Adv. Chem. Ser.* 121 (1973) 480.  
194 G. L. Nyberg és N. N. Richardson, *Surf. Sci.* 85 (1979) 335.  
195 A. Frennet és C. Hubert, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 163 (2000) 163.  
196 L. Gonzalez-Tejuca, K. Aika, S. Namba és J. Turkevich, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1399.  
197 D. A. Cadenhead és N. G. Masse, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3558.  
198 C. A. Leon y Leon és M. A. Vannice, *Appl. Catal.* 69 (1991) 305.  
199 G. A. Martin és J. A. Dalmon, *J. Catal.* 75 (1982) 233.  
200 T. A. Dorling és R. L. Moss, *J. Catal.* 5 (1966) 111.  
201 V. Nikolajenko, V. Bosacek és V. L. Danes, *J. Catal.* 2 (1963) 127.  
202 A. Benedetti, G. Cocco, S. Enzo és F. Pinna, *React. Kinet. Catal. Lett.* 13 (1980) 291.

- 
- 203 A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma és F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A: General* 173 (1998) 247.  
204 J. Okal és H. Kubicka, *Appl. Catal. A: General* 209 (2001) 375.  
205 J. Okal és H. Kubicka, *Appl. Catal. A: General* 171 (1998) 351.  
206 P. Marecot, E. Paraiso, J. M. Dumas és J. Barbier, *Appl. Catal.* 74 (1991) 261.  
207 A. Amano és G. Parravano, *Adv. Catal.* 9 (1957) 716.  
208 R. Szymanski, H. Charcosset, P. Gallezot, J. Massardier és L. Tournayan, *J. Catal.* 97 (1986) 366.  
209 J. J. Chen és E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1606.  
210 F. M. Hoffman, *Surf. Sci. Rep.* 3 (1983) 107.  
211 A. M. Bradshaw és F. M. Hoffmann, *Surf. Sci.* 72 (1978) 513.  
212 A. Ortega, F. M. Hoffmann és A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 119 (1982) 79.  
213 A. Palazov, G. Kadinov, Ch. Bonev és D. Shopov, *J. Catal.* 74 (1982) 44.  
214 L. Sheu, Z. Karpinski és W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4890.  
215 A. Guerrero-Ruiz, S. Yang, Q. Xin, A. Maroto-Valiente, M. Benito-Gonzalez és I. Rodríguez-Ramos, *Langmuir* 16 (2000) 8100.  
216 K. Hayek, M. Fuchs, B. Klötzer, W. Reichl és G. Rupprecher, *Top. Catal.* 13 (2000) 55.  
217 J. Inukai, K. Asakura és Y. Iwasawa, *J. Catal.* 143 (1993) 22.  
218 P. S. Sai Prasad, N. Lingaiah, P. Kanta Rao, F. J. Berry és L. E. Smart, *Catal. Lett.* 35 (1995) 345.  
219 R. Z. C. van Meerten, T. F. M. de Graaf és J. W. E. Coenen, *J. Catal.* 46 (1977) 1.  
220 P. Chou és M. A. Vannice, *J. Catal.* 104 (1987) 17.  
221 P. G. Menon és G. F. Froment, *J. Catal.* 59 (1979) 138.  
222 D. Potoczna-Petru, J. M. Jablonski, J. Okal és L. Krajczyk, *Appl. Catal. A: General* 175 (1998) 113.



## 7. PUBLIKÁCIÓK

### AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

1. A. Beck, A. Horváth, A. Szűcs, Z. Schay, Z. E. Horváth, Z. Zsoldos, I. Dékány and L. Guzzi: "Pd nanoparticles prepared by „controlled colloidal synthesis” in solid-liquid interfacial layer on silica. I. Particle size regulation by reduction time” *Catal. Letters*, 65 (2000) 33.
2. A. Horváth, A. Beck, A. Sárkány, Zs. Koppány, A. Szűcs, I. Dékány, Z. E. Horváth and L. Guzzi: "Effect of different treatments on Aerosil silica-supported Pd nanoparticles produced by controlled colloidal synthesis” *Solid State Ionics*, 141 (2001) 147.
3. L. Guzzi, A. Beck, A. Horváth and D. Horváth: "From molecular clusters to metal nanoparticles” *Topics in Catalysis*, 19 (2002) 157.
4. A. Horváth, A. Beck, Zs. Koppány, A. Sárkány and L. Guzzi: "Sol-derived Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst: characterization and activity in benzene hydrogenation” *J. Mol. Cat. A: Chemical* (2002), in press
5. A. Horváth, A. Beck, A. Sárkány and L. Guzzi: "TPO characterization of ethanol reduced Pd nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>” *Solid State Ionics*, (2002), in press

### AZ ÉRTEKEZÉSHEZ KAPCSOLÓDÓ ELŐADÁSOK ÉS POSZTEREK

1. A. Horváth, A. Szűcs, Zs. Koppány, A. Beck, Z. Zsoldos, I. Dékány and L. Guzzi: "Structural and catalytical characterization of monodisperse Pd(0) nanoparticles prepared in solid-liquid interfacial layer on SiO<sub>2</sub>” 4<sup>th</sup> *Pannonian International Symposium on Catalysis*, Smolenice, Slovakia, 1998.
2. A. Beck, A. Horváth, D. Horváth, Zs. Koppány, Z. Schay, L. Guzzi, A. Szűcs, L. Turi, I. Dékány, Z. E. Horváth and Z. Zsoldos: "The structure and catalytic properties of monodisperse Pd/SiO<sub>2</sub> prepared by controlled colloidal Synthesis (CCS)” 9<sup>th</sup> *Symposium on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, Southampton, England, 1998.
3. A. Beck, A. Horváth, L. Guzzi, A. Szűcs, I. Dékány and Z. E. Horváth: "Study on the regulation of the size of Pd particles prepared in solid/liquid interfacial layer on SiO<sub>2</sub>”

*Workshop on COST D15, „Interfacial Chemistry and Catalysis”, Budapest, Hungary, 1999.*

4. **A. Horváth**, A. Beck, L. Gucci, A. Szűcs, I. Dékány and Z. E. Horváth: “Effect of different treatments on Aerosil silica-supported Pd nanoparticles produced by „controlled colloidal synthesis” *XIV<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids*, Budapest, Hungary, 2000.
5. **A. Horváth**, A. Beck, L. Gucci, A. Szűcs, I. Dékány and Z. E. Horváth: “Study on the effect of different parameters on the Pd nano-particles produced by „controlled colloidal synthesis” on silica gel” *3<sup>th</sup> International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e.V.*, Budapest, Hungary, 2000.
6. L. Gucci, A. Beck, **A. Horváth** and D. Horváth: “From metal clusters to metal nanoparticles” *Pacificchem 2000 “Nanomaterials: Synthesis, characterization and Catalysis”*, Honolulu, US, 2000.
7. **A. Horváth**, A. Beck, L. Gucci, A. Szűcs and I. Dékány: “Comparative study of Pd nanoparticles on SiO<sub>2</sub> prepared by Controlled Colloidal Synthesis (CCS), sol deposition and impregnation technique” *1<sup>th</sup> EFCATS School on Catalysis „New Trends in Catalysis Research and Application”*, Prague, Czech Republic, 2001.
8. A. Beck, **A. Horváth**, A. Sárkány, L. Gucci, A. Szűcs and I. Dékány: “SiO<sub>2</sub> supported Pd nanoparticles prepared by liquid phase reduction” *10<sup>th</sup> Symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis*, Lyon, France, 2001.
9. **A. Horváth**, A. Beck, L. Gucci, A. Szűcs and I. Dékány: “Pd nanoparticles: Comparison of Pd/SiO<sub>2</sub> prepared by Controlled Colloidal Synthesis (CCS), sol deposition and impregnation technique” *5<sup>th</sup> European Congress on Catalysis*, Limerick, Ireland, 2001.
10. **Horváth A.**: “Szilika hordozós Pd nanorészecskék kolloidkémiai előállítása és jellemzése” *Katalízis Munkabizottsági Ülés*, Kecskemét, 2001.

#### **AZ ÉRTEKEZÉSHEZ SZOROSAN NEM KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK**

1. Fejes P., Nagy J., Lázár K., **Horváth A.** és Halász J.: “Izomorf módon helyettesített ZSM-5 zeolitok hőkezelése és ennek jelentősége a heterogén katalízisben” *Magyar Kémiai Folyóirat* 103 (1997) 531.
2. A. Sárkány, **A. Horváth** and A. Beck: “Hydrogenation of acetylene over low loaded Pd and Pd-Au/SiO<sub>2</sub> catalysts” *Appl. Catal. A: General* (2002), nyomdában

## 8. AZ ÉRTEKEZÉS ÖSSZEFOGLALÓJA

### 1. ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉS

Napjainkban a modern anyagtudomány felgyorsult fejlődésének lehetünk tanúi. Az űrtechnika, az elektronikai- és félvezető-ipar új típusú anyagokat igényel, melyek különleges mechanikai, optikai, kémiai tulajdonságokkal és különleges elektronszerkezettel rendelkeznek. Így a nanoméretű anyagok vizsgálata is egyre nagyobb szerepet kap, hiszen a néhány száz atomból álló részecskék a tömbfázistól eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek.

A heterogén katalízis az a terület, ahol adott hordozóra felvitt nanoméretű anyagok (fémek) már régóta használatban vannak. Nagy felületi energiájuknak köszönhetően a néhány nanométeres fémrészecskék rendkívül érzékenyek környezetük változásaira, a termodinamikai hajtóerő hatására megfelelő stabilizálás hiányában szinterelődnek. Különleges elektronos és morfológiai tulajdonságaik miatt a kis részecskék megváltozott katalitikus aktivitást mutatnak. A nanoméretű fémek katalitikus tulajdonságairól szerzett jelenlegi tudásunk még korántsem elegendő, ezért van szükség újabb és újabb kutatásokra. Ehhez azonban olyan katalizátorkészítő módszereket kell alkalmazni, melyek lehetőséget adnak a célzott szerkezet és morfológia megvalósítására.

Az egyforma méretű fémrészecskék létrehozásának igényét szem előtt tartva, a kolloidkémiai eljárások ígéretes megoldásnak látszanak. A néhány nanométeres részecskék előállításához a göcképződés és göcnövekedés sebességének optimális viszonyát kell megtalálnunk, illetve a részecske növekedését kell geometriailag korlátoznunk. A fémionok oldatban lejátszódó redukciója nanoméretű részecskéket eredményez, melyek csupán stabilizátorok jelenlétében őrzik meg eredeti méretüket. A stabilizátor szerepét maga a hordozó felülete is betöltheti. Ebben az esetben a fémionok redukciója kétkomponensű oldószerkegelyben szuszpendált hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében történik. E "részecskenyövesztési módszer" alkalmazásakor – optimális körülmények között – az oldószerkegely egyik komponense, pl. az etanol, oly mértékben feldúsul a hordozó határfelületi rétegében, hogy az oldatfázisbeli koncentrációja elhanyagolhatóvá válik. Így a határfelülethez diffundáló Pd prekursor ionokat az ott lévő etanol redukálni képes. E módszerrel egy lépésben hordozós katalizátor állítható elő. Másik megoldás lehet a folyadékfázisban keletkező fémrészecskék aggregációjának megakadályozására a polimer típusú stabilizátorok alkalmazása. Ekkor a redukációs folyamat eredményeként szolt kapunk,

amelyet alkalmas körülmények között hordozóra vihetünk. A "szol-módszerrel" készült hordozós katalizátorok azonban jelentős szerves szennyezést tartalmaznak.

Munkám során a folyadékfázisú redukción alapuló kolloidkémiai módszerekkel nyerhető  $\text{SiO}_2$  hordozós Pd katalizátorok tulajdonságainak elemzésén keresztül ezen előállítási módszereket értékeltem és a tradicionális impregnációs technika előnyeivel és hátrányaival vetettem össze.

**Munkám célkitűzései a következőkben foglalhatók össze:**

- A szilárd/folyadék határfelületi rétegben történő részecskenyeresztéssel, valamint a fémszolok adszorpciója révén hordozós Pd katalizátorok előállítása és szerkezetvizsgálata;
- Egyforma méretű (monodiszperz) fémrészecskék előállítási körülményeinek meghatározása és a méretszabályozás lehetőségeinek vizsgálata;
- Az egyes előállítási módokkal készült minták katalitikus tulajdonságainak és az esetleges szennyezők aktivitásra kifejtett hatásának vizsgálata.

## 2. KÍSÉRLETI RÉSZ

A katalizátorok készítéséhez  $\text{PdCl}_2$  illetve  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  fémprekurzorokat és Aerosil típusú, pórusmentes szilícium-dioxidot használtunk.

A  $\text{Pd}^{2+}$  ionokat a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében etanollal redukáltuk. Az etanol/toluol/Aerosil illetve az etanol/víz/Aerosil szuszpenziókban a hordozón történő adszorpció hatására a kétkomponensű folyadékelegy összetétele megváltozott. E koncentrációváltozást refraktométerrel illetve gázkromatográfiásan mértük. A mérések eredménye alapján meghatároztuk az etanol adszorpció többletizotermáit, és kiválasztottuk az optimális elegyösszetételt. A redukációs folyamat egyes paramétereit változtatva különböző részecskeméretű Pd/ $\text{SiO}_2$  mintákat készítettünk.

A Pd szolokat szintén  $\text{Pd}^{2+}$  ionok etanollal végzett folyadékfázisú redukciójával állítottuk elő és poli-diallil-dimetil-ammonium-klorid (PDDA) jelenlétében stabilizáltuk. A  $\text{PdCl}_2$  oldathoz különböző mennyiségű etanolt és PDDA-t adva, eltérő méretű fémrészecskéket állítottunk elő. A szolokat Aerosilen adszorbeáltatva hordozós katalizátorokat nyertünk.

Referenciaként az Aerosil  $\text{Pd}^{2+}$  ionokkal impregnált mintáit használtuk, amelyeket különböző hőmérsékleten kalcináltuk és redukáltuk.

A Pd részecskék méretét transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) és CO-kemisorpció mérések segítségével határoztuk meg. A kristályos Pd fázisok jelenlétét

röntgendiffrakcióval (XRD) mutattuk ki, a Pd oxidációs állapotát és a minták felületi összetételét röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS) segítségével jellemeztük. Hőmérséklet programozott redukciós (TPR) mérésekkel vizsgáltuk nullától eltérő oxidációs állapotú Pd komponensek esetleges jelenlétét és a fémprekurzorok redukálhatóságának hőmérsékletét. Az előállított minták fémtartalmát röntgenfluoreszcencia (XRF) mérésekkel határoztuk meg, a klórtartalmat pedig prompt-gamma aktivációs analízissel mértük. Az előállítás körülményeiből adódó szerves maradványok mennyiségéről és minőségéről hőmérséklet programozott oxidációs (TPO) mérések adtak információt. Szintén TPO-módszerrel vizsgáltuk PdO/SiO<sub>2</sub> minták gázfázisú etanollal végzett redukciója során képződött szénlerakódások természetét. A hordozós katalizátorok szerkezetének jellemzéséhez rotációs viszkoziméterrel reológiai méréseket végeztünk. A Pd felület jellemzéséhez az adszorbeált CO infravörös-spektrumát vettük fel.

A minták katalitikus aktivitását a benzol hidrogénezési reakciójában vizsgáltuk áramlásos reaktorban, gázkromatográfias analízissel. A reakciósebességeket 393 K-en "ahogy jött" állapotban és különböző hőmérsékletű oxidációs és redukációs előkezelések után határoztuk meg.

### **3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK**

#### **1. A mére szabályozás lehetőségeinek vizsgálata**

1.1. Megállapítottuk, hogy etanol/toluol elegyben a folyamatosan redukálódó fémionok a kezdeti göcképződés után már csak a kialakult kis részecskék méretét növelik és újabb göcöket nem hoznak létre. Ezt bizonyítja, hogy a redukált Pd tömege (mennyisége) és a gömb alakúnak feltételezett részecskék mérete közötti összefüggést leíró elméleti görbe és a kísérleti eredmények egybeestek.

1.2. Etanol/víz elegyben a göcképződés és a göcnövekedés időben nehezen választható szét és a méret növelése egyúttal a méreteloszlás kiszélesedéséhez vezet. A részecskeméretet a hőmérséklet, illetve a kezdeti ionkoncentráció változtatásával szabályoztuk.

1.3. A szol-módszer esetén a PDDA stabilizátor hatékonyan megakadályozza a folyadékfázisban keletkezett részecskék aggregációját. A Pd részecskék méretének 3 nm-re való csökkentését az etanol és a polimer mennyiségének növelésével értük el. A szol hordozón történő adszorbeáltatása egyenletes eloszlású, nem szinterelődött Pd részecskéket eredményez.

1.4.A kolloidkémiai eljárásokkal előállított Pd/SiO<sub>2</sub> minták kb. 573-673 K-ig hidrogénben, illetve levegőben végzett kezelések során megőrzik eredeti méretüket és méreteloszlásukat.

## 2. A katalizátorok szennyezettségének vizsgálata

2.1.A szerves szennyezők TPO-technikával történő vizsgálata azt mutatta, hogy a toluol, illetve Pd-acetát mint szennyezőforrás, nem játszik szerepet. A TPO mérések során a CO<sub>2</sub> általában 540-643 K között, egy viszonylag éles csúcsként jelent meg. Az éles csúcsok többnyire a fém közelében található szerves maradványok eltávozására utalnak, amely a fémen aktiválódó oxigén segítségével, katalitikus úton, szén-dioxiddá ég el. A sok polimert tartalmazó szol-módszerrel készült minta TPO görbéje eltérő jellegű – itt feltehetőleg a fémfelület egy része is szénmaradványokkal borított.

2.2.A folyadékfázisú redukciónál visszamaradó etanol és acetaldehid a TPO és TPD mérések alapján, a hordozóról kis hőmérsékleten deszorbeálódik. A spektrum magasabb hőmérsékleti tartományában észlelt egyéb szerves fragmentumok a redukciónál folyamatban és a szárítás folyamán, illetve a TPO mérés során keletkező melléktermékeknek tulajdoníthatók.

2.3.A PdO/SiO<sub>2</sub> gázfázisú etanollal végrehajtott redukciónál után felvett TPO-spektrumban azonnali CO<sub>2</sub>-képződést tapasztaltunk, továbbá egy 500 K körüli, széles csúcsot észleltünk. Az első csúcs az etanol bomlásakor keletkező CO oxidációjának tulajdonítható, a másik, széles csúcs a fém felületén illetve annak közelében lévő szerves maradványok oxidációjával hozható összefüggésbe.

2.4.A részecskenövesztéssel készült katalizátorok szárítási folyamatát modellező kísérletünk azt tanúsította, hogy a 353 K-es levegő jelenléte elősegíti a fémen lévő CO és egyéb más redukciónál melléktermék deszorpcióját és oxidációját. Ez az „öntisztulás” nagy jelentőséggel bír a minták katalitikus alkalmazásának szempontjából.

2.5.Az 573 K-es kalcinálás alkalmazásakor – XPS és XRD méréseink szerint – a szénmaradványok eltávozása mellett a fém részben vagy teljes egészében oxidálódik. Ugyanakkor a CO-kemisorpciónál származó és a TEM mérések alapján számított diszperzitás-értékek a kiindulási állapotban viszonylag jól egyeznek és az oxidációs/redukciónál kezelés után sem változnak (kivéve a több polimerrel készült szolos minta), tehát a szénszennyezés döntő hányada a hordozóról származik.

### **3. A katalizátorok aktivitása a benzol hidrogénezési reakciójában**

- 3.1.A CO-kemisorpcióval kapott, illetve a TEM-mérések segítségével meghatározott diszperzitásokkal számolt TOF értékek kalcinálás és redukálás után megnövekedtek. Az észlelt aktivitás-növekedés a kalcinálás és redukálás során bekövetkező Pd/PdO/Pd fázisátmenet következtében átrendeződött Pd felület jelenlétével magyarázható. Az általunk alkalmazott 353 K-es hidrogénes kezelés után az előzetes oxidáció miatt sok hibahellyel rendelkező, rendezetlen Pd felület marad, mely feltehetően a kevésbé erősen kötődő hidrogén mennyiségét megnövelve, a benzol konverzió növekedését okozza.
- 3.2.Kemisorbeált CO-dal végzett infravörös vizsgálatok azt mutatták, hogy a PdO redukálásakor feltehetőleg nyitottabb, rendezetlenebb Pd felület jött létre (a két vizsgált monodiszperz minta esetében a Pd(100) felületen kötött CO-nak köszönhető 1980-1990  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható sáv intenzitása megnőtt).
- 3.3.A kalcinálási lépések utáni redukció hőmérsékletének változtatásával reverzibilisen változó reakciósebességi értékeket kaptunk. A tapasztaltakat azzal magyarázzuk, hogy nagyobb redukációs hőmérsékleten a Pd felület egyenetlensége kezd „kisimulni”, ami az aktivitás csökkenését eredményezi. Az ismételt oxidáció után kis hőmérsékletű redukcióval újra előállítható a rendezetlenebb és aktívabb Pd felület.

## **9. SUMMARY**

### **1. INTRODUCTION**

Nowadays we can witness an ever increasing progress of materials science. In the field of space technology, electronics and semiconductor industry there is a growing need for novel materials, which possess unique mechanical, electronic, optical and chemical properties. Thus, investigation of nanosize materials is of great importance, as particles built up from only a few hundreds of atoms have characteristics different from the bulk.

Nanosize materials, primarily metal particles dispersed on a support, have been applied for a long time in the field of heterogeneous catalysis. Due to their high surface excess energy, metal particles several nanometers in diameter are very sensitive to changes in their environment, and in the absence of sufficient stabilization thermodynamical driving forces cause aggregation. As a result of their special electronic and morphological properties, these small particles show unique catalytic activity. The knowledge obtained about the catalytic behaviour of nanosize metals is by no means complete, and so there is a need for further investigations. This research requires synthesis methods by which the planned catalyst structure and morphology can be realized.

Aiming the preparation of monodisperse metal particles, colloid chemical synthesis methods are likely to offer intriguing possibilities. In order to produce particles a few nanometer in diameter, the rate of nucleation and particle growth must be well balanced or particle growth should be geometrically restricted. Reduction of metal precursor ions in the liquid phase results in the formation of nanoparticles, which are able to maintain their integrity only in the presence of stabilizers.

The support surface itself may also act as a stabilizer. In this case the reduction of metal ions takes place in the solid/liquid interfacial layer of the support suspended in a binary liquid system. Under optimal circumstances the concentration of one solvent component, that of ethanol, is greatly increased in the interfacial layer of the support, while it becomes almost negligible in the bulk solution. The precursor ions diffusing into the interfacial layer are reduced by ethanol. Thus, by the above method that we call "controlled colloidal synthesis" (CCS), supported metal catalysts can be prepared in a single synthetic step. Aggregation of metal nanoparticles formed by liquid phase reduction can also be prevented by the use of polymers. Doing so, the reduction step results in a sol which can subsequently

be deposited on a support. However, supported metal catalysts prepared by this so-called “sol method” usually contain a significant amount of organic contamination.

In the present work the above colloid chemical preparation methods are evaluated through the investigation of supported Pd nanoparticles prepared by these liquid phase reduction techniques. Advantages and disadvantages of these colloid chemical methods as compared to the more traditional impregnation technique are also discussed.

**The aim of this work can be summarized as follows:**

- To prepare supported Pd catalysts both by particle growth in the solid/liquid interfacial layer of the support and by adsorption of sols, and to investigate the structure of the catalysts;
- To determine the conditions by which monodisperse metal nanoparticles can be produced, and to study the possibility of size control;
- To investigate the catalytic performance of samples prepared by the different methods, and to reveal the possible effect of contamination on catalytic activity.

## **2. EXPERIMENTAL**

The samples were synthesized using PdCl<sub>2</sub> or Pd(OAc)<sub>2</sub> as metal precursor and Aerosil, nonporous SiO<sub>2</sub> as support.

Pd<sup>2+</sup> ions were reduced by ethanol in the solid/liquid interfacial layer of the support. In ethanol/toluene/Aerosil or ethanol/water/Aerosil suspensions composition of the binary liquid mixture has been changed due to adsorption on the support. This change in the concentration was measured by refractometer or gas chromatograph. Based on these results, the adsorption excess isotherms of ethanol were determined, and the optimal compositions of the systems were chosen. Parameters of the reduction process were altered to obtain SiO<sub>2</sub> supported Pd nanoparticles of different size.

Pd sols were prepared by ethanol reduction of Pd<sup>2+</sup> ions and were stabilized by poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). By addition of different amounts of ethanol and PDDA to the PdCl<sub>2</sub> solution, nanoparticles of different size were obtained. Supported catalysts were prepared by the adsorption of the sols onto Aerosil.

Reference samples were prepared by impregnation of Aerosil with Pd<sup>2+</sup> ions followed by oxidation and reduction at different temperatures.

Particle size and Pd dispersion were determined by means of transmission electron microscopy (TEM) and CO-chemisorption measurements. The presence of crystalline Pd

phases was revealed by X-ray powder diffraction (XRD), the oxidation state of Pd and the surface composition of the catalysts were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Temperature programmed reduction (TPR) was applied to test the presence of Pd species other than Pd<sup>0</sup> and to set the reduction temperature of Pd precursors. X-ray fluorescence (XRF) was used to measure the metal content of the samples. Prompt-gamma activation analysis served to determine the chloride content. Temperature programmed oxidation (TPO) gave information on the amount and the nature of organic contamination originating from the preparation conditions. The nature of carbonaceous deposits formed during the reduction of PdO/SiO<sub>2</sub> by gas phase ethanol was also investigated. The structures of the supported catalysts were further characterised by rheological measurements applying a rotational viscosimeter. The morphology of Pd was investigated by infrared spectroscopic (FTIR) measurements of adsorbed CO.

Catalytic activity was tested in the gas phase benzene hydrogenation reaction in a plug-flow reactor coupled with a gas chromatograph for analysis. Reaction rates were measured at 393 K in "as received" state and after oxidation and reduction treatments at different temperatures.

### **3. NEW SCIENTIFIC RESULTS**

#### **1. Possibilities of size control**

- 1.1. In ethanol/toluene liquid mixture after the initial nucleation Pd<sup>2+</sup> ions being reduced do not form new nuclei but are deposited on the surface of the nuclei already formed. The experimental data coincide with the theoretical curve describing the dependence of the diameter of spherical particles on the amount of Pd, supporting the above-mentioned conclusion.
- 1.2. In ethanol/water liquid mixture nucleation and particle growth can hardly be separated in time, and increase of the Pd particle size leads to a more heterogeneous size distribution. The Pd particle size could be controlled by variation of the reduction temperature and the initial Pd<sup>2+</sup> ion concentration.
- 1.3. Using the sol deposition method, the presence of PDDA stabilizer prevents the aggregation of Pd particles formed in liquid phase. Decrease of Pd particle size down to 3 nm was accomplished by increasing the ethanol and PDDA concentrations. Adsorption of the sols onto the support results in stable, evenly distributed Pd particles.

1.4. Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by colloid chemical methods maintain their original particle size and size distribution during calcination and/or reduction up to 573-673 K.

## 2. Carbonaceous contamination of the catalysts

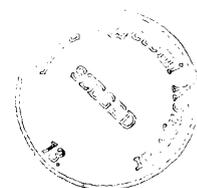
2.1. TPO investigations of carbonaceous deposits showed that toluene and Pd-acetate do not play a significant role as sources of contamination. During TPO measurements CO<sub>2</sub> appeared as a rather sharp peak generally between 560-643 K. The sharp peak indicates the removal of deposits located near the metal particles that convert to CO<sub>2</sub> in a catalytic reaction with oxygen activated on Pd. The TPO spectrum of sample prepared from Pd sol containing a higher amount of polymer has a different character – in this case the metal surface is likely partly covered.

2.2. According to TPO and TPD measurements, ethanol and acetaldehyde remaining from the liquid phase reduction desorb from the support surface at low temperatures. Other organic fragments observed in the higher temperature range of the TPO spectrum are assigned to byproducts formed during the reduction and subsequent drying, as well as during the TPO run.

2.3. In TPO spectra taken after gas phase ethanol reduction of PdO/SiO<sub>2</sub> immediate CO<sub>2</sub> formation was observed, and a broader peak around 500 K was also seen. The first peak is attributed to the oxidation of CO formed by the decomposition of ethanol on Pd surface. The other, broad peak is related to the oxidation of the organic residues located on the metal particles and near to metal particles.

2.4. Experiments modelling the drying process of samples prepared by CCS revealed that the presence of air at 353 K promotes desorption and oxidation of CO and other reduction byproducts. This “self-cleaning” behaviour is of great importance from a catalytic point of view.

2.5. Calcination at 573 K – according to XPS and XRD measurements – causes the removal of carbonaceous deposits and partial or total oxidation of Pd, as well. However, dispersion data based on CO-chemisorption and TEM measurements in “as received” state agree well, and after oxidation/reduction treatment do not change significantly (except for the sample prepared by sol method in the presence of a higher amount of polymer), suggesting that carbonaceous deposits are located mainly on the support surface.



### **3. Catalytic activity in benzene hydrogenation**

- 3.1. TOF values calculated by dispersion based on CO-chemisorption or TEM measurements increased after calcination and reduction. This result is explained by Pd surface restructuring during Pd/PdO/Pd phase conversion. The reduction carried out in hydrogen at 353 K produces a disordered Pd surface with numerous defect sites, which may increase the amount of weakly bound hydrogen and simultaneously promotes benzene conversion.**
- 3.2. Investigations of adsorbed CO by IR spectroscopy revealed that PdO reduction results in the formation of an open, disordered Pd surface (in the case of the monodisperse samples investigated, the intensity of peak at 1980-1990  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to CO bound to Pd(100) surface, increased).**
- 3.3. Changing the temperature of reduction following the oxidation steps causes reversible changes in the reaction rates measured. Reduction at higher temperature "smoothes" the Pd surface, which leads to a decrease in activity. The rather disordered and more active Pd surface can be formed again by the repeated oxidation followed by low temperature reduction.**

MELLÉKLET: AZ ÉRTEKEZÉSBEN SZEREPLŐ KATALIZÁTOROK

Előállítási mód	Prekurzor	Előállítási körülmények	Pd tartalom (m/m%)	D <sub>TEM</sub> (%)	D <sub>CO</sub> (%)	Minta		
Részecskenövesztés, Etanol/toluol elegy	Pd(OAc) <sub>2</sub>	T <sub>red</sub> : 298 K Centrifugálás + mosás Szárítás: 333-343 K	0,27	19	18	ET1		
			0,52	19	-	ET2		
			0,74	16	13,6	ET3		
			1,50	14	-	ET4		
Részecskenövesztés, Etanol/víz elegy		Centrifugálás + mosás Szárítás: 333-343 K	T <sub>red</sub> : 338 K	0,98	12,7	9,6	EV1	
			T <sub>red</sub> : 338 K	1,05	11,8	-	EV2	
			T <sub>red</sub> : 338 K	1,95	8,5	-	EV3	
			T <sub>red</sub> : 338 K	2,45	6,2	-	EV4	
			T <sub>red</sub> : 323 K	1,49	6,3	-	EV5	
			T <sub>red</sub> : 353 K	1,92	7,9	4,5	EV6	
Szol-módszer, PDDA stabilizátor, Etanol redukálószer	PdCl <sub>2</sub>	T <sub>red</sub> : 338 K	M/Pd: 2; [EtOH]: 343 mM; t <sub>red</sub> : 13 h		16	-	Szol1	
			M/Pd: 0,23; [EtOH]: 343 mM; t <sub>red</sub> : 13 h		17,5	-	Szol2	
			M/Pd: 1,25; [EtOH]: 927 mM; t <sub>red</sub> : 1,5 h		36,1	-	Szol3	
			M/Pd: 1,25; [EtOH]: 1720 mM; t <sub>red</sub> : 1,5 h		33,9	-	Szol4	
			pH <sub>adsz</sub> =3	Szárítás: 333-353 K	1,13	17,2	13,2	ASz2
			pH <sub>adsz</sub> =8,5		1,08	35,0	13,8	ASz3
Szol-módszer, PVP, Etanol redukálószer		M/Pd: 10; [EtOH]: 343 mM; t <sub>red</sub> : 1,5 h		35,0	-	Szol5		
Impregnálás, Hidrogén-redukció	PdCl <sub>2</sub>	T <sub>kalc</sub> : 773 K / 3h és T <sub>red</sub> : 773 K / 3h	1,85	8,6	6,5	IMP1		
		T <sub>kalc</sub> : 353 K / 1h és T <sub>red</sub> : 573 K / 1h	1,18	-	51,0	IMP2		
		T <sub>kalc</sub> : 573 K / 1h és T <sub>red</sub> : 573 K / 1h	1,18	20,4	32,5	IMP3		
		T <sub>red</sub> : 573 K / 1h	1,18	-	10,6	IMP4		
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	T <sub>red</sub> : 423 K / 1,5h	0,41	16	22	IMP5		