

Ph.D. értekezés

**SZABÁLYOZOTT MÉRETŰ ÉS MORFOLÓGIÁJÚ
PALLÁDIUM RÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA, JELLEMZÉSE
ÉS VIZSGÁLATA HIDROGÉNEZÉSI
TESZTREAKCIÓKBAN**

Veisz Bernadett

Témavezető: Dr. Király Zoltán

**Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kolloidkémiai Tanszék**

Szeged

2003

Tartalomjegyzék

TARTALOMJEGYZÉK	2
1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései	5
2. Irodalmi áttekintés	8
2.1 <i>Átmenetifém nanorészecskék előállítása és stabilizálása</i>	8
2.1.1 Nem-típusos stabilizátorok	8
2.1.2 Felületaktív anyagok	9
2.1.2.1 Inverz micelláris rendszerek	9
2.1.2.2 Normál micelláris rendszerek	11
2.1.3 Stabilizálás elektrolitokkal	12
2.1.4 Polimerek, mint stabilizálószer	12
2.2 <i>A montmorillonit és a kettőshidroxidok szerkezete és tulajdonságai</i>	13
2.3 <i>Átmenetifém tartalmú agyagásványok előállítási módszerei</i>	15
2.3.1 Pillérezett agyagásványok	15
2.3.2 Agyagásványon heterogenizált homogén katalizátorok	16
2.3.3 Szintézis ioncserét követő redukcióval	16
2.3.4 Együttlecsapás	16
2.3.5 Az agyagásványhordozók impregnálása	17
2.3.6 A szilárd/folyadék határfelületi nanoreaktor technika	17
2.4 <i>A palládium alkalmazásai telítetlen szénhidrogének folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban</i>	17
2.4.1 Átmeneti fémek agyagásvány hordozón	19
2.4.2 Palládium nem agyagásvány hordozón	20
2.5 <i>Szerkezetérzékenység és diszperzitás</i>	21
2.5.1 Szerkezetérzékeny és szerkezetre nem érzékeny reakciók	21
2.5.2 A diszperzitás meghatározása	21
3. Kísérleti anyagok és módszerek	24
3.1 <i>Kísérleti anyagok</i>	24
3.2 <i>Kísérleti módszerek</i>	25
3.2.1 Fázisdiagramok meghatározása	25
3.2.1.1 Szolubilizációs kapacitás meghatározása C ₁₄ TABr/CHCl ₃ és C ₁₂ SO ₄ Na/CHCl ₃ rendszerekben	25
3.2.1.2 Szolubilizációs kapacitás meghatározása C ₁₄ TABr/K ₂ PdCl ₄ rendszerben	25
3.2.2 Fotonkorrelációs spektroszkópiai (photon correlation spectroscopy, PCS) mérések	25
3.2.3 A hordozók előállítása	26
3.2.4 A hordozók (szerves) ioncsere kapacitásának meghatározása termikus analízissel és széntartalom analízissel	26
3.2.5 Tenzid-prekursor kölcsönhatás és a részecskéképződés kinetikájának vizsgálata UV/VIS spektrofotométerrel	27
3.2.6 A K ₂ PdCl ₄ /C ₁₄ TABr rendszerben képződött só jellemzése spektroszkópiai módszerekkel, elemi analízissel és titrációs mikrokolorimetriával	27
3.2.6.1 Infravörös (IR) és Raman spektroszkópia	27
3.2.6.2 ¹ H-NMR spektroszkópia	28

3.2.6.3	Induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia (ICP-AES)	28
3.2.6.4	Az organikus só szerves széntartalmának meghatározása	28
3.2.6.5	Izoterm titrációs mikrokalorimetria	28
3.2.7	Palládium hidroszolok előállítása	29
3.2.8	Agyagásvány hordozós palládium katalizátorok <i>ex situ</i> előállítása	29
3.2.9	A palládium katalizátorok fémtartalmának meghatározása	30
3.2.9.1	A fémtartalom meghatározása spektroszkópiás módszerrel	30
3.2.9.2	A fémtartalom meghatározása induktív csatolású plazma atomi emissziós spektroszkópiával (ICP-AES)	30
3.2.10	Röntgendiffrakciós vizsgálatok	31
3.2.11	Palládium részecskék méreteloszlásának és morfológiájának meghatározása elektronmikroszkóppal	31
3.2.11.1	Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok (TEM)	31
3.2.11.2	Nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok (HRTEM)	32
3.2.12	A hordozók és a katalizátorok jellemzése gázszorpciós mérésekkel	32
3.2.12.1	A katalizátor hordozók fajlagos felületének meghatározása BET módszerrel	32
3.2.12.2	Pd-MM katalizátorok hidrogénszorpciós izotermáinak meghatározása	32
3.2.13	Folyadékfázisú katalitikus hidrogénezési reakciók	33
3.2.13.1	A katalizátorok aktivitása alkének hidrogénezésében	33
3.2.13.2	A katalizátorok aktív centrumainak széndiszulfiddal történő mérgezése sztirol folyadékfázisú hidrogénezése során	34
4. Eredmények és értékelésük		35

4.1 Palládium nanorészecskék előállítása palládium-acetil-acetonát kloroform közegű oldatából

35

4.1.1	Ionos tenzid/víz/kloroform rendszerek szolubilizációs kapacitásának meghatározása és palládium hidroszolok előállítása	35
4.1.2	A palládium részecskék méretének szabályozása	38

4.2 Organofil Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok előállítása és katalitikus aktivitásuk vizsgálata alkének folyadékfázisú hidrogénezésében

41

4.2.1	A katalizátorok előállítása	41
4.2.3	A Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok tulajdonságai	42
4.2.4	Folyadékfázisú hidrogénezési reakciók, aktivitás alkének hidrogénezésében	44

4.3 Szabályozott méretű, köböktaédes Pd részecskék szintézise K_2PdCl_4 prekursorból kationos tenzid homológok micelláris oldataiban

48

4.3.1	A vizes közegű $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszer jellemzése	48
4.3.1.1	A $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszer egy- és kétfázisú viselkedése	48
4.3.1.2	A $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszerekben képződött só összetétele	50
4.3.1.3	A premicelláris és micelláris aggregátumok képződésének vizsgálata	54
4.3.2	Palládium részecskék méretének szabályozása a K_2PdCl_4/C_nTABr micelláris rendszerekben	57
4.3.2.1	A részecskeméret szabályozása a redukálószer minőségének függvényében	58
4.3.2.2	Részecskeméret szabályozása a stabilizáló tenzid lánchosszának függvényében	58
4.3.2.3	A részecskeméret szabályozása a kiindulási koncentrációk függvényében	60

4.3.3	A tenzidadszorpció feltételezett mechanizmusa a Pd részecskék felületén	62
4.3.4	A palládium részecskék képződésének kinetikája $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ micelláris rendszerekben	64
4.3.5	$[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ prekursor redukciójával keletkezett palládium részecskék morfológiája	67
4.3.6	Köböktaédes Pd nanorészecskék felületi statisztikája	69
<u>4.4. Köböktaédes fémrészecskéket tartalmazó organofil Pd-MM katalizátorsorozat előállítása és vizsgálata</u>		73
4.4.1	A Pd-MM katalizátorok előállítása és jellemzése	73
4.4.2	A Pd-MM katalizátorok aktív centrumainak meghatározása szerkezetérzékeny reakcióval	75
4.4.2.1	A Pd-MM katalizátorok aktív centrumainak meghatározása sztirol folyadékfázisú hidrogénezésében	75
4.4.2.2	A Pd-MM katalizátorok aktív centrumainak meghatározása a felületi atomok széndiszulfiddal történő mérgezésével	78
4.4.2.3	Kis és nagy részecskeméretű Pd-MM katalizátorok hidrogénszorpciós izotermáinak vizsgálata	81
<u>5. Az értekezés tézisei</u>		84
<u>6. Összefoglalás</u>		88
<u>7. Summary</u>		92
<u>Irodalomjegyzék</u>		96

1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

Az utóbbi években a kolloid mérettartomány alsó határán található (10 nm-nél kisebb átmérőjű) közel monodiszperz részecskék iránt intenzív érdeklődés nyilvánult meg a tudomány és technológia területén. Ennek oka az, hogy a nanorészecskék különleges viselkedést mutatnak, tulajdonságaik eltérnek a tömbfázisbeli és az atomi vagy molekuláris állapotra jellemző tulajdonságoktól. Az 1-10 nm mérettartományon belül a méret és a morfológia változtatásával a részecskék vezetési, optikai vagy katalitikus tulajdonságai egy adott feladathoz optimalizálhatók. Ezeknek az anyagoknak számos alkalmazását ismerjük, például kvantum dotok, kémiai szenzorok, diódák, mágnesezhető folyadékok formájában. A katalízis területén új típusú, nagyobb aktivitású és szelektivitású fémkatalizátorként szintén jelentős szerepet kaptak.

A különböző nemesfémek nanorészecskéi számos kémiai reakciót hatékonyan katalizálnak, gondoljunk -a teljesség igénye nélkül- a hidrogénezésre, hidroszililezésre, hidrogenolízisre, Heck reakcióra, valamint a különböző oxidációs reakciókra. Az anyagi minőségen túl e kis részecskék annak köszönhetik katalitikus aktivitásukat, hogy az őket felépítő atomok jelentős százaléka a felületen található, diszperzításfokuk nagy.

A katalitikus aktivitás minősítése szempontjából döntő fontosságú, hogy meg tudjuk-e határozni az adott reakcióban *ténylegesen* résztvevő felületi atomokat, azok számát. Ennek hiányában a katalitikus reakciósebesség kísérleti meghatározása után sem számítható a reakció átviteli frekvenciája és így nem tudjuk eldönteni, vajon valóban hatékony(abb) katalizátort állítottunk-e elő. A probléma megoldásához ismernünk kell a fém *tényleges* (aktív centrumokra vonatkoztatott) diszperzításfokát, azaz a felületen lévő aktív centrumok számának és a részecske egészét felépítő atomok számának hányadát. Jelenleg nem áll rendelkezésre olyan kísérleti technika, amellyel ezt az arányt kellő biztonsággal meghatározhatjuk. A különböző gázok (pl. CO, H₂ és O₂) kemisorpciójával szilárd/gáz határfelületen meghatározott diszperzításadatok nem feltétlenül reprezentálják például egy folyadékfázisú reakcióban résztvevő aktív centrumok számát, hiszen ezek a vizsgálatok nem az adott katalitikus reakció kísérleti körülményei között történnek és az adszorpció sztöchiometriája is bizonytalan.

A probléma egy más jellegű megközelítést jelent, ha olyan mélységig ismerjük a fémrészecske geometriáját ill. morfológiáját, hogy kellő biztonsággal meg tudjuk különböztetni a különböző koordinációs számú felületi atomokat. A részecskék alakját

leggyakrabban gömbi geometriával közelítik. Ez a közelítés azonban eleve kizárja, hogy felületi atomokat koordinációs szám alapján különböztessünk meg.

A fémnanorészecskék katalizátorként való alkalmazásának optimalizálását a kontrollált kolloid szintézismódszerek kifejlesztése és az atomi felbontást megvalósító elektronmikroszkóp megjelenése tette lehetővé. A klasszikus, impregnálással előállított hordozós katalizátorok fémrészecskéinek mérete és morfológiája, a felületi fématomok eloszlásának statisztikája véletlenszerű. Kontrollált szintéziskörülmények között viszont közel monodiszperz eloszlású, szabályos morfológiájú részecskék állíthatók elő, amelyek felületi hibahelyeinek (lyukak, adatomok) száma minimális. A folyadékközegben redukcióval előállított nemesfém (Pd, Pt, Rh, Au stb.) részecskék mérete és morfológiája a prekursor fémsó és a stabilizálószer (oldószermolekulák, elektrolitok, különféle ligandumok, polimerek, tenzidek) anyagi minőségével, a prekursor és a stabilizálószer relatív koncentrációjával, a redukálószer erősségével, illetve az előállítás hőmérsékletének variálásával befolyásolható. A gócképződést követő gócnövekedés, ill. a különböző kristálylapok térben irányított növekedésének relatív sebessége meghatározza a képződő részecske habitusát. A részecskék alakja a reakció körülményeitől függően lehet pl. köböktaédes, ikozaédes, tetraédes, oktaédes vagy kocka alakú. Elektronmikroszkópiás vizsgálatok során az atomi rácsállandók ismeretében megállapítható, hogy a részecske vetületi képe milyen irányból látszik a felvételen, és ezáltal a háromdimenziós geometria meghatározható.

A hibahelymentes poliédes részecskéket felépítő atomok számának sorozatát mágikus számoknak nevezik az irodalomban. A mágikus számú atomokból felépülő részecskére az jellemző, hogy szerkezetében az öt felépítő atomok a lehető legszorosabb illeszkedésben rendeződnek el, a fém-fém kötés kialakulásának száma a lehető legnagyobb és ezáltal a részecske stabilitása maximális.

Napjainkra a kolloidkémia és az anyagtudomány már eljutott arra a fejlődési szintre, hogy potenciális lehetőséget kínáljanak előre eltervezett, kívánt méretű és geometriájú részecskék, részecskesorozatok szintetizálására (catalyst engineering/ tayloring), amelyekkel azután olyan vitatott katalitikus alapjelenségek is mélyrehatóan tanulmányozhatók, mint például a reakcióban résztvevő aktív centrumok azonosítása, vagy a reakció szerkezetérzékenysége.

A nemesfém katalizátorok alkalmazása -költséges előállításuk, ill. a prekursorok magas ára ellenére- igen elterjedt, mert számos kémiai reakcióban kimagasló katalitikus

aktivitást és szelektivitást mutatnak. A homogén katalizátorok visszanyerése, regenerálása, a termék eltávolítása a reakcióelegyből nehézkes és költséges, ezért a gyakorlatban a heterogén katalizátorok alkalmazása kedvezményezett. Mivel a palládium az egyik legaktívabb és legszelektívebb hidrogénező katalizátor, ezért a palládium részecskék méret- és morfológia-szabályozott kolloidkémiai szintézismódszerének kidolgozását tűztük ki célul, beleértve a részecskéképződés mechanizmusának feltárását is. Mivel a folyadékfázisú heterogén katalitikus reakciók meghatározó többségének kivitelezése szerves folyadékokban (organikus közegű szuszpenzióban) történik, ezért olyan, hidrofób felületű hordozók kiválasztása célszerű, amelyek kedvező kolloidkémiai tulajdonságokat mutatnak ilyen közegekben. Hordozónak a montmorillonit és az Al/Mg kettőshidroxid organofilizált származékait választottuk, amelyek szerves közegben jól nedvesednek, jól diszpergálhatók, sőt -réteges szerkezetüknél fogva- duzzadnak. Az organofil agyagásványokon immobilizált Pd részecskék nagyműszeres vizsgálatán kívül célul tűztük ki azok felületének minősítését olyan egyszerű katalitikus tesztreakcióval is, amely során nem lép fel mellékreakció. A sztirol alkalmas próbamolekula, mert hidrogénezése etilbenzollá nulladrendű kinetikát követ a konverzió teljes tartományában.

A különböző részecskeméretű, de azonos morfológiájú katalizátorok, katalizátor sorozatok alkalmazásával elvi lehetőség kínálkozik a fémrészecskék aktív centrumainak (diszperzitásának) a reakció körülményei között történő, *in situ* meghatározására, továbbá a reakció szerkezetérzékenységének (diszperzitás vagy részecskeméretfüggésének) vizsgálatára. E problémakör napjainkban sem kellően tisztázott, jól definiált katalizátorok előállításával és szisztematikus alkalmazásával azonban lehetőség nyílik e fundamentális jelenségek jobb megismerésére.

2. Irodalmi áttekintés

A kolloid mérettartomány kezdeti szakaszára eső átmenetifém részecskék Bradley összegző tanulmánya alapján a prekursor organikus illetve inorganikus fém-sók kémiai redukciója során, termikus bontással vagy fotokémiai redukcióval, ligandumok redukciójával valamint nulla oxidációs állapotú atomok szublimációt követő kondenzációjával állíthatók elő [1]. Ezeket a szintézismódszereket a Reetz által kidolgozott eljárás, egy elektrokémiai redukciós módszer egészíti ki [2]. A nanorészecskék diszperziói kinetikai stabilitással jellemezhetők, a termodinamikailag kedvezőbb tömbi állapothoz vezető aggregáció különböző stabilizáló anyagok alkalmazásával megelőzhető. Az előállítási módszerek a stabilizáló réteg minősége szerint csoportosíthatók.

2.1 *Átmenetifém nanorészecskék előállítása és stabilizálása*

2.1.1 Nem-tipikus stabilizátorok

A tapasztalat szerint a diszperziós közeg molekuláiból *lioszorpció* révén bizonyos esetekben kialakuló, rendezett adszorpciós réteg is elegendő lehet a diszperz rendszer stabilizálásához klasszikus stabilizátorok hozzáadása nélkül. Erre példa a Pd fém vákuumban történő elpárolgatása, majd az atomos állapotú gőz acetonban, 77 K-en történő kondenzáltatása [3]. A diszperziót lassan szobahőmérsékletre melegítve a részecskék mérete 6-12 nm között változott. Esumi és mtsi Pd organoszolokat szintetizáltak a Pd-sók termikus bontásával metil-izobutil-eton közegben. A bepárlással nyert Pd port alacsony forráspontú és nagy dipólusmomentummal rendelkező oldószerben (metil-izobutil-eton, kloroform, dimetil-szulfoxid stb.) rediszpergálva az oldószer solvatáció révén stabilizálta a Pd részecskéket [4]. Stabil Pd-organoszolt állítottak elő Bönnemann és mtsi, ahol a Pd-só oldószere, a tetrahidrotiofén a redukció után a keletkezett fémklasztert egyúttal stabilizálta is [5,6].

A nem-tipikus stabilizátorok közé sorolhatók a trifenil-foszfín, ill. fenantrolin ligandumok is, amelyek stabilizálást biztosító felületi komplexet képeznek a Pd részecskékkel [7-10]. Ezek mérete rendkívül kicsi (1-3 nm), kristálygeometriájuk csaknem tökéletes, a részecskék ún. mágikus számú atomokból épülnek fel. A ligandumok a fémklaszterek csúcsaihoz koordinálódva fejtik ki stabilizáló hatásukat. Ezeket a Pd klasztereket monodiszperzitás, és a hibahelymentes morfológiából adódó specifikus stabilitás jellemzi. Példaként egy ilyen ligandum-stabilizált klaszter összetétele: $[Pd_9phen(O)_3(Oac)_3]_m$.

2.1.2 Felületaktív anyagok

Felületaktív anyagok alkalmazása a nanorészecskék stabilizálására igen elterjedt mind szerves, mind vizes közegben. A részecskeszintézis történhet normál és inverz micelláris rendszerekben, olaj-a-vízben (o/w) és víz-az-olajban (w/o) típusú mikroemulziókban, valamint különféle folyadékkristályos rendszerekben. Az adszorbeált tenzid orientációja és ezáltal a stabilizáció módja függ a közeg polaritásától. Míg szerves közegben a tenzid szénlánc, vizes közegben annak hidofil fejcsoportja fordul a diszperziós közeg irányába.

2.1.2.1 Inverz micelláris rendszerek

Apoláris folyadékokban olyan felületaktív anyagok alkalmazhatók fémrészecskék stabilizálására, amelyek jól oldódnak a közegben, ill. HLB értékük (hidrofil/lipofil arányuk) alacsony. Esumi és mtsi nátrium-bis(2-etilhexil)-szulfokcináttal (AOT) stabilizált Pd organoszolokat állítottak elő a prekursor só termikus bontásával [11]. Reetz és mtsi ammónium sóval stabilizált Pd kolloidokat szintetizáltak elektrokémiai úton, acetonitril/tetrahidrofurán közegű elegyben, amelybe Pd elektród merült [2]. Vezető elektrolitként szimmetrikus tetraalkil-ammónium-bromidokat (R_4NBr) alkalmaztak, amelyek egyben stabilizálószerként is funkcionáltak. A részecskék méretét az áramsűrűség változtatásával befolyásolták. A módszerrel Pd/Ni [12] és Pd/Pt [13] ötvözetek is előállíthatók. A szerves közegbe jutatott felületaktív anyag szerepe tehát nem korlátozódik a fémrészecskék stabilizálására. Egy további példa erre, amikor a tenzid redukálószerként is funkcionál. Bönnemann és mtsi a prekursor Pd sót tetraalkil-ammónium-hidroboráttal redukálták, ahol a redukálószer szerepét a borátból fejlődő H_2 töltötte be [5]. A redukcióval egyidejűleg a C_{6-20} hosszúságú alkilcsoportokat tartalmazó tetraalkil-ammónium ionok a Pd felületén kiépülő adszorpciós rétegükkel stabilizálták a fémklasztereket. A módszer előnye, hogy a fém borszennyezéstől mentes, szemben a két komponens (tenzid és borohidrid) külön-külön történő alkalmazásával nyert fémrészecskével. Tulajdonképpen ugyanezt a kétfunkciós szerepet valósították meg a fémsó és a tenzid sztöchiometrikus adduktjával. A védőréteg forrása az adduktban, mint prekursorban található. Így állítottak elő Pd szolokat Bönnemann és mtsi $[N(\text{oktil})_4]_2PdCl_2Br_2$ fémsóból, redukálószerként H_2 -t vagy $LiBEt_3$ -t alkalmazva [5,6.].

Arul Das és Gedanken hasonló módszert dolgoztak ki stabilis Pd organoszol előállítására [14]. Palládium-acetát ($Pd(Oac)_2$) és tetradecil-trimetil-ammónium-bromid ($C_{14}TABr$) 1:2 arányú elegyét ultrahanggal redukálták. A redukció előtt a fémsó komplexet

képez a tenziddel, így a valódi prekursor ebben az esetben is a fémsó és a tenzid sztöchiometrikus adduktja. Az ultrahangos aktiválás során a tetraalkil-ammonium kation a stabilizáló hatáson kívül a redukálószer szerepét is betölti, mint a redukáló gyökök forrása.

1,9 és 6,2 nm közötti Pd részecskéket szintetizáltak tetraalkil-karboxilát származékok, mint redukáló és egyben stabilizáló szerek segítségével Bradley és mtsi [15]. A méretkontrollt az alkil-csoport minőségének megválasztásával befolyásolták. Tapasztalataik szerint ez a redukálószer a keletkezett részecskékre alakszelektív: a Pd részecskék domináns morfológiája tetraéderes.

Pd és Pt, valamint Pd/Pt ötvözet nanorészecskéket állítottak elő kationos [16,17], anionos [18,19] illetve nemionos [16,20,21] tenzidekkel stabilizált w/o mikroemulziókban. Stratégiai szempontból a [víz]/[tenzid] arány variálásával, végeredményben a mikroemulzióban diszpergált cseppek (ún. pool-ok) méretének szisztematikus változtatásával tettek kísérletet a részecskeméret szabályozására. Feltételezték, hogy a mikroemulzió diszpergált cseppjei kalitkaként, mint mikroreaktorok működnek. Eszerint a részecske képződése során a klaszter növekedésének a cseppben található fém koncentrációja szab határt, a cseppben képződő részecskét pedig a környezetéből a felületére adszorbeált tenzid stabilizálja [17,19]. Azonban számos kísérlet alapján bizonyítást nyert, hogy bár a [víz]/[tenzid] [19,22], illetve [víz]/[kotenid] [23] arány változtatásával a részecskeméret szabályozható, a szintetizált részecskék valódi mérete nem egyezik meg a cseppben oldott prekursor koncentrációja alapján várt mérettel.

Boutonnet és mtsi is azt tapasztalták Pd és Pt részecskék szintézise esetén, hogy a reakciókörülmények szisztematikus változtatása nincs korrelációban a részecskeméret változásával: a részecskéket alkotó atomok száma meghaladta az egy cseppben diszpergált prekursor só mennyiségét [16]. Kizling feltételezte, hogy a cseppekben keletkező primer részecskék nagyon kicsiny, a csepp fémtartalmának ténylegesen megfelelő számú atomból álló klaszterek, melyek egy második (és további) lépésben a diszperzió közegében nagyobb, szekunder (tercier, kvaterner, stb.) részecskékké aggregálódnak [21]. A stabilizálást ebben az esetben is a fém felületén adszorbeálódott tenzidmolekulák biztosítják, így a részecske méretét végső soron a tenzidadszorpció mechanizmusa (kinetika; adszorpció réteg szerkezete) befolyásolja. Ezt a mechanizmust “megállított növekedés” mechanizmusnak, angolul arrested growth mechanizmusnak nevezik.

Az o/w típusú mikroemulziókban történő részecskeszintézisből viszonylag kevés példa található az irodalomban. Kationos, anionos illetve nemionos felületaktív anyagokkal stabilizált Pd

részecskéket állítottak elő normál mikroemulzióban például Cheprakov és mtsi [24].

Az oldószer extrakciós kétfázisú szintézismódszerrel előállított fémszolok esetében szintén felületaktív anyag látja el a stabilizátor szerepét. Esumi és mtsi Pt [25] és Pd/Pt [26], míg Chen és mtsi Pd szolt [27] szintetizáltak vízben oldott fémsók szerves közegbe történő extrakcióját követő redukcióval. A fázistranszfer anyag és a stabilizátor szerepét kationos tenzidek töltötték be. A képződött részecskék méretét a redukálószer és a tenzid minőségével változtatták. Deshpande és mtsi vizes közegben hexadecil-trimetil-ammónium-bromiddal ($C_{16}TABr$) stabilizált Pt hidroszolt készítettek, majd ezt toluollal extrahálva a vizes fázis kitisztult és az organikus közegben stabilis szol keletkezett [28]. A részecskék felületén adszorbeált tenzidréteg orientációja az extrakció során megváltozott.

Liotróp folyadék-kristályos rendszerek háromdimenziós csatornái, mint templátok is alkalmasnak bizonyultak méretszabályozott nanorészecskék előállítására [29]. A glicerol-monooleát (GMO) - víz rendszerben jelenlevő 'vízcsatornában' nátrium-tetrakloro-palladát sót (Na_2PdCl_4) feloldva a Pd^{2+} prekuzort a GMO hidroxil-csoportjai redukálták. A [víz]/[lipid] arány növelésével a vízcsatornák átmérője, és ezáltal a Pd részecskék mérete is növekedett.

2.1.2.2 Normál micelláris rendszerek

Jana és mtsi kationos, anionos, illetve nemionos tenziddel stabilizált Pd részecskéket állítottak elő $PdCl_4^{2-}$ redukációjával vizes közegben [30]. Vizsgálták a redukálószer erősségének hatását a részecskeméretre. A részecskeméret a redoxipotenciál csökkenésének sorrendjében ($NaBH_4 > hidrazin (N_2H_4) > aszkorbinsav$) növekedett; a legkisebb részecskék a $NaBH_4$ -del, a legnagyobbak az aszkorbinsavval végzett reakcióban keletkeztek (4-12 nm). Nakao és Kaeriyama anionos, kationos illetve nemionos tenziddel stabilizált Pd hidroszolokat állítottak elő szintén $PdCl_4^{2-}$ ionok redukációjával [31]. A prekuzort $NaBH_4$ -del redukálták. Anionos tenzid használata esetén a szolstabilitás lényegesen kisebbnek mutatkozott.

Nátrium-dodecil-szulfát ($C_{12}SO_4Na$) oldatban ultrahang hatására a felületaktív anyagból keletkezett gyökök redukálták a $PdCl_4^{2-}$ ionokat Okitsu és mtsi által végzett radiolízis során [32]. A Pd^0 részecskék mérete a prekuzor só koncentrációjának növekedésével növekedett (8-90 nm). A módszer előnye amellet, hogy a redukálószer *in situ* a rendszerben képződik az, hogy a nagyszámú fémgóc homogén eloszlású és pillanatszerűen keletkezik.

Toshima és Takahashi Pd és Pt szolokat készítettek $C_{12}SO_4Na$ illetve dodecil-

trimetil-ammonium-klorid ($C_{12}TACl$) tenzidek $PdCl_4^{2-}$ és hexakloro-platinát ($PtCl_6^{2-}$) prekursorionokat tartalmazó vizes oldataiban H_2 - illetve fotoredukcióval [33]. A fotoredukció kisebb méretű részecskék (1,4-9,2 nm) képződéséhez vezetett és -a H_2 -nel történő redukcióval szemben- nem tapasztaltak korrelációt a tenzidkoncentráció és a részecskeméret között.

Yonezawa és mtsi különböző szénlánc-hosszúságú (C_nTABr , $n=10-16$) kationos tenzidekkel stabilizált Pt szolokat állítottak elő fotoredukcióval [34]. A lánc-hossz növekedésével a részecskeméret csökkenését tapasztalták.

2.1.3 Stabilizálás elektrolitokkal

Turkevich és mtsi elektromos kettősréteggel stabilizált Pd [35] és Pt [36] szolokat állítottak elő vizes közegben nátrium-citráttal történő redukcióval. A redukálószer egyben a stabilizáló ágens szerepét is betöltötte. A részecskék méretét a redukálószer koncentrációjával, a közeg pH-jával és a hőmérséklet változtatásával 0,55 és 4,5 nm között változtatták. Henglein szintén nátrium-citráttal stabilizált Pd szolokat állított elő, majd a rendszerhez $[Au(CN)_2]^{2-}$ -ot adva és azt redukálva ún. core-shell szerkezetű Pd/Au kétfémes részecskéket állított elő [37].

2.1.4 Polimerek, mint stabilizálószer

A *polimerekkel* történő részecske stabilizálás mechanizmusa szerves és vizes közegben lényegében megegyezik: a polimerek adszorpciós rétege sztérikus stabilizálást biztosít. Ehhez járulhat még polielektrolitok esetén vizes közegben az elektromos kettősréteg hatása.

Polimerekkel stabilizált Pd hidroszolokat állítottak elő Hoogsteen és Fokink, redukálószerként hipofoszforsavat (H_3PO_2) alkalmaztak [38]. A Pd felületére gyengén adszorbeálódó polivinil-alkohol (PVA) jelenléte nincs hatással a részecskéképződés kinetikájára és a részecskeméret sem szabályozható. A szol elektrolit hatására koagulál. A fém felületén erősen kötődő polivinil-pirrolidon (PVP) viszont befolyásolja a részecskéképződés kinetikáját és a részecskeméretet: e polimer alkalmazásakor kisebb Pd részecskék keletkeznek. A poli-2-vinil-piridin (P2VP) nem csupán a fém felületéhez mutatott nagy affinitásával, de kationos jellege folytán a negatív töltésű $PdCl_4^{2-}$ prekursor sóval képezett komplexen keresztül is hatással van a szolképződés folyamatára. A részecskeméret a stabilizáló polimer illetve redukálószer koncentrációjának növelésével

csökkent. A PVP-vel és P2VP-vel stabilizált hidroszolok kinetikai állandóságát elektrolit hozzáadása nem befolyásolta.

Polietilén-oxid-polietilén-imin diblokk kopolimerekkel és fésűs szerkezetű kopolimerekkel stabilizált Pd hidroszolokat szintetizáltak PdCl₄²⁻ prekursor redukációjával Sidorov és mtsi [39]. Kimutatták, hogy a polietilén-imin láncegység kationos jellegénél fogva kölcsönhatásba lép a negatív töltésű prekursor fémionokkal, ezáltal befolyásolja a képződő részecskék méretét és stabilitását.

Víz-alkohol elegyben PVP-vel stabilizált Pt és Pd szolokat állítottak elő Duff és mtsi [40], valamint Teranishi és mtsi [41]. A redukálószer szerepét az oldószer alkohol komponense töltötte be. Tanulmányozták a részecskeméretet befolyásoló tényezőket, úgymint a reagensek koncentrációja, a redukálószer (alkohol) minősége és a PVP mennyisége. Hosszabb szénláncú alkohol alkalmazásával, illetve a PVP koncentrációjának növelésével kisebb méretű fémrészecskéket szintetizáltak. Yu és mtsi azt tapasztalták, hogy a víz/metanol elegyekben redukált, PVP-vel stabilizált Pd és Pt szolok esetén a részecskeméret csökkent a közeg pH-jának, ill. a redukálószer erősségének növelésével [42]. Ugyancsak alkoholos közegben állítottak elő PVP-vel stabilizált Pd szolokat Esumi és mtsi [43]. Pd(Oac)₂ sóból monodiszperz, míg palládium-acetil-acetonát (Pd(acac)₂) prekursorból polidiszperz szolt szintetizáltak. Bradley és mtsi Pd(Oac)₂ 2-etoxi-etanolos oldatának refluxálásával állítottak elő Pd-organoszolt PVP jelenlétében [44]. A redukálószer szerepét ezúttal is az oldószer töltötte be. Le Bars és mtsi szintén PVP-vel stabilizálták a Pd részecskéket, szerves közegben [45]. A részecskeméretet a redukálószerként alkalmazott H₂ gáz nyomásával és a redukció időtartamának variálásával változtatták 1,7 és 3,7 nm között.

Blokk kopolimerrel stabilizált Pd és Pt organoszolokat szintetizált Seregina és csoportja [46]. A részecskeméret a redukálószer erősségének növelésével csökkent.

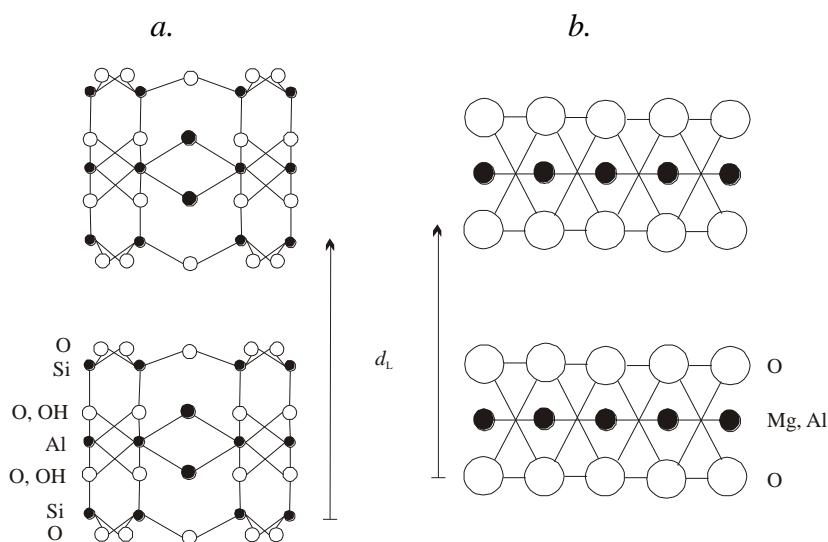
Nakao ún. szilárd szolokat állított elő metil-metakrilátban oldott Pd(acac)₂ és Pt(acac)₂ prekursorokból [47]. Iniciátor jelenlétében az oldat melegítése tömbpolimerizációt indukált. A fémrészecskék a prekursorot tartalmazó szilárd, poli-metil-metakrilát közegű rendszer 180 °C-ig történő ismételt melegítésekor keletkeztek.

2.2 *A montmorillonit és a kettőshidroxidok szerkezete és tulajdonságai*

Kísérleteink során a vizes közegben stabilis Pd részecskéket réteges szerkezetű montmorillonit (MM) és kettős-hidroxid (layered double hydroxide, LDH) hordozón immobilizáltuk. Az alábbiakban rövid áttekintést nyújtunk ezeknek az agyagásványoknak a

szerkezetéről.

A MM természetes eredetű kristályos alumínium-szilikát [48-52]. A diooktaédes szmektitek csoportjába tartozik, hármas rétegrácsú, lamellás szerkezetű agyagásvány. Szerkezeti alapegységei a SiO_4 tetraéderekből álló síkháló, amelyhez



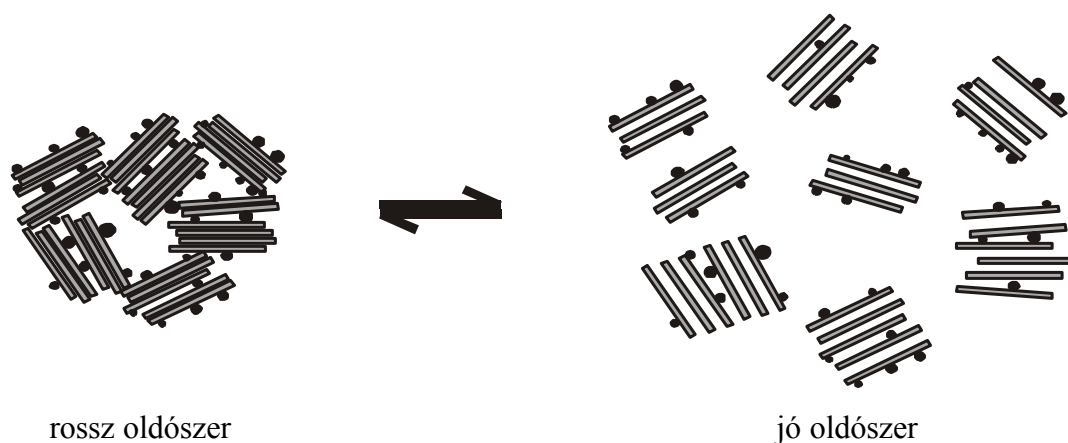
1. ábra A montmorillonit (a) és a kettős-hidroxit (b) felépítése

AlO(OH) oktaéderréteg majd egy újabb SiO_4 tetraéderréteg csatlakozik (TOT szerkezet). A hidrotalcit típusú kettős-hidroxitok (LDH) szintetikus, kristályos, kevert Mg/Al hidroxidok [51-53]. Szerkezetük brucitszerű $\text{M}(\text{OH})_2$ oktaéderekből áll. A MM, mind az LDH réteges szerkezete az 1. ábrán látható. E hidrophil agyagásványok vízben duzzadnak, jól diszpergálhatók. Izomorf szubsztitúció következtében a MM lamellái negatív, az LDH lamellái pozitív felületi töltésűek, ezt a külső felületeken ill. az interlamelláris térben cserélhető kationok illetve anionok semlegesítik. Mindkét ásvány ioncserélő tulajdonságú, az ioncsere kapacitás nagyságrendje 1 mekv g^{-1} . A MM kationos agyagásvány, ennek analógiájára az LDH-t anionos agyagásványnak nevezik az irodalomban.

További közös tulajdonságuk, hogy az egyedi lamellák átmérője néhány száz, esetleg ezer nm, vastagsága kb. 1 nm. Bár számított kristálygeometriai felületük nagy (kb. 700 m^2g^{-1}), N_2 szorpciós BET felületük nagyságrendje csupán 10 m^2g^{-1} . E jelentős eltérés oka, hogy a lap-lap aggregált lamellakötegekben a belső felületek nem hozzáférhetők.

Az eredetileg hidrophil agyagásványok felületi tulajdonságait az ioncsere pozícióban lévő ionok anyagi minősége határozza meg. A MM rétegek közötti hidratált alkáli- és/vagy alkáliföldfém kationjait kationos tenzidekkel [52,54], az LDH rétegek közötti hidratált anionjait (pl. NO_3^- , OH^-) anionos tenzidekkel [52,55,56] cserélve a kétféle agyag organofilizálható.

Az organofil MM és LDH szerves közegben gyakran jól nedvesednek, diszpergálhatók, kiváló duzzadó és dezaggregálódó tulajdonságokat mutatnak (ld. 2. ábra). Ezek a kolloidkémiai tulajdonságok a szerves közegben kivitelezett katalitikus alkalmazások szempontjából kedvezők.



2. ábra Fémrészecskéket tartalmazó, réteges szerkezetű agyagásványok dezaggregációja és duzzadása az oldószer minőségének függvényében

2.3 Átmenetifém tartalmú agyagásványok előállítási módszerei

A heterogén katalízisben alkalmazott átmenetifém tartalmú agyagásványok az előállítás módja alapján csoportosíthatók.

2.3.1 Pillérezett agyagásványok

Pillérezés során az agyagásvány interlamelláris terébe ioncserével olyan komponenseket visznek, melyek termikus kezelés után kitámasztják a lamellákat és a zeolitok háromdimenziós csatornahálózatához hasonló teret hoznak létre. Ezáltal az agyagásványok belső tere a reaktánsok számára hozzáférhetővé válik. MM esetén általánosan használt pillérező szerek a különböző fémeket (V, Cr, Ni, Fe stb.) tartalmazó polioxi kationok [52,54,57,58]. A $M_nX_m^{z+}$ ($M=Nb, Mo$) összetételű fémkomplexek interkalálása szintén fém-oxiddal pillérezett agyaghoz vezet [59]. Egy további lehetőséget jelent fém-oxid szolok közvetlen interkalációja az agyag lamellák közti terébe, amely további utókezelés nélkül, direkt módon szolgáltat pillérezett agyagásványt [60]. Tiszta átmenetifém klaszterek bevitele is lehetséges pillérezett agyagásványokba: Pinnavaia és mtsi fém-karbonilokat adszorbeáltattak (Ru, Os, Ir) Al-oxiddal pillérezett agyagok interlamelláris terében [61]. Melegítés hatására a fém-karbonil kötés elbomlik és átmenetifém tartalmú

alumina-pillérezett agyag keletkezik.

A MM-tal szemben az LDH lamelláinak kitámasztásához anionos pillérező vegyületek szükségesek, ilyenek pl. a V, W izopolioxo fém ionok [52,62], a heteropolioxo Keggin-ionok [52] és a vas(II vagy III)-cianid komplexek [52,63].

2.3.2 Agyagásványon heterogenizált homogén katalizátorok

A fémkomplex-rétegszilikát interkalációs katalizátorok gyakran többlépcsős kémiai kötések kialakításával állíthatók elő. Előnyük a megfelelő homogén fémkomplex katalizátorokkal szemben az, hogy könnyen visszanyerhetők a reakcióelegyből. A MM esetén előállításuk lehetséges egylépcsősben is, ekkor a megfelelő fémvegyületet ioncserével viszik fel az agyag felületére. Többlépcsős szintézis esetén először funkcionálják a MM felületét és a homogén katalizátort e reaktív funkciós csoportokon keresztül kémiai kötással rögzítik a felülethez. Ez utóbbi módszerrel Rh [54], Ru [64] és Pd [65-67] organokomplexeket kötöttek kémiailag az agyag külső és belső felületéhez.

Az LDH esetén többnyire ioncsere révén immobilizálták Co [68], Pd [69], Cu [70] és Fe illetve Ni [71] szerves komplexeit az interlamelláris térben.

2.3.3 Szintézis ioncserét követő redukcióval

Az átmenetifém tartalmú ionok bevitele az agyagásványok interlamelláris terébe általában nem lehetséges az ásvány ioncsere kapacitásának megfelelő mennyiségben. A részlegesen ioncserélt agyagásványok redukciójával finoman diszpergált fémrészecskék állíthatók elő a lamellák a belső felületén. Cu^{2+} -MM [72] és az ioncserepozícióba vitt Pt^{2+} [73] valamint Pd^{2+} komplexek [74-76] redukciójával nulla oxidációs állapotú fémeket tartalmazó heterogén katalizátort szintetizáltak.

2.3.4 Együttlesapás

Szemben a MM természetes eredetével, az LDH mesterségesen előállított anyag. Ebben rejlik egy, a MM-nál nem alkalmazható szintézismódszer: az együttlesapás (koprecipitáció). Ennek során az LDH-t felépítő fémionok (Mg^{2+} , Al^{3+}) és a katalizátorként alkalmazni kívánt fémionok sóinak vizes oldataiból szintetizálják az LDH-t. Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Pd^{2+} és Pt^{2+} ionokat építettek így be az LDH kristályrácsába [77,78].

2.3.5 Az agyagásványhordozók impregnálása

Impregnálással a hordozót a megfelelő fémet tartalmazó vegyület szerves vagy vizes közegű oldatával mechanikusan kevertetik, majd az oldószert elpárologtatják. A hordozón adszorbeált prekuzort redukálják, pl. emelt hőmérsékleten hidrogénáramban. Kationcserélő agyagásványhordozón szerves illetve vizes közegből készítenek impregnált Pd katalizátort [79]. Az anionos hordozót szerves közegből Pd(acac)₂-tal [80], vizes közegből PdCl₂-tal [81] és Pd(NH₃)₂Cl₂-t [82] impregnálták.

Ha a réteges szerkezetű hordozó belső felülete a prekuzor vegyület számára nem hozzáférhető, akkor ez csökkenti a katalizátor potenciális felhasználását.

2.3.6 A szilárd/folyadék határfelületi nanoreaktor technika

A módszert az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén fejlesztették ki [83]. Pd nanorészecskéket *in situ* állítottak elő kationos tenzidekkel organofilizált MM interlamelláris terében etanol/toluol elegyben. Na-MM-t hexadecil-ammónium-kloriddal organofilizáltak, majd az organofil agyagot etanol/toluol elegyben diszpergálták. A biner elegyből az alkohol preferáltan adszorbeálódik az organofil MM interlamelláris terében, amit a lamellák duzzadása kísér. Mivel az alkohol nemcsak oldószere, hanem redukálószer is a prekuzorként alkalmazott Pd(Oac)₂-nak, a toluol-dús fázisból történő adszorpció esetén a részecskék képződése az agyagásvány felületén, az adszorpciós rétegben megy végbe, míg a tömbfázisban gyakorlatilag elhanyagolható. A redukció időtartamával a katalizátor fémtartalma növekszik, párhuzamosan a részecskeméret növekedésével.

Hidrofil agyagásványok felületén is növesztettek Pd részecskéket [84,85]. Bár etanol/toluol ill. etanol/víz elegyben az adszorpciót nem kíséri az agyagásvány számottevő duzzadása, a fenti módszer alkalmasnak bizonyult a hidrofil Pd-MM-ok előállítására is ezekkel az elegypárokkal.

2.4 *A palládium alkalmazásai telítetlen szénhidrogének folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban*

Folyadékfázisú hidrogénezés esetén a katalizátort a reakció közegében diszpergálják. A folyadékfázis hidrogén koncentrációja a vele egyensúlyban lévő gázfázis hidrogén koncentrációjánál egy nagyságrenddel kisebb, a fém felületén adszorbeálódott

hidrogén mennyisége pedig –első közelítésben- arányos a folyadékfázis hidrogén koncentrációjával [86]. A H₂ oldhatósága a különböző szerves oldószerekben csak kismértékben függ az oldószer anyagi minőségétől [86]. A szerves oldószerek polaritásukon keresztül befolyásolhatják a reakció mechanizmusát, így a reakciósebességet és a termékeloszlást [87]. Poláris oldószerek az apoláris, míg apoláris oldószerek a poláris reagensek adszorpcióját segítik elő, illetve az oldószer és a reagensek között az adszorpció jellege kompetitív.

Folyadékfázisban lejátszódó heterogén katalitikus reakcióknál a reakciók tényleges kinetikájának megismerése szükségessé teszi a diffúziókontrollált folyamatok kizárását [86]. Az erre alkalmas tesztek egyike a Madon-Boudart teszt [88], mely arra a tényre épül, hogy diffúziókontrollált folyamatok hiányában a reakciósebesség arányos a katalizátor aktív centrumainak számával. A teszt elvégzéséhez legalább két, a fémre nézve azonos diszperzitású, de eltérő fémkoncentrációjú heterogén katalizátor szükséges.

A diffúziókontroll kizárását a reakcióelegy keverési sebességének változtatásával is ellenőrizhetjük. A keverés sebességét úgy kell beállítani, hogy a H₂ illetve a reaktánsok diffúziósebessége ne változzon annak további növelésére. Ha a reakció sebessége a keverés sebességétől függetlenné válik, a reakció a kinetika törvényei szerint megy végbe [86].

A Pd a telítetlen szénhidrogének hidrogénezésének egyik legaktívabb katalizátora [89]. Aktivitása mellett szelektivitása is kimagasló például alkinek alkénné történő kötés- és sztereoszelektív hidrogénezésében [89-92]. Ha az olefin kötés a konverzió során (kismértékben) túlhidrogéneződik, a reakció végtermékei között telített alkánok is megtalálhatók. A hármass kötés adszorpciója a felületi Pd atomokon kedvezményezett a kettős kötés adszorpciójához viszonyítva [93]. A kötesszelektivitás növelhető adalékanyagok folyadékfázisba történő juttatásával [94] vagy a Pd atomok részleges szennyezésével (pl. ólommal [89]). Ezek az adalékanyagok az olefinek hidrogénezését visszaszorítják, ugyanakkor a C≡C kötés hidrogénezésének affinitását érdemben nem változtatják [89,92]. Megfigyelték, hogy a szelektivitás a fém diszperzitásfokának növekedésével, azaz a részecskeméret csökkenésével is növekszik [90,91]. A Pd szobahőmérsékleten és alacsony nyomáson képes a hidrogént adszorbeálni és abszorbeálni [91,95,97]. Az α- és β-Pd-hidrid intersticiális ötvözetek kialakulásával a fém állapota, ezáltal felületének reaktivitása is megváltozik [90,91]. A Pd-H rendszer termodinamikáját tekintve az α-Pd hidrid már kisméretű fémrészecskék esetén is átalakulhat β-Pd-hidridé, azonban kísérletileg bizonyított, hogy $d < 3$ nm alatti méretek esetén ezzel az átalakulással

nem kell számolnunk [90]. A szelektivitás nagy diszperzitásfok esetén kedvezőbb, összhangban azzal, hogy a β -Pd-hidrid fázis hidrogéndús környezetet teremtve csökkenti a hármas kötés parciális hidrogénezésének szelektivitását [90,96].

A kötésszelektivitás mellett az alkinek hidrogénezésének másik lényeges vizsgálati szempontja a sztereo-szelektivitás. A *transz*-alkének képződése termodinamikailag ugyan kedvezőbb, a tapasztalatok szerint azonban a telítetlen kötés adszorpciójának mechanizmusa a *cisz* izomer képződésének kedvez [89]. Ha az atomi hidrogén felvétele az adszorbeálódott alkin telítetlen kötésének tengely alatti oldalán történik (és ez a gyakoribb) *cisz*-alkén keletkezik; *transz*-alkén képződése csak a kötés tengelye fölötti hidrogénfelvétel esetén, illetve izomerizációs mellékreakció termékeként lehetséges [89]. Alkinek parciális hidrogénezésének főterméke tehát a *cisz* izomer.

A Pd katalitikus alkalmazása rendkívül széleskörű, az értekezés keretein belül csak a telítetlen szénhidrogének folyadékfázisú hidrogénezésére térek ki.

2.4.1 Átmeneti fémek agyagásvány hordozón

Choudary és mtsi palládium(II)-foszfin-MM heterogenizált homogén katalizátorok aktivitását vizsgálták sztirol, ciklohexén, 1-hexén és fenil-acetilén folyadékfázisú hidrogénezésében [65]. A katalizátorok hatékonyságát az alkalmazott szerves diszpergálószer minősége is befolyásolta a MM duzzadóképeségének függvényében. Mivel az oldószer(elegy) alkalmas megválasztásával a rétegek közti duzzadás mértéke szabályozható, ezért az interkalációs katalizátor reaktánsokra vonatkozó alakszelektivitása is befolyásolható. A hidrofil MM nem duzzad benzolban, ebben a közegben a katalizátor nem mutatott aktivitást a sztirol hidrogénezésében [98]. Az interkalációs bipiridil-palládium(II)-MM heterogenizált homogén katalizátor rétegek közti terében szintén alakszelektíven hidrogénezték geometriai izomereket. A *cisz*-alkén átalakulása kedvezményezett a *transz*-alkén hidrogénezéséhez képest [66].

Crocker és mtsi interkalációs Pd-MM katalizátor aktivitását és szelektivitását vizsgálták sztirol és 1-fenil-propin folyadékfázisú hidrogénezésében [74]. A Pd aktív katalizátornak bizonyult, mutatva ezzel az interkalált Pd részecskék hozzáférhetőségét a szubsztrát (telítetlen szénhidrogén) molekulák számára. A propin származék magas konverzióig propénné alakul, ezen belül nagy sztereo-szelektivitással a *cisz*-alkén képződik.

A szilárd/folyadék határfelületi nanoreaktor technikával szintetizált organofil Pd-MM katalizátor 1-oktén és sztirol folyadékfázisú hidrogénezésének aktív katalizátora [83].

A palládiumon kívül más nemesfém/agyagásvány rendszerek is előnyösen alkalmazhatók heterogén katalitikus hidrogénezési reakciókban. Pinnavaia és mtsi heterogenizált homogén Rh(II)-MM katalizátorokat állítottak elő [99,100]. Az agyag bázislaptávolságát a duzzadóképesen keresztül befolyásolva két nagyságrenddel nagyobb aktivitással hidrogéneztek terminális alkineket, mint a megfelelő homogén katalizátorral [99]. A katalizátorok bázislaptávolságát aceton, metanol illetve benzol diszperziós közegekben vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy a bázislaptávolság növekedése acetonban a legnagyobb, míg benzolban egyáltalán nem duzzad a funkcionált agyagásvány. Ezzel párhuzamosan, szubsztituált 1,3-butadiének hidrogénezése során a legnagyobb kezdeti reakciósebességet az acetonban lejátszódó reakció esetén mérték, míg benzolos közegben a reakció nem indult el [100].

2.4.2 Palládium nem agyagásvány hordozón

Choudary és mtsi mezopórusos Na-Al-MCM-41 és mikropórusos Y-zeolit hordozókon diszpergált fém Pd katalizátorokat vizsgáltak [101]. A hordozó pórusmérete által meghatározott geometriát kihasználva szelektíven hidrogéneztek alkin származékokat olefinekké. A mezopórusos hordozójú katalizátor aktívabbnak bizonyult a mikropórusos szerkezetűnél.

Carturan és csoportja fenil-acetilén hidrogénezését vizsgálta szilika és szén hordozón diszpergált fém Pd katalizátorokon [90]. A reakció kinetikája nulladrendű, kötésszelektivitása kimagasló: a sztírol hidrogénezése csak a fenil-acetilén 100%-os átalakulása után kezdődött, szintén nulladrendű kinetikával. A sebességmeghatározó lépés mind a két reakcióban a H₂ aktiválása, míg a szelektivitást a fenil-acetilénnek a katalizátor aktív centrumaihoz való, a sztírolhoz viszonyított nagyobb adszorpciós affinitása határozza meg.

Cikloalkének hidrogénezését tanulmányozták Jackson és mtsi Pd/szén, Pd/szilika és Pd/zirkónia katalizátorokon [79]. A reakció sebessége és a Pd részecskék mérete között nem találtak egyértelmű korrelációt. A jelenséget a szerzők az egyes cikloalkánok Pd fémfelületen végbemenő, különböző erősségű és eltérő mechanizmusú adszorpciójával magyarázták.

2.5 Szerkezetérzékenység és diszperzitás

2.5.1 Szerkezetérzékeny és szerkezetre nem érzékeny reakciók

A szerkezetérzékenység fogalmát Boudart vezette be a katalitikus átalakulási frekvenciáknak (TOF, turn-over frequency) a fémrészecskék különböző kristálytani lapjaira vonatkoztatott értékeinek, illetve a különböző részecskeméretű katalizátorokra vonatkozó TOF értékek közötti eltérések magyarázatára [102]. A telítetlen szénhidrogének Pd katalizátorokon történő folyadékfázisú hidrogénezésére vonatkozó irodalmi adatokat elemezve, a TOF diszperzitásfüggésére vonatkozó kísérleti eredmények igen ellentmondásosak [76,79,86,90].

Egy reakció szerkezetre nem érzékeny, ha a reakció kezdeti sebességéből számított TOF független a fém diszperzitásától. Amennyiben a TOF függ a részecskemérettől, akkor a reakciót szerkezetérzékeny reakciónak nevezzük [103]. Azonban míg a TOF függetlensége a részecskemérettől egyértelmű bizonyítéka a reakció nem szerkezetérzékeny jellegének, addig a TOF függése ugyanezen tényezőktől nem feltétlenül jelenti azt, hogy a reakció szerkezetérzékeny [86]. Látszólagos részecskeméretfüggést okozhat pl. egy mellékreakció, ami blokkolja a hidrogénezés aktív centrumait [86], vagy pl. amikor a katalizátor diszperzitását meghatározó módszer által letapogatott aktív centrumok nem egyeznek meg a katalitikus reakcióban ténylegesen résztvevő felületi atomokkal [104].

2.5.2 A diszperzitás meghatározása

A katalitikus reakciók aktivitását a reakciósebesség és a fémnek az adott reakcióban résztvevő atomjaira vonatkoztatott diszperzitása határozza meg. Az, hogy egy reakcióban a katalizátornak nem feltétlenül minden felületi atomja aktív, már régóta ismert [105]. Definíció szerint a diszperzitás (D) a felületi atomok adott frakciót alkotó atomok számának (N_{Fx}) és a térfogatban lévő összes atom számának (N_T) hányadosa [90]. Ennek meghatározása döntő fontosságú a katalitikus aktivitás kvantitatív jellemzése szempontjából [106]. A látszólagos diszperzitást definiálhatjuk a különböző koordinációs számmal

jellemezhető felületi atomok alapján, a tényleges diszperzitás azonban az adott reakcióban aktív centrumokra vonatkozó (kísérletileg nehezen meghatározható) mennyiség [107].

A látszólagos diszperzitás meghatározásának legegyszerűbb módszere a transzmissziós elektronmikroszkópia. Gömbi geometriát feltételezve meghatározható a fémrészecskék ekvivalens sugara, így a fémet alkotó atomok méretének és geometriai elrendeződésének ismeretében számítható a felületi atomok és a részecskét alkotó összes atom számának aránya. Ez a módszer azonban nem tesz különbséget a felületi atomok között.

A diszperzitás meghatározására alternatívát kínál a különböző gázok kemiszorpciós kapacitásának meghatározása. Corma és mtsi H_2 , O_2 , és CO kemiszorpciós mérésekkel határozták meg lapcentrált köbös (fcc) Pd részecskék három fő kristálygeometriai lapjának arányát [107]. Benson és mtsi H_2 - O_2 titrálással határozták meg Pd nanorészecskék diszperzitását [108]. Aben Pd részecskék H_2 kemiszorpciós diszperzitás meghatározása során kocka alakú részecskéket feltételezett [109]. Gubitosa és mtsi CO kemiszorpcióval [110], Chou és Vannice H_2 és CO kemiszorpcióval [111] határozta meg szabad és hordozón diszpergált Pd részecskék diszperzitását.

Augustine és mtsi kifejlesztették az ún. "single turnover" (STO) hidrogénezési módszert, amely olefinek hidrogénnel való lépcsőzetes titrálásán, ill. a titrálási lépéseket követő gázkromatográfiás termékanalízisen alapul [112-114]. Mivel egy adott ciklusban minden felületi atomon egy átalakulás történik, ezért a termékösszetétel közvetlenül a különböző minőségű felületi atomokkal hozható kapcsolatba. Ez az első olyan módszer, amely különbséget tesz az izomerizációs, az egy- ill. a két lépésben hidrogénező, valamint a reakcióban inaktív felületi helyek között [112]. A módszer alkalmazása olefinek hidrogénezésében hordozós Pd, Pt és Rh katalizátorokon [112,113], valamint Pd katalizátoron lejátszódó Heck-reakcióra [114] valószínűsítette, hogy a reakcióban csak az él és sarokatomok, valamint a lapokon lévő adatomok vesznek részt. Ugyanerre a következtetésre jutottak Pd hidrogénező katalizátorok széndiszulfiddal (CS_2) történő lépcsőzetes mérgezése során is [115]. A katalizátorméreg a Pd felületére adszorbeálódik és blokkolja a katalitikus reakció centrumait a reaktánsmolekulák elől. A kísérleti eredmények szerint az olefin hidrogénezésének leállításához szükséges CS_2 mennyiségéből számított aktív centrumok száma a felületi atomoknak csak egy hányada; ez a hányad az éleken lévő atomok számával arányos.

Egy újszerű módszerrel Le Bars és mtsi különböző részecskeméretű, polimerrel

stabilizált Pd klaszterek aktív centrumait vizsgálták a Heck reakcióban [45]. A Pd részecskék geometriájaként archimédeszi csonkított oktaédert feltételezve, van Hardeveld és Hartog modellszámításainak [116,117] felhasználásával matematikai úton határozták meg a különböző koordinációjú felületi atomok számát, illetve a hozzájuk rendelhető diszperzitásokat. (Meg kell említeni, hogy ezt a geometriát a szerzők –tévesen– köboktaédernek nevezték.) Azt tapasztalták, hogy amennyiben a reakció átviteli frekvenciájának értékeit az alacsony koordinációs számú él- és sarokatomokra vonatkoztatják, a TOF függetlenné válik a részecske méretétől. A reakcióban a magas koordinációs számú lapatomok (közvetlenül) nem vesznek részt.

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1 Kísérleti anyagok

Prekurzor vegyületek

Palládium-acetil-acetonát, Pd(acac)₂ (99%, Aldrich); kálium-tetrakloro-palladát, K₂PdCl₄ (98%, Aldrich); kálium-tetrabromo-palladát, K₂PdBr₄ (98%, Aldrich)

Felületaktív anyagok és kritikus micelláris koncentrációjuk (c.m.c.) 298 K-en, vízben

Oktil-trimetil-ammónium-bromid, C₈TABr (297 mM, 98%, Lancaster); decil-trimetil-ammónium-bromid, C₁₀TABr (65 mM, 98%, Fluka); dodecil-trimetil-ammónium-bromid, C₁₂TABr (14,5 mM, 99 %, Sigma); tetradecil-trimetil-ammónium-bromid, C₁₄TABr (3,9 mM, 99%, Aldrich); hexadecil-trimetil-ammónium-bromid, C₁₆TABr (0,92 mM, 99%, Sigma); nátrium-dodecil-szulfát, C₁₂SO₄Na (8 mM, 99%, Sigma)

Redukálószer

Hidrazin-hidrát, NH₂NH₂*H₂O (5 M vizes oldat, Fluka); nátrium-borohidrid, NaBH₄ (99%, Aldrich); etanol (a.r., Reanal)

Szerves oldószer

Kloroform, CHCl₃ (a.r., Reanal); toluol, C₇H₈ (a.r., Reanal); tetrahydrofuran, C₄H₈O (THF, a.r., Reanal); etanol (p.a., Reanal); 2-propanol (a.r., Reanal)

Katalitikus próbamolekulák

Ciklohexén (99+%, Aldrich); 1-hexén (99+%, Aldrich); sztirol (99+%, Aldrich);

Hordozók

Schwaiba nátrium-montmorillonit, Na-MM (Süd-ChemieAG, Németország)

Magnézium-alumínium-hidroxid-nitrát (layer double-hydroxide nitrate, LDH-NO₃)

Hordozó előállításához szükséges anyagok

Alumínium-nitrát-hidrát, Al(NO₃)₃*6H₂O (p.a., Reanal); magnézium-nitrát-hidrát,

Mg(NO₃)₂*9H₂O (p.a., Reanal); nátrium-nitrát, NaNO₃ (p.a., Reanal), nátrium-hidroxid, NaOH (a.r., Reanal); ammónium-hidroxid, NH₄OH (25% vizes oldat, Fluka); salétromsav, HNO₃ (a.r., Reanal)

Egyéb felhasznált vegyületek

Széndiszulfid, CS₂ (99.9+%, Sigma); kálium-bromid, KBr (99%, Aldrich)

3.2 *Kísérleti módszerek*

3.2.1 Fázisdiagramok meghatározása

3.2.1.1 Szolubilizációs kapacitás meghatározása C₁₄TABr/CHCl₃ és C₁₂SO₄Na/CHCl₃ rendszerekben

20 cm³ térfogatú, növekvő koncentrációjú (5 < c/c.m.c. < 20) C₁₄TABr illetve C₁₂SO₄Na oldatokat szobahőmérsékleten CHCl₃-mal titráltunk a zavarosság megjelenéséig. A szolubilizált CHCl₃ térfogatát a tenzid redukált koncentrációjának függvényében ábrázoltuk, majd a pontokra egyenest illesztettünk. Az egyenes tengelymetszetéből számítottuk a CHCl₃ vízben való oldhatóságát, a meredekségből pedig a tenzid szolubilizációs kapacitását.

3.2.1.2 Szolubilizációs kapacitás meghatározása C₁₄TABr/K₂PdCl₄ rendszerben

C₁₄TABr és K₂PdCl₄ vizes oldatának reakciója [C₁₄TA]₂[PdCl₄] sztöchiometrikus összetételű organikus só képződéséhez vezet. A vízben oldhatatlan vegyület a c.m.c. felett szolubilizálható. A szolubilizációs kapacitás vizsgálata során oldatsorozatokot készítettünk: 5 ml különböző koncentrációjú (≤ 6 mM) K₂PdCl₄ oldatát 5 ml különböző koncentrációjú (≤ 200*cmc) C₁₄TABr oldathoz csepegtettük szobahőmérsékleten. Egy-egy sorozaton belül állandó tenzidkoncentráció mellett a fémsó koncentrációját növeltük. Az oldatok állandó kevertetése során 24 órát vártunk az egyensúly beállítására. A fázisdiagramon azoknak a micellás rendszereknek az összetételét tüntettük fel, amelyek 24 óra kevertetés után még homogénnek (üledékmentesnek) bizonyultak.

3.2.2 Fotonkorrelációs spektroszkópiai (photon correlation spectroscopy, PCS) mérések

A Pd szol készítése során a Pd(acac)₂ CHCl₃ közegű oldatát C₁₄TABr micelláris oldatában szolubilizáltuk. A szolubilizátum cseppméretét határoztuk meg PCS mérésekkel. A kísérletet Malvern Zetasizer-4 gyártmányú dinamikus fényszórásmérő készülékkel végeztük. 3, 2, 1 és 0,5 m/v % koncentrációjú Pd(acac)₂ kloroformos oldatának rendre 33,

50, 100 illetve 200 μl térfogatát 10 ml 10*cmc koncentrációjú C_{14}TABr oldatokban szolubilizáltuk. Meghatároztuk a szolubilizátum cseppméretének eloszlását, ill. az átlagos cseppátmérőt.

3.2.3 A hordozók előállítása

A Na-MM természetes eredetű agyagásvány. A szintézisekhez használt finom frakcióját ($d < 2 \mu\text{m}$) ülepitással választottuk el.

A Mg/Al kettőshidroxidot standard módszer [118] szerint állítottuk elő. 600 ml, 0,15 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ és 0,3 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ koncentrációjú (Mg:Al 2:1 molarányú) vizes oldatot 3400 ml, 0,1 M NaOH és 0,04 M NaNO_3 koncentrációjú vizes oldathoz csepegtettük állandó keverés mellett, majd a rendszert további 5 órán át 55 °C-on N_2 atmoszféra alatt kevertettük. A szuszpenzió pH-ját 9-10 közé szükség esetén NH_4OH és HNO_3 oldatok adagolásával állítottuk be. A reakció befejeződése után a keletkezett fehér csapadékot (maga a kettős-hidroxid) centrifugálás-rediszpergálás ciklusokkal vízzel tisztítottuk, amíg a felülúszó pH-ja 7-8 közötti érték lett. Az LDH- NO_3 -t vizes szuszpenzió formájában tároltuk.

3.2.4 A hordozók (szerves) ioncsere kapacitásának meghatározása termikus analízissel és széntartalom analízissel

A Na-MM kationcsere kapacitását (cation exchange capacity, CEC) a kationcserélő hordozó Na^+ ionjainak és a $\text{C}_{14}\text{TA}^+\text{Br}^-$ tenzid szerves kationjainak ioncsere reakciója után határoztuk meg. Hasonlóképpen, az LDH- NO_3 anioncsere kapacitását (anion exchange capacity, AEC) az anioncserélő hordozó NO_3^- ionjai és a $\text{C}_{12}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$ tenzid szerves anionjai közötti ioncsere után határoztuk meg. Az organofilizált hordozókat Soxhlet-extrakcióval tisztítottuk víz:izopropanol=1:1 elegyben, majd mérésig vákuum szárítószekrényben tároltuk 75 °C-on .

A MM hordozó esetén termogravimetriás (MOM Q-1500 D derivatográf) mérést végeztünk. 100 mg Na-MM (referencia) és ugyanennyi $\text{C}_{14}\text{TA-MM}$ mintát $T=1000 \text{ °C}$ -ig fűtöttük fel és regisztráltuk a TG, DTG és DTA görbéket. A TG görbe analízise alapján (a tenzid leégetéséhez rendelhető százalékos tömegveszteség a 20-1000 °C hőmérséklettartományban) számítottuk az organofil MM tenzidtartalmát, ill. ebből a szerves CEC értékét. Az LDH hordozó esetén a hordozó szerkezeti átalakulása elfedi a szerves

komponens távozásához rendelhető jelet, az AEC termogravimetriával nem határozható meg.

Az Euroglas TOC 1200 gyártmányú szerves széntartalom analizátor (Total Organic Content, TOC készülék) alkalmazása mind a CEC, mind az AEC meghatározására alkalmas. 50 m/m% koncentrációjú, inert anyagként hevített Al_2O_3 -t tartalmazó organofil agyagok C-tartalmát Al_2O_3 /fruktóz kalibrációval határoztuk meg. A mérési hőmérséklet $36\text{ }^\circ\text{C}$ volt.

3.2.5 Tenzid-prekursor kölcsönhatás és a részecskéképződés kinetikájának vizsgálata UV/VIS spektrofotométerrel

UVIKON 930 kétfényutas spektrofotométerrel vizsgáltuk a K_2PdCl_4 prekursor fémsó és C_{14}TABr tenzid közötti kölcsönhatást vizes oldatban, $\lambda=190\text{-}600\text{ nm}$ közötti tartományban. Referenciamintaként a mintával azonos koncentrációjú tenzid oldatát alkalmaztunk. A méréseket 1 cm élhosszúságú kvarcküvetében végeztük. A $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ rendszerekben a fémsó koncentrációja minden mérés esetén állandó (0,04 mM) volt, a tenzidkoncentrációt 0-20*cmc között növeltük.

A Pd részecskék képződésének kinetikáját Ocean Optics Chem 2000-UV-VIS száloptikás spektrofotométerrel tanulmányoztuk 200-700 nm tartományban. A Pd^{2+} prekursor ionokat a mérőműszer küvetájában (kvarcküvetta, 1 cm) redukáltuk. 0,08 mM K_2PdCl_4 és 20*cmc C_{14}TABr koncentrációjú oldatot a Pd^{2+} koncentrációjához képest 20-szoros feleslegben alkalmazott NH_2NH_2 oldattal redukáltuk. Egy spektrumot 2,7 s alatt regisztráltunk. A kiindulási rendszerre jellemző abszorbancia maximum (251 nm) intenzitásának csökkenéséhez a gócképződést, a redukált rendszerre jellemző abszorbancia maximum (229 nm) intenzitásának növekedéséhez a gócnövekedést rendeltük.

3.2.6 A $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ rendszerben képződött só jellemzése spektroszkópai módszerekkel, elemi analízissel és titrációs mikrokolorimetriával

A $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ rendszerekben kiülepedett szerves sót a további vizsgálatok előtt Millipore 0,2 μm pórusátmérőjű polipropilén membránon szűrtük, majd a felesleges tenzid eltávolítása érdekében vízzel alaposan átmostuk.

3.2.6.1 Infravörös (IR) és Raman spektroszkópia

BIO-Rad Digilab Division FTS-40V IR spektrofotométerrel $400 > \tilde{\nu} > 250\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban tanulmányoztuk a K_2PdCl_4 és K_2PdBr_4 spektrumait, valamint a $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ rendszerben keletkezett organikus fémsó IR spektrumát. A mérésekhez a megfelelő só:polietilén 1:20 tömegarányú keverékéből pasztillát készítettünk. Az anyagok

Raman spektrumait tiszta állapotukban (más anyag hozzáadása nélkül) határoztuk meg ún. Raman dedicated spektrofotométerrel. A spektrumokat 350 és 150 cm^{-1} Raman eltolódási tartományban vettük fel. Az IR és Raman mérések alapján azonosítottuk a sóvegyületekben a halogenidionok anyagi minőségét.

3.2.6.2 ^1H -NMR spektroszkópia

Az organikus fémsó hidrogén tartalmát Bruker Avance DRX 500 készülékkel határoztuk meg a fémsó CDCl_3 (deuterizált kloroform) közegű oldatában. A mennyiségi analízis elvégzéséhez szükség volt egy ismert koncentrációban jelenlévő referencia anyagra, melyet belső standardként alkalmaztunk. A benzolt választottuk, mivel az aromás gyűrű hat ekvivalens protonjának nagy kémiai eltolódása ($\delta=7,43$ ppm) jól elkülönül a telített szénhidrogének protonjainak kémiai eltolódásától (0,97-3,64 ppm). Az organikus só különböző kémiai eltolódású hidrogéneket tartalmazó csoportjait az eltolódásuk mértéke alapján azonosítottuk. A bennük lévő hidrogén mennyiségét úgy határoztuk meg, hogy a jelük intenzitását (a csúcs alatti területet) a benzol hidrogénjeinek jelintenzitásával vetettük össze.

3.2.6.3 Induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia (ICP-AES)

Ezzel a mérési módszerrel az organikus só Pd tartalmát határoztuk meg. A méréseket Jobin Yvon 24 típusú készüléken végeztük. A mérés során az organikus só adott tömegét porlasztással jutattuk a készülékbe és regisztráltuk az organikus só emisszióját a Pd-nak megfelelő 229,7 és 324,3 nm hullámhosszakon. A kvantitatív analízishez kalibrációs görbét készítettünk ismert összetételű Pd-vegyület különböző mennyiségeinek beporlasztásával.

3.2.6.4 Az organikus só szerves széntartalmának meghatározása

A 3.2.4. pontban ismertetett TOC készülék alkalmazása az organikus só széntartalmának meghatározására is alkalmas. A mérés a 3.2.4. pontban a hordozók szerves ioncsere kapacitásának meghatározásánál leírtak szerint történt 36 °C-on, Al_2O_3 /fruktóz kalibráló sorral.

3.2.6.5 Izoterm titrációs mikrokolorimetria

A K_2PdCl_4 és $C_{14}TABr$ közötti kölcsönhatás entalpiamérlegét Thermometric TAM 2277 izoterm titrációs mikrokcaloriméterrel határoztuk meg. A vizsgálatokat $298,15 \pm 2 \cdot 10^{-4}$ K hőmérsékleten végeztük. A mérések során 2 ml $C_{14}TABr$ (2 és 200 mM) oldatot 250 μ l 5 mM koncentrációjú K_2PdCl_4 oldattal titráltunk 25 μ l-es lépésekben. A mérési eredményeket a mért hígulási hővel korrigáltuk. A $PdCl_4^{2-}$ tartalmú oldatokban a tenzid bromidionjainak jelenléte miatt halogenidion csere játszódik le, különböző összetételű $PdCl_nBr_{4-n}^{2-}$ ($0 < n < 4$) komplex anionok képződhetnek. A ligandumcsere entalpiáját 2 ml KBr (2 és 200 mM) oldat 250 μ l 5 mM koncentrációjú K_2PdCl_4 oldattal történő titrálásával határoztuk meg, szintén 25 μ l-es lépésekben. A hígulási hő meghatározásához 2 ml $C_{14}TABr$ és KBr (2 és 200 mM) oldatot 250 μ l desztillált vízzel, illetve 2 ml desztillált vizet 250 μ l 5 mM koncentrációjú K_2PdCl_4 oldattal titráltunk.

3.2.7 Palládium hidroszolok előállítása

Kísérleteink során kétféle prekursor sóból kiindulva állítottunk elő Pd hidroszoloikat. Ez a két só a $Pd(acac)_2$ és a K_2PdCl_4 . A $Pd(acac)_2$ vízoldhatatlan, ezért szükség volt egy szerves oldószerre, melyben a vegyületet feloldva az oldat normál micelláris közegben szolubilizálható és a fémsó diszpergált állapotban tartható vizes közegben is. A $CHCl_3$ -t választottuk, kísérleteinkben a szerves közegű oldat Pd tartalma < 3 m/V%. A stabilizátor és a diszpergálószer szerepét betöltő kationos tenzidként $C_{14}TABr$ -t ($50 > c/c.m.c. > 10$), anionos tenzidként $C_{12}SO_4Na$ -t ($c/c.m.c. = 1$) használtunk. A micelláris rendszer fémtartalma 0,1 és 1,1 mM között változott. A K_2PdCl_4 vízben oldódik, így ebben az esetben nem volt szükségünk szerves oldószerre. A K_2PdCl_4 különböző koncentrációjú vizes oldatát (≤ 5 mM) C_nTABr tenzidhomológok micelláris oldatához ($30 > c/c.m.c. > 5$) csepegtettük. A további lépések azonosak a két rendszerre nézve. Redukálószerként $NaBH_4$ -t vagy $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ -t használtunk, az előbbit a Pd^{2+} koncentrációjához viszonyítva 20-szoros, az utóbbit 10-100-szoros feleslegben. A rendszereket mindvégig kevertettük, a redukálószer hozzáadása után még egy éjszakán át folytattuk a kevertetést.

3.2.8 Agyagásvány hordozós palládium katalizátorok *ex situ* előállítása

A 3.2.7 pont szerint szintetizált hidroszoloikat heterogén katalizátorok szintézisében használtuk fel. Hordozóként kationcserélő Na-MM-t és anioncserélő LDH- NO_3 -t választottunk. A hidrofil agyagásványok vizes szuszpenziójához (0,1-2 m/v % Na-MM illetve 2 m/v % LDH- NO_3) csepegtettük a megfelelő Pd hidroszoloikat: a Na-MM-hoz a C_nTABr kationos tenziddel stabilizált

szolokat, az LDH-NO₃-hoz a C₁₂SO₄Na anionos tenziddel stabilizált szolokat. Végeredményben hidrofób Pd-MM és Pd-LDH keletkezett. A katalizátorokat szintézisük után centrifugálással (LU 418, $n=3000$ 1/perc) választottuk el a felülúszótól. Az agyag az ioncsere kapacitásának megfelelő mennyiségű tenzidet irreverzibilisen köti meg, a felesleget (fiziszorbeált tenzid) többszöri vízzel és etanollal történő centrifugálás/dekantálás ciklusokkal, majd Soxhlet extrakcióval (3.2.4. pont) távolítottuk el. A megtisztított mintát 75 °C-on vákuumban szárítottuk.

3.2.9 A palládium katalizátorok fémtartalmának meghatározása

3.2.9.1 A fémtartalom meghatározása spektroszkópiás módszerrel

A katalizátorok fémtartalmát első megközelítésben a 3.2.8 pontban leírt centrifugálási lépés után a felülúszó UV/VIS spektrofotometriás vizsgálatával határoztuk meg UVIKON 930 spektrofotométerrel. A mérés során tulajdonképpen azt a Pd koncentrációt mértük, ami nem adszorbeálódott a hordozó felületén, tehát a felülúszóban maradt. Ehhez szükség volt a szintézisben használt hidroszol hígításával készített kalibrációs egyenesre. A kalibráció során 600 nm-en vizsgáltuk a kalibráló sorozat tagjainak abszorbanciáját. Az abszorbancia értékének csökkenése egyenesen arányos volt a fémtartalom csökkenésével. A katalizátor szintézis után 600 nm-en megmértük a felülúszó abszorbanciáját, majd a kalibrációs egyenes alapján kiszámítottuk a benne maradt Pd koncentrációját.

3.2.9.2 A fémtartalom meghatározása induktív csatolású plazma atomi emissziós spektroszkópiával (ICP-AES)

A Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok valódi Pd tartalmát a 3.2.6.3 pontban már említett Jobin Yvon 24 típusú készüléken határoztuk meg. A katalizátorainkból műanyag küvettákban oldatot készítettünk. Az oldatok végső térfogata 20 ml, Pd tartalma 10 ppm volt. A számított tömegű katalizátort tartalmazó küvettákba 2 ml királyvizet és 4 ml 0,5 M ammónium-hidrogén-fluoridot ((NH₄)HF₂) pipettáztunk, majd a lezárt küvettákat 60 °C-on szárítószekrényben tartottuk egy napig. Ez alatt az idő alatt mind a Pd klaszterek mind a MM és az LDH hordozók is feloldódtak. Ezután az oldat térfogatát desztillált vízzel 20 ml-re egészítettük ki. A kalibráló sorozatot a prekursor só oldatából készítettük. A kalibráló oldatok királyvíz és (NH₄)HF₂ koncentrációja megegyezett a mérendő oldatokéval, fémtartalma 0-20 ppm között változott. A mérés során a katalizátorból készült oldatokat a készülékbe jutattuk és regisztráltuk a Pd-nak tulajdonítható emissziót 229,7 és 324,3 nm

hullámhosszakon.

3.2.10 Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Porméréseket végeztünk Philips PW diffraktométerrel (40 kV, 35 mA, Cu $K\alpha$ sugárzás) egyrészt a Pd részecskék rácsszerkezetének (hkl indexek) meghatározására a $35^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ tartományban, másrészt a módosíthatatlan valamint módosított felületű, réteges szerkezetű hordozók (Na-MM, LDH-NO₃, C₁₄TA-MM, C₁₂SO₄-LDH, Pd-MM és Pd-LDH minták) d_{001} bázislaptávolságának vizsgálata céljából az $1^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ tartományban. A fém Pd rácsszerkezetének méréséhez az alacsony Pd tartalmú hordozós minták nem alkalmasak, ezért a részecskéket Pd hidroszol megbontásával koncentráltuk. (A hidroszol 2-propanol hatására destabilizálódott, az alkohol megbontotta a Pd részecskéket védő tenzid adszorpciós rétegét.) A kicsapódott Pd port etanollal tisztítottuk. A por erősen pirofór (levegővel érintkezve meggyújtotta a szűrőpapírt). Az oxidáció hevessége azt is jelzi, hogy az aggregátumok finomszerkezete megtartotta a primer szemcsék néhány nanométernyi méretét (nagy fajlagos felület). A hidrofil, organofil és a Pd tartalmú organofil hordozók röntgendiffrakciós vizsgálata előtt a porokat dörzsmozsárban őrltük. Ez alól kivételt képeztek azok a kísérletek, melyekben a Pd tartalmú agyagásvány hordozós katalizátorok szerves közegben való duzzadását vizsgáltuk. Ebben az esetben a katalizátort kevés toluolban diszpergáltuk, majd a (tömény) szuszpenzió üledékének diffraktogramját mértük. A mintát a kiszáradástól amorf Mylar fóliával védtük mérés közben.

3.2.11 Palládium részecskék méreteloszlásának és morfológiájának meghatározása elektronmikroszkóppal

3.2.11.1 Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok (TEM)

A Pd részecskék méretanalízisét mind a szol, mind a hordozós katalizátor esetén 100 kV-on működő, Megaview-II digitális kamerával felszerelt Philips CM-10 transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével végeztük. A hidroszolok vizsgálata esetén a szol egy cseppjét, a szilárd minták esetén a minta toluolos szuszpenziójának egy cseppjét Formvar réteggel borított rézhálóra cseppentettük, majd az oldószert szobahőmérsékleten elpárologtattuk. A méreteloszlás meghatározása $n > 200$ darab részecske számítógépes képanalízisével történt az UTHSCSA Image Tool, vagy az AnalySIS 3.1 programok felhasználásával.

A Pd részecskék morfológiáját a hidroszol minták (2,75 mM Pd, 80 mM C₁₄TABr)

destabilizációjával koncentrált Pd porok részecskéin vizsgáltuk. A tenzidmentes minták esetében ugyanis (a stabilis szolokból közvetlenül nyert mintákkal szemben) élesebb a primer kristallitok kontrasztja, és az egyértelmű kontúrvonal megkönnyíti a részecskék kristálygeometriai morfológiájának azonosítását. A Pd por toluolban rediszpergált szuszpenziójának egy cseppjét Formvar réteggel borított rézhálóra cseppentettük, majd a toluol elpárolgása után elektronmikroszkóppal meghatároztuk a morfológiát.

3.2.11.2 Nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok (HRTEM)

A Pd részecskék morfológiájára döntő bizonyítékot a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás (HRTEM) vizsgálatok jelentették. A méréseket JEOL-3010 típusú, 300 kV-on működő, 0,17 nm pontfelbontású készülékkel végeztük. A vizsgálat során a Pd hidroszol (2,75 mM Pd, 80 mM C₁₄TABr) egy cseppjét Formvar hártával borított rézlemezre cseppentettük a 3.2.11.1 pontban leírtak szerint. A nagyobb felbontású készülék kevésbé érzékeny a részecskén lévő tenzid jelenlétére. A rácssíkok ismeretében egyértelműen eldönthető, hogy a részecske milyen kristallográfiai irányból látszik, így geometriája meghatározható.

3.2.12 A hordozók és a katalizátorok jellemzése gázsorpció mérésekkel

3.2.12.1 A katalizátor hordozók fajlagos felületének meghatározása BET módszerrel

A hordozók fajlagos felületét a standard BET módszerrel határoztuk meg (N₂ adszorpció; 77 K) Micrometrics Gemini 2375 automata gázsorpció készülékkel. A mintát cseppfolyós nitrogénfürdőben termosztáltuk. A nagyobb mérési pontosság érdekében a mintatartó cső mellett üres referencia cső is volt. Ezzel a fal-adszorpció és a folyékony nitrogén szintjének csökkenése által okozott hibát küszöböltük ki, illetve figyelembe vettük a gáz alacsony hőmérsékleten számottevő nemideális viselkedését. Az adszorpció tér tényleges (a minta saját térfogatával csökkentett) térfogatát holttér-kalibrációval határoztuk meg, amelyhez hélium gázt használtunk. A mintákat a mérés előtt vákuumban ($p < 10^{-3}$ Torr) 140 °C-on 1 órán át aktiváltuk. Az adszorpció izotermaág $0,04 < p_r < 0,31$ intervallumba eső pontjaiból a linearizált BET-egyenlet segítségével meghatároztuk az a_{BET}^S fajlagos BET-felületet (m²/g).

3.2.12.2 Pd-MM katalizátorok hidrogénsorpció izotermáinak meghatározása

A Pd a hidrogént a felületén adszorbeálja (disszociatív kemisorpció) a tömbfázisban

pedig abszorbeálja (szintén disszociatíván). A két folyamat egymásra szuperponálódik, így a hidrogénszorpció kifejezést használjuk. A hidrogénszorpciós izotermákat a 3.2.12.1 pontban már említett Micrometrics Gemini 2375 automata gázszorpciós készülékkel határoztuk meg. A pontos mérési hőmérsékletet ultratermosztáttal biztosítottuk, a mérő- és referenciacsövek folyadékfürdőbe merültek a mérés során. Az előkezelést magán a készüléken végeztük, mert így kizárható a levegő oxigénjének zavaró hatása. A szobahőmérsékletű evakuálást egy óras redukciós lépés követte 100 °C-on 500 Torr nyomású hidrogénatmoszférában. A hidrogén leszívása után a hőmérsékletet 140 °C-ra emeltük és 3 órán át folytattuk az evakuálást. Termikus bomlásnak semmi jelét nem tapasztaltuk, a reprodukálhatóságot mérésismétlésekkel ellenőriztük. Két különböző részecskeméretű Pd-MM katalizátort vizsgáltunk. A minták igen alacsony (1-2 mg) Pd tartalma miatt nem volt egyszerű a megfelelő pontosságú izoterma kimérése. Előkísérletek során tisztáztuk az optimális mérési körülményeket. A szokásos 25 °C-os mérési hőmérsékleten a hidrogén diffúziója túl lassúnak bizonyult (az agyagásvány lamellák között kell eljutnia a Pd részecskékhez). 40 °C-on a hidrogéndiffúzió a mérési idő szempontjából elfogadható sebességűvé válik. (Ennél magasabb hőmérséklet alkalmazása azért nem célszerű, mert akkor a mérés nyomástartománya túl magasra tolódik, és emiatt a mérési hiba megnő.) A Pd-MM katalizátorok esetén a hidrogén diffúziója lassú folyamat, ezért megfelelő pontossággal csak az adszorpciós izotermaágot tudtuk kimérni, a deszorpciós ágról, és ezzel egyidejűleg a szorpciós hiszterézis vizsgálatáról, le kellett mondanunk.

3.2.13 Folyadékfázisú katalitikus hidrogénezési reakciók

Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok aktivitását alkének folyadékfázisú hidrogénezési reakcióival jellemeztük.

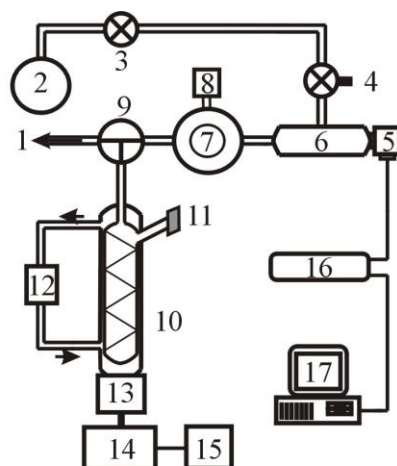
3.2.13.1 A katalizátorok aktivitása alkének hidrogénezésében

Az aktivitás méréseket 298 K hőmérsékleten és 230 kPa H₂ nyomáson végeztük automata vibrációs reaktorban. A kísérleti berendezés vázlata a 3. ábrán látható. A katalizátort tartalmazó üveg reaktort evakuáltuk, majd 1 órán keresztül állandó H₂ nyomás alatt (2,5 atm) tartottuk a mintát. A diszpergálószer hozzáadása előtt a hidrogént leszivattuk a mintáról. A szuszpenziót állandó keverés mellett újabb egy órán át kezeltük hidrogénnel (2 atm). A reaktor jellemzően 1 ml diszpergálószerrel (toluol vagy THF), 0,1 ml szubsztrátot (sztirol, 1-hexén vagy ciklohexén) és 2000:1=szubsztrát:katalizátor (S/C) mólarányban

megfelelő tömegű katalizátort tartalmazott. A keverést (rázást) 2000 perc^{-1} fordulatszámmal működő excentrikus rotor biztosította, tapasztalataink szerint ez a fordulatszám elegendő a diffúziókontrollált folyamatok kiküszöböléséhez. A reaktorfal felületének geometriáját úgy tervezték, hogy megakadályozza a katalizátor feltapadását a reaktor falára. A hidrogén adagolását a nagynyomású és az alacsony nyomású tereket elválasztó nyomásszabályozó végezte, a reakció során a hidrogénnyomás így állandó volt (3. ábra). A nagynyomású hidrogénkamra egy nyomástávadón keresztül összeköttetésben állt egy számítógéppel. A szuszpenzió hidrogén felvételét (a hidrogénfogyást, végeredményben az alkén konverzióját) másodpercenkénti adatgyűjtéssel rögzítettük. A reakciótermékeket Hewlett-Packard GC-MS berendezéssel (HP 5890 GC és HP 5970 MSD) azonosítottuk, kvantitatív analízisüket SRI 8610 A gázkromatográffal végeztük el.

3.2.13.2 A katalizátorok aktív centrumainak széndiszulfiddal történő mérgezése sztirol folyadékfázisú hidrogénezése során

A katalizátor aktív centrumainak meghatározását a centrumok CS_2 -dal történő lépcsőzetes mérgezésével vizsgáltuk sztirol folyadékfázisú hidrogénezésében. A CS_2 katalizátorméreg, irreverzibilisen adszorbeálódik a Pd aktív helyeire. A CS_2 koncentrációjának növelésével a reakció kezdeti reakciósebessége csökken. A csökkenés mértéke információt ad a leblokkolt aktív helyek számáról. A lépcsőzetes mérgezés minden lépését új, frissen bemért katalizátoron hajtottuk végre. A méréseket 298 K-en és 230 kPa nyomáson végeztük. Az előkezelés kismértékben eltért az előző, 3.2.13.1. bekezdésben leírtaktól. A reakcióedény evakuálása, majd a katalizátor 1 órás H_2 atmoszférában való kezelése után $(1-x)$ ml THF-t fecskendeztünk a reaktorba és a szuszpenziót további egy órán át kevertettük hidrogén atmoszféra alatt. Ezután x ml $8.25 \cdot 10^{-5}$ M CS_2/THF térfogatú oldatot injektáltunk a reakcióedénybe és további 45 percen keresztül kevertettük a rendszert, majd 0,1 ml szubsztrát befecskendezésével elindítottuk a reakciót.



- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1. Vákuumcső | 10. Reaktor |
| 2. Hidrogén tartály | 11. Szeptum |
| 3. Kétutas szelep | 12. Termosztát |
| 4. Mérőszelep | 13. Gumialj |
| 5. Nyomástávadó | 14. Excentrikus motor |
| 6. Nagynyomású hidrogén kamra | 15. Keverőmotor kontrolller |
| 7. Nyomásszabályozó szelep | 16. Nyomásátadó adapter |
| 8. Nyomásmérő | 17. Számítógép |
| 9. Háromutas szelep | |

3. ábra A hidrogénező reaktor felépítése

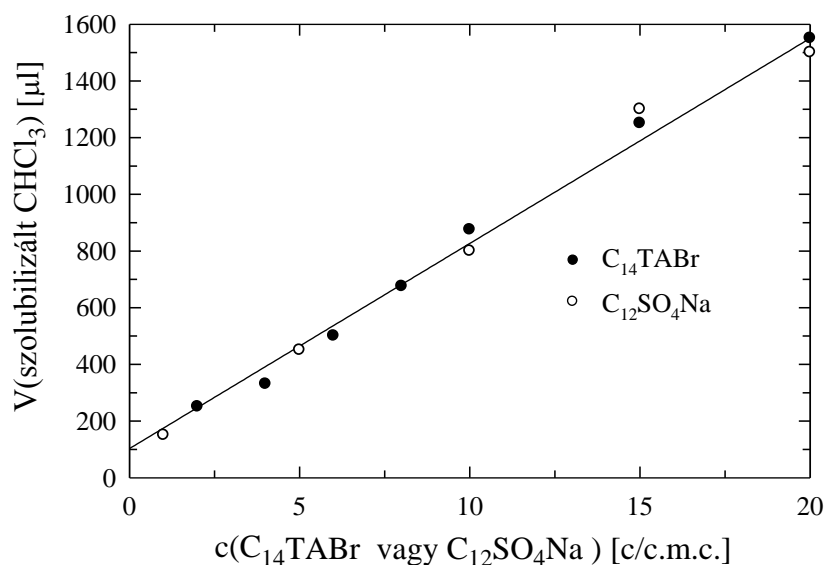
4. Eredmények és értékelésük

4.1 Palládium nanorészecskék előállítása palládium-acetil-acetonát kloroform közegű oldatából

A Pd részecskék kiindulási fémsójaként (a tanszéken hasonló célra korábban már alkalmazott) Pd(acac)₂-t választottuk. A só vízoldhatatlan, ezért előbb kloroformban oldottuk, majd a szerves oldatot normál micelláris közegben szolubilizáltuk. A stabilizátor és diszpergálószer szerepét kationos tenzidként C₁₄TABr, anionos tenzidként pedig C₁₂SO₄Na töltötte be. Az alkil-trimetil-ammónium-bromidok és a nátrium-alkil-szulfátok a kationos illetve anionos tenzidek prototípusának tekinthetők, melyek oldatbeli tulajdonságait részletesen vizsgálták [119], és elterjedten használják nanorészecskék stabilizálószerként is [6,14,30,32-34].

4.1.1 Ionos tenzid/víz/kloroform rendszerek szolubilizációs kapacitásának meghatározása és palládium hidroszolok előállítása

Stabilis hidroszolok készítéséhez ismernünk kell az adott anyagi minőségű és koncentrációjú tenzidoldat CHCl₃-ra vonatkoztatott szolubilizációs kapacitását. Ennek



4. ábra 20 ml tenzidoldatban szolubilizált CHCl₃ mennyisége a redukált tenzidkoncentráció függvényében

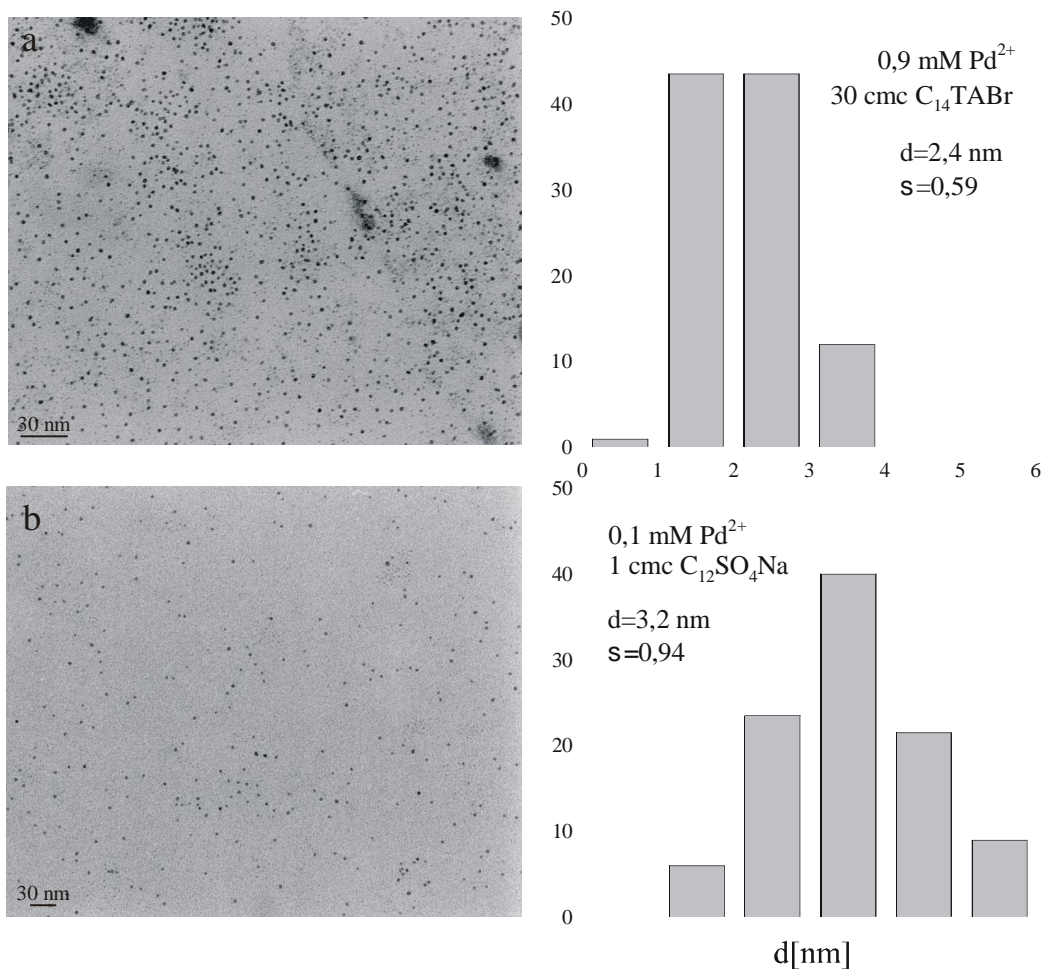
meghatározása vizuális úton történt, a különböző koncentrációjú tenzidoldatokat CHCl₃-mal titráltuk a zavarosság megjelenéséig. A kísérleti eredmények a 4. ábrán láthatók. A C₁₄TABr illetve a C₁₂SO₄Na oldat koncentrációinak függvényében ábrázolva a szolubilizált CHCl₃ mennyiségét, a kapott pontok mindkét tenzid esetében ugyanarra az egyenesre esnek. Az azonos eredmény a kationos és anionos tenzidek azonos aggregációs számára (~70 [119,120]) vezethető vissza. A pontokra illesztett egyenest $c(\text{tenzid})=0$ mM koncentrációra extrapolálva a CHCl₃ vízben való oldhatóságaként 0,79 m/m%-t kaptunk; ez megfelel az irodalmi értéknek [121]. A CHCl₃ látszólagos oldhatósága a tenzidek koncentrációjának növelésével a sokszorosára nő.

A Pd(acac)₂ CHCl₃ közegű oldatának vizes micelláris oldatban való szolubilizálhatósága lehetővé teszi, hogy a rendszer redukációját követően homogén eloszlású, stabilis Pd hidroszolt állítsunk elő.

A szolubilizált Pd(acac)₂ UV/VIS spektrumának abszorpciós maximuma (340 nm) a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el a Pd(acac)₂ CHCl₃ közegű oldatának spektrumához (327 nm) viszonyítva. Ennek magyarázata a szolubilizáció következtében a Pd(acac)₂ mikrokörnyezetében bekövetkező változás. Anionos tenzid esetén nincs különbség a fémsó kloroformos oldatának abszorpciós spektruma és a szolubilizált rendszer abszorpciós spektruma között.

A Pd hidroszolok előállítása során a Pd(acac)₂ kloroformos oldatát C₁₄TABr vagy C₁₂SO₄Na vizes közegű oldatához csepegtettük állandó kevertetés mellett, majd az oldatot a

$\text{Pd}(\text{acac})_2$ koncentrációjához képest 10-szeres feleslegben alkalmazott hidrazinnal redukáltuk. 0,1-1mM Pd koncentrációjú hidroszolokat állítottunk elő. Az 5. ábrán két szol elektronmikroszkópos felvételét látjuk. A méreteloszlás közel monodiszperz, részecskék aggregációja nem jellemző. A kationos tenzid jelenlétében szintetizált Pd szolok a tenzid micelláris koncentráció tartományában stabilisak, anionos tenzid esetén azonban csak a c.m.c. alatt, illetve annak környezetében. Az anionos tenzid c.m.c. feletti koncentráció tartományában a Pd kicsapódott a rendszerből. A jelenség oka az, hogy a Pd^0 részecskék felületén adszorbeált tenzidek adszorpciós rétegének szerkezete kationos illetve anionos tenzidek esetén eltérő. Az anionos és kationos tenzidek koncentrációja és a szolok stabilitása közötti korrelációra vonatkozó megfigyeléseink teljes összhangban vannak az irodalomban közölt hasonló megállapításokkal [31-33]. A jelenséget részletesen a 4.3.3 fejezetben tárgyaljuk.



5. ábra Kationos C_{14}TABr (a) ill. anionos $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ (b) tenziddel stabilizált Pd szolok TEM felvételei

4.1.2 A palládium részecskék méretének szabályozása

A részecskeméret szabályozása fontos szempontja a katalitikus alapjelenségek (pl. reakciók szerkezetérzékenysége) vizsgálatának. Szisztematikus kísérleteket végeztünk arra vonatkozólag, hogy a kísérleti paraméterek (koncentráció viszonyok) változtatásával a részecskeméret kontrollja megvalósítható-e. A vizes közegű micellás rendszerekben a kiindulási anyagok (fém-só, tenzid és kloroform) koncentrációjának függvényében vizsgáltuk a redukció során képződött Pd részecskék méretét (1. táblázat). E három komponens koncentrációjának változtatásával sem tapasztaltuk azonban a részecskeméret (2-3 nm) szisztematikus változását. Érdekes kiemelni azt a mérősort, amelyben csak a CHCl_3 koncentrációját változtattuk, és a szolubilizált CHCl_3 cseppek átmérőjét PCS méréssel tanulmányoztuk. A CHCl_3 mennyiségének növelése a cseppek átmérőjének 452 és 166 nm közötti csökkenéséhez vezetett. A cseppméret és a bruttó összetétel ismeretében kiszámítottuk a rendszerben lévő cseppek számát (koncentrációját) és az egy cseppben oldott prekursor fémionok mennyiségét (koncentrációját), majd ennek segítségével annak a Pd részecskének a méretét, amely akkor keletkezne, ha az egy cseppben redukált Pd^{2+} ionok alkotnának egy részecskét. Eszerint a legkisebb, 166 nm átmérőjű cseppben oldott prekursor só mennyisége alapján a keletkező Pd részecske átmérője 8,7 nm lenne. Ez az érték nem egyezik meg a TEM felvételek alapján meghatározott 2,2 nm-rel. Az azonos fémtartalmú, de nagyobb cseppméretű rendszerek esetén a számított és mért részecskeméret közötti eltérés még szembetűnőbb. A nagyobb cseppméret miatt a cseppek száma kevesebb, ezzel párhuzamosan az egy cseppben oldott Pd^{2+} koncentrációjának, és így a Pd^0 részecskeméretének növekednie kellene: a tapasztalat azonban ennek ellentmond.

c/c.m.c. C_{14}TABr	$V(\text{CHCl}_3)/\mu\text{l}^a$	$c(\text{Pd}(\text{acac})_2)^b$ [mM]	d_{Pd} [nm]
2,5	100	0,33	2,6
5	100	0,33	2,6
10	100	0,33	2,5
20	100	0,33	-
10	33	0,33	2,3
10	50	0,33	2,3
10	100	0,33	2,4
10	200	0,33	2,2
10	25	0,08	1,7
10	50	0,16	2,2
10	100	0,32	2,8

10	150	0,50	2,3
----	-----	------	-----

I. táblázat Pd szolok összetétele (redukálószer: hidrazin-hidrát, Pd²⁺-ra vonatkoztatva 10*feleslegben.

^aAdott koncentrációjú C₁₄TABr oldat 10 ml-hez hozzáadott CHCl₃ mennyisége, mely tartalmazza a Pd(acac)₂-t.

^bA végső térfogatnak megfelelő koncentráció.

A részecskeképződés mechanizmusára vonatkozóan két alapvető elképzelés ismert az irodalomban: a “kalitkába zárás” (compartmentalization) [17,19,29] és “a megállított növekedés” (arrested growth) [16,21,22,122] elmélete. A “kalitkába zárás” elmélete szerint a micelláris rendszerekben (szolubilizátumok, mikroemulziók) a részecske növekedését a prekuzort magában foglaló csepp (a micella belső magja), mint nano- vagy mikroreaktor mérete, pontosabban az ebben oldott fémsó mennyisége határozza meg. Ezt az elméletet nemcsak gömb alakú cseppekre [17,19], hanem háromdimenziós csatornarendszerrel jellemezhető folyadékkristályos rendszerre is javasolták [29]. Ezek szerint a redukció során az egy cseppben lévő fém alkot egy részecskét és a cseppeket stabilizáló tenzidek a részecskére adszorbeálódva védőréteget képeznek, így megakadályozzák annak további növekedését, aggregációját. Ezzel szemben a “megállított növekedés” elmélet feltételezi, hogy a geometriai korlátozó tényező nem előfeltétele a nanorészecskék kialakulásának, a részecskék növekedését a tenzidmolekulák gyors adszorpciója által kialakult védőréteg korlátozza már az aggregációs folyamat kezdetén. Így kolloidkémiaiilag stabilis hidroszolok jönnek létre [16,21,122]. Ez a mechanizmus a “kalitkába zárás” elméletét sem zárja ki, azonban a végső részecskeméret és az egy cseppben oldott fém mennyisége alapján becsült részecskeméret közötti gyenge korreláció valószínűsíti, hogy az egy cseppben keletkezett elsődleges részecskék -korlátozott mértékben- koaleszkálnak, és a másodlagos részecskék a micelláris aggregátumokon kívül fejlődnek [16,21]. Eredményeink nem támasztják alá a “kalitkába zárás” elméletét. Úgy tűnik, hogy a részecskék növekedését nem a micelláris aggregátum mérete, mint korlátozó tényező határozza meg. Esetünkben a Pd klaszterek átmérője sem a vizes tenzidoldatban szolubilizált CHCl₃ cseppek átmérőjének, sem az egy cseppben lévő fém mennyiségének nem felel meg. A CHCl₃ szerepe mindössze a vízoldhatatlan Pd(acac)₂ molekulárisan diszpergált állapotának fenntartására korlátozódik a vizes rendszerben. Valószínű, hogy a részecskénövekedés és a fémfelületre történő tenzidadszorpció sebessége egy bizonyos részecskeméret (~2-3 nm) elérése után összemérhetővé válik, és a fémfelületre adszorbeálódott tenzid védőrétege megvédi a

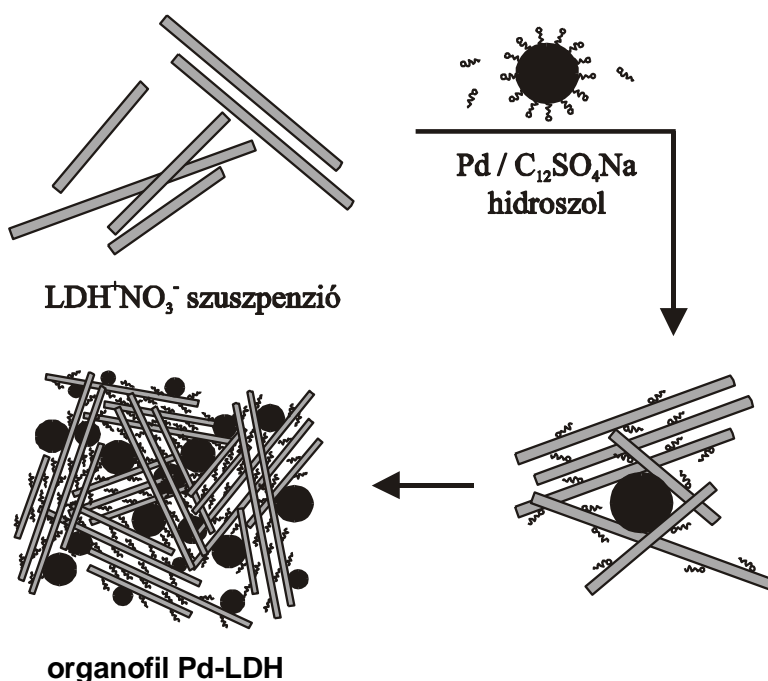
részecskét a további aggregációtól. Ez a kép összhangban áll a “megállított növekedés” mechanizmussal [16,21,22,122].

4.2 Organofil Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok előállítása és katalitikus aktivitásuk vizsgálata alkének folyadékfázisú hidrogénezésében

4.2.1 A katalizátorok előállítása

A Pd tartalmú katalizátorok hordozójaként kationcserélő nátrium montmorillonitot és anioncserélő kettős-hidroxitot választottunk. Az 2.2 pontban leírt két hordozó egymás inverzének tekinthető, a Na-MM Na^+ ionjait szerves kationnal, míg az LDH- NO_3 NO_3^- ionjait szerves anionnal cserélve organofil agyagsványt kapunk [52-56]. Az organofil agyagok szerves közegben jól nedvesednek és duzzadnak. A MM kationcsere kapacitása (c.e.c.) termogravimetriás és TOC mérések alapján $1,13 \text{ mekv g}^{-1}$ ($\pm 3\%$), az LDH anioncsere kapacitása (a.e.c.) $1,77 \text{ mekv g}^{-1}$.

A röntgendiffrakciós mérések alapján meghatározott bázislaptávolságok a légszáraz Na-MM és LDH- NO_3 esetén $1,24 \text{ nm}$ és $0,78 \text{ nm}$, míg a BET felületek (N_2 ; 77 K) $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ és $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



6. ábra A Pd-LDH előállításának sematikus folyamatábrája

Az organofil katalizátorok előállításához egy *ex situ* módszert fejlesztettünk ki. A C_{14}TABr kationos tenziddel stabilizált Pd hidroszolókat folyamatos kevertetés közben Na-MM vizes szuszpenziójához csepegtettük, majd egy éjszakán át folytattuk a rendszer kevertetését. Ugyanígy jártunk el a $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ anionos tenziddel stabilizált Pd hidroszólók és az LDH- NO_3 vizes szuszpenziója esetén. A kísérlet leírása a 3.2.8 pontban olvasható. A

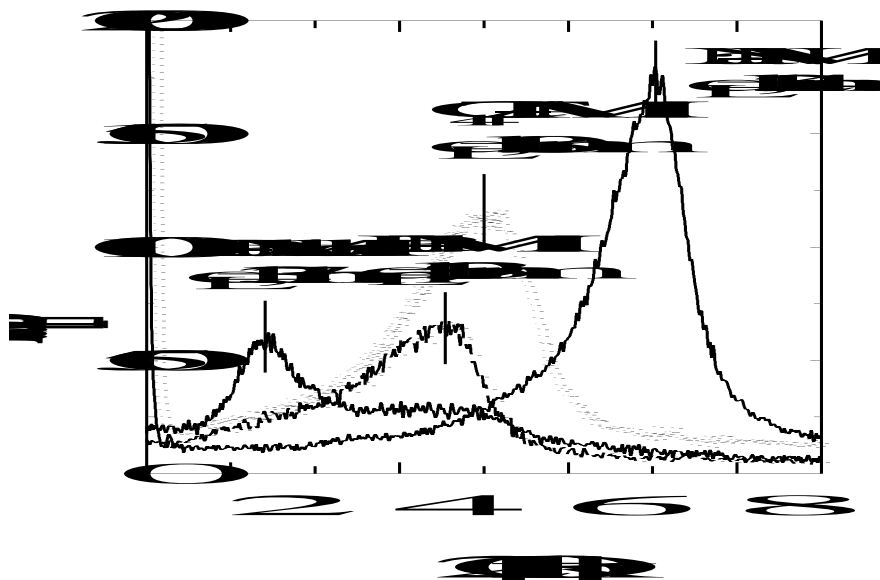
MM Na⁺ ionjai és a Pd részecskéket stabilizáló C₁₄TA⁺ ionok, illetve az LDH NO₃⁻ ionjai és a stabilizáló C₁₂SO₄⁻ ionok közötti csere során a Pd részecskék a védő tenzidrétegüket elveszítik, miközben az agyagásvány felülete az ionos tenzidek alkiláncaival organofilizálódik. A tenzidrétegét elvesztett “csupasz” Pd részecskék az agyagásvány felületén irreverzibilisen adszorbeálódva stabilizálódnak, így végeredményben hidrofób, Pd tartalmú anyagásvány organokomplex jön létre. A folyamat során a kezdetben homogén eloszlású, hidrofil agyagásvány szuszpenzió a hidrofób Pd-MM képződésével heterogén eloszlásúvá válik. Az agyag az ioncsere kapacitásának megfelelő mennyiségű tenzidet irreverzibilisen köti meg, a tenzid feleslege többszöri vízzel és etanollal történő mosással eltávolítható. Az organofil Pd-LDH előállításának sematikus vázlatát a 6. ábra mutatja.

Ezt a mechanizmust támasztja alá a következő kísérlet (vakpróba). C₁₄TABr-ral organofilizált MM-hoz csepegtettünk C₁₄TABr-ral stabilizált Pd hidroszolt. Centrifugálás után a hidroszol stabilitása megmaradt, a felülúszó Pd tartalma spektrofotometriás vizsgálatok alapján nem változott és a Pd nem adszorbeálódott a MM felületén. A kísérletindirekt bizonyítéka annak, hogy az organofil Pd-agyagok előállítása során a Pd részecskék adszorpciós rétegét alkotó tenzidmolekulák is részt vesznek az ioncsere reakcióban, és a fémklasztereket stabilizáló réteg megbontása nélkül Pd depozíció nem történik.

4.2.3 A Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok tulajdonságai

A katalizátorok fémtartalma 0,1 és 2 m/m% között változott, ezt zavarosság- és ICP-AES mérésekből határoztuk meg. A fémtartalom megegyezett a tervezett fémtartalommal. Meg kell jegyeznünk, hogy csak azokban az esetekben várható a tervezettnek megfelelő fémtartalmú katalizátor szintézise, amikor a szol tenzidkoncentrációja az agyag ioncsere kapacitásának megfelelő tenzidkoncentráció közelében van. Amennyiben a tenzidkoncentráció jelentősen meghaladja a megfelelő ioncsere kapacitás értékét, a Pd részecskéknek mindössze egy része adszorbeálódik; amennyiben nem éri el azt, az agyag nem organofilizálódik teljes mértékben, bár az összes Pd megkötődik a felületen.

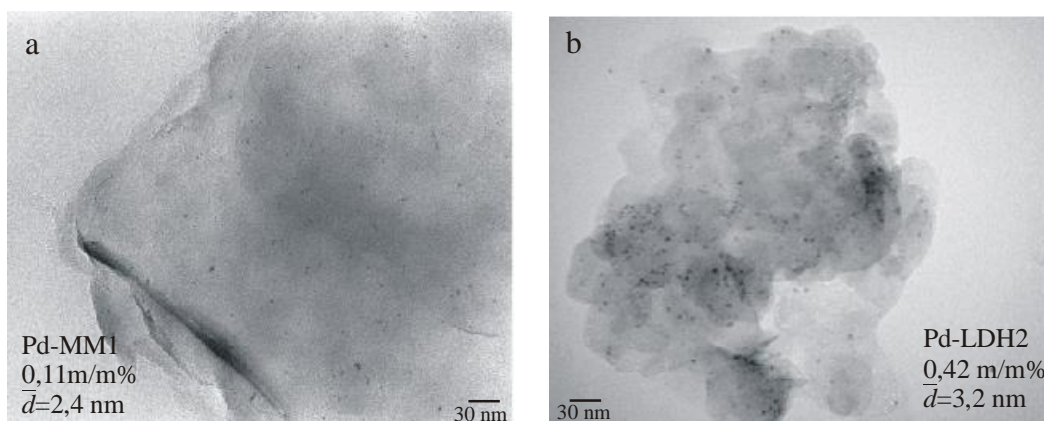
A Pd-MM bázislaptávolsága minden minta esetén $1,93 \pm 0,15$ nm, a Pd-LDH katalizátoroké $2,77 \pm 0,22$ nm. Ezek az értékek alig nagyobbak a Pd részecskéket nem tartalmazó organofil MM és organofil LDH esetén általunk mért és a megfelelő irodalmi



7. ábra A hidrofil és organofil MM, a Pd-MM és a toluolban szuszpendált Pd-MM katalizátor röntgendiffraktogramjai

bázislaptávolságoknál (1,77 illetve 2,68 nm) [48,123], ezért nem valószínű a Pd klaszterek tökéletes, lamellák közötti térbe történő interkalációja. A fémrészecskék adszorpciója elsősorban a MM és LDH lamellák külső felületén valósul meg. Mindemellett a rétegek bázislaptávolságának megfelelő diffrakciós csúcsok a Pd-t tartalmazó minták esetén diffúzak, ami a lamellák párhuzamos orientációjának és a rendezettség mértékének csökkenését jelzi. A hidrofil és organofil MM, valamint egy Pd-MM katalizátor röntgendiffraktogramja a 7. ábrán látható.

A szolok, illetve a katalizátorok Pd részecskéinek átlagos részecskemérete és méreteloszlása a fémrészecskék hordozóra történő felvitele során nem változik, ahogy ez a megfelelő TEM felvételeken megfigyelhető. A Pd klaszterek eloszlása a felületen



8. ábra Egy-egy Pd-MM és Pd-LDH katalizátor elektronmikroszkópiás felvétele

véletlenszerű, aggregátumokat nem tartalmaz. A 8. ábrán a 0,1 m/m% Pd-MM1 és 0,4 m/m% Pd-LDH2 TEM felvételei láthatók. A katalizátorok előállításához használt szolok megegyeznek az 5. ábra megfelelő szoljaival, így itt a részecskeméret-eloszlást nem mutatom be még egyszer.

4.2.4 Folyadékfázisú hidrogénezési reakciók, aktivitás alkének hidrogénezésében

A 4.2.1 pont szerint előállított katalizátorok közül két-két MM illetve LDH hordozós anyagot választottunk ki, melyekre jellemző adatok a 2. táblázatban találhatók. A kiválasztásnál ügyeltünk arra, hogy a különböző hordozók azonos mennyiségű fém (0,1 és 0,4 m/m% Pd) tartalmazzanak, így az inverz rendszerek katalitikus tulajdonságai könnyebben összehasonlíthatók.

katalizátor kód	Pd tartalom m/m%	d_{Pd} [nm]	TOF [s^{-1}] sztirol	TOF [s^{-1}] 1-hexén	TOF [s^{-1}] ciklohexén
Pd-MM1	0,11	$2,4 \pm 0,6$	41,9	15,5	1,5
Pd-MM2	0,40	$2,5 \pm 0,6$	20,4	14,1	1,8
Pd-LDH1	0,10	$2,3 \pm 0,6$	10,9	3,9	0,3
Pd-LDH2	0,42	$3,2 \pm 0,9$	1,5	1,4	0,2

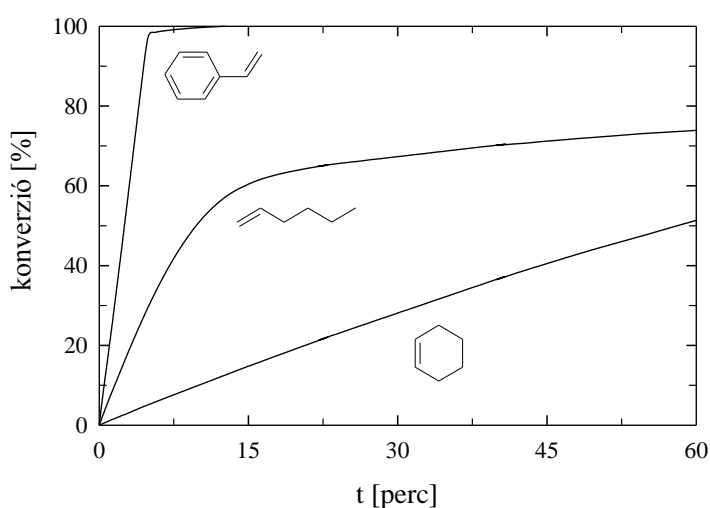
2. táblázat Az organofil Pd-agyag katalizátorok jellemzése

Egy katalizátor adott reakcióban mutatott aktivitását első közelítésben a kezdeti reakciósebességgel (r_0) jellemezhetjük [65,74,75]. A r_0 értékét a reakció kezdeti szakaszában az időegységre jutó H_2 fogyás ($ml H_2 perc^{-1}$) és a reakcióban résztvevő fémmennyiség (mol Pd) hányadosa szolgáltatja. Egy katalitikus reakcióban, adott szubsztrát (alkén):katalizátor (S:C) aránynál a H_2 fogyást az idő függvényében követve az alkén konverziógörbéje megszerkeszthető. A görbék kezdeti szakaszának meredekségéből számolható r_0 .

A Pd részecskék gömbi geometriáját feltételezve a részecskék látszólagos diszperzitása, $D = N_F/N_T = 1,07/d$ [109], ahol N_F és N_T a felületi atomok száma és az atomok összes száma a részecskében, d pedig az átlagos részecskeátmérő. A látszólagos jelző szükségességét az indokolja, hogy a diszperzitást transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek segítségével számítottuk, és a diszperzitás számításánál használt gömbi geometria csupán egy közelítés, d egy ekvivalens gömb sugara. Mivel gömb alakú részecskék esetén a felületi atomok minőségileg azonosak (koordinációs

számuk megegyezik), így azokat a TOF számításánál azonos súllyal vettük figyelembe, aktivitásuk között nem tehető különbség.

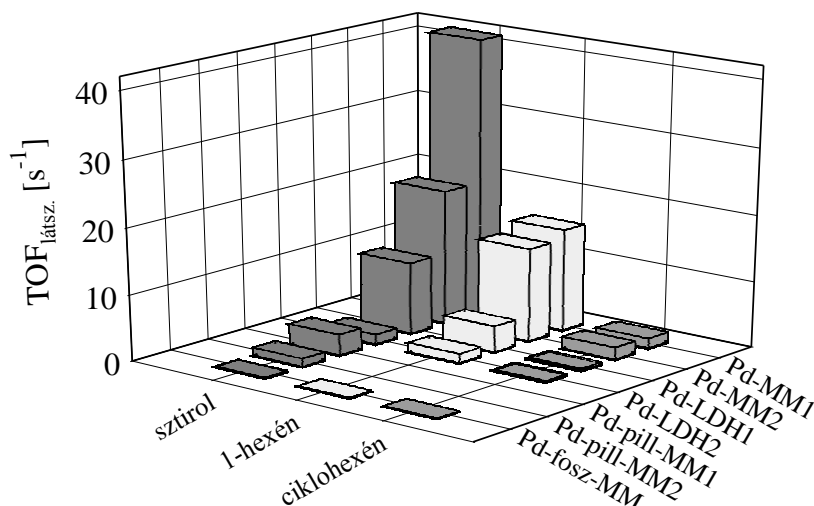
A katalizátorok jellemzéséhez három olefint választottunk. Kiválasztásuknál szempont volt a molekulák egyszerű szerkezete és a kettős kötés eltérő pozíciója. Az 1-hexén egyszerű terminális olefin. A sztirol esetén a terminális kettőskötés konjugációban van a benzolgyűrűvel. A ciklohexén gyűrűn belüli kettős kötetést tartalmaz, internális olefin. Az olfinek Pd-LDH1 katalizátoron történő hidrogénezésének konverziógörbéi a 9. ábrán láthatók. A görbék kinetikai lefutása A Pd-LDH és Pd-MM katalizátorok esetében hasonló.



9. ábra Alkének hidrogénezésének konverziógörbéi a Pd-LDH1 katalizátoron

A hidrogénezési reakció különböző időpillanataiban vett minták GC-MS analízisével megállapítottuk, hogy a sztirol és ciklohexén egy lépésben, melléktermék képződése nélkül alakul át etil-benzollá illetve ciklohexánná, az 1-hexén hidrogénezésékor azonban izomerizáció (1-hexén \rightarrow *transz*-2-hexén + *cisz*-2-hexén) és az izomerek hidrogénezése párhuzamosan játszódik le.

A négy katalizátorra számított látszólagos TOF értékek a 2. táblázatban és a 10. ábrán láthatók. A 10. ábrán összehasonlításképpen három, az irodalomban közölt, összetételükben és/vagy szerkezetükben hasonló jellegű Pd katalizátor látszólagos TOF értékeit is feltüntettük. Ezek az anyagok a palládium-foszfinált-MM (Pd-fosz-MM), ami egy heterogenizált homogén katalizátor [65], és a pillérezett Pd-MM (Pd-pill-MM) ami hidrofil interkalációs [74] katalizátor. Ahhoz, hogy a reakció ésszerűnek nevezhető kísérleti idő (pl. 1 óra) alatt lejátszódjon a Pd-fosz-MM esetén S:C=100:1, a Pd-pill-MM esetén 500:1 arány



10. ábra Pd katalizátorok alkének hidrogénezésében mutatott látszólagos TOF értékeinek összehasonlítása

volt szükséges, míg a Pd-MM és Pd-LDH mintáknál elegendő jóval kisebb katalizátor mennyiséget, S:C=2000:1 arányt alkalmazni. Ez már önmagában mutatja az általunk előállított katalizátorok kiemelkedő aktivitását.

A Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok hidrogénezési reakciókban mutatott aktivitása nagyobb, illetve összemérhető az irodalomban szereplő hasonló anyagokéval, a következő sorrend szerint: Pd-fosz-MM < Pd-pill-MM \approx Pd-LDH < Pd-MM. Az általunk szintetizált katalizátorok kimagasló aktivitása kapcsolatba hozható a hordozó organofil tulajdonságával: az organofil agyagásványok organikus közegben jól nedvesednek, dezaggregálódnak és jól duzzadnak. A 7. ábrán a légszáraz hidrophil MM hordozó és az organofil Pd-MM katalizátor röntgendiffraktogramja mellett a toluolban szuszpendált organofil Pd-MM katalizátor röntgendiffraktogramját is feltüntettük. A toluolban diszpergált Pd-MM jelentős bázislaptávolság növekedése a légszáraz Pd-MM katalizátor bázislaptávolságához képest a katalizátor organikus közegben mutatott kedvező nedvesedését, és duzzadását jelzi.

Függetlenül a Pd katalizátor típusától a látszólagos TOF értékek a ciklohexén <1-hexén <sztírol hidrogénezésének sorrendjében növekednek. Ez kapcsolatba hozható a kettős kötés molekulán belüli helyzetével. A sztírol esetén a terminális kettős kötés reaktivitását tovább növeli konjugációja az aromás gyűrűvel. Az 1-hexén terminális kettős kötésének reaktivitása nagyobb, mint az internális olefinek családjába tartozó ciklohexén belső kettős kötésének reaktivitása.

A MM hordozós katalizátoraink aktivitása nagyobb az LDH hordozósokénál. A különbség a két organofil hordozó kolloidkémiai viselkedésének eltérésében keresendő; korábbi vizsgálatok

szerint az organofil MM nedvesedési, dezaggregálódási és duzzadási tulajdonságai kedvezőbbek szerves oldószerekben [56].

A látszólagos TOF értékek alapján azt a megállapítást tehetjük, hogy a részecskeméret és Pd tartalom növekedésével a katalizátorok aktivitása csökken, ami az olefinek hidrogénezési reakciójának szerkezetérzékenységére utal. A 2.5.1 pontban jellemzett, ebbe a típusba tartozó reakciókról elmondható, hogy a felületi Pd atomok különböző aktivitással vesznek részt a katalitikus átalakulásban [104, 107,112,113,115]. A szerkezetérzékenység alapos vizsgálatához különböző részecskeméretű és jól definiált geometriájú Pd katalizátorok sorozatára van szükség, azonban az eddig bemutatott rendszerekben a méret és morfológia szabályozását nem tudtuk kellő mértékben kézbe tartani.

A Pd katalizátorok szisztematikus tanulmányozásához célul kitűzött kontrollált részecskeméretű és morfológiájú katalizátorsorozat előállítását a Pd(acac)₂/CHCl₃/tenzid rendszerekben nem lehetséges. Bár az ilyen összetételű rendszerek redukciójával kb. 1-4 nm részecskeátmérőjű, stabilis Pd szolok állíthatók elő, a képződő részecskék mérete azonban inkább véletlenszerű, mintsem befolyásolható. Az eddig ismertett kutatómunkával párhuzamosan folyó vizsgálataink során azonban sikerült egy olyan összetételű rendszert találni, amely ezt a problémát végül is megoldotta.

4.3 Szabályozott méretű, köböktaédes Pd részecskék szintézise K_2PdCl_4 prekursorból kationos tenzid homológok micelláris oldataiban

A K_2PdCl_4 fém só választásával egyszerűbb, szerves oldószert nem tartalmazó rendszerből kiindulva készítettünk Pd hidroszolokat. A K_2PdCl_4 és az előzőekben alkalmazott $Pd(acac)_2$ prekursor sók közötti legfontosabb különbség azok eltérő oldhatóságában rejlik; a K_2PdCl_4 vízoldható. A vízben oldott só $PdCl_4^{2-}$ komplex anionra és K^+ ionokra disszociált formájában van jelen.

A $PdCl_2$ a Pd részecskék szintetizálására talán leggyakrabban használt, olcsó kiindulási anyag. A vegyület önmagában vízben oldhatatlan, azonban kloridion feleslegében $PdCl_4^{2-}$ komplex anionként vízben oldódik [16,25,30-33,35,38,41]. Az elektro-neutralitást disszociált H^+ vagy alkálifém kationok biztosítják. A Pd hidroszol stabilizátoraként felületaktív anyagokat, alkil-trimetil-ammónium-bromidokat használtunk, melyek a kationos tenzidek prototípusának tekinthetők. Ezt a választást az is indokolta, hogy a disszociált prekursor és a stabilizálószer töltése az oldatban ne egyezzen meg.

4.3.1 A vizes közegű $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszer jellemzése

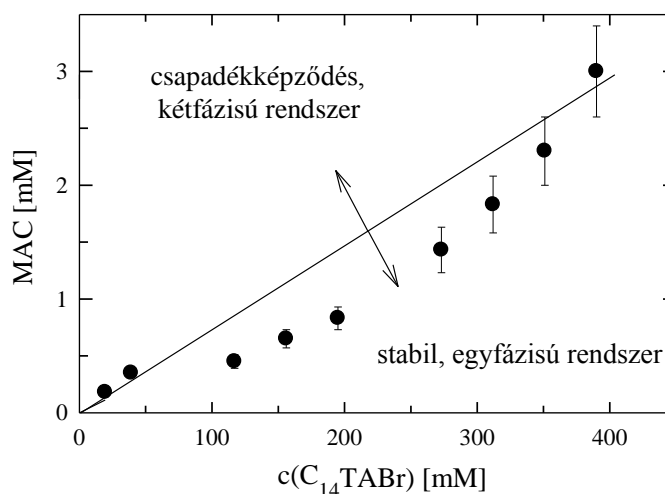
4.3.1.1 A $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszer egy- és kétfázisú viselkedése

Átmeneti fémek sói tenzideket tartalmazó oldatokban kölcsönhatásba léphetnek a felületaktív anyaggal, mind vizes [126-129] mind szerves [5,14,130,131a,131b] fázisban. Vizes közegben $[PdCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$, anionos és kationos Ru(II) komplexek és kationos Pd(II)-komplexek ellentétes töltésű tenzidekkel való kölcsönhatását figyelték meg a tenzid c.m.c. alatti (premicelláris) és feletti (micelláris) koncentráció tartományában is.

Ezt a jelenséget a Pd hidroszolok előállításánál is észleltük, már vizuálisan is. A K_2PdCl_4 és $C_{14}TABr$ vizes oldatainak elegyítése során az önmagában halványsárga színű fém só oldata tenzid jelenlétében élénk narancssárga színűvé változik a tenzid c.m.c.-je alatti koncentrációknál; a színváltozás intenzitása a micelláris tartományban még kifejezettebb. Feltételeztük, hogy a jelenséget a c.m.c. alatti koncentrációk esetén egy fém só-tenzid addukt, micelláris tartományban pedig egy komplex-micella aggregátum kialakulása okozza. Az oldatokból állás közben mikrokristályok váltak ki, narancssárga színű szerves só formájában. A só látszólagos oldhatósága a micelláris tartományban a tenzidkoncentráció növekedésével nő. Ezt a jelenséget a szolubilizációval magyarázzuk, melynek során az

organikus só alkil láncai a micella hidrofób magjába ékelődnek, a komplex PdCl_4^{2-} anion pedig a micella külső pereméhez, az ún. palisade rétegéhez kötődik. A komplex-micella aggregátum kialakulásának egy másik alternatívája, ha a vízben oldott fémsó anionja közvetlenül kapcsolódik a micella ellentétes töltésű palisade rétegéhez. Az aggregátumok szerkezete mindkét esetben végeredményben megegyezik, feltéve, hogy a micellába beépülő komplex anion-tenzid aggregátumok vagy a micellák palisade rétegéhez kötődő komplex anionok száma a micellákat alkotó tenzidmolekulák aggregációs számához viszonyítva kicsi.

A fenti jelenség szisztematikus tanulmányozására a $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ rendszert választottuk. A kísérleteket a 3.2.1.2 pontban leírtak szerint végeztük el. A $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ rendszer vizuális megfigyeléssel meghatározott fázisdiagramja a 11. ábrán látható.



11. ábra A tenzid-prekursor só szolubilizálhatósága (MAC) a tenzidkoncentráció függvényében

Egy adott tenzidkoncentrációnál a tenzid-prekursor addukt látszólagos oldhatósága (szolubilizálhatósága) az adduktnak az a maximális koncentrációja, amely a homogén izotróp micelláris oldatban még éppen nem vezet új fázis megjelenéséhez. Ezt a határértéket az irodalomban maximális additív koncentrációnak (MAC, maximum additive concentration) nevezik [132]. A MAC értékét a tanulmányozott rendszer vonatkozásában az ezzel ekvivalens K_2PdCl_4 koncentrációval fejeztünk ki.

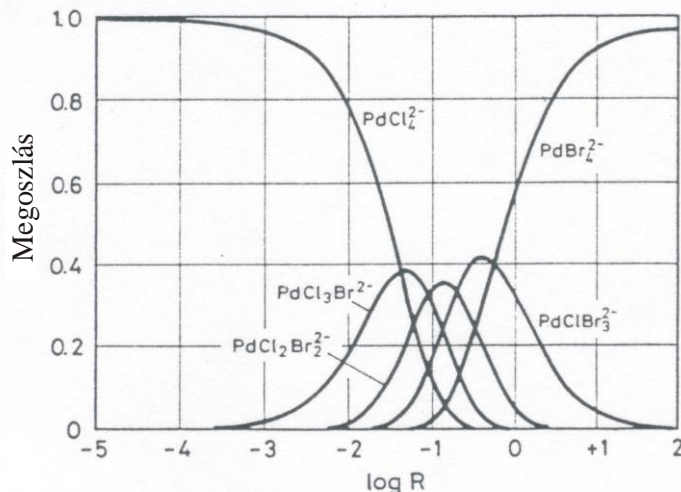
A 11. ábrán a vertikális vonalak az adott tenzidkoncentrációhoz tartozó szolubilizációs kapacitást ábrázolják MAC értékekben kifejezve. A feltüntetett kísérleti pontok alatti összetétel-tartományban az oldat homogén, izotróp (a szolubilizátumok beépülnek a rendszerbe), a pontok fölötti tartományban az organikus fém só MAC-nál nagyobb mennyisége kicsapódik és lassan kiülepedik, a rendszer itt kétfázisú. Az ábrán berajzolt egyenes vonal egy feltételezett komplex:micella = 1:2 aránynak felel meg, amikor a tenzid aggregációs száma 70 [119]. Bár a kísérleti adatok és az elméletileg számított egyenes értékei közel esnek egymáshoz, a viszonylag jó egyezésének nem szabad túl nagy jelentőséget tulajdonítani. A szolubilizáció dinamikus egyensúlyi jellege a komplex:micella=1:2 sztöchiometrikus összetételű aggregátum létezésével nem egyeztethető össze.

4.3.1.2 A $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszerekben képződött só összetétele

Kézenfekvőnek tűnt az a feltételezés, miszerint a fém só és tenzidet tartalmazó oldatokban a mikrokristályok formájában kivált anyag a fém só komplex anionja és a tenzid szerves kationja közötti elektrosztatikus kölcsönhatás révén jön létre és az ionok töltésének megfelelő sztöchiometriával rendelkezik. Valóban, az irodalomban találunk ilyen, sztöchiometrikus összetételű organikus fém sókat. Például a $PdCl_4^{2-}$ dodecil-ammónium [131a], illetve hexadecil-ammónium [131b] sói, valamint Ru^{2+} [127], Au^{3+} [126], és Pd^{2+} [128,129] komplexeinek különböző tenzidekkel képzett sói. Ezekben az esetekben is megfigyelték a koncentrációviszonyoktól függő kétfázisú viselkedést.

Pd^{2+} , Cl^- , és Br^- ionok jelenlétében vegyes ligandumú, $PdCl_nBr_{4-n}^{2-}$ ($n=0-4$) összetételű komplex anion is képződhet. A különböző összetételű komplex anionok a Cl^- és Br^- egymáshoz viszonyított koncentrációjának relatív nagyságától függően párhuzamosan is létezhetnek [131c,133,134]. A $PdBr_4^{2-}$ stabilitási állandója azonban 10^4 -szer nagyobb a $PdCl_4^{2-}$ stabilitási állandójánál [133,135,136] és ahogy a 12. ábrán látható, már $[Br^-]/[Cl^-] = 10$ esetén a komplex szinte kizárólag $PdBr_4^{2-}$ formájában van jelen (>90%) [131c,136].

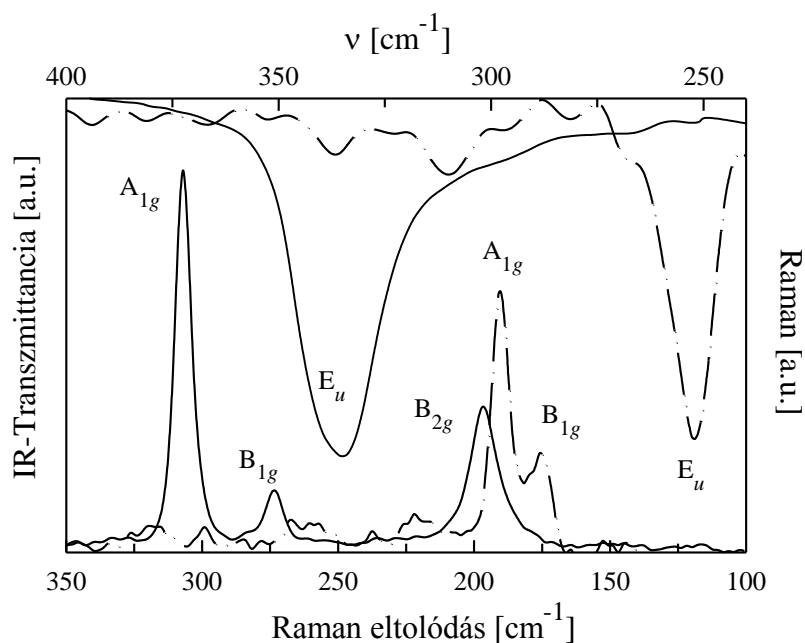
Kísérleteink során a tenzidet a $PdCl_4^{2-}$ ionokhoz képest nagy feleslegben alkalmaztuk, így feltételeztük, hogy a tenzid Br^- ionja és a $PdCl_4^{2-}$ Cl^- ionja között teljes ligandumcsere játszódik le és a só összetétele $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$. A sztöchiometrikus összetételt IR-, Raman-, 1H -NMR és ICP-AES spektroszkópiai módszerekkel, illetve TOC-vel ellenőriztük.



12. ábra A $\text{PdCl}_n\text{Br}_{4-n}^{2-}$ ($n=0-4$) komplexek frakcionális megoszlása vizes közegben a halogenidionarány logaritmusának függvényében ($R=[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-]$) [131c,136]

A PdCl_4^{2-} és PdBr_4^{2-} síknégyzetes szerkezetű, D_{4h} szimmetriájú ionok, amelyek hét alapvető rezgéssel rendelkeznek [131d,137-141]. Három rezgés IR aktív: két E_u (vegyértékrezgés, ν_6 ; síkban deformációs rezgés, ν_7) és egy A_{2u} (síkmerőleges deformációs rezgés, ν_2). Három rezgés Raman aktív: A_{1g} (vegyértékrezgés, ν_1), B_{1g} (síkdeformációs rezgés, ν_4), B_{2g} (vegyértékszög rezgés, ν_3). A hetedik, B_{2u} (síkra merőleges deformációs rezgés, ν_5) inaktív.

A K_2PdCl_4 és az organikus só szilárd fázisban felvett IR- és Raman spektrumai a 13. ábrán láthatók, a spektrumok adatai a 3. táblázatban vannak összefoglalva. A táblázatot a K_2PdBr_4 általunk mért adataival is kiegészítettük. A fém-halogén rezgések helyét a D_{4h} szimmetriájú anionok töltését kiegyenlítő kationok mérete és anyagi minősége alig befolyásolja [137], azonban a fémhez kapcsolódó különböző halogének az ún. tömeghatás révén a nagyobb tömegű halogéneket tartalmazó fém-halogén kötés rezgéseit a kisebb hullámszámok felé jelentősen eltolják [131d, 137,138,140,141]. A Pd-Br kötések és a Pd-Cl kötések rezgései egymástól távol jelennek meg. A K_2PdCl_4 és K_2PdBr_4 általunk mért (3. táblázat) és az irodalomban közölt adatai $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ értékben megegyeznek. Az organikus só esetén mért értékek $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ közelítéssel reprodukálják az irodalomban már közölt, más szerves kationokkal alkotott PdBr_4^{2-} sók rezgéseit. A jelentősnek nem tekinthető eltérések oka a különböző szerves komponensek mellett a különböző mérés technikára, illetve minta előkészítésre vezethető vissza. Az irodalomban vegyesen találunk oldatok, filmek és különböző hordozójú pasztillák alkalmazásával készített spektrumokat.



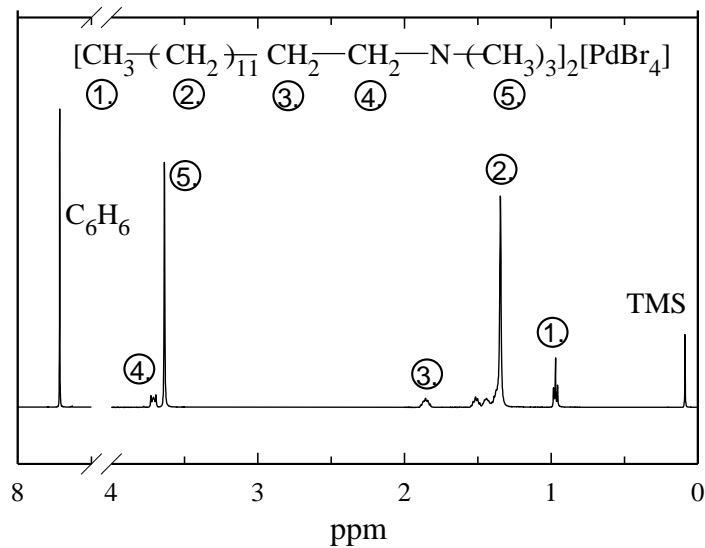
13. ábra A K_2PdCl_4 (folytonos vonal) és $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ (szaggatott vonal) IR és Raman spektrumai

anyagok	$\tilde{\nu}$ (IR) [cm^{-1}]	Raman eltolódás [cm^{-1}]	
K_2PdCl_4	334,9 (E_u)	307,0 (A_{1g})	273,4 (B_{1g})
K_2PdBr_4	256,6 (E_u)	189,5 (A_{1g})	168,1 (B_{1g})
$[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$	252,0 (E_u)	190,4 (A_{1g})	175,4 (B_{1g})

3. táblázat A Pd sók fém-halogen rezgési az IR és Raman spektroszkópiai mérések alapján

A két halogént tartalmazó vegyes ligandumú ($PdCl_nBr_{4-n}^{2-}$, $1 < n < 3$) és hídkötésű ($Pd_2Cl_nBr_{6-n}^{2-}$, $1 < n < 5$) komplex anionok jelenléte esetünkben kizárható, mivel alacsonyabb szimmetriájuk (D_{2h} és C_{2v}) eltérő számú és helyzetű rezgésekben nyilvánulna meg [137,141,142].

A szilárd állapotú szerves fémsó organofil oldószerekben könnyen oldható. A deuterizált kloroformban oldott anyag H-tartalmát 1H -NMR spektroszkópiával (14. ábra), a szilárd halmazállapotú só C tartalmát TOC analizátorral, Pd-tartalmát ICP-AES spektroszkópiával meghatározva az organikus só molekulatömege számítható. A három mérés technikával meghatározott eredmények a feltételezett, sztöchiometrikus összetételű $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ só elméletileg számított moláris tömegével ($M = 939,028 \text{ g mol}^{-1}$) $\pm 5\%$ tartományon belüli egyezést mutatnak.

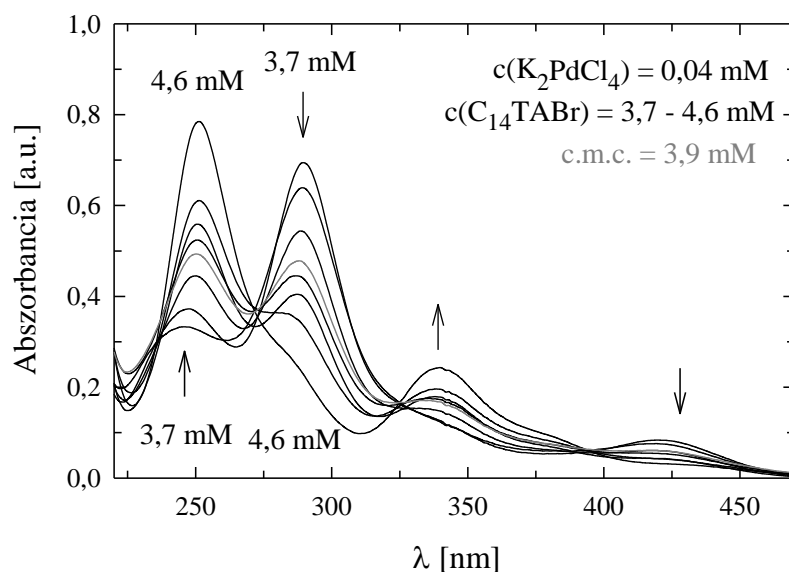


14. ábra A szerves Pd^{2+} só NMR spektruma

A K_2PdCl_4 és C_{14}TABr vizes oldatában keletkező sóról az ebben a pontban alkalmazott vizsgálati módszerek alapján megállapíthatjuk, hogy sztöchiometrikus összetétele $[\text{C}_{14}\text{TA}]_2[\text{PdBr}_4]$. A c.m.c. alatti tenzidkoncentráció tartományban, valamint micelláris oldatokban a MAC feletti koncentrációviszonyok esetén az elektrosztatikus kölcsönhatást (ionpár képződést) egy magasabb rendű, lassú aggregációs folyamat követi az egyensúlyi állapot kialakulásáig: a só egy része mikrokristályok formájában kiválik az oldatból.

4.3.1.3 A premicelláris és micelláris aggregátumok képződésének vizsgálata

A különböző töltésű ionok ellentétes töltésű tenzidekhez való kötődése és a kötődés jellegének a tenzidkoncentrációtól való függése (c.m.c. alatt és felett) UV-VIS spektroszkópiával tanulmányozható [143]. A K_2PdCl_4 koncentrációját állandó értéken tartva, növekvő tenzidkoncentráció mellett vizsgáltuk a $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszer spektrális változásait. A premicelláris tenzidoldatok esetén a spektrumra két abszorpciós maximum jellemző, 291 és 423 nm-nél. Ezek intenzitása a tenzidkoncentráció növelésével csökken, majd a c.m.c. környezetében a csúcsok eltűnnek. Micelláris tartományban megjelenő maximumok helye 251 és 342 nm. Intenzitásuk a c.m.c. környezetében a növekvő tenzidkoncentrációval növekszik. A spektrumsorozatot a 15. ábra mutatja.



15. ábra A $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszer spektrumsorozata a c.m.c. közelében

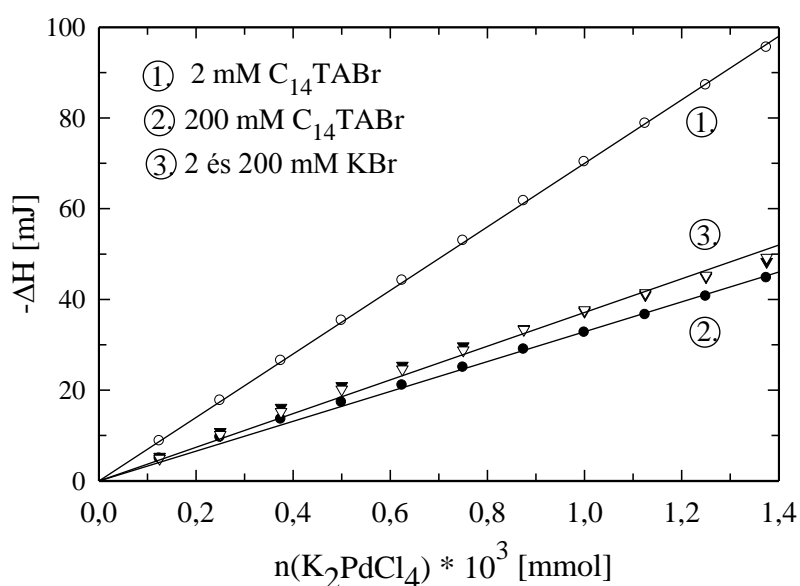
A spektrumsorozatok közös metszéspontjai az ún. izobesztikus pontok. Jelenlétük alátámasztja a különböző komplexek létezését a premicelláris és micelláris tartományban. A komplexek a koncentrációviszonyoktól függően egymásba transzformálhatók.

Két vakpróba sorozatot is készítettünk. Az első sorozatban tenzidmentes K_2PdCl_4 oldatot KBr -dal titráltunk az előző mérésekben alkalmazott koncentrációknak megfelelő tartományban. $[Br^-] \gg [Cl^-]$ esetén a $PdBr_4^{2-}$ -ra jellemző, 247 és 332 nm hullámhosszknál megjelenő abszorpciós maximumok [133] bizonyítják a teljes halogenidion csere lejátszódását az adott koncentrációviszonyok között. A második esetben K_2PdBr_4 oldatát titráltunk $C_{14}TABr$ oldattal. A spektrum abszorpciós maximumai ugyanazoknál a

hullámhosszaknál található, mint amikor K_2PdCl_4 -t $C_{14}TABr$ -ral titrálunk. A vörös tartomány felé való eltolódást (291 és 423 nm) és a jelentős intenzitásnövekedést a KBr -dal titrált K_2PdCl_4 sorozathoz képest (247 és 332 nm) az okozza, hogy a tenzid $C_{14}TA^+$ kationjai és a $PdBr_4^{2-}$ anionok között coulombi kölcsönhatások révén 2:1 összetételű ionpár alakul ki. Hasonló, kationos tenzid és aurát anionok közötti ionpárokról az irodalomban már említést tettek [126]. A kikristályosodott organikus fémsót THF-ban oldva, az oldat abszorpciós elnyelésének maximumhelyei megegyeznek a c.m.c. alatti tenzidkoncentráció esetén vizes oldatban mért abszorpciós maximumokéval (291 és 423 nm) és intenzitásuk egy nagyságrenddel nagyobb, mint a K_2PdBr_4 ugyanezen tartományban mért, 247 és 332 nm-en jelentkező elnyelési maximumai. A 15. ábra alapján az organikus só jelenléte a tenzid c.m.c.-jét jelentős mértékben nem befolyásolja, így a fémsó-tenzid aggregátum, mint indikátor, a kationos tenzidek c.m.c.-jének spektrofotometriás módszerrel történő meghatározását is lehetővé teszi.

A két koncentráció tartományra jellemző, különböző prekursor-tenzid aggregátumok létezését izoterm titrációs mikrokalorimetriás mérésekkel is igazoltuk. A c.m.c. alatti (2 mM) és feletti (200 mM) tenzidoldatokban az aggregátumok képződését kísérő kumulatív entalpiaváltozás a 16. ábra szerint lineárisan változik a titráló fémsó oldat mennyiségével. A kétféle aggregátum képződésére jellemző moláris entalpiákat a megfelelő egyenes meredekségéből számoltuk. Ahogy a spektrofotometriai méréseknél, ebben az esetben is végeztünk vakpróbákat: 2 és 200 mM KBr oldatot titrálunk K_2PdCl_4 -tal. Mindkét esetben $\Delta H_1 = -37 \text{ kJ mol}^{-1}$ moláris entalpiaváltozást mértünk, ami a halogenidionok teljes kicserélődéséhez rendelhető. A ligandumcsere általunk mért hője jó egyezést mutat a vizes oldatokban állandó ionerősség mellett mért -32 kJ mol^{-1} [144] és -37 kJ mol^{-1} [134] irodalmi értékekkel. Mindez bizonyíték arra nézve, hogy a teljes $Cl^- \rightarrow Br^-$ csere lejátszódik már a kisebb Br^- koncentráció esetén is, mert az még így is nagy feleslegben van a Cl^- koncentrációjához képest. A 2 mM-os premicelláris tenzidoldatok K_2PdCl_4 -val történő titrálása esetén a rendszer moláris entalpiaváltozása $\Delta H_2 = -70 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ebből és a ligandumcsere mért hőjéből ($\Delta H_1 = -37 \text{ kJ mol}^{-1}$) számítható a tenzid:palladát anion=2:1 ionpár képződésének hője ($\Delta H_{ip} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -33 \text{ kJ mol}^{-1}$). A tenzidre nézve 200 mM koncentrációjú micelláris tartományban a komplex-micella aggregátumok keletkezésének kalorimetriásan mért moláris entalpiaváltozása $\Delta H_3 = -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ (16. ábra). Ez az érték a ligandumcsere, és az ennek eredményeként létrejött $PdBr_4^{2-}$ micellákhoz való kötésének entalpiájából adódik össze. A folyamatot három lépésre is bonthatjuk: ligandumcsere, a

komplex anion reakciója a tenzid kationokkal és az így képződött ionpár beépülése a micellákba. Az adatokból a szolubilizáció entalpiája számítható: $\Delta H_{\text{szolub}} = \Delta H_3 - \Delta H_2 = +38 \text{ kJ mol}^{-1}$. A pozitív előjel (endoterm folyamat) arra utal, hogy a szolubilizáció során a hidrofób kölcsönhatás dominál: az organikus só alkil láncainak dehidratációja a micellákba való beépülés során nagymértékű entrópia növekedéssel jár. A kétlépéses szolubilizációs folyamat képét így elvethetjük, mert a komplex anion kötése a pozitív töltésű micellákhoz elektrosztatikus kölcsönhatással jár, mely várhatóan exoterm folyamat. A szerves só szolubilizációja tehát entrópia kontrollált folyamat.

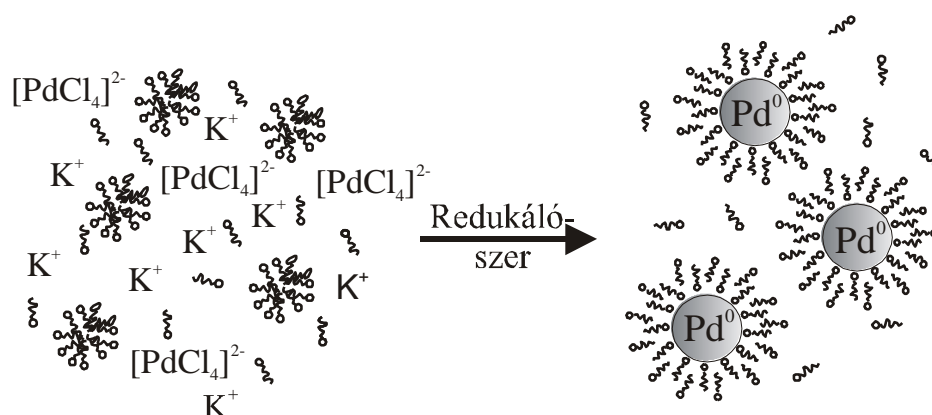


16. ábra A ligandumcsere, az ionpárképződés és a szolubilizáció titrációs mikrokcaloriméterrel mért kumulatív entalpiái 298,15 K-en

Felmerült a kérdés, hogy Cl^- ionok jelenlétében a C_{14}TABr kationos tenzid micelláris oldataiban nem megy-e végbe a micellák Br^- ellenionjainak Cl^- ionokra történő kicserélődése. Ezt a lehetőséget azonban kizárható, egyrészt mert $[\text{Br}^-] \gg [\text{Cl}^-]$, másrészt pedig a micella-halogenidion kötés szelektivitási együtthatójának értéke körülbelül 6 [145], ami azt jelenti, hogy a Br^- és Cl^- azonos koncentrációi esetén is hatszor valószínűbb a Br^- jelenléte az ellenionok felhőjében.

4.3.2 Palládium részecskék méretének szabályozása a K_2PdCl_4/C_nTABr micelláris rendszerekben

Megfigyeléseink szerint a komplex anion-tenzid premicelláris és micelláris aggregátumok nemcsak $C_{14}TABr$ vizes oldataiban, hanem a többi tenzid-homológ oldataiban ($n=8-16$) is kialakulnak. Redukálószer hatására a K_2PdCl_4/C_nTABr micelláris rendszerekben nanoméretű Pd részecskék keletkeznek, prekursor sójuk valójában a komplex-micella aggregátum. A Pd hidroszolok keletkezését a 17. ábrán vázoljuk fel.



17. ábra A kationos tenziddel stabilizált Pd nanorészecskék keletkezésének sematikus bemutatása

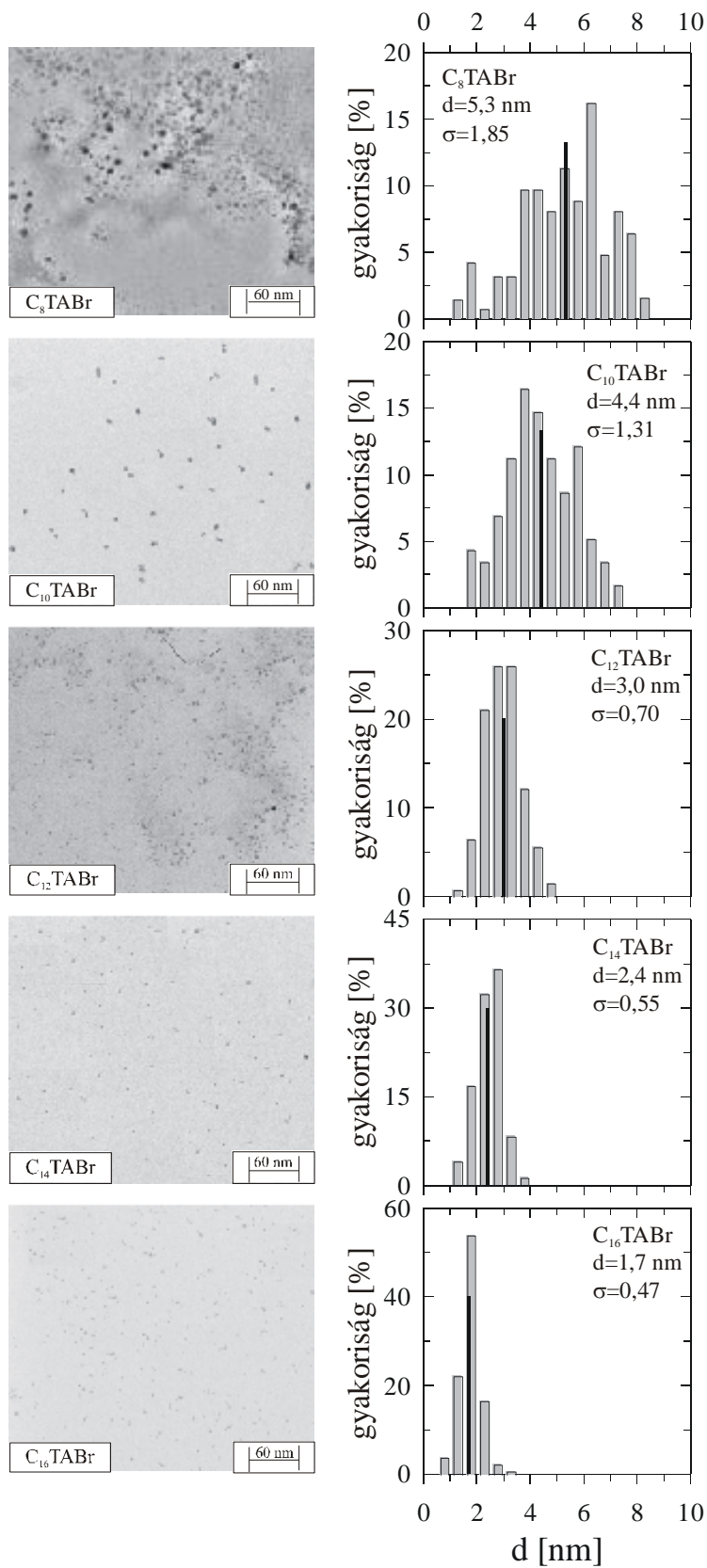
A redukció másodpercek alatt végbemegy, a végső méreteloszlás kialakulása több perccel, esetleg egy órát vesz igénybe (ezt később kvantitatívan tárgyaljuk). A hidroszolok hónapokig, évekig stabilisak. A fém körül a redukció pillanatában jelenlévő nagy tenzidkoncentráció ideális környezetet biztosít a részecskék stabilizálására. A fémklaszterek felületén a stabilizálószer gyors és hatékony adszorpciója, a kialakult adszorpciós réteg szerkezete megakadályozza a Pd atomok nagyméretű aggregációját; a részecskék az ún. korlátozott növekedés (arrested growth) [16,21,22,122] mechanizmus szerint fejlődnek (a 4.1.2 fejezetben tárgyaltuk). A keletkező részecskék méretét a kationos tenzid láncosszával, a koncentrációviszonyok megválasztásával és a redukálószer erősségével befolyásoltuk.

4.3.2.1 A részecskeméret szabályozása a redukálószer minőségének függvényében

Azonos fém- és tenzidkoncentrációjú (1,4 mM Pd és 10*cmc C₁₄TABr) hidroszolokat szintetizáltunk három redukálószer: NaBH₄, NH₂NH₂ és etanol alkalmazásával. A redukálószer redox-potenciáljai különbözőek, a legerélyesebb redukálószer a NaBH₄, leggyengébb redukálószer az etanol, míg a hidrazin redukáló hatása e két anyag közé esik. A legkisebb részecskék a NaBH₄ alkalmazásakor keletkeztek, átlagos méretük a TEM felvételek alapján $1,9 \pm 0,2$ nm volt. Abban az esetben, amikor hidrazinnal redukáltuk a prekursor fémsót a keletkező Pd részecskék méretét $3,1 \pm 0,4$ nm-nek, etanollal redukálva $5,0 \pm 1,5$ nm-nek találtuk. Ez utóbbi esetben szobahőmérsékleten nem, csak a rendszer enyhe melegítésekor ment végbe a redukció. A részecskeméret és a részecskeméret szórása is növekszik az erélyesebb redukálószerrel a gyengébb felé haladva, ami megfelel a redukálószer redoxi potenciálja alapján várt tendenciának. NaBH₄-del redukálva a kiindulási anyagok koncentrációjától függetlenül a részecskék mérete 2 nm-nél kisebbnek adódott: a NaBH₄ a részecskeméret szabályozás megvalósításához túl erős redukálószer. Az etanollal történt reakció során a rendszert melegíteni kell, nagy átlagos részecskeméretű és polidiszperz Pd klaszterek keletkeznek: az etanol nem elég erélyes redukálószer. Hidrazint alkalmazva úgy tapasztaltuk, hogy a kiindulási anyagok koncentrációjától függően viszonylag széles mérettartományban keletkeznek közel monodiszperz eloszlású Pd részecskék: a hidrazin a méretkontroll kidolgozásához megfelelő redukálószernek bizonyult.

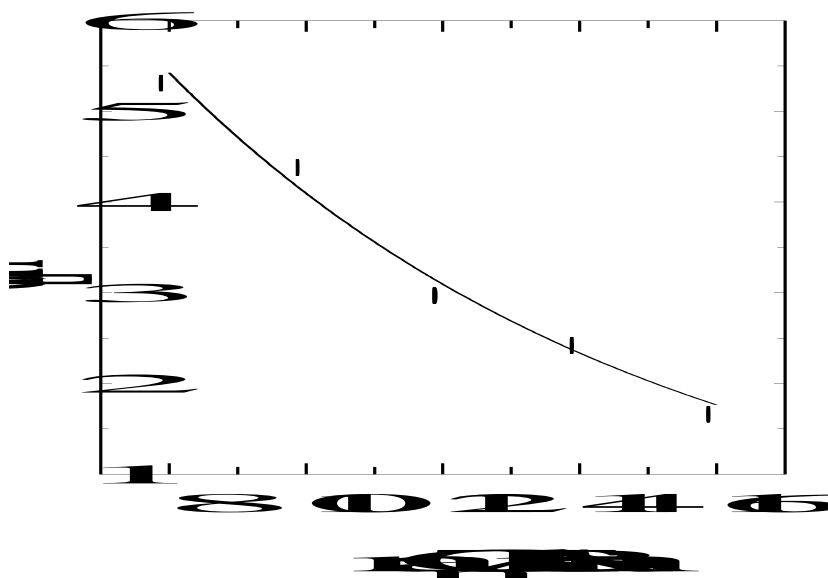
4.3.2.2 Részecskeméret szabályozása a stabilizáló tenzid lánchosszának függvényében

A K₂PdCl₄/C_nTABr (n=8, 10, 12, 14, 16) micelláris rendszerekben előállított Pd részecskék TEM felvételeit és méreteloszlását a 18. ábrán mutatjuk be. A részecskék szintézisét szobahőmérsékleten végeztük, ez alól kivétel a T=298 K Kraft hőmérsékletű C₁₆TABr [119], amikor az oldatot enyhén a Kraft-pont fölé melegítettük. Minden minta esetén a tenzid redukált koncentrációja c/c.m.c.=10, a fémsó koncentrációja 0,2 mM volt. A NH₂NH₂-t, mint redukálószer 50-szeres feleslegben alkalmaztuk a Pd²⁺ koncentrációjához képest.



18. ábra Különböző lánc hosszúságú kationos tenzidekkel stabilizált Pd szolok TEM felvételei és részecskeméret eloszlásai

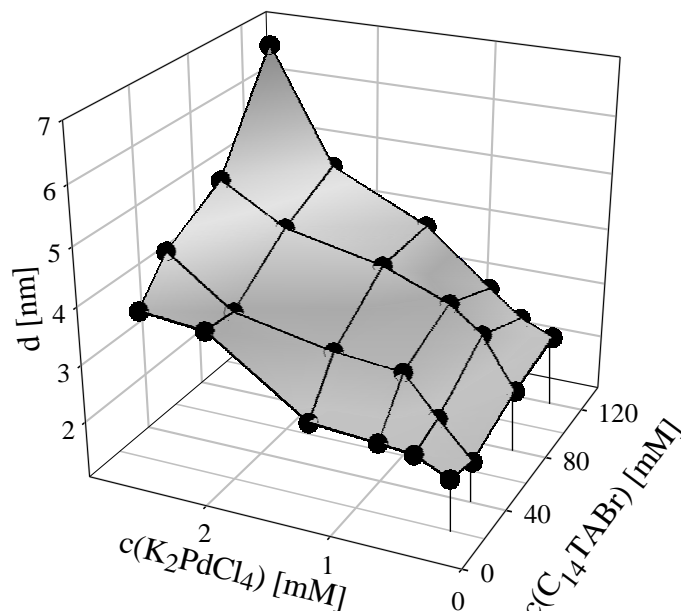
Az irodalomból ismert kvalitatív képet, miszerint a stabilizáló tenzid lánc hosszának növekedésével a képződő részecskék mérete csökken a 19. ábra kvantitatíve is igazolja. A tenzid lánc hosszának növekedése növeli a szterikus stabilizáló hatását, amely végső soron kombinálódik az elektrosztatikus stabilizálással. A kettős stabilizálás egyidejűleg lép fel biztosítva a részecskék kimagasló stabilitását. Az 19. ábrán a részecskeméretet a lánc hossz függvényében ábrázolva látható, hogy ezzel a módszerrel 5,3 és 1,6 nm között tudjuk szabályozni a Pd részecskék méretét.



19. ábra a Pd részecskék átlagos átmérője a tenzid szénlánc hosszának függvényében

4.3.2.3 A részecskeméret szabályozása a kiindulási koncentrációk függvényében

A részecskeméret fémsó és tenzid koncentrációktól való függésének szisztematikus tanulmányozására a $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ micelláris rendszerét választottuk ki. A nagyszámú előkísérletek során szerzett tapasztalatok birtokában a fémsó koncentrációját 0,275 és 2,75 mM, a $C_{14}TABr$ -ét 5 és 30*cmc között változtattuk. Redukálószerként NH_2NH_2 -t alkalmaztunk, a Pd^{2+} koncentrációjához viszonyítva 50-szeres feleslegben. A TEM felvételek alapján meghatározott átlagos Pd klaszterméreteket 3 dimenziós reprezentációban a 20. ábrán mutatjuk be. Az ábrán látható, hogy a részecskék méretét 1,5 és 7 nm között szabályozni tudjuk ezzel a módszerrel. A prekursor fémsó koncentrációjának növekedése az átlagos részecskeméret növekedését okozza. Az eredmény nem meglepő, hiszen állandó tenzidkoncentráció esetén a $[tenzid]/[prekursor]$ arány csökken, ezért a gócnövekedés során a védő adszorpciós réteg kialakulása késleltetett, a rendszer nagyobb aggregátumok keletkezése mellett stabilizálódik.



20. ábra A Pd klaszterek átlagos részecskeméretének változása a prekursor fémsó és a tenzid koncentrációjának függvényében

A részecskeméret változásának értelmezése állandó fémsó koncentráció mellett a tenzidkoncentráció növekedésével nem ilyen egyértelmű: nagyobb tenzidkoncentráció általában nagyobb Pd klaszterméretet indukál. Az irodalomból ismert nagyszámú tenzidadszorpciós vizsgálatok alapján joggal feltételezhetjük, hogy a részecskék felületén micellák nem, csak a szabad (micellában nem kötött) tenzidmolekulák adszorbeálódnak. A tenzidkoncentráció növelésével a c.m.c. felett a micellában nem kötött tenzidmolekulák koncentrációja már nem változik, értéke maga a c.m.c. (a tenzidkoncentráció további növelése csupán a tenzidmicellák koncentrációjának növelésére fordítódik). Ennek megfelelően a [szabad tenzid]/[micella] arány a micellák számához képest csökken. Az oldatban dinamikus egyensúly áll fenn a szabad és a micellát alkotó tenzidmolekulák között. Úgy véljük, hogy a tenzidadszorpciót gátolja a micellák növekvő mennyisége a rendszerben, a folyamat a diffúzió által kontrollált. Ehhez járul még a micellák és a fémrészecskék versengése a szabad tenzidmolekulákért. Megfigyeléseinkkel összhangban, alkil-trimetil-ammónium- bromidok koncentrációjának növekedésével Pt részecskék Stokes sugarának növekedését tapasztalták az irodalomban is [34]. E méretfüggés további vizsgálatokra érdemes.

4.3.3 A tenzidadszorpció feltételezett mechanizmusa a Pd részecskék felületén

Megfigyeléseink szerint nagy stabilitású Pd hidroszolok $C_n\text{TABr}$ kationos tenzidek micelláris oldataiból állíthatók elő. Amennyiben $c \ll c.m.c.$, a rendszerek rövidtávú (percek) stabilitást sem mutatnak. Azt tapasztaltuk viszont, hogy a micelláris tartományban készített hidroszolt a premicelláris tartományban $0,3 \cdot c.m.c.$ -ig hígítva a szol stabilis marad. Ha ezt tovább hígítjuk $0,2 \cdot c.m.c.$ -ig, akkor néhány órán belül a fémrészecskék irreverzibilis aggregációja, majd precipitációja következik be. A jelenség magyarázatát az adszorpciós izoterma mentén kialakuló adszorpciós réteg szerkezetében bekövetkező változásokban kell keresnünk. Javasolunk egy modellt, amely leírja az adszorpciós réteg felépülését a Pd részecskék felületén, és kvalitatív magyarázatot ad a hidroszol kolloid stabilitására a tenzidkoncentráció függvényében.

A Br^- ionok vizes oldatból specifikusan adszorbeálódnak a Pd részecskék felületén, így azok töltése negatív. Kis koncentrációknál ($c \ll c.m.c.$) a tenzidek pozitív töltésű fejcsoportjukkal adszorbeálódnak a negatív töltésű felületen. Az adszorpció előrehaladtával a negatív felületi töltés csökken és egy vertikális orientációjú monomolekulás réteg alakul ki, a felület hidrofóbbá válik. Ekkor a rendszer instabilis. A vizes közegben a stabilizáció szempontjából kedvező hidrofil felület csak egy második adszorpciós réteg kiépülésével jön létre. Az adszorpció előrehaladtával kialakuló második tenzidrétteg orientációja szintén vertikális, az első réteghez láncvégeken keresztül kapcsolódik. A szomszédos rétegekben a tenzidmolekulák akár érintik egymást (full-bilayer), akár részlegesen átfedik egymást (interpenetrating bilayer), az adszorpciós folyamat során a felület egyre pozitívabb töltésűvé válik az alkil-ammónium csoportoknak tulajdoníthatóan. A tenzidkoncentráció további növelésével az adszorpció telítési értéket ér el a $c.m.c.$ megközelítésekor. A Pd hidroszolok stabilitását az elektrosztatikus és sztérikus stabilizáción keresztül csak a megfelelő mértékben kiépült tenzid kettősréteg biztosítja. Bár a Pd felületén tenzidadszorpciós izotermát az irodalomban még nem közöltek, azonban Au, Ag, Cu és Pt felületekre vonatkozó adszorpciós vizsgálatok alátámasztják modellfeltevéseinket. Ellipszometriás mérésekkel kimutatták, hogy Au, Ag és Pt felületén a Br^- specifikusan adszorbeálódik alkálifém-sók vizes oldataiból [146]. $C_{16}\text{TABr}$ adszorpcióját vizes oldatából Cu [147] és Ag [148,149] felületen felületi Raman spektroszkópiás (SERS) mérésekkel vizsgálva kimutatták, hogy *legalább* egy, fejcsoporttal adszorbeált tenzidrétteg van a felszínen, egy köztes Br^- rétegen megkötődve. A Langmuir-Blodgett technika, peremszög mérés, kvarckristály mikromérleg, és termoanalitikai módszerek alkalmazását kombinálva

kimutatták, hogy vízből adszorbeálódó zsírsavak Ag részecskék felületén vertikális kettős réteget alkotnak [150]. XPS és elektroanalitikai vizsgálatok Ag részecskén a $C_{16}TABr$ adszorpcióját szintén kétrétegűnek találták [151]. Meghatározták alkil-piridinium-bromidok ($n=12,14,16$) adszorpciós izotermáit Au részecskék felületén, a méréseket Au szuszpenzióban az elektrokinetikai potenciál mérésével egészítették ki [152]. Az adszorpciós izoterma kétlépcsős, amely az első és második réteg kiépülését jelzi. Az elektrokinetikai mérések szerint a felület negatívról pozitív töltésre töltődik át az izoterma két lépcsőjét elválasztó koncentráció tartományban. Atomerő mikroszkópos (AFM) mérésekkel kimutatták, hogy makroszkópikus Au felületen a $C_{14}TABr$ tenzid szoros illeszkedésű henger alakú micellákat képez, már a c.m.c.-hez közeli koncentráció tartományban is [153]. Tekintettel a nanoméretű részecskék nagy görbületi sugarára, azok felületén nem alakulhatnak ki henger alakú micellák. Geometriai megfontolásokból ehelyett egy vertikális kettősréteg kialakulása kedvezményezett.

A fentiek figyelembevételével úgy véljük, hogy az általunk tanulmányozott rendszerekben a Pd részecskék stabilitását C_nTABr oldatokban teljesen vagy részlegesen kiépült adszorpciós kettősréteg biztosítja, mely egyrészt elektrosztatikus, másrészt szterikus stabilizáló hatásán keresztül megfelelő védőréteget alkot a részecskék felületén. Egy hidroszol addig hígítható (esetünkben ez kb. $0,3 \cdot c_{mc}$), míg a kolloid stabilitást biztosító adszorpciós réteg szerkezete kellő mértékben megmarad. Azt tapasztaltuk viszont, hogy egy $c/c.m.c.=0,3$ koncentrációjú tenzidoldatból kiindulva nem tudunk stabilis hidroszolt előállítani. A stabilitást egyébként biztosító egyensúlyi adszorpciós réteg kiépülésének sebessége lassabb folyamat, mint a redukált Pd göcök aggregációjának sebessége. Az általunk javasolt modellt a Pd felületén meghatározott tenzidadszorpciós izotermával támaszthatnánk alá. A tenzidadszorpciós izoterma meghatározásánál számolnunk kell azonban azzal a nehézséggel, hogy a Pd felülete rendkívül érzékeny a légköri oxigénre, és így a kísérlet során a felületen lévő vékony oxidréteg jelenlétét nehéz kiküszöbölni. A nemesfémek közül az Au az egyetlen, amelynek felülete az oxidációra csak kismértékben érzékeny, nem véletlen, hogy a fenti példákban legtöbbször az Au-t tanulmányozták és a nemesfémek közül -tudomásunk szerint- az egyetlen adszorpciós izotermát is az Au felületén határozták meg.

A fenti ismeretek és megfigyelések birtokában visszatérhetünk a 4.1.1 fejezetben tárgyalt anionos $C_{12}SO_4Na$ tenzidekkel stabilizált szolok kolloid stabilitásának értelmezéséhez. Anionos tenzidek c.m.c.-nél nagyobb koncentrációjú oldataiban nem

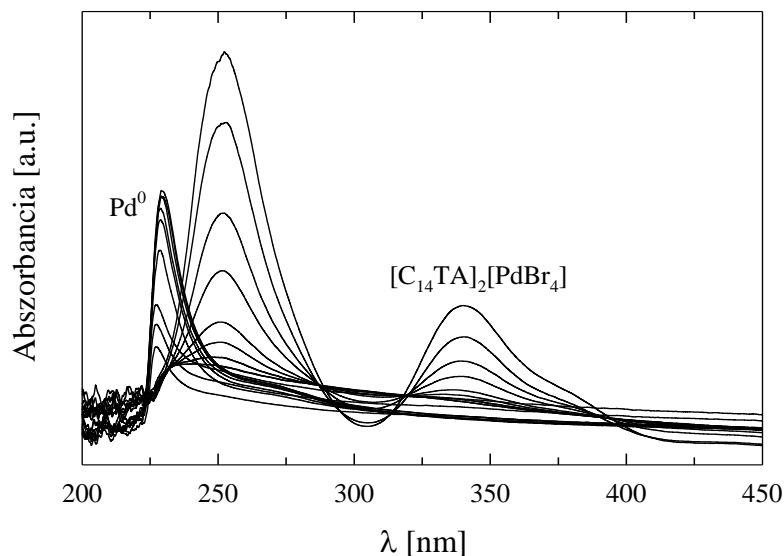
sikerült stabilis szolt előállítanunk, az irodalomban leírt tapasztalatokkal teljes összhangban. A tenzid fejcsoportja a szulfát ionnal rokon szerkezetű. Vizes oldat/átmeneti fém határfelületeken ellipszometriás mérésekkel bizonyították, hogy a SO_4^{2-} adszorpciós affinitása jelentősen kisebb a Br^- adszorpciós affinitásánál [146]. Kimutatták, hogy Au felületen a $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ vertikális orientációban adszorbeálódik, viszont nem a fejcsoporton, hanem a tenzid szénláncán keresztül [153]. Ugyanakkor, ellipszometriás mérésekkel kimutatták, hogy makroszkópikus hidrofób felületen a c.m.c. felett az adszorbeálódott $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ tenzidmolekulák száma jelentősen csökken [154]. Ezek az eredmények azt sugallják, hogy az anionos tenzid adszorpciója a Pd részecskék felületén egyrétegű. A tenzid szénláncán keresztül kialakított vertikális orientációjú, monomolekulás adszorpciós réteg hidrofil jellege vizes közegben kedvező a stabilitás szempontjából. Nem tartjuk valószínűnek, hogy ilyen orientáció mellett egy második adszorpciós réteg is kialakulhat. Sőt, ha az adszorbeált anyagmennyiség a c.m.c. felett valóban csökken [154], az magyarázatot ad arra, hogy az anionos tenzid micelláris tartományában előállított átmenetifém nanorészecskék stabilitása kicsi.

4.3.4 A palládium részecskék képződésének kinetikája $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ micelláris rendszerekben

A 4.3.1 pontban leírtak szerint a Pd^0 valódi prekursora a micellákba ágyazott $[\text{C}_{14}\text{TA}]_2[\text{PdBr}_4]$ komplex anion/tenzid aggregátum. A részecskeképződés kinetikáját diódasoros UV/VIS spektrofotométerrel vizsgáltuk, a műszer időfelbontása a másodpercek tartományába esik. (A kísérlet körülményeinek leírása a 3.2.5 pont alatt olvasható.) Ezzel a módszerrel már tanulmányozták Pt részecskék képződésének kinetikáját w/o mikroemulzióban [155]. A K_2PdCl_4 hidrazinos redukcióját követően az idő függvényében vizsgáltuk a spektrális változásokat. A spektrum időbeli változását a 21. ábrán követhetjük nyomon.

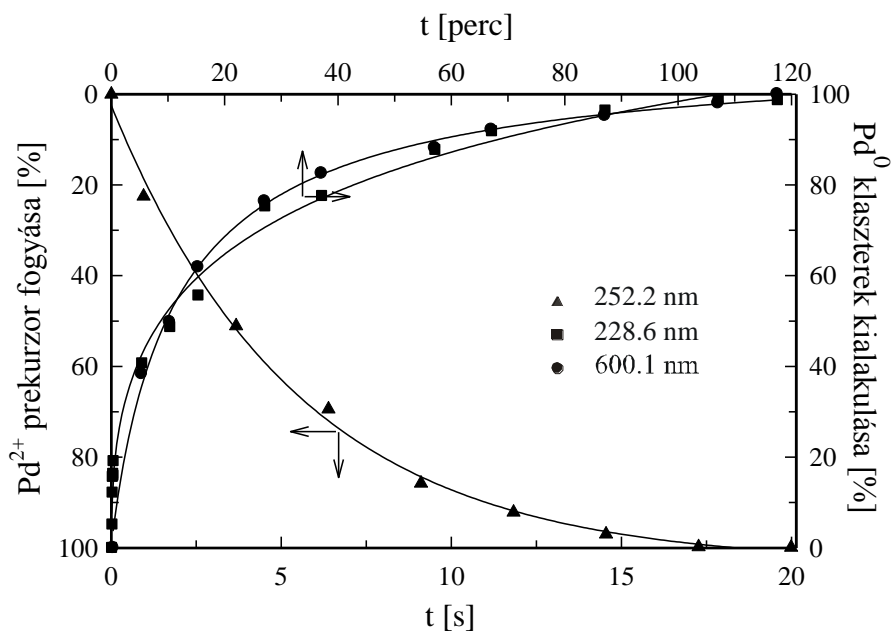
A micellához kötött (szolubilizált) $[\text{C}_{14}\text{TA}]_2[\text{PdBr}_4]$ komplexre jellemző, 251 és 342 nm-nél megjelenő abszorpciós maximumok intenzitásának csökkenése a göcképződésről, a 229 nm-en megjelenő új maximum magasságának növekedése a gócnövekedésről ad közvetett információt. Ez utóbbi abszorpciós maximum a nanoméretű Pd részecskékre jellemző [156]. A legtöbb átmenetifém klaszter abszorpciós spektruma az UV/VIS

tartományban monoton lefutású, azonban a Pd abszorpciós spektruma határozott szerkezettel rendelkezik. A 21. ábrán látható, általunk szintetizált Pd részecskék spektruma



21. ábra A $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ redukció spektrofotometriás követése $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_{14}\text{TABr}$ rendszerekben

jól egyezik a gömb alakú nanorészecskékre a Mie elmélet alapján számított spektrummal [156]. Az abszorpciós maximum megjelenése 229 nm-en a fémes állapot kialakulásának tulajdonítható, az abszorpciós csúcs magassága a részecskemérettel arányos [156].



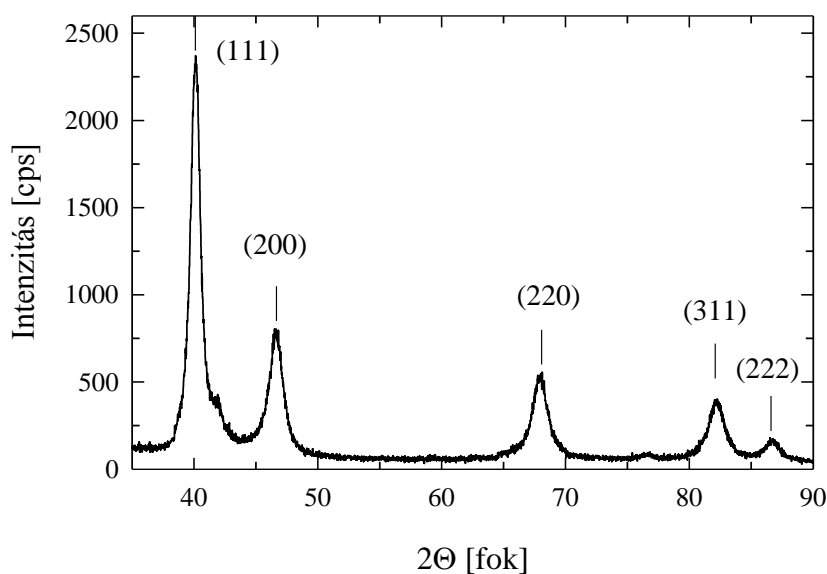
22. ábra A $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ redukció (gócképződés, gócnövekedés) kinetikájának vizsgálata az abszorpciós maximumok változásának követésével

A 22. ábrán a 251 nm-nél lévő, gócképződésre ($\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$) jellemző abszorpciós maximum abszorbanciájának időbeli csökkenése látható. Az abszorbanciaértékeket normalizált alakban tüntettük fel. (A 342 nm-nél lévő abszorpciós maximum kevésbé alkalmas a folyamat követésére, mert az idő növekedésével a maximum helye kismértékben eltolódik.) A jel 20 s alatt eltűnik, ez alatt az idő a redukció gyakorlatilag befejeződik, a gócképződés rendkívül gyors. Ugyancsak a 22. ábrán kísérhetjük figyelemmel a gócnövekedésre vonatkozó eredményeket. Gócnövekedés alatt a Pd^0 atomok nanoméretű részecskék kifejlődéséhez vezető, korlátozott mértékű aggregációját értjük. (Az aggregáció folyamatának a tenzidadszorpció által kialakuló védőréteg szab határt.) Az ábra a Pd^0 -ra jellemző, 229 nm-en [156] megjelenő abszorpciós maximum intenzitásának növekedését mutatja az idő függvényében. A gócnövekedés kinetikai görbáját 600 nm hullámhossznál mért abszorbanciaértékek időbeli változása alapján is megszerkesztettük. Ezen a hullámhosszon a Pd részecskéknek nincs karakterisztikus elnyelésük. (A 22. ábrán mind a 229, mind a 600 nm-nél mért abszorbanciaértékeket normalizált alakban tüntettük fel.) A két hullámhossznál megszerkesztett görbék menete igen hasonló, azok gyakorlatilag egybeesnek.

A gócképződés és gócnövekedés kinetikája formálisan pszeudo-elsőrendű, mivel $\ln \frac{[A]}{[A_0]}$ -t az idő függvényében ábrázolva mindkét folyamat esetén egyenest kapunk. ($[A]$ a kiindulási anyag koncentrációja t időpillanatban, $[A_0]$ pedig a $t=0$ időpillanatban.) Az egyenesek meredeksége ellentétes előjellel megadja a k látszólagos sebességi állandókat. A gócképződés és a gócnövekedés látszólagos sebességi állandóinak hányadosa 380. Látható, hogy a két folyamat időben jól elkülönül egymástól, a gócnövekedés körülbelül két nagyságrenddel lassabb, mint a gócképződés. Ez a jelentős eltérés kedvez a kisméretű, közel monodiszperz eloszlású részecskék keletkezésének a stabilizálószer jelenlétében. A kinetikai kísérletben a redukció során keletkező Pd részecskék méretét 2 nm-nél kisebbnek találtuk, azonban a hidroszol nagyon híg volt ahhoz, hogy TEM analízisre elegendő számú részecskét számláljunk meg. Statisztikusan megbízható méreteloszlás így nem adható. Összehasonlításként megemlítjük, hogy az ún. megállított áramlások (stopped-flow) módszerével is vizsgálták Pd részecskék képződésének kinetikáját szerves közegben: a gócképződés és gócnövekedés aránya nagyságrendileg [157] megegyezik saját kísérletünk eredményével.

4.3.5 $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ prekursor redukciójával keletkezett palládium részecskék morfológiája

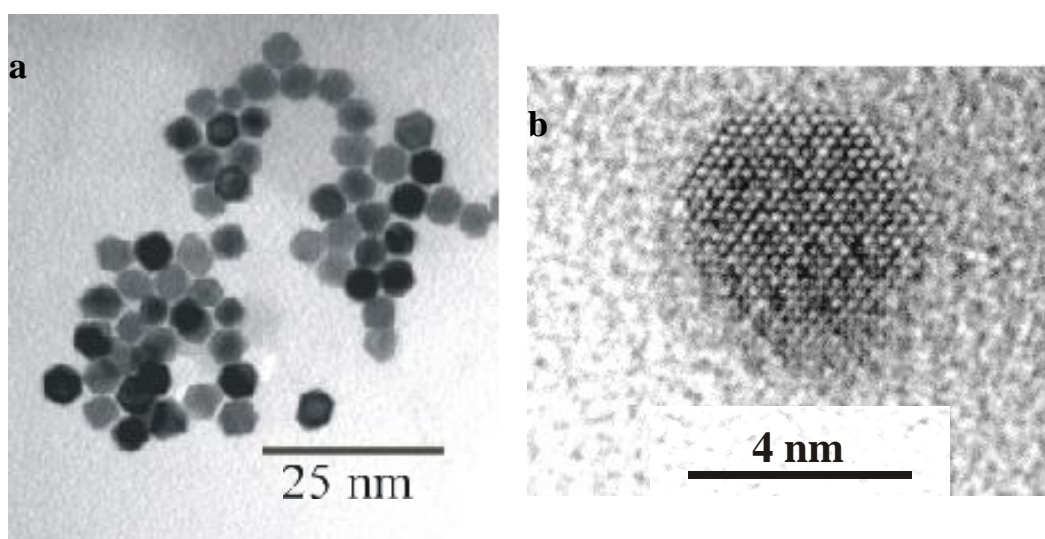
A részecskék morfológiájának, kristálygeometriájának ismerete katalitikus szempontból alapvető fontosságú, mert -többek között- fontos információt hordoz a diszperzitásfok meghatározásával kapcsolatban. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal a Pd részecskék kristályrács típusát azonosíthatjuk az intenzitásmaximumokhoz tartozó diffrakciós szögekből. A mérésekhez a részecskéket koncentrálni kell. A stabilis hidroszolhoz 2-propanolt adtunk, ennek hatására a rendszer precipitálódott. Az alkohol ugyanis megbontotta a Pd részecskék tenzidadszorpciós rétegét, amely a szol destabilizációjához vezetett és a Pd részecskék kiülepedtek. A Pd port szűrtük és alkoholos mosással megtisztítottuk a tenzidtől, így már alkalmas volt a diffrakciós mérések elvégzésére. Az anyag a mosás során rendkívül pirofór tulajdonságokat mutatott (levegővel érintkezve a szűrőpapír meggyulladt). A pirofór jelleg mutatja egyrészt a tiszta fémfelület oxigénérzékenységét, másrészt azt, hogy a részecskék megtartották elsődleges jellegüket, primer szemcseméretüket a kicsapott mintában. Hasonló jelenséget tapasztaltak tetraalkilammónium-halogeniddal stabilizált Pt szol etanollal történt precipitáltatásával nyert Pt por esetén is [158].



23. ábra A 4,6 nm átlagos primer szemcseméretű Pd por röntgenfelvétele; a berajzolt függőleges vonalak a tömbfázisbeli Pd reflexiói [159]

A 0,40 mM K_2PdCl_4 és 39 mM $C_{14}TABr$ összetételű rendszer redukciójaként kapott szol 2-propanollal történő kicsapása után összegyűjtött fémpor röntgenfelvétele a 23. ábrán látható. A $2\theta=40,1^\circ$, $46,6^\circ$, $68,0^\circ$, $82,0^\circ$ és $86,5^\circ$ helyeken megjelenő diffrakciók megfelelnek a lapcentrált köbös (fcc) rács $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ illetve $\{222\}$ kristálygeometriájú lapjainak. A kis részecskeméret miatt a diffrakciós csúcsok diffúzabbak a tömbi Pd-ra jellemző csúcsoknál, ugyanakkor megjelenésük helye és relatív intenzitásaik aránya gyakorlatilag megegyezik [159].

A részecskék domináns morfológiáját TEM és HRTEM mérések alapján állapítottuk meg (ld. 3.2.11 pont). A 24.a ábrán Pd hidroszorból kinyert Pd por TEM felvétele látható. A képen a tenzidmentes részecskék hexagonális vetületűek. A 24.b ábrán ugyanebből a szorból származó, a morfológia meghatározásához kedvező helyzetben fekvő Pd részecske HRTEM felvételét látjuk. (Ez a felvétel a stabilis szol egy cseppjét felhasználva készült, nem a precipitált Pd-porból.) A képen szintén hatszög alakú vetület látható, amelyről az



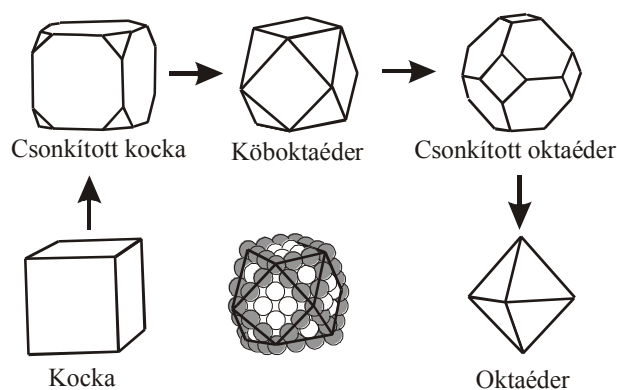
24. ábra a. A 4,6 nm átlagos primer szemcseméretű Pd por TEM felvétele b. Egy köböktaédes Pd részecske HRTEM felvétele az $[110]$ irányból

atomi síkok ismeretében megállapítottuk, hogy az $[110]$ irányból látszik. A szóbjöhető geometriák közül egyedül a köböktaédert jellemzi $[110]$ irányból hatszög alakú vetület, így a részecske geometriája azonosítható. Mivel a reakciókörülmények (hőmérséklet, kiindulási anyagok minősége) a különböző összetételű (koncentrációjú) rendszerek esetén azonosak, ezért az általunk szintetizált Pd részecskék meghatározó geometriáját köböktaédereknek tekintjük. Úgy véljük, hogy a $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ prekursor, ill. a komplex-micella

aggregátum döntő szerepet játszik a részecskeképződésben, illetve a részecskék morfológiájának kialakulásában. Több kutatócsoport is előállított köböktaédes geometriájú Pd részecskéket, azonban más, a fentiektől eltérő kísérleti körülmények között [7,41].

4.3.6 Köböktaédes Pd nanorészecskék felületi statisztikája

A 25. ábra bemutatja, hogyan lehet geometriai úton eljutni a köbös $\{100\}$ szimmetriától az oktaédes $\{111\}$ szimmetriáig (és visszafelé) a kocka ill. az oktaéder éleinek fokozatos és szimmetrikus csonkolásával. A közbülső három szabályos archimédeszi geometria: a csonkított kocka, a köböktaéder és a csonkított oktaéder, melyek a kocka és az oktaéder kombinációival állíthatók elő.



25. ábra A kocka és oktaéder kombinációs formái. Középen egy háromrétegű, köböktaédes részecske atomos szerkezete látható

Fizikailag egy kristály geometriáját a kristály lapjainak egymáshoz viszonyított (relatív) növekedési sebessége határozza meg. Ha a növekedés sebessége a tér minden irányában megegyezik, a gömb alak kialakulásához vezet. Amennyiben a növekedés sebessége a tér valamely irányában valamilyen okból kedvezményezett, akkor a geometria jellegét (habitusát) a kristály leglassabban növekvő lapjai határozzák meg [160]. A csonkított kocka habitusát a köbös $\{100\}$ lapok jellemzik, a csonkított oktaéder habitusát az $\{111\}$ lapok határozzák meg. Amennyiben a kristályon belül a köbös és oktaédes lapok növekedésének sebessége azonos, a kristály köböktaéderré nő. Ezt a geometriát hat négyzet alakú $\{100\}$ és nyolc háromszög alakú $\{111\}$ lap határolja.

A kristálygeometria ismeretében a fémrészecskék diszperzitását matematikailag is számíthatjuk a részecskék felületét alkotó, különböző koordinációs számú atomokra vonatkoztatva [45,116,117].

Egy tökéletes kristály felületi statisztikája a következő egyenletekkel írható le:

$$N_T = N_B + N_F, \quad (1)$$

ahol N_T a kristályt felépítő atomok összessége, N_B a tömbfázisbeli (bulk) atomok száma és N_F a kristály felületét alkotó atomok száma. A felületi atomokat tovább bonthatjuk lap- (N_L), él- (N_E) és sarokatomokra (N_S):

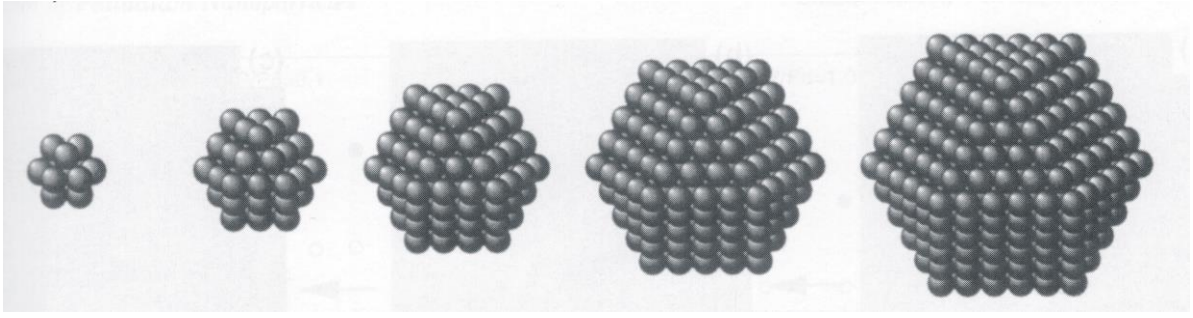
$$N_F = N_L + N_E + N_S. \quad (2)$$

Az N_T atomból álló fcc szerkezetű tökéletes kristályok ekvivalens (gömbi) átmérőjét van Hardeveld és Hartog a következő összefüggés szerint adta meg [116]:

$$d_g = 1,105d_{at}N_T^{1/3}, \quad (3)$$

ahol d_{at} a kristályt alkotó atomok átmérője és d_g az N_T számú atomból álló gömb átmérője, ami nagyon jó közelítéssel a TEM felvételek alapján meghatározható átlagos részecskeméret. A TEM részecskeméret analízis eredményét és a 3. *egyenlettel* kombinálva tehát N_T -t ki tudjuk számolni.

A TEM és HRTEM felvételek alapján Pd klaszteraink köböktaéderek. Pd esetén $d_{at} = 0,274$ nm. A tökéletes geometriájú köböktaédes részecskéket diszkrét atomi héjak építik fel. A tökéletes részecskéket alkotó atomok számát (N_T) az irodalomban mágikus számnak nevezik. Köböktaédes részecskék esetén a mágikus számok értékei $N_T = 13, 55, 147, 309, 561$, stb., amelyek megfelelnek az 1, 2, 3, 4, 5, stb. atomi héjból álló részecskéket alkotó atomok számának [41]. Ha az egy élen fekvő atomok számát (beleértve a sarokatomok számát is) m -mel jelöljük, akkor az 1 héjból álló részecske esetén $m=2$, a két héjból álló részecske esetén $m=3$, stb. Bármely részecske geometriára N_T és N_B harmadfokú polinomja m -nek, N_F pedig m másodfokú polinomja. Ilyen, mágikus számú atomból álló köböktaédes részecskéket mutatunk be a 26. *ábrán*, amelyen az is látható, hogy a részecskék valóban hexagonális vetületűek ebből a nézetből.



26. ábra $m=1, 2, 3, 4, 5$ atomi héjból felépülő köboktaéderes részecskék modellje [41]

A mágikus számok ismeretében egy iterációs program segítségével számítottuk a köboktaéderes részecskékre vonatkozó N_T , N_F és N_B atomszámokat m függvényében:

$$N_T = \frac{1}{3}[10m^3 - 15m^2 + 11m - 3] \quad (4)$$

$$N_F = 10m^2 - 20m + 12 \quad (5)$$

$$N_B = \frac{1}{3}[10m^3 - 45m^2 + 71m - 39] \quad (6)$$

A 4. egyenlet felhasználásával N_T ismeretében (3. egyenlet) m -t kiszámoljuk, majd az 5. egyenletbe behelyettesítve megkapjuk N_F -t.

A köboktaéderes részecskék felületi atomjai tovább bonthatók magas koordinációs számú lapatomokra és alacsony koordinációs számú él- és sarokatomokra (ld. 26. ábra):

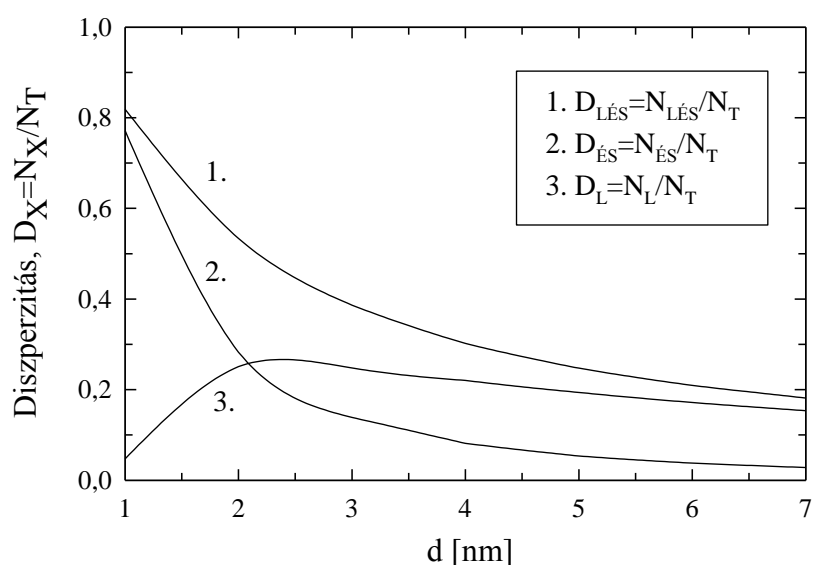
$$N_L = 6(m-2)^2 + 4(m-3)(m-2) \quad (7)$$

$$N_{ÉS} = N_{\dot{E}} + N_S = 24(m-2) + 12 \quad (8)$$

ahol a 7. egyenlet jobb oldala a köboktaéder négyzet illetve háromszög alakú lapjain fekvő lapatomok számának összege, a 8. egyenlet jobb oldala pedig az él- és sarokatomok számának összege. m ismeretében N_L és $N_{ÉS}$ számítható. Így már minden adat rendelkezésünkre áll a köboktaéderes Pd részecskék különböző koordinációs számú felületi atomjainak hányadához tartozó diszperzitásfokok (D_X) számolásához:

$$D_L = \frac{N_L}{N_T}; \quad D_{ÉS} = \frac{N_{ÉS}}{N_T}; \quad D_{LÉS} = \frac{N_{LÉS}}{N_T} \quad (9)$$

ahol D_L , és $D_{\text{ÉS}}$ a lap, valamint az él- és sarokatomok felületi frakciójára vonatkozó, $D_{\text{LÉS}}$ pedig az összes (lap + él + sarok) felületi atomra vonatkozó diszperzitás. A 27. ábrán a 9. egyenlet sor alapján számított diszperzitásokat (D_X) ábrázoltuk a részecskeméret függvényében. Mindhárom felülethányad esetén a diszperzitás a $d < 5$ nm mérettartományban változik számottevően a részecskeméret növekedésével. Az 5 nm-nél nagyobb részecskék esetén a diszperzitásfüggvények menete (meredeksége)



27. ábra Kőboktaédes Pd részecskék felületi statisztikája az átlagos részecskeméret függvényében

kevésbé érzékeny a klaszterek átmérőjének további növekedésére. Ebből következik, hogy szerkezetérzékeny reakciók tanulmányozására az $1 < d < 5$ nm mérettartomány tekinthető ideálisnak. Ettől nagyobb mérettartományban előfordulhat, hogy egy, egyébként szerkezetérzékeny reakció azért nem mutat szerkezetérzékenységet, mert a diszperzitás relatív változása a méret növekedésével nem jelentős.

4.4. *Köböktaéderes fémrészecskéket tartalmazó organofil Pd-MM katalizátorsorozat előállítása és vizsgálata*

4.4.1 A Pd-MM katalizátorok előállítása és jellemzése

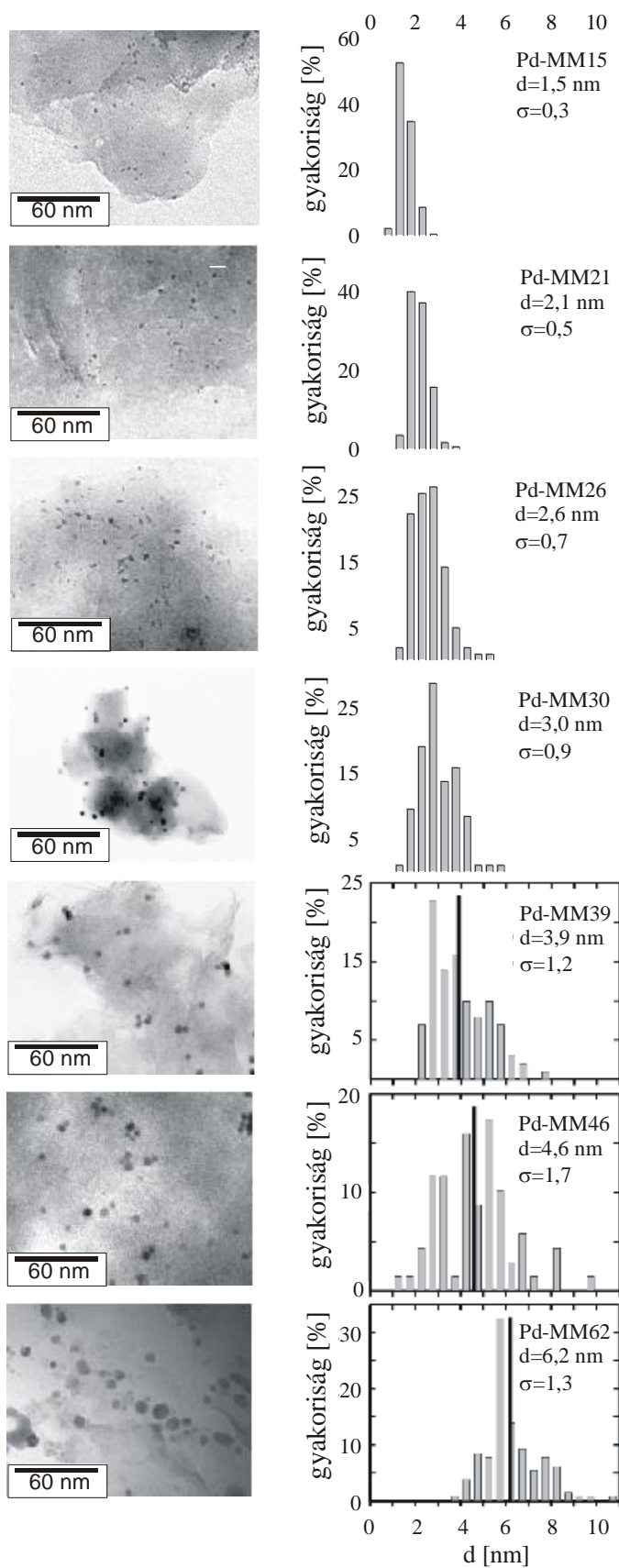
A katalizátorok szintézise Pd hidroszolból és MM szuszpenzióból történt a 3.2.8 pontban leírtak szerint, a 4.2.1 fejezetben tárgyalt Pd katalizátor szintézisének mechanizmusával analóg módon. A két előállítás közötti fő különbség a szintézisben felhasznált prekursor fémsók anyagi minősége. Ebben az esetben a kiindulási anyagunk vízoldható K_2PdCl_4 , melyből a $C_{14}TABr$ -dal stabilizált hidroszolatot a 3.2.7 pontban leírtak szerint készítettük el.

A folyadékfázisú olefin hidrogénezés szerkezetérzékenységének szisztematikus vizsgálata céljából, ill. a Pd részecskék köböktaéderes szerkezetének katalitikus tesztreakciókkal is történő igazolására hét azonos fémtartalmú, de különböző részecskeméretű organofil Pd-MM katalizátort készítettünk. A 4.3.2.3 fejezetben leírtak alapján (20. ábra) szabályoztuk a Pd részecskék méretét. A hét Pd-MM katalizátort a továbbiakban Pd-MM15,..., Pd-MM62 kódjellel jelöljük, utalva a katalizátorok Pd részecskéinek méretére (1,5; 2,1; 2,6; 3,0; 3,9; 4,6 és 6,2 nm). Az előállítás során megcélzott fémtartalom 0,15 tömeg% volt, ami az ICP-AES mérések alapján ± 4 % pontossággal megegyezik a katalizátorok valódi fémtartalmával. A szintézis körülményeit és a katalizátorok jellemzőit a 4. táblázat első négy oszlopa foglalja össze.

katalizátor kód ^a	K_2PdCl_4 ^b [mM]	$C_{14}TABr$ [mM]	$d_{Pd}(TEM)$ [nm]	r_0 [mol sztirol/mol Pd perc]	TOF _L [s ⁻¹]	TOF _{LÉS} [s ⁻¹]	TOF _{ÉS} [s ⁻¹]
Pd-MM15	0,40	39,0	1,5 ± 0,3	824,2	72,8	30,6	36,9
Pd-MM21	0,28	19,5	2,1 ± 0,5	530,4	37,3	22,2	41,9
Pd-MM26	0,40	39,0	2,6 ± 0,7	388,8	27,3	18,2	42,7
Pd-MM30	0,80	78,0	3,0 ± 0,9	310,1	22,4	15,9	44,2
Pd-MM39	1,40	117,0	3,9 ± 1,2	185,2	14,9	11,6	43,0
Pd-MM46	2,75	78,0	4,6 ± 1,7	127,7	11,3	9,1	40,6
Pd-MM62	2,75	117,0	6,2 ± 1,3	71,4	7,7	6,6	39,9

4. táblázat A Pd-MM katalizátorok előállítása és jellemzése

^aA Pd-MM katalizátorok fémtartalma 0,15 m/m%. ^bA Pd-MM15 katalizátor esetén a redukálószer 20*feleslegű $NaBH_4$, a többi katalizátor esetén 50*feleslegű NH_2NH_2 . A Pd szolok számított mennyiségét 120 ml 1 m/m% Na-MM vizes szuszpenziójához adtuk.



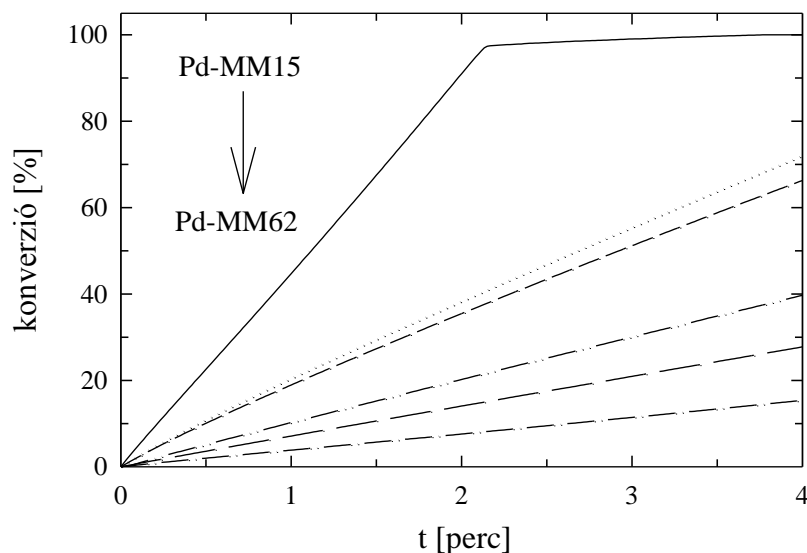
28. ábra A Pd-MM15-...-Pd-MM62 katalizátorok TEM felvételei és részecskeméreteloszlásai

A katalizátorokról készült TEM felvételek, átlagos részecskeméreték és részecskeméret-eloszlások a 28. ábrán ill. a 4. táblázatban láthatók. A Pd klaszterek véletlenszerűen és aggregáció nélkül helyezkednek el az agyaglamellák felületén. A részecskék közel monodiszperzek, a kisebb részecskemérethez kisebb standard deviáció tartozik. A légszáraz minták röntgendiffraktogramjain nem figyelhető meg a Pd részecskék szabályos beépülése az agyagásványlamellák közé (ld. 40. oldal, 7. ábra). A hidrofíll Na-MM reflexiója $2\theta=7,12^\circ$ -nál jelenik meg, bázislaptávolsága (d_L) a Bragg-egyenletből számított 1,24 nm. A Pd mentes organofíll agyag (C₁₄TA-MM) $4,57^\circ$ -nál megjelenő reflexiója alapján $d_L = 1,93$ nm. Az organofíll Pd-MM-ok $\approx 4.6^\circ$ szögeknél adott reflexiója $\sim 1,9$ nm bázislaptávolságnak felel meg. Ez a bázislaptávolság nem elegendő a Pd részecskék interkalációjához, tehát a fémrészecskék elsősorban az agyagásványlamellák külső felületén helyezkednek el.

4.4.2 A Pd-MM katalizátorok aktív centrumainak meghatározása szerkezetérzékeny reakcióval

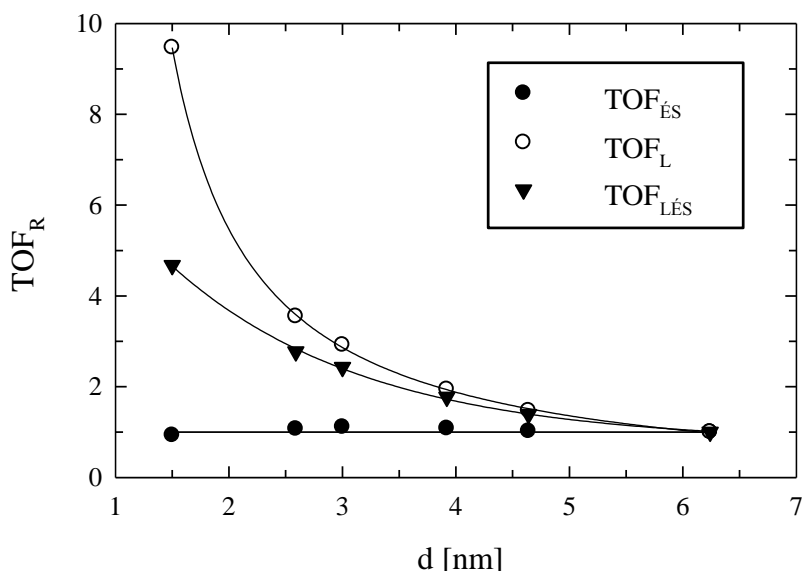
4.4.2.1 A Pd-MM katalizátorok aktív centrumainak meghatározása sztírol folyadékfázisú hidrogénezésében

A bevezetésben kitértünk arra, hogy a katalizátor fémrészecskék diszperzitásának meghatározására legelterjedtebben gázadszorpciós módszereket alkalmaznak, pl. CO vagy H₂ kemisorpció; H₂-O₂ titrálás. Ezekkel a vizsgálatokkal a fémrészecskék kemisorpciós kapacitását lehet meghatározni. A S/G határfelületen meghatározott aktív centrumok azonban nem feltétlenül azonosak a S/L határfelületi (a folyadékfázisú hidrogénezés reakciókörülményei közötti) aktív centrumokkal. Kísérletet tettünk arra, hogy katalizátoraink diszperzitását egy olyan egyszerű olefin hidrogénezési reakciójával határozzuk meg, amely során a katalizátor aktív centrumait letapogató próbamolekula maga a szubsztrát (olefin). Az irodalomban közölt, hordozós Pd katalizátorokra vonatkozó folyadékfázisú olefin hidrogénezési reakciók áttanulmányozása után próbamolekulának a sztírolt választottuk. A sztírol hidrogénezése állandó nyomáson nulladrendű reakciókinetikát követ a konverzió teljes tartományában, tehát a reakció sebessége független a szubsztrátmolekula (sztírol) koncentrációjától [90]. A reakciótermék (etil-benzol) melléktermék képződése nélkül keletkezik.



29. ábra Sztírol etil-benzollá történő hidrogénezésének kinetikai görbéi a Pd-MM katalizátorokon. (Oldószer: 1 ml toluol, szubsztrát: 0,1 ml sztírol, S/C=2000/1, 298 K, 230 kPa H₂)

A sztírol Pd-MM15-...Pd-MM62 katalizátorokon mért folyadékfázisú hidrogénezésének kinetikai görbéi a 29. ábrán láthatók. A konverzió-idő görbék menete a reakció teljes időtartamában lineáris. Ez a megfigyelés kizárja annak a lehetőségét, hogy a katalizátor a reakció során aktiválódjék vagy dezaktiválódjék, ezekben az esetekben ugyanis a görbék lefutása a lineáristól pozitív illetve negatív irányú eltérést mutatna. (A konverzió görbe lineáristól negatív irányú eltérése sem feltétlenül a katalizátor dezaktiválódását jelenti, amennyiben a reakció nem nulladrendű kinetikát követ; ld. 8. ábra 1-hexén és ciklohexén Pd-LDH1 katalizátoron történő hidrogénezése.) Az egyenes szakaszok meredeksége alapján számolt (kezdeti) reakciósebességek (r_0) [mol sztírol (mol Pd perc)⁻¹] dimenzióban a 4. táblázatban található. A reakciósebességek, valamint a katalizátorok Pd részecskeméretéhez rendelhető diszperzitások (D_X , 27. ábra) felhasználásával számítottuk a katalitikus átalakulás frekvenciáját: $TOF_X = r_0/D_X$. Meg kell említenünk, hogy a számításokhoz használt D_X értékek nem teljesen azonosak az ábráról leolvasott adatokkal. Figyelembe vettük, hogy a hordozós katalizátorok esetén a részecskének a hordozóval érintkező lapján lévő atomjai a szubsztrát molekulák számára nem hozzáférhetők. A korrekciós számításnál figyelembe vettük továbbá a köböktaédes részecskék hordozón való geometriai elhelyezkedésének statisztikai valószínűségét. (A köböktaédert 6 négyzet és 8 háromszög alakú lap határolja. Ennek megfelelően annak a valószínűsége, hogy a részecske a négyzet vagy háromszög alakú lapján fekszik 6:8.)



30. ábra A sztirol etil-benzollá történő átalakulásának relatív TOF értékei a katalizátorok átlagos részecskeméretének függvényében a reakciósebességek és a 27. ábrán bemutatott diszperzitásfüggvények alapján

A különböző koordinációs számú felületi atomok csoportjaira (ÉS: él- és sarokatomok, L: lapatomok, LÉS: a felület összes atomja) számított TOF_X értékeket a legnagyobb átlagos részecskeméretű (6,2 nm) Pd-MM62 katalizátor megfelelő TOF_X értékeire vonatkoztattuk. E normálás után kapott relatív TOF ($\text{TOF}_R = \text{TOF}_X^{\text{Pd-MMXY}} / \text{TOF}_X^{\text{Pd-MM62}}$) értékek részecskeméretfüggését a 30. ábra mutatja. Ha a számítások során sikerül megtalálnunk a felületi atomoknak a reakcióban aktív frakcióját, akkor várható, hogy a megfelelő TOF_X értékek nem függenek a Pd-MM katalizátorok részecskeméretétől, illetve diszperzitásától. Ekkor TOF_X mind a hét Pd-MM katalizátorra megegyező értékű, illetve -ennek megfelelően- TOF_R értéke egységnyi. A 30. ábráról leolvasható, hogy amennyiben akár a lapatomokat, akár az összes felületi atomot tekintjük a reakció aktív centrumának, TOF_R monoton csökken a Pd klaszterek méretének növekedésével. Ezzel szemben, ha csak az él- és sarokatomokat, mint aktív centrumokat vesszük a számítás alapjául, részecskeméretfüggés nem tapasztalható: TOF_R értéke jó közelítéssel egységnyi, $\text{TOF}_{ÉS} = 41,2 \pm 1,7 \text{ s}^{-1}$, gyakorlatilag állandó.

$\text{TOF}_{ÉS}$, illetve az él és sarokatomokra vonatkozó TOF_R értékeinek szórása származhat a részecskeméret meghatározás és a kinetikai mérések esetleges kísérleti hibáiból. Továbbá, a Pd részecskék nem tekinthetők tökéletes tökéletes kristályoknak, és

méreteloszlásuk sem tökéletesen monodiszperz. A különböző kristályhibák, adatok és lyukak jelenléte a lapokon módosítja a fémklaszterek diszperzítását.

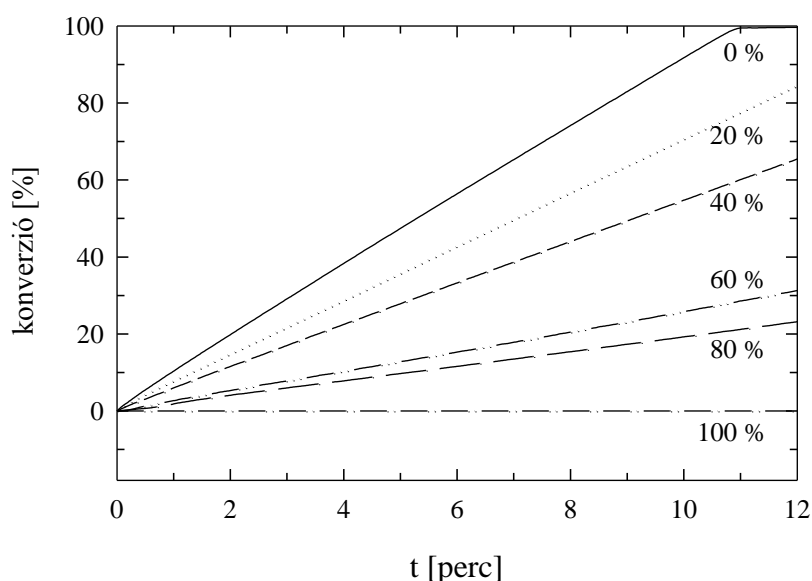
A sztirol folyadékfázisú hidrogénezésében a Pd-MM katalizátorok aktív centrumainak a Pd részecskék alacsony koordinációs számú él- és sarokatomjai bizonyultak. A nagy koordinációs számú lapatomok nem vesznek részt a reakcióban. E katalitikus tesztreakcióval a részecskék köbokaédes morfológiáját is igazoltuk.

4.4.2.2 A Pd-MM katalizátorok aktív centrumainak meghatározása a felületi atomok széndiszulfiddal történő mérgezésével

Az aktív centrumok meghatározásának egy másik megközelítése a reakcióban aktív felületi atomok CS₂ titrálással történő feltérképezése. A CS₂ katalizátorméreg, a fémfelületen erősen és szelektíven adszorbeálódik, számos korábbi megfigyelés igazolja, hogy blokkolja a reakcióban résztvevő Pd [115,161,162], Pt [115,161,163,164] és Rh atomokat [165]. A CS₂ titrálás előnye az előző (7.2.1) pontban tárgyalt módszerrel szemben, hogy tulajdonképpen nem szükségszerű különböző részecskeméretű katalizátorok sorozatának előállítását, elegendő egy Pd-MM katalizátor vizsgálata. Mégis, a disszertáció keretein belül három különböző részecskeméretű Pd-MM katalizátor (Pd-MM15, Pd-MM30 és Pd-MM62; $d=1,5$; 3,0 és 6,2 nm) aktivitásának csökkenését vizsgáltuk a reakcióelegyhez adott CS₂ koncentrációjának függvényében. Katalitikus reakciónk továbbra is a sztirol folyadékfázisú hidrogénezése volt. A katalizátorok lépcsőzetes mérgezésének minden lépése friss minta hidrogénezésével történt. A reakció közege tetrahidrofurán volt, mert a többszörös hígítással elkészített toluolos oldat előállítását kísérleti nehézségekbe ütközt: a THF-ban a CS₂ könnyebben oldódott, mint toluolban. A kísérlet részletes leírása a 3.2.13.2 pontban található.

Kísérleteinket a korábbi mérések által valószínűsített Pd:CS₂=2:1 sztöchiometria [163] figyelembevételével terveztük meg, azaz feltételeztük, hogy egy CS₂ molekula két felületi Pd atomhoz kötődik irreverzibilisen. Ezek alapján megtervezhető az a CS₂ mennyiség, amely ahhoz szükséges, hogy a Pd részecskék él- és sarokatomjait a kívánt arányban fedje le. Ehhez a 27. ábrán látható D_{ES} diszperzításokat használtuk fel. A Pd-MM30 katalizátorra vonatkozó mérésorozat kinetikai görbéit a 31. ábrán mutatjuk be. Láthatjuk, hogy a sztirol hidrogénezése továbbra is a korábban tárgyalt nulladrendű kinetikát

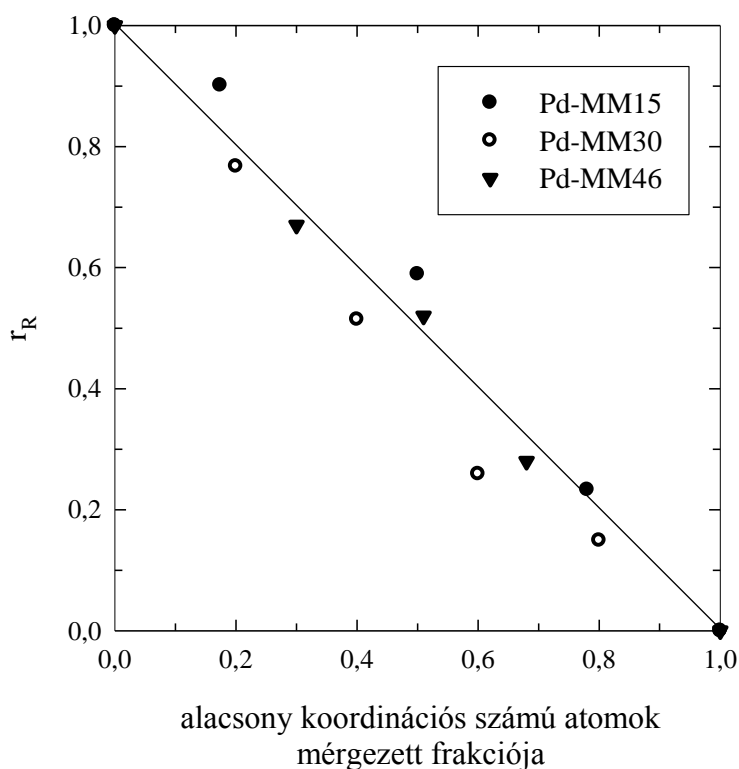
követi, a görbék meredeksége (a reakciósebesség) az élek blokkolásának mértékével arányosan csökken.



31. ábra A stírol etil-benzollá történő hidrogénezésének kinetikai görbéi a Pd-MM30 katalizátoron, a Pd részecskék éleinek fokozatos, CS₂-dal történő mérgezésének függvényében (a százalékok az él- és sarokatomok mérgezett hányadát jelzik)

Egy adott részecskeméretű katalizátor esetén a mérgezés egyes lépéseinek (kezdeti) reakciósebességeit ($\text{mol stírol} (\text{mol Pd} \cdot \text{perc})^{-1}$) az első (mérgezés nélküli) lépés reakciósebességére vonatkoztattuk. Az így számított relatív reakciósebességeket (r_R) az alacsony koordinációs számú felületi atomok (él- és sarokatomok) mérgezett hányadának függvényében ábrázoltuk (32. ábra). Mindhárom vizsgált katalizátor esetében a kísérleti pontok kielégítően fedik az elméleti $t_{g\alpha} = -1$ meredekségű egyenest. Az a legkisebb CS₂ mennyiség, amely ahhoz szükséges, hogy a stírol hidrogénezése ne induljon el a Pd teljes felületének csupán egy töredékét fedve le. Hasonló megállapításokat találhatunk az irodalomban is, amelyek szerint a katalizátor mérgezéséhez lényegesen kevesebb CS₂-re van szükség, mint a CO és H₂ kemiszorpció alapján számított diszperzitásból következne [165]. A CS₂ mérgezési kísérletekkel is bizonyítottuk, hogy a stírol etil-benzollá történő hidrogénezésében az él- és sarokatomok játszik a meghatározó szerepet, a lapatomok részvétele a reakcióban elhanyagolható. E másik, független katalitikus tesztreakcióval is bizonyítottuk továbbá a részecskék köböktaédes morfológiáját. Érdemes megemlíteni, hogy a titrálás első, CS₂ katalizátormérget nem tartalmazó lépésében a kezdeti reakciósebesség mindhárom katalizátor esetében kisebb THF-os, mint toluolos közegben,

egyébként azonos reakciókörülmények között. A kisebb reakciósebesség oka, hogy THF-ban az organofil MM kevésbé jól duzzad és diszpergálható, illetve a diszpergálószer reakciómechanizmusra kifejtett hatása is eltérő lehet. Ennek vizsgálatával a disszertáció keretén belül nem foglalkozunk. Mindez azonban nem változtat azon a tényen, hogy ha a THF-ban lejátszódó reakciók sebességeit egymással összehasonlítjuk, a reakciósebességek aránya mindhárom különböző részecskeméretű katalizátor esetén megfelel az él- és sarokatomokra vonatkozó diszperzitások (D_{ES}) arányának.



32. ábra CS_2 -dal lépcsőzetesen mérgezett Pd-MM katalizátorokon a sztírol etil-benzollá történő átalakulását jellemző relatív kezdeti reakciósebességek az él- és sarokatomok mérgezett hányadának függvényében

Vakpróbát végeztünk arra vonatkozólag, hogy kizárható-e a CS_2 MM hordozóra történő adszorpciója a mérgezési kísérlet során. Ha ugyanis a CS_2 adszorbeálódik a katalizátor hordozón is, akkor a reakcióelegyben lévő CS_2 molekulák száma és a Pd részecskék blokkolt felületi atomjainak száma között nem állíthatunk fel egyértelmű korrelációt. Ezért a sztírol folyadékfázisú hidrogénezését elvégeztük olyan reakcióelegyben is, amelyhez a számított tömegű Pd-MM katalizátor mellé további, Pd mentes organofil MM-t adtunk. Mivel a reakcióelegyhez adott MM a kísérlet kimenetelére nem volt hatással,

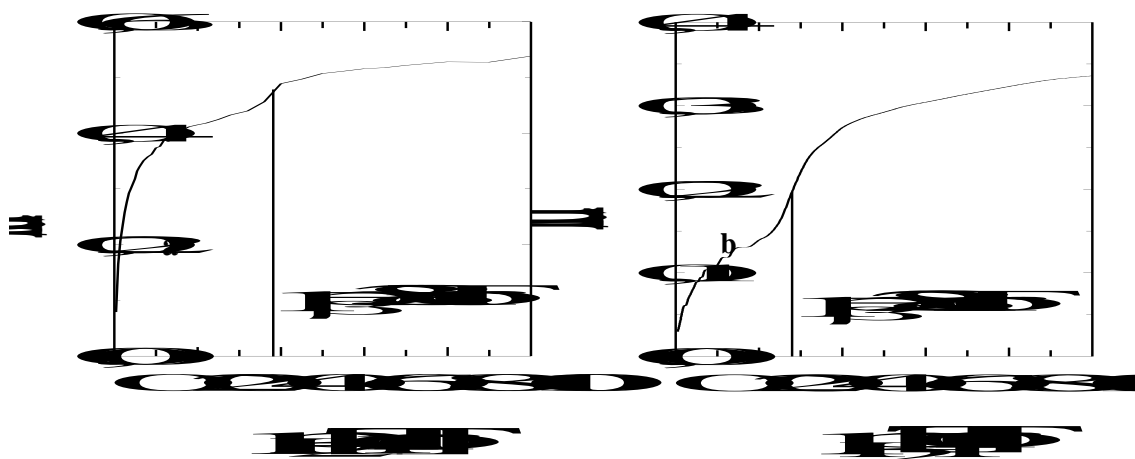
kijelenthetjük, hogy a CS₂ nem kötődik meg az agyagásványlamellák felületén, az adszorpció a fémrészecskék felületén kedvezményezett.

Az 4.4.2.1 pontban, valamint az itt tárgyalt kísérletek eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy a sztírol folyadékfázisú hidrogénezése az organofil Pd-MM katalizátorokon szerkezetérzékeny reakció. A Pd részecskék aktív centrumai e reakcióban az alacsony koordinációs számú él- és sarokatomok. Munkánknak nem volt célja a reakció mechanizmusának mélyebb feltárása, csupán az aktív centrumok meghatározása. Konklúzióink összhangban áll a sztírol folyadékfázisú hidrogénezésének mechanizmusára közölt korábbi eredményekkel is. Eszerint a sztírol hidrogénezésének reakciósebessége független annak koncentrációjától, azonban függ az alkalmazott H₂ nyomástól [86,90], és a hidrogénezés sebességmeghatározó lépése a H₂ disszociatív adszorpciója a Pd részecskék aktív centrumain. Pt kristályokon végzett H₂ szórás [103a] és H termikus deszorpció [103b] vizsgálatok is azt mutatták, hogy a H-H kötés bontásában az él- és sarokatomok reaktivitása számottevően felülmúlja a lapatomok reaktivitását.

4.4.2.3 Kis és nagy részecskeméretű Pd-MM katalizátorok hidrogénszorpciós izotermáinak vizsgálata

A Pd-MM katalizátorok hidrogénszorpciós izotermáinak vizsgálatához a 4.4.1 pontban bemutatott hét, különböző részecskeméretű minta közül a legkisebb ($d=1,5$ nm, Pd-MM15) és a legnagyobb ($d=6,2$ nm, Pd-MM62) részecskeméretű katalizátort választottuk ki. A hidrogénszorpció részecskeméretfüggésének vizsgálata választ adhat arra a kérdésre, hogy a hidrogénszorpcióval meghatározott aktív centrumok mely felületi atomoknak felelnek meg, másrészt választ kívántunk kapni arra a kérdésre is, hogy van-e közvetlen kapcsolat a katalizátorok aktivitása és a hidridképződés között. A Pd-MM15 és Pd-MM62 katalizátorokon a hidridképződést hidrogénszorpciós mérésekkel részletesen tanulmányoztuk, a méréseket a 3.2.12.2 pontban leírtak szerint végeztük. A szorpciós izotermákat a 33.a és 33.b ábrán láthatjuk. Mindkét izoterma jellegzetessége a kétlépcsős viselkedés, ahol az első lépcső a kemiszorpciónak (adszorpció), a második lépcső a β -hidrid fázis kialakulásának (abszorpció) felel meg. Látható, hogy az áttörési nyomás (p_{β}) értéke függ a részecskemérettől: ez az érték a kisebb részecskeméretű Pd-MM15 katalizátoron nagyobb (38 Torr), mint a nagyobb részecskeméretű Pd-MM62 katalizátoron (28 Torr). Hordozós Pd katalizátor esetén az áttörési nyomás értékének növekedését a részecskeméret

csökkenésével már mások is tapasztalták [166]. A Pd-MM15 és a Pd-MM62 katalizátorok hidrogénszorpciós izotermáiról leolvasott p_{β} értékek szintén összhangban állnak korábbi irodalmi adatokkal: különböző részecskeméretű Pd katalizátorokra közölt hidrogénszorpciós izotermák hőmérsékletfüggése szerint a p_{β} áttörési nyomások 30 °C-on és 60 °C-on meghatározott értékei (18 ± 2 illetve 75 ± 10 Torr) [97] éppen közrefogják a saját katalizátorainkon 40 °C-on mért értékeket.



33. ábra A Pd-MM62 (a) és Pd-MM15 (b) katalizátorok 40 °C-on mért H₂ sorpciós izotermái

Az áttörési nyomáson kívül a Pd-MM15 és Pd-MM62 katalizátorok hidrogénszorpciós izotermái között további különbség az izotermák első lépcsőjének eltérő magassága (ezt a zérus egyensúlyi nyomásra történő extrapolációval definiáltuk). Az első lépcsők a katalizátorok Pd részecskéinek kemisorpciós kapacitásával, illetve -ezen keresztül- a részecskék diszperzitásával hozhatók összefüggésbe. A Pd-MM15 és a Pd-MM62 katalizátor izotermáin az első lépcsők magasságának aránya 0,37:0,1=3,7. Kőboktaéderes részecske geometria esetén az 1,5 és 6,2 nm-es Pd részecskék összes felületi atomra vonatkozó diszperzitásainak ($D_{LÉS}$, ld. 27. ábra) aránya 3,5, míg az él- és sarokatomokra vonatkozó diszperzitások ($D_{ÉS}$, ld. 27. ábra) aránya 13,1. Jól látható, hogy az első lépcsők magasságának aránya egy nagyságrenddel kisebb, mint a katalizátorok $D_{ÉS}$ értékeinek aránya, viszont jól egyezik a katalizátorok $D_{LÉS}$ értékeinek arányával. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a hidrogénszorpciós módszer az összes felületi Pd atomot méri, ezért az ebből számolt diszperzitás nem alkalmas egy olyan katalitikus reakció TOF értékeinek számítására, amelyben a felületi atomok differenciáltan vesznek (ill. nem

vesznek) részt. Lényegében hasonló megállapítást tettek egy újabb közleményben is, ahol Rh részecskék diszperzitását CO és H₂ szorpciós mérésekkel ill. CS₂ mérgezéssel határozták meg [165]. Bár a két gázkemiszorpciós mérés azonos diszperzitásra vezetett, ez az érték közel ötszörösének adódott a ciklohexén folyadékfázisú hidrogénezését CS₂ mérgezéssel blokkoló módszerrel meghatározott értéknek. Ennek magyarázatát abban látjuk, hogy míg a CO és H₂ kemiszorpció az összes felületi Rh atomot méri, addig CS₂ mérgezéssel meghatározható az a felülethányad, amely magáért a katalitikus reakcióért felelős.

A harmadik lényeges különbség a két katalizátor H₂ szorpciós izotermája között, hogy a Pd-MM15 katalizátor esetén az izoterma második lépcsőjének magassága rendkívül kicsi. Ez arra utal, hogy a kisméretű Pd részecskékben a β -hidrid fázis kialakulásának mértéke csekély. Ezzel szemben a Pd-MM62 minta izotermáján a második lépcső igen magas, ami azt jelzi, hogy a nagyobb méretű Pd részecskékben a β -hidrid fázis kialakulásának mértéke jelentős.

Megvizsgáltuk, hogy a folyadékfázisú hidrogénezés reakciókörülményei között szuszpenzióinkban a H₂ koncentrációja elegendő-e a β -hidrid fázis kialakulásához. Irodalmi adatok alapján, különböző szerves oldószerekben a H₂ gáz oldhatósága 1 atm nyomáson, szobahőmérsékleten tipikusan 4 mM, amely a vele egyensúlyban lévő gázfázis H₂ koncentrációjánál kb. egy nagyságrenddel kisebb [86]. A fentieket saját folyadékfázisú kísérleti körülményeinkre adaptálva kijelenthetjük, hogy a folyadékfázis H₂ koncentrációja elegendő a β -Pd-hidrid fázis kialakulásához: ez a koncentráció biztosan meghaladja a hidrogénszorpciós izotermáról leolvasott p_{β} áttörési nyomás értékének megfelelő koncentrációt.

Míthogy a két Pd-MM katalizátor él- és sarokatomokra vonatkoztatott aktivitása között a sztirol folyadékfázisú hidrogénezésének reakciójában tulajdonképpen nincs különbség (ld. 4. táblázat), ugyanakkor a β -hidrid fázis kialakulásának mértéke szignifikánsan különbözik a két mintán, levonhatjuk azt a következtetést, hogy a β -hidrid fázis kialakulása a fentebb tárgyalt reakció aktivitásában nem játszik szerepet.

5. Az értekezés tézisei

1. A K_2PdCl_4/C_nTABr micellás rendszerekben redukcióval előállított palládium nanorészecskék valódi prekuzora

1.a Kimutattuk, hogy vízben oldott K_2PdCl_4 só kationos alkil-trimetil-ammonium-bromid tenzidhomológok (C_nTABr , $n=8,10,12,14,16$) jelenlétében történő redukciója során a micelláris tartományban keletkezett Pd nanorészecskék képződésének a $PdCl_4^{2-}$ komplex anion nem a tényleges prekuzora. IR- és Raman spektroszkópiával, titrációs mikrokalorimetriával, 1H -NMR, ICP-AES és TOC mérésekkel igazoltuk, hogy a redukciót $PdCl_4^{2-} \rightarrow PdBr_4^{2-}$ ligandumcsere és ezt követően $[C_nTA]_2[PdBr_4]$ összetételű organikus só képződése előzi meg.

1.b UV/VIS spektroszkópiás és titrációs mikrokalorimetriás mérésekkel igazoltuk, hogy a c.m.c.-nél kisebb koncentrációjú C_nTABr tenzidoldatokban $[C_nTA]_2 \cdot [PdBr_4]$ 2:1 sztöchiometriai összetételű ionpár képződik. Tárolás közben az oldhatósági egyensúlynak megfelelő mértékben organikus só válik ki az oldatból mikrokristályok formájában. A c.m.c.-nél nagyobb koncentrációjú oldatokban az organikus só a szolubilizációs kapacitásnak megfelelő mértékben beépül a micellákba. A Pd részecskék redukív szintézisének tényleges prekuzora a $[C_nTA]_2[PdBr_4]$ organikus só.

1.c Megállapítottuk, hogy a $PdCl_4^{2-}$ ionok, mint indikátorok, és a tenzidkationok közötti specifikus kölcsönhatások a c.m.c. alatt és felett lehetővé teszik a c.m.c. UV/VIS spektrofotometriával történő meghatározását.

2. A palládium nanorészecskék méretének szabályozása

2.a A redukció során képződő Pd részecskék mérete a micellás rendszer összetételétől függően az 1-7 nm mérettartományban szabályozható. TEM felvételeink alapján megállapítottuk, hogy a tenzidhomológok alkilánc hosszúságának növekedésével a részecskék mérete csökken, a méreteloszlás monodiszperz jellege növekszik. A részecskék mérete a prekuzor koncentrációjának növelésével nagymértékben, a tenzidkoncentráció növelésével kisebb mértékben növekszik. A részecskeméret a redukálószer erősségének növekedésével (etanol < hidrazin < nátrium-borohidrid sorrendben) csökken.

2.b A vonatkozó irodalmi adatok elemzése alapján és hígítási kísérletekkel valószínűsítettük, hogy a kationos tenziddel stabilizált Pd hidroszolok hosszú távú kolloid stabilitását (hónapok, évek) a részecskék felületén adszorbeált vertikális orientációjú tenzid kettősréteg biztosítja (sztérikus és elektrosztatikus stabilizáció). A részecskék növekedését a tenzidmolekulák gyors adszorpciója által kialakult védőréteg korlátozza –ill. megakadályozza-, már az aggregációs folyamat kezdetén, összhangban az ún. megállított növekedés (arrested growth) elmélettel.

3. A palládium részecskék képződésének kinetikája

A kationos tenzidekkel stabilizált Pd részecskék képződésének kinetikájáról nagy időfelbontású, diódasoros UV/VIS spektrofotometriás módszerrel szereztünk kvantitatív információkat. Az abszorpció 251 és 342 nm-nél a még nem redukált prekursor koncentrációjával arányos (a göcképződésre jellemző), 229 nm-nél pedig a képződő Pd klaszterek méretével arányos (a göcnövekedésre jellemző). A pseudo-elsőrendű folyamatokra számolt látszólagos sebességi állandók alapján a göcképződés két nagyságrenddel gyorsabb folyamat, mint a göcnövekedés. Ezzel magyarázzuk a közel monodiszperz méreteloszlás kialakulását.

4. A palládium részecskék szerkezete és morfológiája

XRD mérésekkel igazoltuk, hogy a Pd részecskék kristályosak, szerkezetük lapcentrált kockarács (fcc). A tenzidmentes, precipitált Pd részecskék TEM felvételein hexagonális vetületet azonosítottunk. A szolrészecskék HRTEM vizsgálatával [110] irányból atomi méretekben bontottuk fel a hexagonális vetületet. Méréseinkkel bizonyítottuk, hogy a Pd részecskék domináns morfológiája köböktaédes.

5. Organofil Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok előállítása

Organofil, szerves közegben előnyös tulajdonságokkal rendelkező hordozós Pd katalizátorok előállítására egy *ex situ* módszert dolgoztunk ki. A részecskéket nem a hordozón növesztettük, hanem kationos, illetve anionos tenziddel stabilizált részecskéket diszpergáltunk ioncserélő tulajdonságú montmorillonit (MM), illetve Al/Mg-kettőshidroxid (LDH) hordozókon. A módszer során kihasználtuk a hordozók cserélhető kationjai (Na-MM: Na⁺) illetve anionjai (LDH-NO₃: NO₃⁻), és a részecskéket stabilizáló ionos tenzidek

szerves kationjai (C_nTA^+) illetve szerves anionjai ($C_{12}SO_4^-$) közötti ioncsere reakciót. Az ioncsere következtében az agyagásványok felülete organofilizálódik, ezzel egyidejűleg a Pd részecskék védő tenzidrétegüket elveszítik és az agyaglamellák felületén adszorbeálódva stabilizálódnak. A katalizátor fémtartalma szabályozható: a fémtartalom a hidroszol fémtartalmának növekedésével nő, tenzidkoncentrációjának csökkenésével növekszik.

6. A Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok aktivitása

Az organofil Pd-MM-ok aktivitása lényegesen, az organofil Pd-LDH-k aktivitása kisebb mértékben, de felülmúlja az irodalomban közölt hidrofil Pd-MM és hidrofil MM-on heterogenizált homogén Pd katalizátorok aktivitását olefinek (sztirol, 1-hexén, ciklohexén) szerves oldószerekben történő hidrogénezésében. Ezt a Pd részecskék aktivitásán kívül az organofil és hidrofil agyagásványok szerves közegben mutatott eltérő kolloidkémiai viselkedésével (nedvesedés, duzzadás, dezaggregálódás) hozzuk összefüggésbe. Az olefin kötés reaktivitása függ annak molekulán belüli helyzetétől (konjugáció benzolgyűrűvel, terminális olefin, belső olefin). A reakció sebessége minden katalizátoron a sztirol > 1-hexén > ciklohexén szubsztrát sorrendben csökken.

7. A palládium részecskék aktív centrumának meghatározása sztirol folyadékfázisú hidrogénezésében

7.a Hét azonos fémtartalmú (0,15%) és morfológiájú (kőboktaéder), de szisztematikusan változtatott részecskeméretű (1,5-6,2 nm) organofil Pd-MM katalizátort állítottunk elő. Számítottuk a kőboktaédes Pd részecskék felületi atomjainak különböző koordinációjú csoportjaira (magas koordinációs számú lapatomok; alacsony koordinációs számú él- és sarokatomok; összes felületi atom) vonatkozó diszperzitását a részecskeméret függvényében.

7.b A sztirol folyadékfázisú hidrogénezésében mért kezdeti reakciósebességek és a számított diszperzitások felhasználásával meghatároztuk a katalitikus átalakulás frekvenciáját (TOF). A különböző koordinációs számú felületi atomok csoportjaira vonatkozó TOF értékek részecskeméretfüggésének analízise alapján kimutattuk, hogy a hidrogénezésben az él- és sarokatomok az aktív centrumok, a reakcióban a lapatomok közvetlenül nem vesznek részt.

7.c Az él- és sarokatomok meghatározó szerepét a katalizátorok aktív centrumainak lépcsőzetes mérgezésével is igazoltuk: A köboktaédes Pd részecskékre számított aktív centrumok széndiszulfiddal történő fokozatos telítése során a sztírol folyadékfázisú hidrogénezésének sebessége a mérgezett frakció arányának megfelelően csökken, az él- és sarokatomok teljes blokkolása után a reakció nem indul el.

7.d Kimutattuk, hogy a hidrogén kemisorpció kapacitásának megfelelő diszperzitás nem a hidrogénezési reakcióban résztvevő aktív centrumokra (él- és sarokatomok) vonatkozó adat, hanem a köboktaédes Pd részecskék összes felületi atomjára számított diszperzitásnak felel meg. A hidrogén kemisorpcióját abszorpció, intersticiális szilárd oldat kialakulása követi. A β -hidrid fázis kialakulásának mértéke nagyobb méretű Pd részecskék esetén jelentőssé válik, a katalizátor aktivitására azonban mindez nincs közvetlen hatással.

A fenti két katalitikus próbával és a hidrogénisorpció mérésekkel indirekt módon is igazoltuk a Pd részecskék köboktaédes morfológiáját.

6. Összefoglalás

Munkám során olyan kolloid szintézismódszereket fejlesztettünk ki, amellyel méretszabályozott köböktaédes Pd nanorészecskék állíthatók elő. A részecskék agyagásványok felületén immobilizálhatók és alkalmazásukkal a folyadékfázisú heterogén katalitikus hidrogénezés alapjelenségei is tanulmányozhatók.

A Pd részecskék szintézisében alkalmazott K_2PdCl_4 prekursor és a stabilizátor szerepét betöltő kationos felületaktív anyag (C_nTABr , $n=8,10,12,14,16$) vizes oldatainak elegyítése során a rendszerben bekövetkezett, vizuálisan is megfigyelhető szín és fázisváltozások a két anyag között fellépő specifikus kölcsönhatásra utaltak. Mivel úgy gondoltuk, hogy ez a kölcsönhatás meghatározó a részecskék alakjának és méretének szabályozása szempontjából, a $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ rendszert részletesen tanulmányoztuk. IR- és Raman spektroszkópiával, valamint titrációs mikrokoloriméteres mérésekkel arra a következtetésre jutottunk, hogy a kationos tenzid Br^- ellenionjai a $PdCl_4^{2-}$ komplex anion klorid ligandumait Br^- ionokra cserélik. UV/VIS spektroszkópiás és titrációs mikrokolorimetriás vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a c.m.c. alatt 2:1 arányú, $[C_nTA]_2 \cdot [PdBr_4]$ sztöchiometriai összetételű ionpár képződik, amely állás során (néhány óra) mikrokristályok formájában lassú ülepedés közben kiválik az oldatból, ugyanakkor a kationos tenzidek c.m.c. feletti tartományában az organikus só (részben) szolubilizálható. Meghatároztuk a rendszer fázisdiagramját, illetőleg a szolubilizációs kapacitást. A só sztöchiometrikus összetételét ^1H-NMR (H tartalom), ICP-AES (Pd tartalom) és TOC (C tartalom) mérésekkel igazoltuk. Megállapítottuk, hogy a Pd részecskék valódi prekursora a tenzid c.m.c. feletti koncentráció tartományában a micellákban szolubilizált $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$. A $PdCl_4^{2-}$ ionok (mint indikátorok) és a kationos tenzid kationjai közötti, c.m.c. alatti és feletti specifikus kölcsönhatások további jelentősége, hogy a c.m.c. UV/VIS spektroszkópiai módszerrel is meghatározható. Anionos tenzid ($C_{12}SO_4Na$) micellás rendszerében nincs specifikus kölcsönhatás a $PdCl_4^{2-}$ anion és a tenzidanion között.

A micellákban szolubilizált $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ prekursor és a redukció során keletkező Pd nanorészecskék is karakterisztikus abszorpciós spektrummal rendelkeznek a látható, illetve az UV tartományban (prekursor: 251 és 342 nm; Pd klaszterek: 229 nm). Ez lehetővé tette, hogy nagy időfelbontású diódasoros UV/VIS spektrofotometriával tanulmányozzuk a részecskeképződés kinetikáját. A mérések során az idő függvényében követtük a két anyagi minőségre jellemző, adott hullámhossznál megjelenő abszorpciós maximumok intenzitásának csökkenését illetve növekedését. Méréseink alapján a

gócképződés sebessége (~ 20 s) két nagyságrenddel nagyobb, mint a gócnövekedés sebessége (~ 2 óra), ami magyarázatot ad a kisméretű, közel monodiszperz eloszlású részecskék képződésére.

A kationos tenzidhomológok micelláris oldataiban a Pd részecskék méretét a kiindulási anyagok (relatív) koncentrációjával, a stabilizáló tenzid szénlánc hosszával és a redukálószer erősségével a TEM felvételek alapján 1 és 7 nm között szabályozni tudjuk. Tapasztalataink szerint a prekursor fémsó koncentrációját és a tenzidkoncentrációt növelve a részecskék mérete nő. Ugyanez a tendencia érvényesül erélyesebb redukálószer alkalmazásával. A tenzidhomológok esetén a szénlánc hosszának növekedése kisebb részecskeméretet és monodiszperzebb méreteloszlást eredményez. A részecskék növekedésének gátat szab a felületükön kialakuló adszorpciós tenzid kettősréteg (arrested growth mechanizmus). E kettősréteg lánc-lánc vertikális orientációjú, a külső réteg a hidrofil fejcsoportjaival fordul a vizes közeg felé, mely biztosítja a hidroszol kimagasló kolloid stabilitását. Anionos tenziddel stabilizált Pd részecskék mérete kevésbé szabályozható és a kolloid stabilitásuk is kisebb.

A részecskék fcc (lapcentrált köbös) rácsszerkezetét XRD mérésekkel igazoltunk. A stabilis hidroszol egy cseppjéből készített minta esetén a TEM felvételek alapján nem tudtuk azonosítani a geometriát, mert a tenzidmolekulák jelenléte gyenge kontrasztot okozott. A Pd hidroszorból alkoholos precipitációval nyert Pd korom –mely őrzi a primer részecskeméretet és szerkezetet- TEM felvétele alapján azonban a részecskék vetülete egyértelműen hexagonális. A szórészecskék atomi felbontású HRTEM vizsgálatával az [110] irányból szintén hexagonális vetületet azonosítottunk. Ezzel igazoltuk, hogy a Pd részecskék domináns morfológiája köböktaédes.

Egy *ex situ* előállítási módszert dolgoztunk ki Pd tartalmú organofil, réteges szerkezetű agyagásványok előállítására. Na-montmorilloniton és Mg/Al-kettős-hidroxid-nitráton diszpergáltuk a felületaktív anyaggal stabilizált Pd nanorészecskéket. A kationos tenziddel (C_nTABr) stabilizált Pd hidroszort Na-MM híg vizes szuszpenziójához adagoltuk. A tenzid szerves kationja (C_nTA^+) és a Na-MM Na^+ ionja közötti ioncsere révén az eredetileg hidrofil felületű agyagásvány organofilizálódott. Ezzel egyidejűleg a Pd részecskék elveszítették védő tenzidrétegüket és az agyaglamellák felületén adszorbeálódva stabilizálódtak. Ezzel a folyamattal analóg módon, anionos tenziddel ($C_{12}SO_4Na$) stabilizált Pd hidroszorbok organikus tenzid anionjai ($C_{12}SO_4^-$) és az LDH- NO_3 hordozó NO_3^- anionja közötti ioncsere reakció során a tenzidrétegüket elveszített Pd részecskék az LDH felületén

immobilizálódtak. Így –tisztítás és szárítás után- végeredményben organofil Pd-MM és Pd-LDH katalizátorokat állítottunk elő. A katalizátor fémtartalma szabályozható: a fémtartalom a hidroszol fémtartalmának növekedésével és tenzidkoncentrációjának csökkenésével növekszik. XRD és TEM analízis alapján a Pd részecskék elsősorban az agyaglamellák külső felületéhez kötődtek. A részecskék eloszlása a hordozó felületén aggregációtól mentes, közel homogén. Az organofil katalizátorok szerves közegben duzzadnak, jól nedvesednek és diszpergálhatók, ami az organikus közegben lejátszódó katalitikus reakciók szempontjából rendkívül előnyös.

A katalizátoraink aktivitását sztírol, 1-hexén és ciklohexén folyadékfázisú hidrogénezésében tanulmányoztuk. A reakció sebessége mind a MM, mind az LDH hordozós Pd katalizátorok esetén a sztírol > 1-hexén > ciklohexén sorrendben csökkent. Eszerint Pd felületen a kettős kötések helyzetéből adódó hidrogénező aktivitások sorrendje: aromás gyűrűvel konjugációban lévő terminális kettős kötés > terminális kettős kötés > belső kettős kötés. Az organofil Pd-MM-ok aktivitása lényegesen, az organofil Pd-LDH-k aktivitása kisebb mértékben felülmúlja az irodalomban közölt hidrofil Pd-MM és hidrofil MM-on heterogénizált homogén Pd katalizátorok aktivitását olefinek (sztírol, 1-hexén, ciklohexén) szerves oldószerekben történő hidrogénezésében. Ezt a Pd részecskék aktivitásán kívül az organofil és hidrofil agyagásvány hordozók szerves közegben mutatott eltérő kolloidkémiai viselkedésével (nedvesedés, duzzadás, dezaggregálódás) hozzuk összefüggésbe.

A fenti módszerrel hét azonos fémtartalmú (0,15 m/m%), szisztematikusan változtatott részecskeméretű (1,5-6,2 nm) organofil Pd-MM katalizátort is előállítottunk. A Pd klaszterek köboktaédes geometriájára iterációs módszerrel számítottuk a köboktaéder felületi statisztikáját, azaz meghatároztuk a részecskék alacsony (él és sarok atomok) és magas koordinációs számú (lapatomok) felületi atomjaira vonatkoztatott diszperzitását (D_X) a részecskeméret függvényében. Sztírol folyadékfázisú hidrogénezésében a kezdeti reakciósebességek és a különböző (számított) diszperzitások segítségével meghatározott katalitikus átalakulás frekvenciák (TOF_x) alapján kimutattuk, hogy a reakcióban az él- és sarokatomok az aktív centrumok, a lapatomok közvetlenül nem járulnak hozzá az aktivitáshoz. Ezt a megállapításunkat a katalizátor aktív centrumainak széndiszulfiddal történő lépcsőzetes mérgezésével is igazoltuk: a köboktaédes részecskékre számított aktív centrumok széndiszulfiddal történő fokozatos telítése során a sztírol folyadékfázisú hidrogénezésének sebessége a mérgezett frakció arányának megfelelően csökken, az él- és

sarokatomok teljes blokkolása után a reakció nem indul el. E két kísérlettel közvetve a Pd részecskék köboktaéderes morfológiáját is igazoltuk.

Az 1,5 és 6,2 nm-es Pd részecskéket tartalmazó Pd-MM katalizátorokon hidrogénszorpciós izotermákat határoztunk meg. A kemisorpciót követően a H₂ intersticiális szilárd oldatot képez a Pd-mal. Az izotermák kétlépcsős viselkedése alapján a β -hidrid fázis mindkét részecskeméret esetén kialakul. Ennek mértéke azonban a kisebb méretű részecskéken csekély, míg a nagyobb részecskék esetén számottevő. Ennek ellenére - mivel a Pd-MM15 és Pd-MM62 katalizátorok él- és sarokatomra vonatkoztatott katalitikus átalakulás frekvenciái gyakorlatilag megegyeznek- megállapítottuk, hogy a katalizátorok aktivitására a β -hidrid fázis jelenléte nincs hatással. Az izotermák első lépcsőinek magassága (hidrogén kemisorpciós kapacitások) a különböző méretű Pd részecskék diszperzitásával vannak kapcsolatban. E két lépcső magasságának aránya a Pd-MM15 és Pd-MM62 katalizátorok esetén a megfelelő méretű köboktaéderes részecskére számított, az összes felületi atomra vonatkozó diszperzitások arányának felel meg. Ebből következik, hogy a hidrogénszorpció az összes felületi atomot méri, nem tesz különbséget a különböző koordinációs számú felületi atomok között. A hidrogénszorpcióval meghatározott diszperzitás nem alkalmas szerkezetérzékeny katalitikus reakciók TOF értékeinek számításához.

Munkánk során megtettük az első lépéseket afelé, hogy egy kontrollált, méret és alakszelektív kolloid szintézismódszer kifejlesztésével olyan jól definiált hordozós Pd katalizátorokat, katalizátor sorozatokat állítsunk elő, amelyek közelebb visznek a heterogén fémkatalízisben még mindig nem kellően tisztázott alapjelenségek jobb megértéséhez.

7. Summary

A novel colloid synthesis technique has been developed for the preparation of monodisperse Pd particles of controllable size and cubooctahedral morphology. The particles can be immobilized onto the surface of anionic and cationic clays and, by applying them as heterogeneous catalysts, the fundamental phenomena of liquid-phase hydrogenation can be studied.

In the synthesis of Pd particles the observed colour and phase changes, which occur during the mixing of the aqueous solutions of K_2PdCl_4 and the cationic surfactant C_nTABr ($n=8,10,12,14,16$), indicated the occurrence of specific interactions between the two species. To clarify this point, the $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ system was selected for use in a systematic study on the nature of these specific complex-surfactant interactions. From IR and Raman spectroscopy and titration microcalorimetric measurements, it has been concluded that all the Cl^- ligands of $PdCl_4^{2-}$ were exchanged by the Br^- counterions of the cationic surfactants C_nTABr . UV/VIS spectroscopy and titration microcalorimetry revealed the formation of ion pairs $[C_nTA]_2 \cdot [PdBr_4]$ with a 2:1 stoichiometry in the premicellar region. Upon storage, an orange-red organic salt precipitated slowly below the critical micellar concentration (cmc). However, above the cmc the apparent solubility of the organic salt increased with increasing the surfactant concentration. This observation can be explained in terms of solubilization in the classical sense, i.e., the incorporation of the alkyl chains of the preformed organic salt in the hydrophobic core of the micelles. The phase diagram of the $K_2PdCl_4/C_{14}TABr$ system was determined and the solubilization capacity was calculated. The 2:1 stoichiometric composition of organic salt was justified by 1H -NMR (H content), ICP-AES (Pd content) and TOC (C content) measurements. It has been concluded that the real precursor of reduced Pd particles is the $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ organic salt. As a consequence of the specific interactions between K_2PdCl_4 and the cationic surfactant in both the pre- and postmicellar regions, the cmc of the cationic surfactant can be readily determined by UV/VIS spectroscopy providing a new cmc determination method. In the case of the anionic surfactant $C_{12}SO_4Na$, there was no specific interaction between the anionic precursor and the surfactant.

Both the $[C_{14}TA]_2[PdBr_4]$ precursor solubilized in micelles and the Pd nanoparticles can be characterized by their characteristic UV and visible absorption spectra. These spectra allowed the investigation of the kinetics of particle formation by time-resolved, diode-arrayed UV/VIS spectrophotometry. The change in the absorption maxima of the two

species was continuously monitored as a function of time. The rate of nucleation was found to be two-orders of magnitude faster than the growth. This finding accounts for the formation of nearly monodisperse nanoparticles.

In the postmicellar region of the cationic surfactant homologues, the size of Pd particles changed in the range of 1 to 7 nm by systematic variations of the (relative) concentrations of the precursor salt and the surfactant and by the surfactant's chain length. Increasing the concentrations of the precursor salt and the surfactant for $c > \text{cmc}$ induced an increase in Pd particle size. Further, the particle size decreased when the strength of the reducing agents was increased. By increasing the carbon number of the alkyl skeleton, the particle size decreased and the size distribution became narrower. Particle growth was found to be limited by the surfactant bilayer adsorbed onto the surface of the metal (arrested growth mechanism). The bilayer possesses a tail-to-tail configuration where the cationic headgroups face the aqueous medium. This ensures the long-term colloid stability of the Pd hydrosols. When stabilized by an anionic surfactant, the size of the Pd particles is not easily controlled and the colloid stability of the hydrosol is also reduced.

The Pd crystallites have a face-centred cubic structure as shown by XRD measurements. The TEM images of the samples prepared with one drop of the stable hydrosol were not suitable for the investigation of the particle morphology because of the poor contrast caused by the presence of the surfactant. However, the TEM measurements of surfactant-free, precipitated particles –which maintained the primer size and structure– indicated a definite hexagonal periphery. The HRTEM measurements of a hydrosol particle in [110] crystallographic orientation also revealed a hexagonal periphery. These investigations unambiguously proved that the dominant morphology of the Pd particles was cubooctahedral.

An *ex-situ* preparation method was developed for the preparation of organophilic, supported Pd catalysts. The particles of a stable, surfactant-stabilized Pd hydrosol were dispersed onto the surface of sodium montmorillonite and hydrotalcite nitrate, which both supports are layered-structure, ion-exchanger clays. The Pd hydrosol stabilized by cationic surfactant ($\text{C}_n\text{TA}^+\text{Br}^-$) was added to an aqueous suspension of Na^+MM^- . The cation-exchange reaction between Na^+ and C_nTA^+ rendered the MM surface hydrophobic. Simultaneously, the Pd particles lost their surfactant adsorption layers and the released clusters were restabilized by adhesion onto the silicate layers. In a similar way, the Pd hydrosol stabilized by an anionic surfactant ($\text{C}_{12}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$) was added to an aqueous

suspension of $\text{LDH}^+\text{NO}_3^-$. The anion-exchange reaction between NO_3^- and $\text{C}_{12}\text{SO}_4^-$ rendered the hydrotalcite surface organophilic. The ion-exchange reaction was accompanied by the adhesion of the naked Pd particles to the surfaces of the LDH lamellae. After washing and drying, hydrophobic Pd-MM and Pd-LDH materials were obtained. The Pd content of the catalysts can be controlled by the composition of hydrosol and the metal to clay ratio. The lower the surfactant concentration and the higher the precursor concentration, the higher the metal content of the catalysts. XRD and TEM measurements suggested that the particles are preferentially adsorbed onto the external clay surfaces, their distribution was nearly homogeneous without aggregation. The organophilic catalysts can readily be dispersed in organic solvents. In addition, the catalyst may undergo disaggregation and swelling. This kind of colloidal behaviour is favourable in liquid phase hydrogenation conducted in organic media.

The activities of the Pd-MM and the Pd-LDH catalysts were investigated in the liquid-phase hydrogenation of styrene, 1-hexene and cyclohexene. In general, the initial reaction rate increases in the order, cyclohexene < 1-hexene < styrene, irrespective of the nature of the support or the size of the Pd particles. This observation may be related to the position of the olefin bond in the probe molecules. 1-hexene is a terminal olefin, which is more easily hydrogenated than cyclohexene, which is an internal olefin. Styrene is a terminal olefin in which the C=C double bond is in conjugation with the aromatic benzene ring; this conjugated structure accounts for its higher reactivity compared to the single terminal olefin 1-hexene. The activities of the Pd-MM catalysts were significantly higher, those of Pd-LDH catalysts were moderately higher than the activities of the previously reported hydrophilic Pd-MM and heterogenized homogeneous Pd-MM catalysts in the hydrogenations of the above olefins in organic media. Beside the high activity of the Pd particles, we attribute this efficiency to the different colloid chemical behaviour (wetting, disaggregation and swelling) of organophilic and hydrophilic clays in organic solvents.

Seven Pd-MM catalysts were synthesized with control over the size of the Pd particles in the range of 1.5 to 6.2 nm. The metal content (0.15 m/m%) and the morphology of the particles (cubooctahedral) were otherwise identical for each sample. The surface statistics of cubooctahedral Pd particles in terms of high-coordination terrace sites (face atoms), low-coordination defect sites (edge and corner atoms) and all the surface sites (face, edge and corner atoms) were computed by an iteration procedure. The dispersions were calculated as functions of the Pd particle size. The initial reaction rates of the seven catalysts

in the liquid-phase hydrogenations of styrene were converted to turnover frequencies by using the calculated dispersion data. The analysis of the dependence of the TOF values for different surface sites on the particle size led to the conclusion that it is the edge and corner atoms which are the catalytically active centers of styrene hydrogenation and that the face atoms are inactive. The decisive role of the corner and edge atoms was also confirmed by systematic poisoning of the active sites with CS₂. The hydrogenation rate of styrene decreased in proportion with increasing the CS₂ concentration in the slurry. When the CS₂ concentration corresponded to the number of edge and corner atoms (CS₂:Pd=1:2) of the cubooctahedral Pd particles, the reaction was not started. These two catalytic tests indirectly confirmed indirectly the cubooctahedral morphology of the Pd particles.

The hydrogen-sorption isotherms of two Pd-MM catalysts with mean particle diameters of 1.5 and 6.2 nm have also been determined. For both catalysts, hydrogen chemisorption is followed by the development of β interstitial solid solution. The β -hydride phase formed more readily for Pd-MM62 than for Pd-MM15. In spite of the difference in the magnitudes of the β -hydride phase for the two catalysts, the turnover frequencies of the hydrogenation of styrene on Pd-MM15 and Pd-MM62, calculated for edge and corner atoms, are practically the same. Therefore the activity is not influenced by the β -hydride phase, at least for the present reaction. The first plateau of the isotherm is related to the dispersion of the Pd particles. The ratio of the chemisorption capacities of the two catalysts was in good agreement with the ratio of the dispersions of cubooctahedral Pd particles with mean diameters 1.5 and 6.2 nm, provided that all the surface atoms were taken into consideration. It follows that hydrogen sorption includes all the surface atoms and does not differentiate between surface sites of different coordination numbers. Thus, dispersion data obtained from hydrogen sorption measurements are not ideally suited for studies on structure sensitivity.

Applying a series of supported metal catalysts with different particle size of the metal but otherwise with the same morphology is a useful way to *in situ* probe the active sites of metal nanoparticles and to probe if the reaction is structure sensitive.

Irodalomjegyzék

1. Bradley, J.S. in *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, Ed.: Schmid, G., VCH New York, 1994, Chapter 6.
2. Reetz, M.T.; Helbig, W. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, *116*, 7401.
3. Cardenas-Trivino, G.; Klabunde, K.J.; Dale, E.B. *Langmuir* **1987**, *3*, 986.
4. Tano, T.; Esumi, K.; Meguro, K. *J. Coll. Int. Sci.* **1989**, *133*, 530.
5. Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Köppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129.
6. Bönnemann, H.; Richards, R.M. *Eur.J.Inorg.Chem.* **2001**, 2455.
7. Schmid, G. *Polyhedron* **1988**, *7*, 2321.
8. Schmid, G. *Chem.Rev.* **1992**, *92*, 1709.
9. Vargaftik, M.N.; Zagorodnikov, V.P.; Stolyarov, I.P.; Moiseev, I.I.; Likholobov, V.A.; Kochubey, D.I.; Chuvilin, A.L.; Zaikobsky, V.I.; Zamaraev, K.I.; Timofeeva, G.I. *J.Chem.Soc. Chem.Comm.* **1985**, 937.
10. Aiken III, J.D.; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 1.
11. Esumi, K.; Suzuki, M.; Tano, T.; Torigoe, K.; Meguro, K. *Coll.Surf.* **1991**, *55*, 9.
12. Reetz, M.T.; Helbig, W.; Quasier, S.A. *Chem.Mater.* **1995**, *7*, 2227.
13. Kolb, U.; Quasier, S.A.; Winter, M.; Reetz, M.T. *Chem.Mater.* **1996**, *8*, 1889.
14. Dhas, N.A.; Gedanken, A. *J. Mat. Chem.* **1998**, *8*, 445.
15. Bradley, J.S.; Tesche, B.; Busser, W.; Maase, M.; Reetz, M.T. *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, *122*, 4631.
16. Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P. *Coll.Surf.* **1982**, *5*, 209.
17. Berkovich, Y.; Garti, N. *Coll. Surf.* **1997**, *128*, 91.
18. Wu, M.; Chen, D.; Huang, T. *J.Coll.Int.Sci.* **2001**, *243*, 102.
19. Arcoleo, V.; Cavallaro, G.; La Manna, G.; Turko Liveri, V. *Thermochimica Acta* **1995**, *254*, 111.
20. Touroude, R.; Girard, P.; Maire, G.; Kizling, J.; Boutonnet-Kizling, M.; Stenius, P. *Coll. Surf.* **1992**, *67*, 9.
21. Kizling, J. in *Nonionic Microemulsions as Vehicles for the Preparation of Small Metal Particles*. Ph.D. Thesis, The Royal Institute of Technology, Stocholm, 1991 Chapter 3.
22. Chen, D.; Wang, C.; Huang, T. *J. Coll. Int. Sci.* **1999**, *210*, 123.
23. Wang, Ch.; Chen, D.; Huang, T. *Coll. Surf. A* **2001**, *189*, 145
24. Cheprakov, A.V.; Ponomareva, N.V.; Beletskaya, I.P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 297.
25. Meguro, K.; Torizuka, M.; Esumi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 341.
26. Esumi, K.; Shiratori, M.; Ishizuka, H.; Tano, T.; Torioge, K.; Meguro, K. *Langmuir* **1991**, *7*, 457.
27. Chen, S.; Huang, K.; Stearns, J.A. *Chem.Mater.* **2000**, *12*, 540.
28. Deshpande, V.M.; Singh, P.; Narasimhan, C.S. *J.Chem.Soc. Chem.Comm.* **1990**, 1181.
29. Puvvada, S.; Baral, S.; Chow, G.M.; Qadri, S.B.; Ratna, B.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, *116*, 2135.
30. Jana, N.R.; Wang, Z.L.; Pal, T. *Langmuir* **2000**, *16*, 2457.
31. Nakao, Y.; Kaeriyama, K. *J. Coll. Int. Sci.* **1985**, *110*, 82.
32. Okitsu, K.; Bandow, H.; Maeda, Y. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 315.

33. Toshima, N.; Takahashi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 400.
34. Yonezawa, T.; Tomigana, T.; Toshima, N. *Langmuir* **1995**, *11*, 4601.
35. Turkevics, J.; Kim, G. *Science* **1970**, *169*, 873.
36. Furlong, D.N.; Launikonis, A.; Sasse, W.H.F.; Sanders, J.V. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 571.
37. Henglein, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6683.
38. Hoogsteen, W.; Fokkink, L.G.J. *J. Coll. Int. Sci.* **1995**, *175*, 12.
39. Sidorov, S.N.; Bronstein, L.M.; Valetsky, P.M.; Hartman, J.; Cölfen, H.; Schnablegger, H.; Antonietti, M. *J.Coll.Int.Sci.* **1999**, *XXX*, 197.
40. Duff, D.G.; Edwards, P.P.; Johnson, B.F.G. *J.Phys.Chem.* **1995**, *99*, 15934.
41. Teranishi, T.; Miyake, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 594.
42. Yu, W.; Liu, M.; Liu, H.; Zheng, J. *J.Coll.Int.Sci.* **1999**, *210*, 218.
43. Esumi, K.; Itakura, T.; Torigoe, K. *Coll.Surf. A* **1994**, *82*, 111.
44. Bradley, J.S.; Via, G.H.; Bonneviot, L.; Hill, E.W. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1895.
45. Le Bars, J.; Specht, U.; Bradley, J.S.; Blackmond, D.G. *Langmuir* **1999**, *15*, 7621.
46. Seregina, M.V.; Bronstein, L.M.; Platonova, O.A.; Chernyshov, D.M.; Valetsky, P.M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 923.
47. Nakao, Y. *J. Coll. Int. Sci.* **1995**, *171*, 386.
48. Theng, B.K.G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Hilger, London 1974.
49. Vaccari, A. *Catal. Today* **1998**, *41*, 53.
50. Vaccari, A. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *14*, 161.
51. de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J.P. in *Expanded Clays and Other Microporous Solids* Eds.: Occelli, M.L.; Robson, H.E., Vol. 2. Reinhold, New York 1992, p. 108.
52. Pinnavaia, T.J. in *Preparative Chemistry Using Supported Reagents* (P. Laszlo, Ed.), Academic Press, San Diego/London 1987, Chap.25.
53. Balogh, M; Laszlo, P. *Organic Chemistry Using Clays*, Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg 1993.
54. Pinnavaia, T.J. *Science* **1983**, *220*, 365.
55. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Inorg.Chem.* **1990**, *29*, 5201.
56. Dékány, I.; Berger, F.; Imrik, K.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 681.
57. Choudary, B.M.; Rani, S.S. *J. Mol. Catal.* **1992**, *75*, L7
58. Pinnavaia, T.J.; Tzou, M.; Landau, S.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4783.
59. Christiano, S.P.; Wang, J; Pinnavis, T.J. *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 232.
60. Johnson, D.; Werpy, T.A.; Pinnavaia, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8545.
61. Giannelis, E.P.; Rightor, E.G.; Pinnavaia, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3880.
62. Villa, A.L.; De Vos, D.E.; Verpoort, F.; Sels, B.F.; Jacobs, P.A. *J. Catal.* **2001**, *198*, 223.
63. Nijs, H.; De Bock, M.; Vansant, E.F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *30*, 243.
64. Taqui Khan, M.M.T.; Samad, S.A.; Siddiqui, M.R.H.; *J. Mol. Catal.* **1989**, *50*, 97.
65. Choudary, B.M.; Ravi Kumar K.; Jamil, Z.; Thyagarajan, G. *Chem. Commun.* **1985**, 931.
66. Choudary, B.M.; Bharathi, P.; Koteswara Rao, K.; Ravicsandra Sarma, M.; Lakshmi Kantam, M. *Catal. Letters* **1993**, *19*, 293.
67. Crocker, M.; Herold, R.H.M. *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 209.
68. Pinnavaia, T.J.; Chibwe, M.; Ukrainczyk, L.; Boyd, S.A. *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 249.
69. Narayanan, S.; Krishna, K. *Appl. Catal. A* **2000**, *198*, 13.
70. Prévot, V.; Forano, C.; Besse, J.P. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 3.

71. Dutta, P.K.; Puri, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *93*, 376.
72. Malla, P.B.; Ravindranathan, P.; Komarneni, S.; Roy, R. *Nature* **1991**, *351*, 555.
73. Harrison, J.B.; Berkheiser, V.E.; Erdos, G.W. *J. Catal.* **1988**, *112*, 126.
74. Crocker, M.; Buglass, J. G.; Herold, R.H.M. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 105.
75. Crocker, M.; Herold, R.H. M.; Buglass, J.G.; Companje, P. *J. Catal.* **1993**, *141*, 700.
76. Choudary, B.M.; Kantam, M.L.; Reddy, N.M.; Rao, K.K.; Haritha, Y.; Bhaskar, V.; Figueras, F.; Tuel, A. *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 139.
77. Basile, F.; Fornasari, G.; Gazzano, M.; Vaccari, A. *Appl. Clay Sci.* **2000**, *16*, 185.
78. Carpentier, J.; Lamonier, J.F.; Siffert, S.; Zhilinskaya, A.; Aboukais, A. *Appl. Catal. A* **2002**, *234*, 91.
79. Jackson, S.D.; Kelly, G.J.; Watson, S.R.; Gulickx, R. *Appl. Catal. A* **1999**, *187*, 161.
80. Tichit, D.; Coq, B.; Cerneaux, S.; Durand, R. *Catal. Today* **2002**, *75*, 197.
81. Chen, Y.Z.; Liaw, C.W.; Lee, L.I. *Appl. Catal. A* **1999**, *177*, 1.
82. Narayanan, S.; Krishna, K. *Appl. Catal. A* **2000**, *198*, 13.
83. Király, Z.; Dékány, I.; Mastalir, Á.; Bartók, M. *J. Catal.* **1996**, *161*, 401.
84. Szűcs, A.; Berger, F.; Dékány, I. *Colloids Surf. A* **2000**, *197*, 387-402
85. Papp, Sz.; Szűcs, A.; Dékány, I. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *19*, 155.
86. Singh, U.K.; Vannice, M.A. *Appl. Catal. A* **2001**, *213*, 1.
87. Augustine, R.L.; Techasauvapak, P. *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 95.
88. Madon, R.J.; Boudart, M. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1982**, *21*, 438.
89. Bartók, M. *Stereochemistry of Heterogeneous Catalysis*; Wiley: Chichester, 1985; Chapter 4.
90. Carturan, G.; Facchin, G.; Cocco, G.; Enzo, S.; Navazio, G. *J. Catal.* **1982**, *76*, 405.
91. Palczewska, W. In *Hydrogen Effects in Catalysis*; Paál, Z.; Menon, P.G., Ed.; Dekker: New York, 1988; Chapter 14.
92. Gutman, H.; Lindlar, H. In *Chemistry of Acetylenes*; Viehe, H.G., Ed.; Dekker: New York, 1969; Chapter 6.
93. Bond, G.C.; Wells, P.B. *Adv. Catal.* **1964**, *15*, 91.
94. Somorjai, G.A. *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*; Cornell Univ. Press, p. 396
95. Lewis, F.A. *The Palladium/Hydrogen System*; Academic Press: London, New York, 1967
96. Palczewska, W. *Adv. Catal.* **1975**, *24*, 245.
97. Everett, D.H.; Sermon, P.A. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **1979**, *114*, 109.
98. Choudary, B.M.; Bharathi, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1505.
99. Welty, P.K.; Pinnavaia, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3819.
100. Raythatha, R.; Pinnavaia, T.J. *J. Organometal. Chem.* **1981**, *218*, 115.
101. Choudary, B.M.; Kantam, M.L.; Reddy, N.M.; Rao, K.K.; Haritha, Y.; Bhaskar, V.; Figueras, F.; Tuel, A. *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 139.
102. Boudart, M. *Adv. Catal.* **1969**, *20*, 153.
103. Somorjai, G.A. *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*; Cornell Univ. Press, p. 400 (a) pp 284-295, (b) pp 484-493.
104. Christmann, K. *Introduction to Surface Physical Chemistry*; Steinkopff-Verlag: Darmstadt, Germany, 1991; pp 193-256.
105. Taylor, H.S. *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **1925**, *A108*, 105.
106. Taylor, H.S. *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **1925**, *A108*, 105.
107. Corma, A.; Martín, M.A.; Pérez, J. *Chem. Commun.* **1983**, 1512.

108. Benson, J.E.; Hwang, H.S.; Boudart, M. *J. Catal.* **1973**, *30*, 146.
109. Aben, P.C. *J. Catal.* **1968**, *10*, 224.
110. Gubitosa, G.; Berton, A.; Camia, M.; Pernicone, N. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1983**, *16*, 431.
111. Chou, P.; Vannice, M.A. *J. Catal.* **1987**, 1-16., Chou, P.; Vannice, M.A. *J. Catal.* **1987**, 17.
112. Augustine, R.L.; Warner, R.; W. *J. Catal.* **1983**, *80*, 358.
113. Augustine, R.L.; Baum, D.R.; High, K.G.; Szivos, L.S.; O'Leary, S.T. *J. Catal.* **1991**, *127*, 675.
114. Augustine, R.L.; O'Leary, S.T. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *95*, 277.
115. Smith, G.V.; Notheisz, F.; Zsigmond Á.; Ostgard, D.; Nishizawa, T.; Bartók, M. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis, Calgary 1988*; Phillips, M.J.; Ternan, M., Eds.; Chem. Ins. Canada: Ottawa, Canada, 1988; Vol. 4., pp 1066.
116. van Hardeveld, R.; Hartog, F. *Surf. Sci.* **1969**, *15*, 189.
117. van Hardeveld, R.; Hartog, F. *Adv. Catal.* **1972**, *22*, 75.
118. Cavalcanti, F.A.P.; Schutz, A.; Biloen, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *31*, 165.
119. van Os, N.M.; Haak, J.R.; Rupert, L.A.M. *Physico-chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants*, Elsevier, 1993
120. Rosen, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* **1989**, John Wiley & Sons, Inc., New York p. 116.
121. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds* Eds.: Stephen, H.; Stephen, T. Pergamon Press, Oxford **1979**, pp. 370.
122. O'Sullivan, E.C.; Ward, A.J.I.; Budd, T. *Langmuir* **1994**, *10*, 2985.
123. Clearfield, A.; Kieke, M.; Kwan, J.; Colon, J.L.; Wang, R.-C. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1991**, *11*, 361.
124. Mastalir, Á.; Király, Z.; Szöllösi Gy.; Bartók, M. *J. Catal.* **2000**, *194*, 146.
125. Mastalir, Á.; Király, Z.; Szöllösi, Gy.; Bartók, M. *Appl. Catal.* **2001**, *213*, 133.
126. Torigoe, K.; Esumi, K. *Langmuir* **1992**, *8*, 59.
127. Snyder, S.W., Buell, S.L.; Demas, J.N.; DeGraff, B.A. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5265.
128. Cavasino, F.P.; Sbriziolo, C.; Turco Liveri, M.L. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 5050.
129. Cavasino, F.P.; Sbriziolo, C.; Cusumano, M.; Gianetto, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 4237.
130. Bouquillon, S.; du Moulinet d'Hardmare, A.; Averbuch-Pouchot, M.T.; Hénin, F.; Muzart, J. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3511.
131. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Supplement Volume B 2: Palladium*; Griffith, W.; Robinson, S.,D.; Swars, K.; Springer Verlag: Berlin, 1989; (a) p. 124; (b) p. 127. (c) p. 204. (d) p. 87.
132. Attwood, D.; Florence, A.T. *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*; Chapman and Hall: London and New York, 1983; Chapter 5.
133. Srivastava, S.C.; Newman, L. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1506.
134. Ryhl, T. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2961.
135. Klotz, P.; Feldberg, S.; Newman, L. *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 164.
136. Feldberg, S.; Klotz, P.; Newman, L. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2860. Feldberg, S.; Klotz, P.; Newman, L. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2860.
137. Ferraro, J.R. in *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds* Plenum Press, New York, **1971** pp. 133-137.
138. Hendra, P.J. *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1298.

139. Nakamoto, K. in *Infraed and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* John Wiley & Sons. Inc., New York, 1986, 4th Edition, pp. 141-145.
140. Goggin, P.L.; Mink, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1479.
141. Perry, C.H.; Athans, D.P.; Young, E.F.; Durig, J.R.; Mitchell, B.R. *Spectrochim. Acta* **1967**, 23A, 1137.
142. Goggin, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1483.
143. Karukstis, K.K.; Savin, D.A.; Loftus, C.T.; D'Angelo, N.D. *J. Coll. Int. Sci.* **1998**, 203, 157.
144. Izatt, R.M.; Watt, G.D.; Eatough, D.; Christensen, J.J. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1304.
145. Abuin, E.; Lissi, E. *J. Coll. Int. Sci.* **1991**, 143, 97.
146. Paik, W.; Genshaw, M.A.; O'M. Bockris, J. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4266.
147. Dendramis, A.L.; Schwinn, E.W.; Sperline, R.P. *Surf. Sci.* **1983**, 134, 675.
148. Sun, S.; Birke, R.L.; Lombardi, J.R. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2005.
149. Wiesner, J.; Wokaun, A.; Hoffmann, H. *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1988**, 76, 271.
150. Patil, V.; Mayya, K.S.; Pradhan, S.D.; Sastry, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9281.
151. Chen, W.; Shaojun, D.; Wang, E. *Electrochemistry Commun.* **2002**, 4, 4112.
152. Benton, D.P.; Sparks, B.D. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 3244.
153. Jaschke, M.; Butt, H.J.; Gaub, H.E.; Manne, S. *Langmuir* **1997**, 13, 1381.
154. Montgomery, M.E.; Wirth, M.J. *Langmuir* **1994**, 10, 861.
155. Ingelsten, H.H.; Bagwe, R.; Palmqvist, A.; Skoglundh, M.; Svanberg, C.; Holmberg, K.; Shah, D.O. *J. Coll. Int. Sci.* **2001**, 241, 104.
156. Creighton, J.A.; Eadon, D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3881.
157. Wu, M.L.; Chen, D.H.; Huang, T.C. *Langmuir* **2001**, 17, 3877.
158. Bönneman, H.; Brijoux, W. in *Active Metal, Preparation, Characterization, Applications* 1996, Eds.: Fürstner, A. VHC, Weinheim, Chapter 9., pp. 366-368.
159. Swanson, T. *Natl. Bur. Stand. (US)* **1953**, 539 I, 21.
160. Holden, A.; Singer, P. *Crystals and Crystal Growing*; Heinemann: London, U.K., 1964, pp 183-188.
161. Notheisz, F.; Zsigmond, Á.; Bartók, M.; Szegletes, Z.; Smith, G.V. *Appl. Catal. A* **1994**, 120, 105.
162. Chen, S.Y.; McCoy, B.J.; Smith, J.M. *AIChE J.* **1986**, 32, 2056.
163. Gonzales-Tejuca, L.; Aika, K.; Namba, S.; Turkevich, J. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1399.
164. Yang, X.; Pang, L. *Int. Chem. Engin.* **1982**, 22, 125.
165. Hornstein, B.; Aiken III, J.D.; Finke, R.G. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1625.
166. Wunder, R.W.; Cobes, J.W.; Phillips, J.; Radovic, L.R.; Lopez peinado, A.J.; Carrasco-Marin, F. *Langmuir* **1993**, 9, 984.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Király Zoltánnak, azért a lelkiismeretes irányító munkájáért, amellyel tevékenységemet figyelemmel kísérte. Figyelme arra is kiterjedt, hogy tapasztalataimat a kísérleti munka mellett külföldi konferenciákon való részvételek során is gyarapíthassam. Sokat tanultam tőle az eredmények értelmezése, valamint a kéziratok és a doktori értekezés készítése közben felmerült kérdések megvitatása során.

Szeretném köszönetemet kifejezni az SZTE Kolloidkémiai Tanszék vezetőjének, Dr. Dékány Imrének, amiért lehetővé tette, hogy a tanszéken dolgozzak, valamint a tanszék valamennyi munkatársának szakmai segítségükért, barátságukért.

A különböző mérés technikák elsajátításában nyújtott segítséget Dr. Berger Ferenc (SZTE Kolloidkémiai Tanszék, gázszorpciós vizsgálatok), Dr. Mastalir Ágnes (SZTE Szerves Kémiai Tanszék, katalízis), Dr. Pécz Béla és Dr. Tóth Lajos (MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, HRTEM), Dr. Rázga Zsolt (SZTE Pathológiai Intézet, TEM), Dr. Berkes Ottó (SZTE Fizikai Kémiai Tanszék, IR, Raman), Dr. Forgó Péter (SZTE Szerves Kémiai Tanszék, $^1\text{H-NMR}$) és Dr. Galbács Gábor (SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, ICP-AES). Köszönöm.