

Ph. D. értekezés

**Palládium és ródium nanokristályok képződése,
stabilizálása polimeroldatban és rétegszilikátokon**

Papp Szilvia

Témavezető:

Dr. Dékány Imre

egyetemi tanár,
az MTA lev. tagja

*Magyar Tudományos Akadémia
Szegedi Tudományegyetem
Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport
Szeged*

2005

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ÉS AZ ÉRTEKEZÉS CÉLKITŰZÉSEI	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	7
<u>2.1. A nanorészecske kutatás fejlődésének áttekintése</u>	7
<u>2.2. A nanorészecskék méretének és alakjának szabályozása</u>	8
<u>2.3. Nanokolloidok stabilizálása</u>	9
<u>2.4. A nanorészecskék előállítási lehetőségei</u>	10
2.4.1. Fém szolok előállítása fém sók folyadékfázisú redukciójával	11
2.4.2. Nanorészecskék előállítása szilárd hordozó felületén	15
2.4.3. Kettősfém kolloidok előállítása	17
<u>2.5. A nanorészecskék jellemzésére alkalmazott mérés technikák áttekintése</u>	18
<u>2.6. Nanorészecskék alkalmazási területei</u>	20
2.6.1. Nanorészecskék alkalmazása a katalízisben	20
2.6.2. Nanoszerkezetű anyagok felhasználása az anyagtudományban	23
<u>2.7. Rétegszilikátok, mint lamellás nanoszerkezetű anyagok</u>	25
2.7.1. A kaolinit szerkezete és tulajdonságai	25
2.7.2. A montmorillonit szerkezete és tulajdonságai	26
2.7.3. Adsorpció és interkaláció rétegszilikátokon	27
3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	33
<u>3.1. Felhasznált anyagok</u>	33
<u>3.2. Vizsgálati módszerek</u>	34
3.2.1. UV-VIS abszorpciós spektroszkópia	34
3.2.2. Röntgendiffrakció (XRD)	34
3.2.3. Kétszögű röntgenszórás (SAXS)	35
3.2.4. Termóanalitikai mérések (TG, DTA, DTG)	35
3.2.5. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	35
3.2.6. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)	36
3.2.7. Összes széntartalom mérések (TC)	36
3.2.8. Folyadékfázisú katalitikus hidrogénezési tesztreakciók	36
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK	38
<u>4.1. Palládium nanorészecskék nukleációjának és növekedésének kinetikai vizsgálata</u>	38
4.1.1. A kinetikai mérések kivitelezése	38
4.1.2. Palládium részecskék homogén nukleációs keletkezése polimeroldatban	41
4.1.3. Palládium részecskék heterogén nukleációs keletkezése Mg-szilikát szuszpenzióban	49

<u>4.2. Palládium nanorészecskék stabilizálása alkiláncokkal hidrofóbizált rétegszilikátokon etanol/tetrahidrofurán elegyekben</u>	56
4.2.1. A hidrofóbizált rétegszilikátok szerkezetének vizsgálata	58
4.2.2. Palládium nanorészecskék előállítása hidrofóbizált rétegszilikátokon	61
<u>4.3. Palládium nanorészecskék stabilizálása makromolekulákkal és montmorillonit lamellákkal</u>	66
4.3.1. Palládium nanorészecskék előállítása vizes montmorillonit szuszpenzióban	66
4.3.2. Polimerrel stabilizált palládium nanoszok előállítása homogén nukleációval	67
4.3.3. Palládium nanorészecskék heterogén nukleációja polimerrel borított montmorillonit felületén	69
<u>4.4. A makromolekulák szerepe a nanorészecskék felületi rögzítésében</u>	76
<u>4.5. Palládium nanorészecskék előállítása dezaggregált kaolinit lamellák felületén</u>	81
<u>4.6. Ródium nanorészecskék stabilizálása polimerekkel és rétegszilikát lamellákkal</u>	89
4.6.1. Polimerrel stabilizált ródium nanoszok előállítása homogén nukleációval	89
4.6.2. Ródium nanorészecskék heterogén nukleációja montmorillonit és kaolinit felületén	93
<u>4.7. A rétegszilikát kompozitok termoanalitikai vizsgálata</u>	100
<u>4.8. Rétegszilikát kompozitok szerkezetének jellemzése kisszögű röntgenszórással</u>	104
<u>4.9. Palládium és ródium nanorészecskék vizsgálata röntgen fotoelektron spektroszkópiával</u>	110
<u>4.10. A katalitikus aktivitás jellemzése ciklohexén folyadékfázisú hidrogénezésével</u>	114
 5. ÖSSZEFOGLALÁS	 118
6. SUMMARY	121
 FÜGGELÉK	 124
IRODALOMJEGYZÉK	127

1. BEVEZETÉS ÉS AZ ÉRTEKEZÉS CÉLKITŰZÉSEI

A XX. század utolsó évtizedében a fizikában, a kémiában, a biológiában és főleg ezek határterületein a kutatók figyelme mindinkább a nanoméretű objektumok felé fordult. A nanométeres vagy annál kisebb részletek megismerését lehetővé tevő vizsgálati módszerek (ultranagy vákuumtechnika, újfajta mikroszkópok) megjelenése a kutatási terület intenzív fejlődését indította el, ami a jövőben még inkább fokozódni fog. Manapság már az előre tekintő, nagy cégek laboratóriumai is komoly érdeklődést tanúsítanak a nanovilág iránt. Mindez érthető, hisz a minél kisebb, egyedire szabható megoldások nemcsak hatékonyabbak lehetnek, de a környezetet is kevésbé terhelik meg.

A nanoszerkezetű anyagokat a kolloid mérettartomány alsó határán találjuk. A molekuláris méretek és a mikroszkopikusan észlelhető rendszerek közötti olyan részecskehalmazok, amelyek a fény hullámhosszánál kisebbek, 1-100 nm mérettartományba sorolhatók. A szervetlen kolloidok, főleg a fém nanorészecskék már hosszú ideje érdeklik a kutatókat [1-3]. Ezt az érdeklődést főleg esztétikai (kerámiapigmentek) és technológiai (katalizátorok, hidrogéntárolók) alkalmazásuknak köszönheték. Széles körben új típusú katalizátorokként váltak ismertté nagy aktivitású és szelektivitású reakcióikkal [4-11]. Kis méretükből eredő értékes tulajdonságaik - mint egyedi elektronszerkezetük és extrém nagy fajlagos felületük - azonban egyre újabb felhasználási lehetőséget nyitnak. Ma már több tudományág is alkalmaz nanorészecskéket, ilyen a polimerkémia, a fotokémia, a környezeti kémia, a nanoelektronika, az optika [12-19].

A nagy fajlagos felületű katalizátorok nagyszámú felületi atomjai hatékonyabban képesek átalakítani a szubsztrátokat, mint a hagyományos katalizátorok. Van azonban egy nagy hátrányuk is, nehéz az elválasztásuk a reakciótermékektől. Ennek a leküzdésére egyre elterjedtebben alkalmazott megoldás, a részecskék immobilizálása például filmen vagy pórusos hordozó felületén. Hordozós, közel egyforma méretű fém nanorészecskék előállítására nagy igény van napjainkban. Ily módon ugyanis különleges, kiemelkedő szelektivitású katalizátorok előállítása válik lehetségessé, melyek nagy előnye, hogy a reakcióközegtől és a terméktől könnyen elválasztható, megteremtve ezzel a nem éppen olcsón előállított katalizátor könnyű újrafelhasználhatóságát.

Hordozós katalizátorok előállítására az irodalomban számos különféle fizikai és kémiai módszer ismeretes. A fizikai módszerek (pulzus lézer párologtatás, elektronsugaras litográfia) mellett egyre nagyobb tért hódítanak a nanorészecskéket kolloidkémiai úton

előállító módszerek. A ma ismert leghatékonyabb módszer az ún. "kontrollált kolloid szintézis" (Controlled Colloidal Synthesis – CCS), segítségével a részecske méretét a gócképződés és a részecskenövekedés sebességarányainak változtatásával tetszőlegesen szabályozhatjuk. Az egyik igen jól használható módszer a fémszolok előállítása és felvitele hordozóra. Ezen kívül szilárd-folyadék határfelületi rendszerekben (szolokban és szuszpenziókban) részecskék felületén lévő adszorpciós rétegben, mint "nanoreaktorokban" *in situ* is lehetőség van ilyen kisméretű részecskék előállítására [20,21]. Az így készült katalizátorokban azonban az egyforma elrendeződésű részecskék felületi koncentrációja általában csak pár négyzetmikrométeres területre korlátozódik.

Nanoméretű fémklaszterek előállítása katalitikus felhasználás céljából több feladat megoldását is megköveteli a kutatótól. Ezek a méret, a méreteloszlás, a morfológia szabályozása, ionos-fémes felületi aktívhely párok szabályozott előállítása. A két- és többfémes klaszterekben a felületi összetétel szabályozását kell megvalósítani. A hordozós katalizátorokban egyrészt az azonos szerkezetű és homogén eloszlású aktívhelyek kialakítása jelent nagy kihívást. Ezen túl, mivel ezekben a rendszerekben a részecskék vándorolhatnak a hordozó felületén, az átrendeződés és az ebből következő méretnövekedés megakadályozása céljából igen fontos a részecskék megfelelő rögzítésének a megoldása is. Tehát olyan reprodukálható szintézismódszereket kell kifejleszteni, melyekkel stabilis, monodiszperz fémszolokat, illetve fém/hordozó kompozitokat tudnak készíteni az adott katalitikus folyamat számára legmegfelelőbb feltételeket teljesítve.

A jól ismert fémkolloidok közül vizsgálataim tárgyául a palládiumot és a ródiumot választottam. Ezekkel a fémekkel katalizált folyamatok az elmúlt évek során a szerves kémikusok nélkülözhetetlen eszközeivé váltak. Munkám során már sikeresen alkalmazott illetve általam kidolgozott kolloidkémiai módszerekkel állítottam elő palládium és ródium részecskéket, valamint vizsgáltam az egyes eljárások által nyújtott részecskeméret szabályozási lehetőségeket.

Vizes közegben néhány nanométeres átmérőjű polimerrel stabilizált részecskéket növesztettem. Vizsgáltam, milyen hatással van a polimerek koncentrációja, molekulatömege és töltésállapota a részecskék méretére. A méretszabályozásban fontos szerepe van a prekursorionok és a stabilizáló polimer molekulák között kialakuló kölcsönhatásnak, különösen ionos polimerek esetében. Az elektrolitikus kölcsönhatások ugyanis befolyásolják a polimeroldatban a fémionok redukciójának sebességét, és ezáltal a részecske méretét is. Munkámban választ kerestem arra, hogy a palládium részecskék keletkezésének sebességére milyen hatással vannak az általam használt stabilizátorok. A gócok kialakulása és növekedése

általában nehezen különíthető el egymástól. A stabilizáció módjától függően a megfelelően megválasztott koncentráció-tartományban a keletkezés sebessége azonban szabályozható.

Heterogén nukleációval réteges szerkezetű montmorillonit felületén, illetve interlamelláris terében *in situ* növesztve a részecskéket nanorészecske/hordozó kompozitokat készítettem. Célom volt a részecskék méretének szabályozása előre meghatározott, szabad rétegek közti térfogattal rendelkező organofilizált montmorillonitokon, az interlamelláris alkilánc sűrűséget változtatva. Tekintettel a polimerek jól stabilizáló hatására, megkísértem a polimer/agyagásvány komplexum együttes stabilizáló hatását alkalmazni nanorészecskék előállításához. A montmorillonit mellett egy vízben nem duzzadó agyagásványt, a kaolinitet is sikeresen alkalmaztam palládium és ródium nanorészecskék hordozójaként. Röntgendiffrakcióval és kisszögű röntgenszórással vizsgáltam, hogy milyen hatással van az agyagásványok rendezett lamelláris szerkezetére a keletkezett nanorészecskék beépülése. A montmorillonit felületén történő *in situ* szintézis mellett párhuzamosan tanulmányoztam a preperációhoz felhasznált polimerek adszorpcióját Na-montmorilloniton. A polimer adszorpción túl egy új módszert is bemutatok a polimerrel stabilizált fém nanorészecskék montmorilloniton való adszorpciójának vizsgálatára vonatkozóan.

Összefüggést kerestem a változatos előállítási módszerek és a képződött fémrészecskék oxidációs állapota között. Végül az agyagásványokon immobilizált palládium és ródium részecskék katalitikus hatékonyságát minősítettem egyszerű hidrogénezési tesztreakcióval. Már a disszertáció bevezetésében szeretném megjegyezni, hogy a vizsgált nanodiszperz rendszerek illetve kompozitok előállítása, azok kolloidkémiai viselkedésének, stabilitásának és a nanokristályos fémek szilárd hordozón való növekedésének tanulmányozása volt munkám fő célja. A jelentős terjedelmű kísérleti anyag nem tette már lehetővé az általam kidolgozott preparálási módszerekkel előállított nanokristályos fémek katalitikus tulajdonságának részletes elemzését, ezért csupán néhány tesztreakcióval tudom bemutatni viselkedésüket. Úgy gondolom, hogy a katalitikus viselkedésük jellemzéséhez további vizsgálatokra van szükség.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A nanorészecske kutatás fejlődésének áttekintése

1857-ben Faraday publikálta először, hogy átmenetifém sókat stabilizátorok jelenétében redukálva nulla oxidációs állapotú fém kolloidokat állított elő [22]. Ez a szintézismódszer vált a legelterjedtebbé, de a XX. század folyamán jelentős fejlődés volt megfigyelhető a fém kolloidok előállításában. Ostwald és Turkevitch munkái segítettek megérteni a nukleáció, a növekedés és az agglomeráció folyamatát [3,23]. Az első reprodukálható eljárás kidolgozása Turkevich nevéhez fűződik, aki 20nm-es Au részecskéket tudott előállítani $[\text{AuCl}_4]^-$ citrátos redukciójával [24]. A nanoklaszterek kialakulására általa javasolt lépcsős mechanizmus, ami a nukleáció, a növekedés és az agglomeráció (felhalmozódás) szakaszaira bontja a teljes folyamatot, a mai napig érvényes. Leírta, hogy a kialakuló magok méretét az adott fém-fém kötés erőssége, a redukálendő fém sók redoxipotenciálja, és az alkalmazott redukálószer határozza meg. Fink munkáiban számos olyan jellegzetesség összefoglalását találhatjuk meg, melyek segítenek megkülönböztetni a modern nanoklasztert a hagyományos kolloidoktól [25]. Megadja a kívánt tulajdonságok (úgy, mint a méret, szerkezet, felület) kontrolálásának lehetőségeit is. A részecskéképződésre vonatkozólag Watzky, Widegren és munkatársai a 90-es évek végén új mechanizmust ismertetnek, eszerint a lassú folyamatos nukleációt követő gyors autokatalitikus felületnövekedés közel monodiszperz méreteloszlást eredményez [26,27]. Kísérletileg igazolták, hogy erősebb redukálószer hatására kisebb átmérőjű magok képződnek, amik aztán tovább növekednek [28]. A növekedés kétféleképpen is történhet. Az egyik elképzelés szerint az első lépésben kialakult magok egymással összekapcsolódnak, míg a másik szerint a már kialakult részecskékkal ütköző frissen redukálódott fématomok hizlalják őket tovább. Henglein Ag klaszterek lépcsős növekedését kísérte figyelemmel, spektroszkópiai módszerekkel [29]. Eredményei szerint a növekedés egy olyan autokatalitikus reakciótól szerint történik, ami magában foglalja a fémionok adszorpcióját, majd ezt követő redukcióját a nulla oxidációs állapotú fémklaszter felületén. Most már általánosan elfogadott, hogy a végső méretet a nukleáció és a növekedés egymáshoz viszonyított sebessége határozza meg, habár a két folyamatot még nem sikerült egymástól elkülönítve vizsgálni.

2.2. A nanorészecskék méretének és alakjának szabályozása

A fém kolloidokról akkor írhatjuk le, hogy monodiszperzek, ha a részecskék méretének az eltérése az átlagtól kisebb, mint 15%. Amikor a hisztogramon a szórás 20%-os szűk méreteloszlásról beszélhetünk [14]. A gyakorlatban a méretet kétféleképpen szabályozhatjuk. Polidiszperz mintából méret szerinti elkülönítéssel és monodiszperz minta méret szerinti előállításával. Az úgynevezett méret szelektív lecsapás kifejlesztése Pileni nevéhez fűződik [30]. Polidiszperz Ag kolloid oldatból monodiszperz eloszlású részecskéket tudott elkülöníteni hexánban ismétlődő piridin adagolással. Schmid Au₅₅ klaszterek úgynevezett kétdimenziós kristályosításáról számolt be, valamint háromdimenziós polimermátrixot javasolt sztérikus méretszabályozásra [31]. Colfen ultracentrifugával Pt részecskéket méret szerint választott szét [32]. Az első, aki leírta a méret-szelektív szintézist Turkevich volt [24]. Fémsó redukciójával 0,55 - 4,5 nm közötti Pd részecskéket állított elő. A méretet a redukálószer mennyiségével és a közeg pH-jával szabályozta.

Azokat a fémklasztereket, amik szabályos külső geometriával rendelkeznek mágikus számú klasztereknek nevezzük. A központi fématom köré rendre héjszerűen épül rá a többi kialakítva a lehető legszabályosabb elrendeződést. A teljes atomszámok az $y = 10n^2 + 2$ ($n > 0$) egyenlettel számíthatók, ahol n a héjak számát jelenti [33]. Így a mágikus számok a következők: 13, 55, 147, 309, 561, 923 ... Ez az elrendezés a legsűrűbb struktúrát, a fém-fém kötések maximális számát biztosítja. Fink és Watzki Ir részecskéken demonstrálták az autokatalitikus felületnövekedés mechanizmusát és megmagyarázták a mágikus számú klaszterek kinetikailag kontrollált kialakulását és izolálódását. Szerintük ezek a tökéletesen rendezett klaszterek nagy stabilitásuk következtében kevésbé aktív katalizátorok [27].

A részecske morfológiájának szabályozása sokkal bonyolultabb feladat, mint a méreté. Nanoszerkezetű anyagok előállításakor néhány esetben (Pd, Au, Pt, Cu, Ag) alak-szelektivitást figyeltek meg. El Sayed és munkatársai például kocka és tetraéder alakú platina részecskéket tudott előállítani különböző koncentrációjú poliakrilát stabilizálószerrel [34]. Az alak-szelektív részecskénövekedés szabályozásának elméleti alapjai jelenleg még bizonytalanok, könnyebben érthetőek az úgynevezett nanoreaktor kamrácskák által biztosított, látszólagos fizikai korlátozáson alapuló megközelítések. Így micellák belsejében átmenetifém sók redukciója tűszerű részecskékhez vezethet [35]. Ezen az úton különböző vastagságú és hosszú Cu nanorúdakat is szintetizált már [36]. Pórusos szilárd anyagokra, mint az Al₂O₃ –ra történő fém lecsapatással rúd-szerű geometriájú részecskéket kaptak [37].

2.3. Nanokolloidok stabilizálása

Kicsi részecsketávolságnál a van der Waals erők egymáshoz vonzzák a részecskéket, és taszító erők hiányában a részecskék aggregálódni (koagulálni) fognak. Stabil kolloid diszperzió előállításához elengedhetetlen a részecskék aggregációját megakadályozó védő anyagok felhasználása. Az irodalomban több átfogó munka foglalkozik a kolloid rendszerek stabilitásával [38,39]. A kolloid rendszerekben működő fő stabilizációs mechanizmusokat Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) írták le elméletükben [40]. Két fő csoportba sorolhatjuk őket: az egyik a töltés (elektrosztatikus) stabilizáció, a másik a szterikus stabilizáció. Roucoux és munkatársai összefoglaló munkájukban négy főbb típust különböztetnek meg: (i) az elektrosztatikus stabilizációt a felületen adszorbeált ionokkal, (ii) a szterikus stabilizációt nagy kiterjedésű molekulákkal, (iii) az elektrosztérikus stabilizációt - ami az előző kettő kombinációja - ionos tenzid molekulákkal, és a (iv) ligandumokkal való stabilizációt [41].

Az anionok (általában haloidok, karboxilok, polioxoanionok) adszorpciója a kapcsolódó ellenionokkal az elektrofil fémfelületen elektromos kettősréteget hoz létre ami Coulomb-taszítást eredményezve a részecskék között megakadályozza az aggregációt. Az elektrosztatikus stabilizáció azonban nagyon érzékeny minden olyan hatásra, ami befolyásolja a kialakult elektromos kettősréteg kiterjedését és szerkezetét. Ezeknek a paramétereknek a szabályozása a szintézis és a felhasználás során összetett feladat.

Ellentétben az elektrosztatikus stabilizációval, amit főként vizes közegben alkalmaznak, a szterikus stabilizáció szerves és vizes közegben is használható. A részecskék felületén adszorbeálódó nagy térbeli kiterjedésű polimerek vagy oligomerek védőréteget alakítanak ki a részecskék köré. Az adszorbeált molekulák a részecskék közötti térrészben összeakadva gátolják egymás szabad mozgását, ami a rendszer entrópiájának csökkenését és ennél fogva a szabadenergia növekedését eredményezi. A makromolekulák minősége és tömege tehát meghatározza a részecskéken adszorbeálódott réteg vastagságát, és ezáltal a nanoszol stabilitását.

Néhány stabilizálószer, mint az ionos tenzidek egymaguk képesek kombinálni a fent említett kétféle védőhatást. Poláris fejcsoportjuk elektromos kettősréteg, az apoláris láncuk szterikus taszítás kialakításával járul hozzá a védelemhez. A zwitter-ionos tenzidek, mint a karboxibetain kettős rétegben rendeződhetnek a részecskék körül. A hidrofil fejcsoport a töltött fémfelülettel alakít ki kapcsolatot, a lipofil lánc egy másik molekula láncához asszociálódik [42].

Vannak olyan ligandumok, például foszfinok, tiolok, aminok, melyek a fémrészecske felületén megkötődve szintén betölthetnek stabilizáló szerepet. Schmid és munkatársai Au, Pt, Pd, és Ni kolloidokat foszfinokkal stabilizált [43]. Oktántiolt [44], fenantrolint és származékait [45] Pt és Pd kolloidok stabilizálására használták.

Az irodalom olyan előállítási módszert is közöl, ahol az oldószer molekulák (tetrahidrofuran vagy tioéterek) önmagukban képesek voltak megakadályozni az aggregációt [46,47]. Egyik esetben sem tudták azonban kizárni az oldószer-molekulák heteroatomjai és a fém felületek közötti koordináció lehetőségét, vagy az esetleges stabilizáló ionok jelenlétét.

2.4. A nanorészecskék előállítási lehetőségei

Nanorészecskék diszperzióhoz két fő úton is eljuthatunk. Fizikai módszerrel fém aggregátumok felosztásával, vagy kémiai úton fématomok nukleációjával és ezt követő növesztésével. A fizikai módszer széles méreteloszlású részecskehalmazhoz vezet, ahol az átlagos átmérő 10 nm-nél nagyobb és alig reprodukálható. A kémiai módszerek lehetőséget adnak 1-10 nm tartományban előre meghatározott méretű részecskék szabályozott előállítására. A méretszabályozáson túl ahhoz, hogy a katalízisben felhasználhatóak legyenek olyan szintézis módszerekre van szükség, amikkel jól definiált felületi szerkezettel rendelkező, izolálható és újraszolvatálható részecskéket reprodukálhatóan lehet előállítani.

Előállításukra különféle módszerek alkalmasak. A legáltalánosabban használt technikák a szűken vett környezet korlátozó képességén alapulnak, így sok példát találhatunk az inverz micellákban [48-50], pórusos szilárd anyagokban [51], gélekben [52], szilárd polimerek [53,54] vagy dentrimerek belsejében [55] kivitelezett reakciókról. John Bradley professzor négyféle módszer köré csoportosítja az eddig átmenetifém részecskék előállítására alkalmazott reakciókat [12]. Ezek a következők: (1) átmeneti fémsók redukciója, (2) termikus dekompozíció és fotokémiai módszerek, (3) ligandum redukció és helyettesítés szerves fémkomplexekből, (4) fém elgőzöltető technikák. Ez a lista nem említi az ötödik módszerként említhető elektrokémiai szintézist, melyet Manfred Reetz dolgozott ki [56]. Izolálható és újradiszpergálható nanoklasztereket legkönnyebben az 1. 3. és 5. módszerrel kaphatunk. A szintézismódszerek közül a fémsók folyadékfázisú redukciója a legszélesebb körben használt eljárás, mert így szűk méreteloszlással grammnyi mennyiségek is nagyon egyszerűen előállíthatók. Az elmúlt évtizedekben a legkülönbözőbb stabilizáló szerekkel

minden átmeneti fémre kiterjesztették. Redukáló ágensként főként hidrogéngázt, szén-monoxidot, hidrideket, nátrium-borohidridet használnak, de a citrátot, a hipofoszforsavat, és az oxidálható oldószereket, mint például az alkoholokat is sikeresen alkalmazzák a szintézisek során.

2.4.1. Fémszolok előállítása fémsók folyadékfázisú redukciójával

Néhány átmenetifém só alkoholos reflux alatt redukálható. Ebben az eljárásban az alkohol nemcsak az oldószer, hanem a redukálószer szerepét is betölti. A hatásosan alkalmazható alkoholoknak általában reaktív α -hidrogént kell tartalmazniuk, és gyakran a víz jelenléte is előfeltétele a reakciónak. A reakció alatt az alkohol hidroxilcsoportja karbonilcsoporttá oxidálódik.

Hirai átfogóan tanulmányozta vizes-alkoholos rendszerek redukáló hatását. Rh, Pt, Pd, Os, Ir részecskéket állított elő poli(vinil-alkohol)-t (PVA), poli(vinil-éter)-t (PVE), poli(vinil-pirrolidon)-t (PVP) és ciklodextrineket használva stabilizátorként [57-61]. Mayer és munkatársai polisavakat [62], polielektrolitokat [63,64], blok-kopolimereket [65] használtak Pd, Pt, nanorészecskék stabilizálására. Az alkoholos reflux alatt meghatározva a részecskeméretet, a kezdeti szakaszban kisebb részecskéket észleltek, majd a redukció előrehaladtával fokozatosan elkezdett növekedni a nagyobb részecskék mennyisége is. Az utóbbi időben néhány csoport különböző paramétereknek, - úgy mint a stabilizáló ágens mennyisége, az alkohol [66-69] és a fém prekursor [69] minősége, bázis hozzáadása [70] - a részecskeméretre gyakorolt hatását vizsgálták. Észrevették, hogy H_2PdCl_4 [66], H_2PtCl_6 [67], RhCl_3 [68] redukciójakor kisebb méretet tudtak elérni, ha magasabb forráspontú alkoholt használtak. Ugyanakkor metanolos redukció esetén nátrium-hidroxidot adagolva szintén csökkent a képződött részecskék mérete. Kimutatták, hogy a prekursorionok és a felhasznált polimerek között még a redukciót megelőzően koordinációs kapcsolat alakul ki. Busser és munkatársai vizsgálták a különböző polimerek és a ródiunionok közötti koordináció erősségét [68]. Megállapították, hogy túl erős kölcsönhatás mellett a prekursorionok nem tudnak redukálódni, míg a gyenge koordináció nagy részecskéket eredményez. A PVP-t és a poli(2-etiloxazolin)-t optimális stabilizátornak találták. Esumi és munkatársai PVP-vel stabilizált Pd organszolokat állítottak elő különböző prekursor molekulákból alkoholos redukcióval. A $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ redukciójával keletkezett részecskék méreteloszlása közel monodiszperznek adódott (2-4 nm), míg a $\text{Pd}(\text{acac})_2$ lassú redukciója viszonylag széles

méreteloszlású részecskéket eredményezett. A polimer mennyiségének növelésével a méret csökkenését tapasztalták [71]. Később más fémszolgokra vonatkozóan Rao is hasonló megállapítás tett [72].

Akashi és Chen Pt szolgát nyertek etanolra nézve 0,6 térfogattörtű víz-etanol elegyekben H_2PtCl_6 -ból [73]. A szintézist 3-4-6000 relatív móltömegű polimerekkel, különböző monomer:Pt aránynál is elvégezték, és vizsgálták a kapott részecskék méretét, valamint allil-alkoholok vizes közegű hidrogénezésében mutatott katalitikus aktivitását. A kapott eredmények szerint a részecskék mérete csökkent, míg katalitikus aktivitásuk nőtt a monomer:Pt arány növekedésével. A polimer molekulatömege is befolyásolta a keletkező kolloidok tulajdonságait. 20°C-on a reakciósebesség nagyobb moláris tömegű polimerrel való stabilizálásnál nagyobbak mutatkozott, míg 40°C-on az eredmények nem mutattak ilyen összefüggést.

Rampino és Nord már a 40-es években makromolekulával stabilizált Pd, Pt és Rh hidroszolgát készítettek hidrogéngázzal redukálva a megfelelő fémsókat [74]. Boutonett szintén hidrogén gázzal redukált Rh-, Pt-, Pd-, Ir-ionokat mikroemulzió cseppjeiben [75]. Lemaire RhCl_3 -t redukált így trioktil-amint tartalmazó vizes közegben, majd a képződött részecskéket CH_2Cl_2 fázisába extrahálta [76]. A trioktil-amin volt a fázistanszfer és a stabilizáló ágens is. Liu által közölt eljárásban PVP és PVA-t használt stabil Pt és Rh szol előállítására [77]. A fémsókat először vizes oldatban a polimer molekulákkal liofilizálta, majd 40 atmoszféra nyomású H_2 gázzal redukálta. Ezzel a módszerrel nagy mennyiségben is tudtak szűk méreteloszlású Rh részecskéket előállítani. Vizsgálták a keletkező részecskék méretének függését a felhasznált polimer mennyiségétől. A polimer:Pd arány növelésével, az alkoholos redukciónál tapasztaltaknak megfelelően csökkenő részecskeméretet kaptak. Fink és mks Rh szerves-fémkomplexeit redukálta hidrogénnel zero oxidációs állapotú részecskékké [78]. A kapott stabilis szol alkotó 4 nm-es fémklaszterek könnyen újradiszpergálhatóak voltak. Schmid és munkatársai 3,1-3,6 nm-es Pd klasztereket szintetizáltak palládium-acetát ecetsavas oldatában, H_2 -redukcióval [79]. Toshima és Takahashi tenzidekkel stabilizált Pd és Pt szolg készítésekor összefüggést találtak a részecskeméret és a tenzidkoncentráció között [80]. Kopple munkatársaival szén-monoxiddal redukált poli(vinil-szulfát) jelenlétében HAuCl_4 -et [81]. Mucalo és Cooney PtO_2 -t redukált szén-monoxiddal fém platinává [82].

Vizes közegben az átmeneti fémsókat általában NaBH_4 -el vagy KBH_4 -el redukálják, stabilizátorként tenzidet vagy vízdíszható polimert használnak. Mayer és Antonietti Rh, Au, Pt, Pd részecskéket állítottak elő KBH_4 -es redukcióval és átfogóan vizsgálták a különböző

polimerek hatását a részecskék morfológiájára valamint méretére [65,83]. Megfigyeléseik szerint a blokk kopolimerek képesek vizes oldatban és bizonyos fémvegyületek (H_2PtCl_6 , Na_2PtCl_4 , RhCl_3) hozzáadása után micellaképzésre. Megállapították, hogy a micellák jellege erősen függ a fém prekursorától, a polimer: fém mólaránytól és a redukáló ágens minőségétől. A kopolimer polidiszperzitásának foka is fontos szerepet játszik a fém nanorészecskék stabilizációjában. Összehasonlítva a diblokk és elágazó kopolimereket, kimutatták, hogy az elágazó kopolimerek jobb stabilizátorai a fém nanorészecskéknek. Sidorov és munkatársai PdCl_4^{2-} redukációjával poli(etilén-oxid)-poli(etilén-imin) diblokk kopolimerrel stabilizált palládium hidroszolokat állítottak elő [84]. Kimutatták, hogy a polimer molekula képes befolyásolni a képződő részecskék méretét és a szol stabilitását azáltal, hogy a kationos jellegű poli(etilén-imin) láncegység és a negatív prekursorionok között kölcsönhatás alakul ki. Dendrimerekkel (PAMAM) stabilizált Pt, Pd vagy Cu részecskék előállításához is szívesen alkalmaznak NaBH_4 -et [85]. Stabilis, 1-2 nanométeres részecskéket tartalmazó szolok előállításához szükséges a redukciót megelőzően a dendrimer aminocsoportja és a prekursorionok közötti erős asszociáció létrejötte. A szintézis kritikus lépése a bizonyos számú fémion kiporciózása a dendrimerek belsejébe.

A tenzideket is széleskörben alkalmazzák stabilizátorként borohidrides redukciókban. Nakao és munkatársai Ru, Rh, Pd, Pt, Ag és Au nanorészecskék szintéziséről számolnak be anionos, kationos és semleges tenzidet használva [86]. Az előállított szolokban a részecskék mérete és a szolok stabilitása a felhasznált tenzid típusától függően változott. A kationos tenzid pozitívan töltött szolt ad, míg az anionos és a semleges negatív töltésűt. Az negatív töltésű tenzidet tartalmazó szolokban néhány napon belül megindult a részecskék aggregációja.

Ingelsten és munkatársai platina nanorészecskéket állítottak elő v/o mikroemulzióban NaBH_4 -es redukcióval. A tenzid típusának a kinetikára gyakorolt hatását vizsgálták. Minden esetben a mikroemulzió cseppméreténél (5nm) kisebb részecskéket kaptak. Tapasztalataik szerint a cseppfúzió könnyebb, ha a tenzid jobban szolubilizálódik az olajos fázisban. Ekkor a cseppfúzió határozza meg a sebességet, és elsőrendű lesz a reakció, a többi esetben a redukálószer is befolyásoló hatással bír [87].

Ha organikus közegű diszperzió előállítása a cél, a vizes közegben végrehajtott redukció után az oldószert elpárologtatják és a részecskéket szerves közegben újradiszpergálják [88]. Másik lehetőség - ha valami okból ragaszkodunk a hidrides redukcióhoz - tetraalkil-ammónium-hidrobóratok használata. A módszer kidolgozása

Bönnemannak köszönhető. A fém-halogenid sókat tetraalkil-ammónium-hidroborátok THF-os oldatában redukálta [47]. Ebben az eljárásban a redukálószer $[\text{BEt}_3\text{H}]^-$ és a stabilizáló ágens (NR_4^+) ugyanabban a reagensben egyesül. A felületaktív NR_4^+ sók a redukció központjában azonnal képződnek és meg tudják védeni az éppen kialakuló részecskét az aggregációtól.

A redukáló ágens kialakulásának lépése a reakció során azonban nem tisztázott. Bönnemann alternatívája szerint először az organoborát hozzákapszolódik a fémsóhoz, majd az így kialakuló tetraalkil-ammónium sót fogja redukálnia a hidrid. A módszer előnye, hogy szinte minden fémre kiterjeszthető, hátránya viszont, hogy nem ismerjük a kapott kolloid pontos összetételét, mivel a redukálószerből visszamaradt bór még alapos tisztítás után is 1-2 m/m %-ban szennyezi azt. A $[\text{NR}_4]^+[\text{BEt}_3\text{H}]^-$ képződése azonban el is kerülhető, ha a redukciót megelőzően az NR_4X kapcsolódik a fémsóhoz. NR_4X / átmenetifém kettős sókból ezután bármilyen redukálószerrel szintén keletkezhetnek stabil kolloidok.

Egy másik ígéretes megközelítést Caruso írt le. Tetraalkil-ammónium-bromid toluolos oldatának jelenlétében HAuCl_4 -et és Na_2PdCl_4 -et NaBH_4 -el redukált, vizes DMAP-t (4-dimetil-amino-piridin) használva fázistranszfernek. A toluolban képződő Au és Pd részecskék spontán a vizes közegbe vándoroltak [89].

A hidrazin minden formájában képes redukálni az átmenetifémionokat. Wang és mts Pd részecskéket állítottak elő víz / CTAB (cetil-trimetil-ammónium-bromid), n-butanol / izooktán mikroemulzióban [90]. Antonietti Au, Pd, Pt és Rh nanorészecskét szintetizált blok-kopolimerekkel [83,91]. Többféle redukálószer hatását is vizsgálva azt tapasztalta, hogy a hidrazin-hidrát sokkal lassabban redukálta a prekursorionokat, mint az NaBH_4 , a fenil-hidrazin pedig csak komplexbe vitte de nem redukálta azokat. A borohidriddel kisebb részecskék képződtek és jóval több helyezkedett el egy micellában. Néhány ilyen polimerrel stabilizált rendszer magas termikus stabilitást mutat és drasztikus körülmények között is használható.

Pd részecskéket állítottak elő $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ hidrazinos redukciójával nátrium-bis(2-etilhexil)-szulfoszukcinát (AOT) / izooktán fordított micellás oldatban. Azt tapasztalták, hogy a víz : AOT arány (ω_0) és a $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ koncentrációjának növelésével méretük először növekszik, majd konstans értéket ér el, de nem változik számottevően, ha a hidrazin : $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ molarány nagyobb, mint 10, illetve ha az AOT koncentráció növekszik. [92]

Furlong és munkatársai H_2PtCl_6 citráttal történő redukciójával vizes közegű stabilis Pt szolokat nyertek [93]. Ebben az esetben a keletkezett klaszterek aggregációját nem szterikus

stabilizálással akadályozták meg, hanem a felületen megkötődő redukáló ágens coulombi védelmét használták fel.

Polimerekkel stabilizált Pd hidroszolokat állítottak elő Hoogsteen és Fokkink, redukálószerként hipofoszforsavat (H_3PO_2) alkalmazva [94]. A palládium felületére gyengén adszorbeálódó PVA jelenléte nem volt hatással a részecskeképződés kinetikájára és a részecskeméret sem szabályozható. A fém felületén erősen kötődő PVP viszont befolyásolta a részecskeképződés kinetikáját és a részecskeméretet, alkalmazásakor kisebb részecskék képződtek. A poli(2-vinil-piridin) (P2VP) nem csupán a fém felületéhez mutatott nagy affinitásával, de kationos jellege folytán a PdCl_4^{2-} prekursor sóval képzett komplexen keresztül is hatással van a részecskeképződés folyamatára. Megállapították továbbá, hogy a részecskeméret a stabilizáló polimer és a redukálószer koncentrációjának növelésével csökken.

2.4.2. Nanorészecskék előállítása szilárd hordozó felületén

A folyadékban szuszpendált fémrészecskék alkalmazása a katalízisben korlátozott. A termék elválasztása és a katalizátor újrafelhasználása nem megoldott. A részecskék immobilizációja szilárd hordozó felületén megoldja ezt a problémát, mivel így egyszerű szűréssel a katalizátor elválasztható. A módszer hátránya azonban, hogy a különböző sók és egyéb stabilizátorok, amik szintén adszorbeálódnak a hordozón gyakran mérgezik a katalizátort. Többféle immobilizációs módszer és hordozó is megtalálható az irodalomban. A szervetlen hordozók általában csak adszorbeálják, míg a polimerekhez kémiaiilag kötődnek a fémrészecskék.

A legszélesebb körben publikált hordozók, amelyeket kolloid részecskék adszorbenseként használnak: faszén, szilika, alumina és különböző egyéb oxidok, mint TiO_2 , MgO . Az eljárás során először a fémrészecskék stabilizált szuszpenzióját állítják elő redukcióval, majd a részecskéket impregnálják a hordozón, végül mossák a terméket. A módszer fő előnye, hogy a részecskék mérete független a hordozótól, ellentétben a heterogén katalízisben általánosan használt technikával, amikor először a fém prekuzort impregnálják a hordozón, majd redukálják azt. Az impregnációs technika továbbá nem ad lehetőséget a részecskék méretének, morfológiájának és felületi eloszlásának szabályozására. Bönemann a saját módszerével tetrahidrofuránban előállított (kvaterner-ammónium sókkal stabilizált) átmenetifém részecskéket faszén felületén adszorbeált [47]. Reetz elektrokémiai úton

előállított kolloidokat faszén, szilika és alumina hordozókra vitt fel kétféle módon is [95-97]. A hordozót a részecskék kialakulása közben adta a reakcióközeghez vagy az elektrokémiai reakció befejeződése után. Tanulmányozta a stabilizátornak az adszorpció folyamatában játszott szerepét. A hordozón kötött részecskéket transzmissziós elektronmikroszkópiával megvizsgálva megállapította, hogy egyik esetben sem történt változás a részecskék szerkezetében vagy méretében az adszorpció alatt. Liu PVP-vel és PVA-val stabilizált Pd, Pt, és Rh részecskéket kötött meg szilika felületén [98, 99]. A megkötődést a polimer és a fémrészecske együttes adszorpciójával magyarázza. A polimer adszorpciója a szilika hidroxilcsoportjaival kialakuló hidrogénhíd kötéseknek köszönhető.

Kémiai kötések sorát tesztelték a nanorészecskék szilárd hordozókon való hatékony immobilizációjára. Hirai [100] és Toshima [101] Rh és Pt kolloidokat kötött meg poliakrilamid gélen. A védő PVP/metil-poliakrilát kopolimer észtercsoportja és a gyanta amincsoportja között kialakult amidkötés rögzítette a részecskét a hordozón. A részecskeméret nem változott a rögzítéskor és mosás során a részecskék nem hagyták el a hordozót. Akashi polimereken keresztül kovalens kötással rögzített átmenetifém részecskéket [102]. Hordozónak polisztirol mikrogömböket használt felületre ültetett PNIPAAm-mal, és jelenlétükben redukált H_2PtCl_6 -ot. A PNIPAAm hordozóhoz rögzítve stabilizálta a részecskéket. Liu tiollal módosított szilikához polimerrel stabilizált fémrészecskéket kapcsolt [103]. A módszer hátránya, hogy a kén mérgezhetheti a katalizátort.

Az agyagásványok ioncserélő képességét felhasználva is állítottak elő átmenetifém tartalmú hordozós katalizátorokat úgy, hogy a cserepozícióiban lévő kationokat prekursor átmenetifém kationra cserélték majd redukálták. Ezzel a módszerrel állítottak elő szintetikus eredetű laponit agyagásványban Au, Ag klasztereket, redukálószerként hidrazin-hidrátot, NaBH_4 -et és UV-fényt alkalmazva [104], valamint Pt [105] és Pd [106] tartalmú montmorillonitot.

Az úgynevezett szilárd/folyadék határfelületi nanoreaktor technikát alkalmazva réteges szerkezetű agyagásványok rétegek közti terébe is építetők nanorészecskék. A módszert az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén fejlesztették ki. Etanol/toluol elegyben szuszpendált organofilizált montmorillonit interlamelláris terében állított elő palládium részecskéket. A szuszpenzióhoz az adszorpciós egyensúly beállítását követően $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ 1%-os toluolos oldatát adták. Az etanol megfelelő etanol/toluol aránynál preferáltan adszorbeálódik az interlamelláris térben (mint nanofázisú reaktorban) és az oda diffundáló Pd^{2+} -ionokat fémmé redukálja. A Pd^0 -HDAM olefinek folyadékfázisú hidrogénezése során aktívnak bizonyult

[20]. Hasonló eljárással pillérezett agyagásványon is állítottak elő 4-10 nm átmérőjű Pd subkolloidokat [21]. Az *in situ* előállítás mellett sikeresen alkalmazható kész részecskék hordozón való adszorpciója is [107].

Mayer Pt és Pd részecskéket állított elő latex mikrogömbökön [108,109]. A prekursorionok adszorpciója és a részecske-stabilizáció a latex polaritásától függött. Toshima és munkatársai Pd kolloidokat állított elő kleát gyantán a PdCl_2 redukciójával a gyanta jelenlétében [101]. Nakao többféle tenziddel stabilizált Rh, Pd, Pt, Ag, Au részecskéket növesztett ioncserélő gyanta felszínén [110].

2.4.3. Kettősfém kolloidok előállítása

Két eltérő fémből felépülő részecskék gyakran nagyobb aktivitást és szelektivitást mutatnak katalitikus reakciókban, mint az előbbieken tárgyalt egyféle fém alkotta katalizátorok. Előállításuk két módon a fém prekursorok egyidejű, vagy egymást követő redukciójával történhet. Az együttes redukció egyszerű kivitelezhetősége miatt széles körben alkalmazott technika. Gyakorlatilag minden olyan szintézismódszer megfelel a célnak, amivel egyfemes kolloidok előállíthatók. Az egymást követő redukcióval Fink és munkatársai szerint az autokatalitikus felületnövekedésnek köszönhetően tetszőleges héjszerkezetű idealizált nanohagyma építhető fel.

Toshima és munkatársai PVP-vel stabilizált Pd/Pt ötvözetet állítottak elő alkohol/víz elegyben oldott PdCl_2 és H_2PtCl_6 refluxálásával. Hasonló módon Au/Pd, Pt/Rh, Pt/Ru, Pd/Ru és Ag/Pd részecskéket is készítettek [111-116]. Liu PVP-vel stabilizált Ru/Pt és Ru/Pd bimetál kolloidot készített a megfelelő kevert sók NaBH_4 -se redukciójával szobahőmérsékleten. A részecskék aktivitását *o*-klór-nitro-benzol (*o*-CNB) szelektív metanolos hidrogénezésén tesztelte. Megfigyelte, hogy a katalitikus aktivitásuk függ az összetételüktől, és kobaltion jelenlétében számottevően javul a szelektivitás [117]. Bönnemann tetraalkil-ammónium-hidroborátok redukciójával szintetizált kettősfém kolloidokat [118]. K. Esumi és munkatársai Pd/Pt bimetál kolloidokat szintetizáltak ciklohexán vagy toluol közegben trioktil-foszfinoxid (TOPO) ill. disztearil-dimetil-ammónium-klorid (DDAC) jelenlétében [119]. Redukáló ágensként hidrazint és NaBH_4 -et használtak. Az előbbivel 20-30 nm-es, az utóbbival 5-8 nm-es részecskék képződtek. Ezenkívül megfigyelték, hogy a hidrazinos redukció esetén a részecskeméret a Pd tartalom növekedésével nőtt, míg a másik esetben ezt nem tapasztalták.

Reetz saját technikáját továbbgondolva szintetizált nanoötvözeteket két különböző oldódó anódot merítve egyszerre az elektrolitba a Pt katód mellé [120].

Az egymás utáni redukcióval - amikor az első redukcióban képződő részecskék felületét a második redukcióban egy másik fémrel vonjuk be - mag/héj szerkezetű kolloidokat lehet kialakítani. A legelső, igaz még csak véletlenszerű eloszlású ilyen szerkezetet Toshima állította elő 1993-ban Au-ból és Pd-ből [121]. Schmid és munkatársai vízben szolubilizálható $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$ és $p-H_2NC_6H_4SO_3Na$ által stabilizált Au/Pd és Au/Pt bimetál kolloidokat szintetizált [122]. Henglein Pd magú Pd/Au részecskéket épített hidrogén reducióval és radiolízissel [123,124]. Radiolízissel sikerült neki $Pd_{mag}/Au_{héj}/Ag_{héj}$ háromfémű szerkezetet is kialakítani vizes közegben citráttal stabilizálva a részecskéket. Toshima kidolgozott egy új módszert mag-héj szerkezet előállítására. PVP-vel védett $Pd_{mag}/Pt_{héj}$ részecskét készített. A módszer kulcsötlete, hogy a Pd mag felületén a hidrogén jól adszorbeálódik és a kialakult Pd-H kötés könnyen redukálja a hozzáadott Pt prekursorzt [125]. Pál UV-fotoaktivációs technikával Au/Ag részecskéket állított elő [126].

2.5. A nanorészecskék jellemzésére alkalmazott mérés technikák áttekintése

A korszerű vizsgálati technikák kifejlesztése nagy előrelépést hozott az anyagtudomány fejlődésében. Ma már sokféle módszer áll a rendelkezésünkre a méret, az alak, és a szerkezet vizsgálatához. A karakterizációs technikák elsőrendű célja a részecskeméret és az összetétel meghatározása, de próbálják megfejteni a fém és a stabilizálószer kapcsolatának kémiai jellegét is.

Gyakran használják a transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM), UV-látható spektroszkópiát (UV-VIS), mágneses magrezonancia spektroszkópiát (NMR), infravörös spektroszkópiát (IR), energia-diszperzív röntgenspektroszkópia (EDS), kevésbé elterjedt az analitikai ultracentrifugációs szedimentáció, fényszórás mérés, nagyfelbontású röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS), pásztázó alagúmmikroszkópia (STM), atomi erőmikroszkópia (AFM).

Ezek közül a továbbiakban a palládium és ródium nanorészecskék jellemzésére általam használt vizsgálati módszerek jelenleg nyújtotta lehetőségeit ismertetem.

A legszélesebb körben alkalmazott vizsgálati módszer, a TEM. Direkt, vizuális információkkal szolgál a részecskék méretéről, alakjáról, diszperzitásáról, szerkezetéről és morfológiájáról [127]. A módszer több hátrányát is említi az irodalom: (i) elektron sugár

szerkezeti újrendeződést, aggregációt vagy dekompozíciót indukál, (ii) három dimenziós szerkezetről csak két dimenziós képet ad, (iii) a mintákból csak véges számú részecskét lehet vizsgálni, ami nem reprezentálja a minta egészét, (iv) a vizsgálathoz a mintát meg kell szárítani, így nem lehet közvetlen információnk az eredeti, folyadékban diszpergált állapotban létező részecskékről. Mindezek ellenére a felbontásnak, a módszer gyorsaságának és tényszerűségének köszönhetően ezzel szemrevételezik elsőként a részecskéket.

Az UV-VIS abszorpciós technika szintén alkalmas a részecskeméret és az aggregáció fokának a meghatározására. Átmenetifém nanoklaszterekre vonatkozóan azonban kevés tanulmányt találhatunk, amiben a részecskeméret és az UV-VIS spektrumok közötti kapcsolatról írnak, igaz az UV-VIS spektrumokat könnyen fellelhetjük az irodalomban. Az UV-VIS spektroszkópiát azoknak a fém és félvezető nanorészecskéknak a jellemzésére alkalmazzák, amelyek plazmon rezonancia vonala a látható tartományban fekszik, ilyen fémek például a Cu, Ag és az Au. Megállapították, hogy a spektrumon $\lambda_{\max}$ értéke függ a részecskemérettől és a részecske alakjától. Creighton 1991-ben megjelent cikkében 52 darab kolloid fém, Mie-elmélet szerint számolt abszorpciós spektrumát közli 10nm-es átmérőt és gömb alakot feltételezve [128]. Turkevich által előállított >20 nm átmérőjű részecskékből álló arany szolokra a Mie-elmélettel számolt és a mért spektrumok jól egyeztek, kisebb részecskékre azonban már nem működött az elmélet [129]. Nem sikerült a kutatóknak a Pt és Pd részecskékre számolt spektrumokat sem kísérletileg megerősíteni. Ezen szolok UV-VIS abszorpciós spektruma általában egy a hullámhossz növekedésével csökkenő lefutású, abszorpciós csúcs nélküli görbével jellemezhető. Furlong Pt szolok spektrumait 300 – 600 nm között logaritmizálva összefüggést talált a kapott egyenesek meredeksége és a részecskeméret között [93]. A látható tartományban lévő adszorpciós küszöb értéke nemcsak a mérettel és az alakkal változik, de a klaszterek közötti távolság is befolyásolja, ami lehetőséget nyújt például az aggregáció jelenségének a tanulmányozására is. Abban az esetben, ha a felületi plazmon rezonancia azonosítható, a felületi összetétel változásai is követhetővé válnak.

A nagyfelbontású röntgen-abszorpciós spektroszkópia lehetővé tette, hogy tömör minták jól definiált felületének legfelső néhány atomnyi vastagságú rétegéről és az ott végbemenő folyamatokról kapjunk információt. A néhány eV félértékszélességű csúcsok mintegy 1500 eV-os energiatartományban helyezkednek el, így a felületek elemi összetételének meghatározására is alkalmas. Ismeretet kaphatunk nem csak arról, hogy az adott csúcs milyen elemről ered, hanem arról is, hogy milyen oxidációs állapotok vannak jelen az adott csúcsban, milyen ezek egymáshoz való mennyiségi viszonya [130,131].

A fémfelületeken lejátszódó kémiai reakcióknál az adszorptívumok molekulapályáinak és ezen keresztül az egyes adszorbeált anyagok, közti- és végtermékek azonosítására is alkalmazható. Az utóbbi években igen nagy előrelépés mutatkozott a katalitikus reakciók mechanizmusának kutatásában. A katalitikus reakciók a katalizáló anyag felületén játszódnak le. Az XPS fel tudja deríteni a katalizáló anyag működésének részleteit, az esetleges nem megfelelő működés okait, továbbá azt, hogy mi történik az elhasználódás folyamán. Közvetlen információt adhat a katalizátor felületéről, szerkezetéről, összetételéről, a reakciómechanizmusról, mérgezésről és regenerálásról, összetétel-aktivitás összefüggésekről [132].

A röntgendiffrakció lehetőséget ad a kristályos nanorészecskék méretének meghatározására [133]. Általában a legintenzívebb (111) kristálytani indexű lap reflexiójából számolnak. Mivel a részecskeméret csökkenésével rendszerint csökken a rácsállandó, a reflexió helyének eltolódásából a részecskeméret megfelelő kalibrációs függvény ismeretében meghatározható. Ezen kívül a diffrakciós vonalkiszélesedésből a Sherrer-egyenlet segítségével is számolható a részecskeméret. Ez utóbbit használják gyakrabban. A módszer 3-50 nm tartományban alkalmazható, alatta túl diffúz a vonal, felette az instrumentális vonalkiszélesedés okoz a meghatározásban hibát. A módszer alkalmazhatóságának korlátai: (i) a nanorészecskék - főként az 1-6 nm-es nagyságúak - általában amorf szerkezetűek, nem rendeződnek kristállyá, (ii) hordozós katalizátoroknál a 0,5 m/m % fémtartalom alatt a megbízhatóság csökken, a szóró centrumok kis száma miatt, (iii) a hordozó valamelyik diffrakciós vonala átlapolódással akadályozhatja a meghatározást, (iii) mivel tömeg szerinti átlag határozható meg vele, a részecskeméret meghatározására alkalmas technikák közül a legnagyobb értéket szolgáltatja. Előnye a transzmissziós elektronmikroszkópiával szemben, hogy a minta egészére jellemző információt nyújt.

2.6. Nanorészecskék alkalmazási területei

2.6.1. Nanorészecskék alkalmazása a katalízisben

Az elmúlt évtizedben az átmenetifém részecskék katalitikus felhasználása iránt megnőtt az érdeklődés [4-11,25]. Köszönhetik ezt kis méretükből eredő nagy aktivitásuknak és szelektivitásuknak. A méret csökkenésével ugyanis a részecskék felület/térfogat aránya jelentősen megnövekszik. Ez egyrészt az élek, sarkok és hajlatok számának növekedésével jár együtt, és magával vonja a felületi atomok koordinációjának csökkenésével a szabad

vegyértékek számának növekedését is. Mindezek végeredménye, hogy a részecskék felületi energiája, és ezáltal reakcióképessége a méretük csökkenésével megváltozik. Az előállított részecske felületén az eltérő aktivitású helyek aránya (atomi lépcsők és hajlatok koncentrációja) meg fogja határozni az egyes elemi reakciólépések viszonyát, azaz a reakcióutakat is. Az elektronszerkezet megváltozásakor ugyanakkor a Fermi-nívó eltolódik ez viszont a nanorészecske és a szubsztátum közötti kötés erősségének megváltozását eredményezi, ami lehetőséget ad a kémiai szelektivitás befolyásolására. Hordozós katalizátorok esetében a nanorészecske és a hordozó között esetlegesen kialakuló kölcsönhatás megváltoztathatja az eredő katalitikus aktivitást illetve szelektivitást.

Számos tanulmány foglalkozik a katalitikusan aktív felületi helyek valóságos számának meghatározásával [9,134]. A valóságos TOF értékeket (a termék móljainak száma/(aktív fématomok móljainak száma x idő)) nem tudjuk meghatározni, de szükséges a számításuk azért, hogy megbecsülhessük az aktív fématomok arányát.

Az átmenetifém kolloidokat széles körben használják olefinek hidrogénezési reakcióiban, és a vizsgált reakciók száma folyamatosan növekszik. A reakciókat négy főbb osztályba csoportosíthatjuk: (i) hidroszililezés, (ii) oxidáció, (iii) C-C kapcsolási reakciók, (iv) szelektív hidrogénezés. Ezeknek a reakcióknak a többségét hordozóra lecsapott nanoklaszterekkel katalizálják.

Széles körben vizsgálnak szilárd hordozós átmenetifém katalizátorokat különböző olefinek hidrogénezési reakcióiban. Jó aktivitást mutatnak mind a kemi-, regio-, sztereo-, és enantioszelektív hidrogénezésekben. Általában telítetlen karbonilek telítetlen alkoholokká vagy klór-nitro-aromások klór-anilinné való alakításában tesztelik őket.

Számos finom és gyógyszerkémiiai komponens előállítása során szükséges telítetlen aldehideket telítetlen alkoholokká redukálni. Habár a kettős kötés telítése a karbonilcsoport hidrogénezésével szemben kedvezményezett, a legtöbb katalizátor ezt a folyamatot támogatja. Liu és munkatársai fahéjaldehydet fahéjalkohollá alakított PVP-vel stabilizált Pt katalizátoron [135]. A reakcióban 40 atm nyomású H₂ gáz mellett 38 %-os volt a teljes konverzió, amiből csak 12 %-os szelektivitással képződött fahéjalkohol. Fe³⁺ és Co²⁺-ionok hozzáadásával a konverzió 83 %-ra, a szelektivitás 98-99 %-ra emelkedett. A szerzők szerint a kationok és a karbonilcsoport oxigén atomja közötti kölcsönhatás megkönnyíti a kettőskötés adszorpcióját a fém felületen. Arai alumina hordozós Pt katalizátorokat tesztelt ugyanebben a reakcióban [136]. Megállapította, hogy a NaBH₄-es redukcióval előállított katalizátor nagyobb aktivitást és szelektivitást mutatott, mint a magas hőmérsékletű hidrogéngázzal előállított minta. A

szilika hordozón a katalizátorok aktivitása és szelektivitása jóval kisebbnek adódott, és nem mutattak különbséget a redukálószer függvényében.

A herbicid és peszticid kémia fontos intermedierei a halogénezett aromás aminok. Egy új alternatíva szerint CNB szelektív hidrogénezésével, dehalogénezés nélkül redukálják a nitrocsoportot. Liu atmoszférikus nyomású hidrogénezéssel *o*-klór-nitro-benzolt *o*-klór-nitro-anilinné redukált hordozós Pd/Pt katalizátorokkal [111]. Ebben a reakcióban is megfigyelték, hogy Co^{2+} -ionok hozzáadása növelte a katalitikus aktivitást. Hasonló reakciókat hordozós katalizátorokkal is teszteltek [135]. Liao *p*-klór-anilint állított elő *p*-klór-nitro-benzol hidrogénezésével PVP-vel stabilizált Pd/Pt és Pd/Ru katalizátorokkal [115].

A regioszelektív hidrogénezés során a diént monoénné vagy acetilént diénné alakíthatunk átmenetifém katalizátorokkal. Hirai intenzíven tanulmányozta a kolloid fémek alkalmazását diének monoénekké alakításában. Ciklopentadiént ciklopenténné, ciklookta-1,5-diént ciklookténné PVP-vel védett Pd segítségével hidrogénezett [137,138]. Az 1,3-izomerek könnyebben alakulnak át, mint az 1,4 és 1,5-izomerek, így valójában az utóbbiak először konjugált diénné izomerizálódnak, majd az 1,3-forma fog parciálisan hidrogéneződni. Hirai kísérletei során megállapította, hogy a katalizátor részecskeméretének csökkentésével nagyobb szelektivitás érhető el. Ciklookta-1,3-dién szelektív hidrogénezésénél Pd/Pt ötvözeteket is tesztelt és Pd/Pt = 4 arányú összetételnél 3-szor akkora katalitikus aktivitást ért el, mint a tiszta Pd-vel [139,140]. Toshima szintén PVP-vel stabilizált Pd/Pt, Au/Pd, bimetál kolloidokkal aktiválta ezeket az átalakulásokat [141,112]. Az irodalomban megtalálhatjuk a különböző hordozókhoz, mint például gyantához [139], szilikához [103], faszénhez [89] kötött Pd részecskék alkalmazását is.

A terpének családjába tartozó kellemetlen szagú linalolt általában a dehidro-linalol hármas kötésének szelektív egyszeres hidrogénezésével állítják elő. Ezt a reakciót klasszikusan Pd részecskékkel katalizálják. Sulman munkatársaival blok-kopolimerrel stabilizált, majd alumínához rögzített Pd kolloidokkal, toluolban, 90 °C-on, 1 atm hidrogén nyomás mellett 99,6 %-os szelektivitást ért el [142].

A múlt évtizedben megkísérelték a sztereo- és főleg az enantioszelektív reakciókban is alkalmazni az átmenetifém katalizátorokat. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a stabilizálószereknek jelentős hatása van az elért szelektivitásra.

Schmid TiO_2 -on megkötött Pd részecskékkel 2-hexint *cisz*-2-hexénné alakított 90-99 %-os szelektivitással [122]. Bönnemann 3-hexén-1-olt *cisz*-3-hexén-1-ollá CaCO_3 hordozós Pd katalizátorok segítségével hidrogénezett 98 %-os szelektivitással [5]. Lemaire dibenzo-

koronaétert (DB18C6) szelektíven hidrogénezett különböző aminokkal stabilizált Rh nanorészecskékkel aktiválva az átalakulást [76]. Tapasztalatai szerint a sztereoszelektivitás a nyomástól és a stabilizálószer minőségétől is függött.

Az első kolloidokkal katalizált enantioszelektív hidrogénezést Lemaire és munkatársai hajtották végre 2-metil-anizolon és *o*-krezol-trimetil-szilil-éteren. Az asszimetrikus hidrogénezést királis aminnal stabilizált Rh részecskékkel katalizálták, de az átalakulás igen csekély, mindössze 5%-os volt [143]. Bönnemann szintén királis stabilizálószerrel használva szilikán és faszénnel rögzített Pt kolloidon etil-piruvátot hidrogénezett R-etil-laktáttá 75-80 %-os szelektivitással [5]. Ugyanezt a reakciót Zuo PVP-vel [144], védett Pt részecskékkel katalizálta, és 95-98%-os szelektivitást ért el.

Az arén származékok hidrogénezése aktív kutatási terület. A folyamatot sokkal nehezebb katalizálni, mint az egyszerű olefinek hidrogénezését. Általában heterogén katalizátorokat alkalmaznak [145,146], de az irodalom homogén eljárásokat is említ [147,148], igaz az ezekben lejátszódó reakcióutak sok esetben mikroheterogén katalizátorok jelenlétét feltételezik. A Rh és Ru gyakorta alkalmazott fémek ezekben a reakciókban [143,149], azonban találhatunk példát Pd és Pt nanorészecskék felhasználására is [149,150]. A tapasztalatok szerint az arének hidrogénezését a Rh aktiválja a leghatékonyabban és a reakciót 20-50 °C-on, 1-10 atm hidrogén gáz nyomás mellett, gyakran bifázisos rendszerekben hajtják végre. Gucci és munkatársai PDDA-val (poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid)) stabilizált és szilika hordozós Pd katalizátorokkal benzolt hidrogénezett gázfázisú reakcióban [151].

2.6.2. Nanoszerkezetű anyagok felhasználása az anyagtudományban

Fizikai tulajdonságaik, magában foglalva a mágneses, optikai viselkedést, olvadáspontot, felületi reaktivitást a méretüktől függenek. A fém részecskék átmérőjének csökkentésével elérhetőek olyan állapotok, amikor a fémes tulajdonságok részben, vagy teljesen megszűnnek. A fémes állapatra jellemző szabad elektronok ugyanis a rendelkezésükre álló részecske csapdájába esve már csak diszkrét energiaszinteket tudnak betölteni. Ezeket a mini „0” dimenziójú részecskéket kvantum dotoknak nevezik. A kvantum-méret hatás összefügg a dimenzionalitásukkal. 1, 2 és 3 dimenziós rendszerekké szerveződve számos alkalmazási lehetőséget nyújtanak a nanoelektronika számára. A nulla-dimenziójú pár száz atomból álló szerkezetekből felépülő egy-dimenziójú (nanodrótok) elrendeződések potenciális gyakorlati érdeklődésre tartanak számot a nanoelektronikában. Főként templatok segítségével lehet előállítani őket. Schmid 1,4 nm átmérőjű Au szálakat állított elő

párhuzamos csatornaszerkezetű alumina nanopórusaiban [152]. A szálak 20-100 darab Au_{55} klaszterből épülnek fel spirális elrendeződésben és a vastagságuk a pórusmérettel szabályozható. Önnálló fonallá rendeződve találtak Au részecskéket DNA-hoz kötötten [153]. Több kutatócsoport is sikeresen épített rendezett két-dimenziós szerkezeteket [154]. Egyforma részecskék sík elrendeződése kiváló adattárolási kapacitással rendelkező új szuperkomputerek tervezésére adhat alapot. Ilyen felhasználásra a Langmuir-Blodgett filmeket frekvencián tanulmányozzák. Rao munkatársaival Au_{55} , Pd_{561} , Pd_{1415} tiolizált két dimenziós rácsait állították elő, de az első sikeres szintézist Schmid valósította meg Au_{55} nanorészecskékből [15]. Két dimenziós hexagonális és kocka rácsú önrendeződő szerkezetet épített polimerfilmen úgy, hogy poli(etilén-imin)-nel módosított felületre savasan funkcionizált Au kolloidokat vitt fel [31]. A témában a legtöbb publikált munka Au részecskék és valamilyen kén tartalmú ligandum rendeződéséből kialakuló struktúrákkal foglalkozik. Ramos tenzidekkel kapcsolt össze kolloid kristályokat két dimenziós hálózattá [155]. Reetz tetraalkil-ammóniumionokkal monomolekulárisan borított Pd részecskékből szén felületen hcp (hexagonal close-packed) struktúrát alakított ki [156]. Pileni csoportja mágneses Co részecskék önrendeződő filmjeit tanulmányozta [157]. Összehasonlítva az oldószerben diszpergált részecskék és a film mágneses tulajdonságait, a filmben a szomszédos részecskék kollektív frekvenciaugrását tapasztalta mágneseződéskor. Mulvaney és munkatársai fém magvú és szilika héjú részecskékből két és három dimenziós rendeződéseket alakított ki [158]. A két funkciócsoportot tartalmazó molekulákat, mint amilyenek a diaminok, ditiolok a nanorészecskék három dimenziós struktúrákká szerveződésére használják [159]. Ezzel a módszerrel számos fém és ötvözet részecskék diszpeziójából mártogattak arany felületre „superlattice” szerkezeteket [160]. Schmid egyik dolgozatában stratégiát ad meg a fémkomplexeknek, klasztereknek és kolloidoknak nanopórusos alumina belső felületén való rögzítésére [161]. Egy új eljárás ami a DNA molekulákat, mint felépítő anyagokat hasznosítja kettősfém nanoszerkezetek előállításához lehetőséget teremt mikroelektronikai, fotolitográfiai alkalmazásokhoz, nagyobb ($< 100 \text{ nm}$) nanotechnológiai berendezések kifejlesztésére [162].

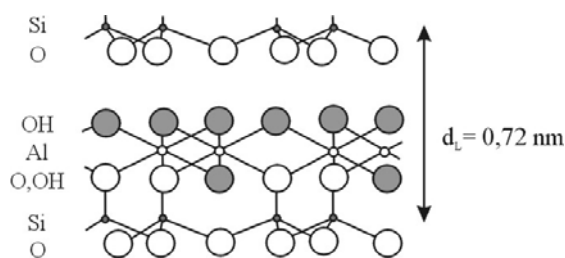
2.7. Rétegszilikátok, mint lamellás nanoszerkezetű anyagok

Az agyagásványok szerkezetileg rétegszilikátok, kémiaiag aluminoszilikátok. Az agyagközetek uralkodó közetalkotóiként szilikátok mállása során képződnek.

A rétegszilikátokat egy SiO_4 tetraéderekből álló réteg (T) és egy hozzá kapcsolódó oktaéderes koordinációjú $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ réteg (O) építi fel. E szerkezetekben az SiO_4 tetraéderek 3 közös oxigénatom révén kapcsolódnak egymással, s így elvileg végtelen, kétdimenziós hálózat jön létre, melyben a tetraéderek egyik lapjukkal, mint alaplappal egy síkban helyezkednek el. Ezzel a tetraéderek szabad csúcsában lévő oxigénatomok egy töltése lekötetlenül marad, vagyis a rétegnek Si atomonként egy szabad vegyértéke van. Az elemi periódus alakképlete: $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. A szilikáttetraéder rétegekhez, középpontjukban kationokat tartalmazó oktaéderekből álló rétegek kapcsolódnak. Az oktaéderes szerkezetek - attól függően, hogy kétvegyértékű (Fe^{2+} , Mg^{2+}) vagy háromvegyértékű (Al^{3+} , Fe^{3+}) kation van az oktaéderek középpontjában - lehetnek trioktaéderesek, illetve dioktaéderesek. A felépítő tetraéder és oktaéder rétegek sorrendjét tekintve TO, TOT és TOTO típusú ásványokat különböztetünk meg.

2.7.1. A kaolinit szerkezete és tulajdonságai

A kanditok csoportjába tartozó kaolinit dioktaéderes (Al^{3+}) TO szerkezetű, a TO rétegkomplexumokat egymással gyenge hidrogén-kötések kötik össze.



1. ábra: A kaolinit felépítése

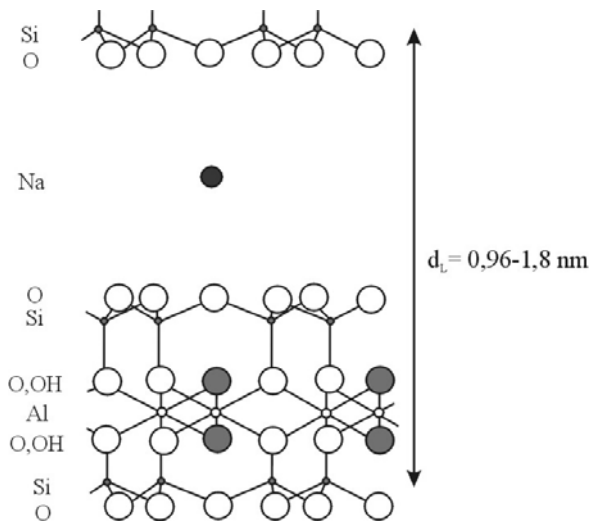
A kaolinit képlete: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, vizet nem, csak OH-csoportot tartalmaz. Rácsa víz hozzáadására sem duzzad. A kaolinit a legjobban kristályosodott agyagásvány, triklin rendszerben kristályosodik, kristályai álhexagonális táblák, lamellák, általában 2–4 μm -esek (egészen ritkán nagyobbak, max. 1 mm-t érnek el). A kristályok hasadása $\{001\}$ bázislap

szerint kitűnő; lamellái hajlíthatók, de nem rugalmasak. A rétegek szoros összekapcsolódása miatt fajlagos felülete mindössze 5 - 20 m²/g között változhat. Ioncserére csak a külső felületen van lehetőség, így ioncserekapacitása mindössze 6-8 mekv / 100 g.

2.7.2. A montmorillonit szerkezete és tulajdonságai

A montmorillonit a TOT szerkezetű réteggkomplexumok közé, azon belül a dioctaédres szmektitek csoportjába sorolható. A TOT szerkezetek fő jellegzetessége, hogy a tetraédres és oktaédres pozíciókban gyakori a nem azonos vegyértékű (izomorf) ionhelyettesítés és így a fellépő szabad töltés. Ezt fogják kiegyenlíteni a hármás réteggkomplexumok között elhelyezkedő, ún. réteggközi kationok. A szmektitekben TOT réteggkomplexumok között a kationokon kívül vízmolekulákat tartalmazó réteg is van.

A montmorillonit szerkezetében az oktaédres rétegben az Al³⁺-t Mg²⁺ helyettesítheti, az így létrejött negatív töltéstöbbletet pedig Ca²⁺, K⁺, Na⁺ vagy H⁺-ionok semlegesítik, képlete: (Na,Ca_{0,5})_{0,33}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂ • nH₂O. Mivel a réteggközi kationok lazán kötött helyzetűek és így könnyen kicserélhetők, a montmorillonit kationcsere-kapacitása 80-120 mekv / 100 g is lehet.



1. ábra: A Na-montmorillonit felépítése

A réteggközi kationok minősége és a hidratációjuk foka szerint változhat a bázislaptávolság. Értéke teljes kiszáradás esetén 0,96 nm, de hidratáció során a 1-10 nm-es nagyságrendet is elérheti. A réteggközi víz mennyisége jelentősen megnövekedhet anélkül, hogy a szerkezet összeomlana. Így az ioncserélő-képesség mellett jellemzőjük a reverzibilis duzzadóképeség.

Fajlagos felületük duzzadt állapotban a 6 - 800 m²/g értéket is elérheti, melynek 80%-a belső felület. Önálló, pikkelyes vagy bizonytalan lehatárolású, csak esetenként (elektronmikroszkópban) látható álhexagonális táblás kristályai 1–3 µm-esek. Hasadása {001} bázislap szerint kitűnő.

2.7.3. Adszorpció és interkaláció rétegszilikátokon

Az agyagásványok szerves és szervetlen vegyületekkel különböző mechanizmusokon keresztül léphetnek kapcsolatba, ilyen a már említett kationcsere, az adszorpció és az interkaláció.

Az interkalált agyagok számos előnyös tulajdonságának köszönhetően az agyagásvány interkaláció fontos kutatási területté vált. Kombinálódnak bennük agyagásvány és a vendég molekula sajátosságai még kedvezőbbé téve azokat. Hatékony szorbensek, katalizátorok, valamint kedvező elektrokémiai és optikai tulajdonságokkal rendelkezhetnek. A tulajdonságaik nagymértékben függenek az előállításuk során a rétegek közti térben lezajló folyamatoktól, ami összefügg a szorpciós képességükkel, a nagy specifikus felülettel, duzzadással, ionokat és molekulákat megkötő és lecserélő képességgel, és néhány katalitikus tulajdonsággal is. Az interkalációval kialakuló új szerkezetet a beépülő molekula jellemzői, a kiterjedése, elhelyezkedése, az agyagásvánnyal létesülő kölcsönhatásának erőssége fogja megszabni.

A kaolinitot gyakran használják interkalációs komplexek host anyagaként. A rétegeket az oktaéder oldal hidroxilcsoportjai és a tetraéder oldal oxigén atomjai között létesülő hidrogénkötések tartják össze. A reaktív vendég molekulák képesek belépni a kaolinit rétegei közé és szétnyitják, egyedi lapokká választják azokat. A. Weiss az interkalálódni képes molekulákat a lemezekkel kialakított kölcsönhatásuk alapján három csoportba sorolja: A-csoport: olyan része van, amelyik hidrogénkötést képes létesíteni a sziloxán réteggel (hidrazin, formamid, acetamid); B-csoport: erős dipól jellegének köszönhetően létesít kölcsönhatást a szilikát réteggel dimetil-szulfoxid (DMSO); C-csoport: alkáli-sók és rövid szénláncú zsírsavak tartoznak ebbe a csoportba, mint a propionsav és az ecetsav.

Sajnos azonban nem sok molekula képes a direkt interkalációra, de az ún. kiszorításos helyettesítéssel számos anyag beépíthető a kaolinit rétegei közé. Intermedierként felhasználva ezeket az interkalációs komplexeket a kaolinitet képesek hidrofóbbá tenni különböző alkil-aminoknak, zsírsavak sóinak vagy számos polimernek a beépítésével. Az így módosított ásvány például a műanyagipar számára hasznos speciális termikus, mechanikai

tulajdonságokkal fog rendelkezni. Használják adszorbensként, katalizátorok hordozó anyagainak, kromatográfiai oszlopoknak és ioncserélőknek is. Az interkalációt a kristályok delaminálására is használják.

Interkalációs tulajdonságait, a reaktív molekuláknak a kaolinit rétegekhez való kapcsolódásának természetét a 60-as évektől vizsgálják és számos publikáció született már az eltelt majdnem 50 év alatt. Az alkalmazott technikák között megtaláljuk szinte az összes szerkezetvizsgáló módszert: XRD, DTA/TGA, FT-IR, RAMAN, NMR. Magda Gábor és munkatársai kaolinit hidrazinnal és kálium-acetáttal képzett interkalációs komplexét tanulmányozta infravörös spektroszkópiával, termikus analízissel és röntgendiffrakcióval. A kaolinit 0,72 nm-es bázislaptávolságához képest a kaolinit-hidrazin komplex esetében ez az érték 1,05 nm, a kaolinit/K-acetátnál 1,41 nm. Megállapították, hogy az interkaláció sebessége növekszik az idővel, a koncentrációval, viszont a hőmérséklet befolyásoló hatását nem tapasztalták. A maximális reakciófok a hidrazin esetében már 1 óra alatt 94 %-os volt, míg K(Oac) -nál hosszú idő után sem emelkedett 86 % fölé. Vizsgálták még az interkalációs komplexek termikus viselkedését és bomlását is [163].

Kristóf és munkatársai különböző acetátokkal, DMSO-val képzett interkalációs komplexét RAMAN spektroszkópiával és termoanalitikai módszerrel vizsgálták [164,165]. Kimutatták, hogy a felületi hidroxilcsoportokhoz az acetát erős hidrogénkötésekkel kapcsolódik, amik a felfűtés alatt nem szakadtak fel. Az interkaláció 25 °C-on és 1 bar nyomáson bizonyult a legtökéletesebbnek (K(Oac) -nál 96 %, Cs(Oac)-nál 42 %). Vizsgálataik szerint a hőmérséklet nagyobb hatással van a folyamatra, mint az alkalmazott nyomás. Növekvő nyomáson és hőmérsékleten a kaolin szerkezetének rendezetlenné válását tapasztalták. Magas hőmérsékleten a beépülés csak részlegesen valósult meg. Jól rendezett kaolinit DMSO-val stabil, rendezett komplexet alakít ki, amiben a $d(001) = 1,12$ nm. Szárítással, vagy vizes mosással kiszorítva 0,84 nm-es bázislaptávolságú ún. hidrátot kapunk. A molekula deinterkalációjának vizsgálata során a DTA mérést összevetve az MS mérésekkel azt találták, hogy a DMSO kétféle módon interkalálódik és a molekulák két különböző hőmérsékleten távoznak el a mintából. A spektroszkópiai vizsgálatok, az OH és a CH vegyértékrezgések intenzitásának csökkenésével követték a folyamatot. Egyes kutatók kimutatták, hogy a vendég molekulák eltávozását követően a kaolinit lemezek térben újrendeződnek [166].

Komori és munkatársai a kaolinit lemezek közötti hidrogénkötéseket miután NMF-el hasították ($d_L = 1,08$ nm), és metanollal kimosták a lemezek közül ($d_L = 1,11$ nm), PVP-t építettek bele ($d_L = 1,24$ nm) [167]. A bázislaptávolság változásait XRD-vel követték. Az

említett szerzők alkil-aminok (C = 6,8,10,12,14,16,18) és víz interkalációját is megvalósították [168]. A hasított, metanol nedves terméket alkilaminnal kezelték vagy vízzel szorították ki a metanol molekulákat. Az alkilánc hosszal lineárisan nőtt a bázislaptávolság, szénatomonként 0,225 nm-el 2,69-5,75 nm közötti tartományban.

Gardolinski DMSO/kaolinit interkalációs komplexből a DMSO fokozatos kiszorításával benzamid (BZ) molekulákat épített kaolinit rétegek közé [169]. A TG/DSC szerint hasonló a DMSO és a BZ/kaolinit minták sztöchiometriája, tehát a BZ molekulák interkalációja DMSO helyettesítéssel történik. A BZ/kaolinit stabilitása a benzamid karbonil oxigénje és a kaolinit felületi OH-csoportja közti hidrogénhid kötésnek köszönhető.

Több munka foglalkozik a kaolinit és a vendégmolekulák közötti interkalációs és adszorpciós kölcsönhatásoknak a modellezésével is. Michalková és munkatársai cikkükben az úgynevezett „cluster” modell megközelítés és a kvantumkémiai molekulapálya modell felhasználásával közelíti a tényleges kapcsolódásokat [170]. Az interkalálódni képes molekulák egy részéhez kettős kötéssel kapcsolódik oxigénatom. Ez az atom proton akceptor és hidrogénhid kialakítására képes az oktaéderek hidroxilcsoportjának hidrogénjével. Megfigyelték, hogy minél több hidrogénhid kialakítására képes a molekula annál stabilisabb a kialakult interkalációs komplex. Modelljük szerint a DMSO molekula kétféle hosszúságú hidrogénhid kötéssel képes kialakítani a kaolinnal, és az interkalálódó molekula esetében a kötés rövidebb, mintha egyszerű adszorpcióval kapcsolódna a külső felülethez. Két metilcsoportjának a kötéshossza is megváltozik az adszorpció és az interkaláció során, és a változás az interkaláció esetén nagyobb. Eszerint a kétféle a molekula interkalált állapotban más módon orientálódik a felülethez. Adszorpció során a C-S-C sík majdnem paralel a hidroxilcsoportok síkjával, interkalációnál az egyik metilcsoport kulcsként illeszkedik a tetraéder réteg üregeibe míg a másik paralel az oktaéder síkkal. Energiában megadták a kapcsolatok erősségének különbségét: 30 kJ/mol. Más szerzők a DMSO kén atomja is koordinálódik a sziloxán felület oxigénjéhez [164].

Az interkalációs folyamatokban a hordozó (befogadó) anyagot vizsgálva kimutatták, hogy a kisebb részecskék kevésbé aktívak [171,172]. A kristályok mérete és a reakcióképességük között fordított kapcsolat áll fenn. A kutatók korábbi magyarázataiban az úgynevezett fordított méret hatás okaként általában a különböző kristályosság vagy tisztaság szerepelt. Weiss a gyűrű-mechanizmussal magyarázta a részecskeméret hatást [172]. Eszerint a folyamat az élekről indul és gyűrűzik a belsőbb területekre. A nagyobb kristályokban hosszabb az éleket szétfeszítve beépülő molekulák által kialakított elasztikusan deformált

zóna, ami megkönnyíti az interkaláció további begyűrűződését. Raussell-Colom a méret és a kristályok tökéletlensége közötti kapcsolatra vezette vissza az okokat [171]. A több hibahelyet tartalmazó nagyobb részecskékben szerinte gyengébb hidrogénhíddal kapcsolódnak a rétegek. Deng szerint a szerkezeti stressz - ami a tetraéder és az oktaéder rétegek laterális kiterjedése közötti különbségből fakad - a folyamat kontroláló tényezője [173]. A nagyobb részecskékben a nagyobb szerkezeti stressz okozza a gyorsabb interkalációt.

A polimerek más konformációban léteznek adszorbeált állapotban a szilárd anyag felületén, mint oldatfázisban. A flexibilis makromolekulák változatos konformációkat vehetnek fel, és különböző mértékben kapcsolódhatnak a felülethez. Szilárd/folyadék határfelületen gyakran előnyben részesítik azokat a konformációkat, amelyek megengedik a maximális szegmens-felület érintkezést. Mivel egy szegmens kapcsolódása megnöveli a valószínűségét a szomszédos szegmens adszorpciójának, az egy molekulán belüli többszörös kapcsolódás lesz a kedvezményezett. Az eredmény általában egy olyan felületi konformáció, amely tartalmaz szekvenciákat, amikben a szegmensek adszorbeálódnak (vonatok), amelyek elnyúlnak a felülettől (hurkok) és amelyek a makromolekula két szabadon himbálózó végét alkotják (farkak). Az adszorpció a polimer entrópiavesztését eredményezi, így ahhoz, hogy az adszorpció kedvezményezett legyen nagy szegmens-felület érintkezésre jutó kölcsönhatási energiára van szükség. Polielektrolitoknál a fő vezérlő erő az elektrosztatikus vonzás.

Sok tényező befolyásolhatja a polimeradszorpciót. Vizes közegben a molekulatömeg, a töltés, az oldószer jellemzői, az adszorbens porozitása, a diszperzió pH-ja, ionerőssége, töménysége és a hőmérséklet is hatással lehet a polimer megkötődésének folyamatára. Ezeknek a paramétereknek a figyelembe vételén túl a részecskék anizotrópiája, a felületi töltés heterogenitása, a multidimenziós duzzadó-aggregált struktúrák kialakulása még bonyolultabbá teszik a polimeradszorpció vizsgálatát.

Megfigyelték, hogy nem pórusos felületen - ahol az adszorpció számára csak a külső felület elérhető - a molekulatömeg növelésével nőtt az adszorbeált mennyiség, mivel a szegmensek száma a lánchosszal növekszik. Pórusos felületen fordított megállapítást tettek, ekkor ugyanis a nagyobb molekulatömegű polimerek a kisebb pórusokhoz szterikus okok miatt már nem képesek hozzáférni.

A vízdoldható PVP sok érdekes tulajdonságot mutat. Az egyik közülük, hogy szívesen lép kölcsönhatásba különböző molekulákkal, mint a detergenssek, drogok, festékek, aromások, karboxilsavak. Amfifil sajátsága miatt kölcsönhatásainak természete a partner hidrofíli/hidrofób jellegétől függően különböző lehet. Kimutatták, hogy erős kapcsolatot létesít anionos szerves molekulákkal.

Sokrétű alkalmazása (mosószer összetevő, vérplazma növelő, festékanyag diszpergáló, hajlakkok film képzője) miatt a PVP főként szennyvizekből nagy mennyiségben kerül a talajba, ahol az agyagásványok nagy szerepet játszhatnak immobilizálásukban. Ezért a 90-es évektől több kutatócsoport is az agyagásványokon való adszorpciójának aktív tanulmányozásába kezdett.

Güler szerint a PVP adszorpciót három lehetséges mechanizmus határozza meg: (i) ion-dipol kölcsönhatás, (ii) kötődés a felületi ionokhoz vízhídon keresztül, (iii) a polimer szegmensek kapcsolódása a felülethez [174]. A PVP szegmensek van der Waals erővel kapcsolódnak a felülethez de más mechanizmusok is lehetségesek: (i) a PVP C=O csoportja és a felületi OH-csoport közti H-kötés, (ii) CH- és a felület O atomja közötti kötés, (iii) az amid N atomja és a felületi OH-csoport közötti H kötés [174]. A nemionos polimerek oxid felületen való adszorpciójakor a hidrogénhid kötés a meghatározó kapcsolódási forma. Güler és munkatársai 20-40°C között vizsgálva az adszorpció hőmérsékletfüggését, nem találtak jelentős különbségeket, de az adszorbeált mennyiség kissé növekedett a hőmérséklet emelésével [174]. Véleményük szerint ez a fizikai kötődés jelentékenyebb, a kemisorpció kisebb szerepével magyarázható. Az adszorpciót Freundlich-típusú izotermával jellemezték. Kísérleteikben a kaolinit diszperzió töménysége befolyásolta a felületen megkötött PVP mennyiségét és az XRD eredmények nem mutatták a polimer interlamelláris adszorpcióját.

Mások is vizsgálták a kemisorpció és a fizisorpció szerepét a PVP láncok felülethez való kapcsolódásánál. Ismeretes, hogy fizisorpció csak ellentétesen töltött felület és adszoptívum között következik be, kemisorpció viszont hasonló töltések esetén is végbemegy a felület specifikus helyein. Kimutatták, hogy kemisorpció után az iep eltolódik, míg fizisorpcióval nem változik meg. Pattanaik és Bhaumik a pzc meghatározásán keresztül jellemezte a PVP molekulák kapcsolódását oxid felületekhez [175]. Kaolinit esetében a pzc pH = 2,5-nél következik be (azaz könnyen donál protont), ez alatti pH-tartományban a felület pozitívan, fölötte negatívan töltött. Kísérleti eredményeik szerint a PVP olyan pH-tartományban adszorbeálódik a kaoliniten, ahol a felülete negatív (pH>2,5), és az adszorpció után az iep eltolódik, ami kémiai változásokkal járó felületi kapcsolódásra utal. Az izoterma Langmuir-típusúnak adódott és független volt a molekulatömegtől. A PVP molekula gyűrűinek rezonancia szerkezetében a negatív karbonilcsoportok alakítanak ki hidrogénhidat a kaolinit Brönsted savként viselkedő felületi hidroxilcsoportjaival.

Az agyagásványok permanens negatív töltéssel rendelkeznek, amit vizes közegben hidratált kationok semlegesítenek. Ezeknek a cserélhető kationoknak a vegyértékétől,

méretétől, hidratburkától erősen függ a részecskék mérete, duzzadóképessége, mikropórus szerkezete és diszperziójuk stabilitása. Ahogy a cserélhető kation szolvatálhatósága erősödik a montmorillonit duzzadó képessége növekszik, ami megkönnyíti a makromolekulák számára a belső felületekhez való hozzáférést. Séquaris és munkatársai PVP adszorpcióját Li, Na, K, és Cs-montmorillonitokon vizsgálták [176]. Kísérleteikben az adszorpció csökkent, ahogy a kation sugara, és így a fémion és a hidratáló vízmolekula oxigénjének távolsága nő, azaz a hidratáció gyengül. Az adszorpció molekulatömeg függését tanulmányozva megállapították, hogy az adszorbeált mennyiség a molekulatömeggel Li-montmorilloniton növekedett, K-montmorilloniton viszont nem mutatott függést. A PVP adszorpcióját Na-montmorilloniton mellett Na-kaoliniten is vizsgálták [177]. 5000 g/mol molekulatömeg esetén ugyanannyi polimer képes adszorbeálódni mindkét anyagon, sőt nagyobb molekulatömegű frakcióból a kaoliniten kötődik meg több. Ez megcáfolja a korábbi duzzadóképességgel összefüggő magyarázatukat, a sztérikus gátlás hiányát mutatja. A legnagyobb mennyiség a montmorilloniton a 44000 g/mol molekulatömegű polimerből adszorbeálódik.

Fontos szerepet játszik az adszorbeált polimer mennyisége és konformációja a felületen. Hild és munkatársai különböző molekulatömegű PVP adszorpcióját vizsgálták montmorilloniton [178] és kaoliniten [179]. A nem adszorbeált PVP mennyiségét TOC-vel és UV-spektrofotométerrel 196 nm hullámhosszon határozták meg. Azt tapasztalták, hogy az adszorpció hasonló jellegű montmorilloniton és a nemduzzadó kaoliniten, valamint a nagyobb molekulatömegű frakció preferáltan adszorbeálódik (de 44000g/mol felett a kaoliniten nem változik a maximálisan adszorbeált mennyiség). Nagyobb szuszpenzió koncentráció valamint a pH emelése kisebb kötődést eredményezett. Ez utóbbi szerint a kaolinit éleinek protonálódása is szerepet játszik a semleges polimer adszorpciójában.

3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Felhasznált anyagok

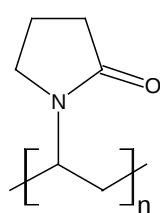
Oldószerek: tetrahidrofurán (THF, C_4H_8O , 99,8%, Carlo Erba), etanol (C_2H_5OH , p.a., Reanal), metanol (CH_3OH , a.r., Reanal), toluol (a.r., Reanal)

Pekurzor vegyületek: palládium(II)-acetát ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99%, Merck), PdCl_2 (99%, Aldrich), ródiium(III)-klorid-hidrát ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 98% tisztaságú Aldrich termék, ródiiumtartalom: 40 m/m %)

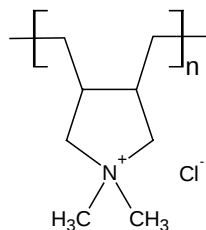
Redukálószer: hidrazin-hidrát ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 24-26 m/m%-os vizes oldat, Fluka), nátrium-borohidrid (NaBH_4 , 99%, Aldrich)

Tenzidek: tetradodecil-ammónium-bromid (TDABr, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{BrN}$, 99%, Fluka)

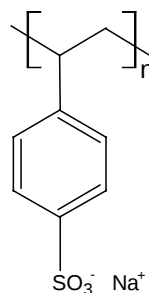
Makromolekulák: poli(N-vinil-2-pirrolidon) (PVP K-30, $M_{\text{átl.}} = 40000$, Fluka), poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDDACl, $M_{\text{átl.}} = 10^5$ - $2 \cdot 10^5$ (low), $2 \cdot 10^5$ - $3.5 \cdot 10^5$ (medium), $4 \cdot 10^5$ - $5 \cdot 10^5$ (high), 20m/m % vizes oldat, Aldrich), poli(nátrium-4-sztirén-szulfonát) (PSSNa, $M_{\text{átl.}} = 7 \cdot 10^4$, 10^6 , Aldrich)



PVP



PDDACl



PSSNa

Hordozók: Na-montmorillonit (Süd-Chemie AG, Németország, $a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 87,7 \text{ m}^2/\text{g}$) és kaolinit (Zettlitz, Németország, $a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 14 \text{ m}^2/\text{g}$), Mg-szilikát (optigel SH, $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Mg}_{5,33}\text{Li}_{0,67}$, Süd Chemie, $a^{\text{S}} = 350 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$)

Az organikus közegű nanorészecske szintézisekhez szükséges hidrofób felületű rétegszilikátokat Na-montmorillonitokból és hosszú szénláncú kationos tenzidekből készítettük kationcsere reakcióval. A kationos tenzidként hexadecil-piridinium-kloridot (HDPCl), ill. tetradodecil-ammónium-bromidot (TDABr) használtam. A kationos tenzid oldatából (HDPCl-nél 1 m/v %-os vizes oldat, TDABr 0,2 m/v %-os, 1:1 etanol/víz elegyben készült oldat) a c.e.c. értékének 1,5-szeresét adtam az 1 m/v %-os Na-montmorillonit szuszpenzióhoz, amely a tenzid hidrofóbizáló hatása miatt koagulált. A hidrofóbizált

agyagásvány komplexeket szűrtem, 1:1 etanol/víz eleggyel mostam 60 °C-on szárítottam, őröltem és 60 mesh finomságúra szitáltam. A száraz minták szerkezetét XRD-vel ellenőriztem, amely igazolta az alkilláncok beépülését az interlamelláris térbe.

Egyéb felhasznált vegyületek: dimetil-szulfoxid (DMSO, a.r., Reanal), ciklohexén (99%, Aldrich)

3.2. Vizsgálati módszerek

3.2.1. UV-VIS abszorpciós spektroszkópia

Az UV-VIS abszorpciós vizsgálatokat Uvikon 930 típusú kétfényutas spektrofotométeren végeztem. A mintákat 10 mm-es kvarc küvettában vizsgáltam. Az egyik fényútba a vizsgált, a másikba a referens rendszert helyezve a minták különbség-spektrumát vettem fel 200-600 nm hullámhossz-tartományban. A Na-montmorilloniton adszorbeálódott palládium részecskék mennyiségét is ezzel a mérési technikával, a felülűzők abszorpciós spektrumai alapján határoztam meg.

A palládium részecskék képződésének kinetikáját Ocean Optics Chem 2000-UV-VIS szálóptikás, diódasoros spektrofotométerrel tanulmányoztam 200-600 nm hullámhossz-tartományban. A Pd^{2+} -ionokat a mérőműszer 10 mm-es kvarcküvettájában redukáltam.

3.2.2. Röntgendiffrakció (XRD)

Az agyagásvány (001) bázislaptávolságának változását Philips röntgendiffraktométerrel határoztam meg (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer, PW 1711 detektor, 40 kV, 35 mA), $\text{CuK}\alpha$ sugárzás ($\lambda = 0,154$ nm) felhasználásával. A montmorillonitra alkalmazott $1^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ szórásszög-tartományt kaolinit esetében $1^\circ \leq 2\theta \leq 14^\circ$ -ra terjesztettem ki. A d_L bázislaptávolságokat elsőrendű (001) Bragg-reflexiókból a APD 3.5 automata röntgendiffrakciós szoftver számította.

A részecskeméreteket D , a diffrakciós vonalkiszélesedésből a Scherrer-egyenlet alapján: $D = k\alpha/\beta\cos\Theta$ határoztam meg, ahol k a Scherrer-konstans, Θ a reflexiós szög, α a röntgensugárzás hullámhossza, β a félértékszélesség. A Scherrer-konstans értéke 0,89 és 9,0 között változik a részecskealakokkal és a különböző reflexiós síkokkal.

3.2.3. Kisszögű röntgenszórás (SAXS)

A méréseket Philips PW 1830 generátorra épített KCEC/3 típusú kompakt Kratky-kamerával végeztem. A primer sugárnyaláb átmérője 80 μm , szélessége 1,5 cm volt. A réz mintatartóba préselt mintákat vákuum alatt vizsgáltam. A szórt sugárzás intenzitását PW 1710 mikroprocesszorral vezérelt 100 μm résszélességgel ellátott proporcionális detektor mérte $2\Theta = 0,1 - 7^\circ$ szögtartományban. A röntgenabszorpciós intenzitás (A_S , A_B) az ún. mozgórés módszerrel határozható meg. A kiértékeléshez szükséges számítási módszert a függelék tartalmazza.

3.2.4. Termoanalitikai mérések (TG, DTA, DTG)

Az agyagásvány kompozitok termoanalitikai vizsgálatait Q-1500 D MOM típusú készülékkel végeztem 25-1000 $^\circ\text{C}$ tartományban. A műszer méri a minta belsejében a vizsgálandó anyag hőmérsékletét (T), tömegváltozását (TG), az entalpiaváltozást (DTA) az idő függvényében. A mintákat kerámia mintatartóban, levegőáramban $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referenciával szemben mértem. A felfűtési sebesség minden esetben 5 $^\circ\text{C}/\text{perc}$ volt. A bemért minták tömege ~ 100 mg volt.

3.2.5. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A Pd és Rh részecskék méretanalízisét TEM felvételek alapján végeztem. A vizsgálatokat az SZTE Patológiai Intézetének CM - 10 Philips típusú transzmissziós elektron-mikroszkópjával 100 kV gyorsító feszültség mellett végeztem, a felvételeket a készülékhez épített Megaview-II digitális kamera segítségével rögzítettem. Szolok esetén a szol egy cseppjét, a szilárd minták esetén a minta etanolos szuszpenziójának egy cseppjét a vizsgálat előtt Formvar fóliával borított rézhálóra vittem fel. A méreteloszlás meghatározása $n > 100$ darab részecske számítógépes képanalízisével történt az UTHSCSA Image Tool program felhasználásával.

3.2.6. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

Az XPS vizsgálatokat az SZTE Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszéke, illetve az annak keretében működő MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport KRATOS XSAM 800 típusú berendezésén végezték. A mérések célja a hordozókon képződött nanorészecskék oxidációs állapotának meghatározása volt. A tablettázott mintákat leszívás után AlK_{α} sugárzással ($h\nu = 1486,6$ eV) gerjesztették. Az ágyú feszültsége 15 kV, az emisszió 15 mA volt. A kamrában a nyomás mérés közben kisebb volt, mint 2×10^{-9} mbar. A spektrumokat általában 10 scan összegzésével állították elő. A csatornák közti lépésköz 50 meV, a pass energy 40 eV volt. Minden kötési energiát egy esetleges szén atom C (1s) vonalának állandó kötési energiájához (285,1 eV) viszonyítottak. A mérésvezérlés, az adatgyűjtés és a mérési adatok feldolgozása VISION 1.3.3 szoftverrel történt (Kratos Ltd.).

3.2.7. Összes széntartalom mérések (TC)

Az agyagásványokon adszorbeálódott polimer mennyiségét közvetve, az adszorpciót követően a minták felülúszóinak a teljes széntartalmából határoztam meg. A méréseket Euroglas 1200 típusú készülékkel végeztem. A meghatározás alapja, hogy a nagytisztaságú oxigén-argon gázkeverékben 1000 °C-on elhamvasztott mintából keletkező szén-dioxidot mérjük infravörös detektálással. A készülék 0,5-1000 ppm tartományban tud közvetlenül oldatokból és szuszpenziókból széntartalmat meghatározni.

3.2.8. Folyadékfázisú katalitikus hidrogénezési tesztreakciók

Néhány palládium és ródium tartalmú katalizátor aktivitását ciklohexén folyadékfázisú hidrogénezésén teszteltem. A minták kiválasztásakor a részecskeméretet, a hordozó és a fém minőségét, valamint az előállítás körülményeit vettem figyelembe. A méréseket technikai okok miatt két különböző reaktorban végeztem. A minták egy részét automata vibrációs reaktorban teszteltem 25°C hőmérsékleten és 230 kPa H_2 nyomáson. A reakció a belső térben zajlik, miközben a külső köpenyben folyamatos vízcirkuláció biztosítja az állandó hőmérsékletet. A katalizátort tartalmazó üveg reaktort evakuáltam, majd 1 órán keresztül állandó H_2 nyomás alatt (2,5 atm) tartottam a mintát. Ezt követően hidrogént rotációs vakuumszivattyú segítségével eltávolítottam a mintáról és hozzáadtam a diszpergálószeret. A szuszpenziót állandó keverés mellett újabb egy órán át kezeltem hidrogénnel (2 atm), majd egy szeptumon keresztül Hamilton-fecskendővel hozzáadtam a szubsztrátot. A reaktor 1 ml diszpergálószeret (toluolt), 0,1 ml szubsztrátot (ciklohexén) és 5 mg katalizátort tartalmazott. A

keverést 2000 perc^{-1} fordulatszámmal működő excentrikus motor biztosította. A diffúziókontrollált folyamatokkal ennél a fordulatszámnál tapasztalataink szerint már nem kell számolni. A hidrogénfogyást számítógép másodpercenkénti adatgyűjtéssel rögzítette.

A minták másik részét 10 ml-es üvegreaktorban, atmoszferikus nyomáson teszteltem. A 10mg katalizátort és az oldószert (toluol) tartalmazó elegyet 1 bar (0,9869 atm) nyomáson, 50°C -on kevertettem 30 percen keresztül, majd hozzáadtam 0,1 ml ciklohexént, és 1300 rpm keverési sebesség mellett végeztem a hidrogénezést szintén 50°C -on. A reakcióidő minden esetben 30 perc volt. A termékanalízis SRI 8610A típusú gázkromatográffal történt (DB-1 kapillárkolonna, 60m hosszú, 0,25 mm átmérő) izoterm körülmények között, a kromatografálási hőmérséklet 90°C volt.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Palládium nanorészecskék nukleációjának és növekedésének kinetikai vizsgálata

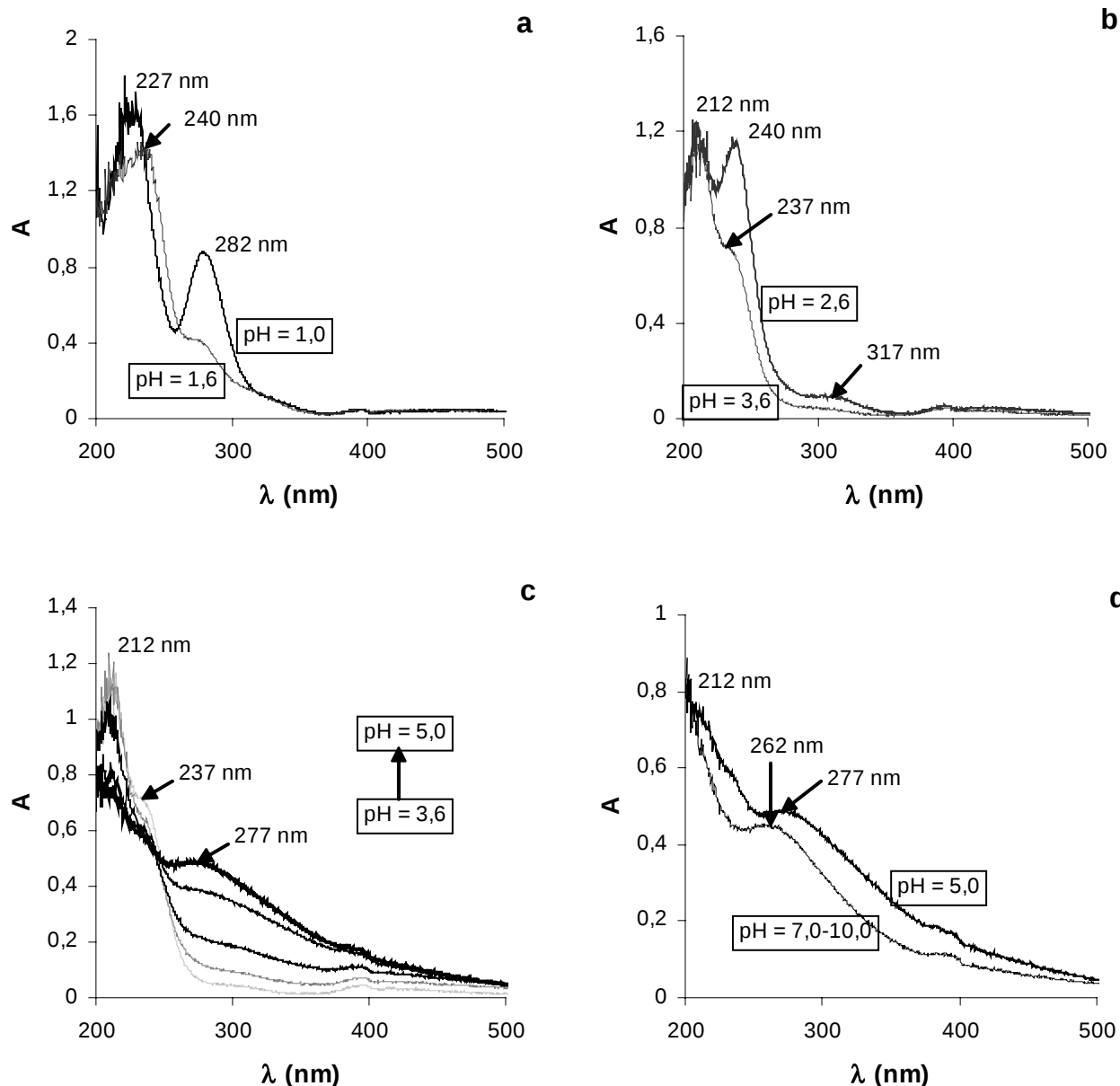
Nanorészecskék előállításához számos recept található az irodalomban, de a részecskék keletkezésének kinetikájával csak kevés közlemény foglalkozik [26,27,90-94]. Ebben a fejezetben arra keresek választ, hogy az általam használt stabilizálószer milyen

hatással vannak a palládium részecskék kialakulásának sebességére. A homogén nukleációt polimer jelenlétében, a heterogén nukleációt pedig egy optikailag átlátszó, szintetikus Mg-szilikát szuszpenzióban tanulmányoztam. A palládiumionok redukcióját UV-VIS diódasoros spektrofotométerrel követve, három polimernek (PDDAClmed., PVP, PSSNa70), valamint a Mg-szilikát hordozónak a részecskék képződésére gyakorolt hatását vizsgáltam. A nanorészecskék méretét transzmissziós elektronmikroszkóppal határoztam meg.

4.1.1. A kinetikai mérések kivitelezése

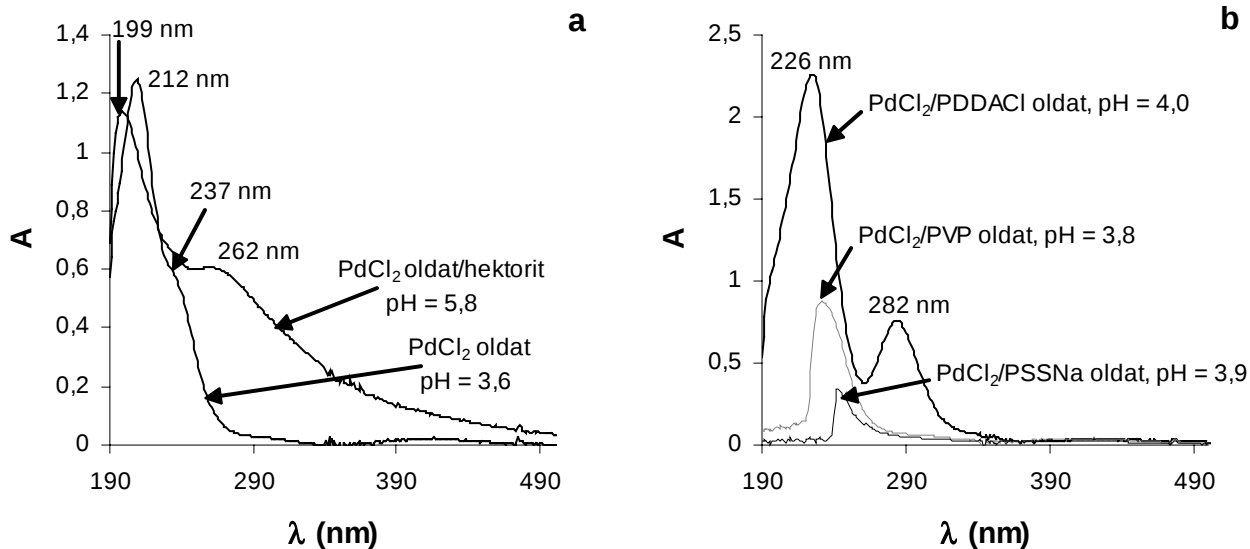
A méréseket Ocean Optics Chem2000-UV-VIS spektrofotométerrel végeztem 190-890 nm közötti hullámhossz-tartományban. Az 1 cm átmérőjű kvarcküvetába a polimeroldat 3,9 ml-ét mértem, ehhez 50 μ l sósavas PdCl_2 oldatot adtam, majd folyamatos mágneses kevertetés közben 50 μ l hidrazin oldatot injektáltam a küvetába ($\text{pH} = 3,8$). Az így elkészített 4 ml össztérfogatú rendszerek spektrumait a diódasoros detektor 1-2 másodpercenként 10 percen keresztül folyamatosan regisztrálta. Referenciaként a megfelelő koncentrációjú polimeroldatot vagy szilikát szuszpenziót használtam. A kiindulási rendszerek spektrumait az ultraibolya-tartományban érzékenyebb UVIKON930 típusú kétfényutas spektrofotométerrel is felvettem. Vizsgáltam a prekursorionok, a redukálószer és a polimer koncentrációjának a részecskeképződés kinetikájára gyakorolt hatását. Az 50 μ l-nyi PdCl_2 oldat koncentrációja 6; 4,5; 3 és 1,5 mmol/dm^3 volt, a polimer koncentrációja pedig 0,025-1,0 g / 100 ml között változott.

A heterogén nukleáció vizsgálatánál a polimer molekulák helyett a stabilizációt egy optikailag áttetsző szuszpenziót képző Mg-szilikát (hektorit, Optigél SH) biztosította. Mivel a gyári Optigél SH vizes szuszpenziója erősen lúgos ($\text{pH} = 10 - 11$) 24 órán át 1 mol/dm^3 -es sósavval kezeltem, majd $\text{pH} = 7,5$ -ig desztillált vízzel mostam, centrifugáltam, szobahőmérsékleten szárítottam és őröltem. Az így nyert szilárd hordozót felhasználás előtt vízben duzzasztottam. A bemért térfogatok megegyeztek a homogén nukleáció esetében leírtakkal. A kísérletek során a szuszpenzió (0,01 - 0,5 g / 100 cm^3) és a prekursorionok (0,019 - 0,075 mmol/dm^3) koncentrációját változtattam. A vizsgált rendszerek összetételét táblázatosan összefoglaltam (ld. 1-3 táblázat).

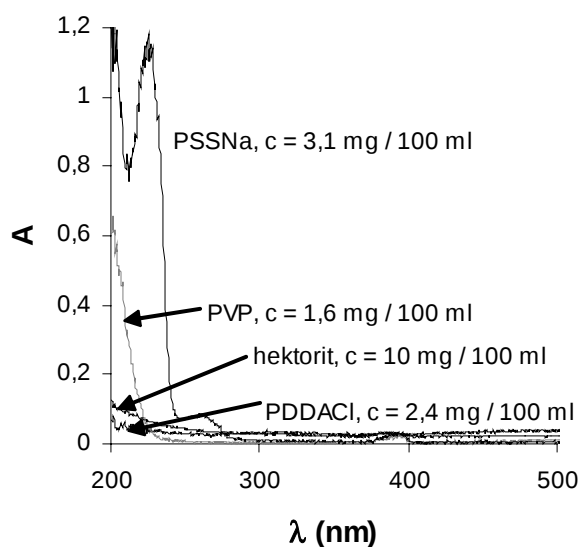


1. ábra: A PdCl_2 oldat különböző pH-n felvett UV-VIS spektrumai

Az irodalomban ismeretes, hogy a Pd^{2+} -ion a pH-tól és a Cl^- -ion koncentrációtól függően különféle összetételű koordinációs komplexek alakjában fordul elő: $[\text{PdCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2-n}$ ahol $n = 0,1,2,3,4$ [180,181]. Első lépésként a palládium-klorid oldat UV-VIS spektrumait vettem fel különböző pH -n, pH = 1 – 10 tartományban (1. a-d ábrák). A savas tartományt sósavoldattal, a lúgost nátrium-hidroxid oldattal állítottam be.



2. ábra: A vizsgált rendszerek kiindulási spektrumai (a megfelelő stabilizátorok spektrumainak kivonásával); $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,15 \text{ mmol/l}$, $c_{\text{PDDACI}} = 0,01 \text{ g / 100 ml}$, $c_{\text{PVP}}, \text{PSSNa}, \text{hektorit}} = 0,1 \text{ g / 100 ml}$



3. ábra: A stabilizátorok UV-VIS spektrumai

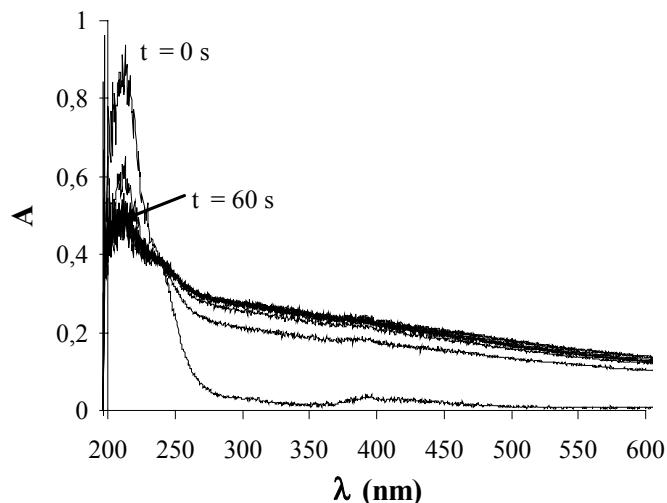
Kis pH értékeknél ($\text{pH} = 1\text{-}3,6$ tartományban) a kloridion koncentráció változásával több abszorpciós maximummal jellemezhető csúcs ($\lambda = 317 \text{ nm}$, 282 nm , 240 nm , 227 nm , 212 nm) is megfigyelhető, jelezve a koordinációs szféra összetételének változását. Lúg hozzáadására a só fokozatosan elhidrolizál, az alapvonal emelkedik és 277 nm -nél egy új csúcs alakul ki ($\text{pH} = 5$), ami a pH további növelésével ($\text{pH} = 7$) 262 nm -re tolódik.

A vizsgált rendszerek kiindulási spektrumait a 2. ábrán mutatom be. A küvetta a redukálószer nélkül csak stabilizálószer és PdCl_2 oldatot tartalmazott, a viszonyító maga a polimer vagy az optigél megfelelő koncentrációjú oldata/szuszpenziója volt.

A kinetikai mérésekhez használt palládium-klorid vizes oldatának ($\text{pH} = 3,6$) spektrumán egy csúcs található 212 nm-nél és egy váll 237 nm-nél (1. b ábra). Ezek kétféle összetételű klorokomplex jelenlétére utalnak. Az irodalmi adatok szerint a $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ és $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplexekre jellemzőek. A palládium-klorid oldatok pH -ja a három különböző polimer hozzáadása után 3,8-4,0 -ra emelkedett. Vizsgálataim szerint $\text{pH} = 3,6$ -4,0 tartományban nem változik a palládium-klorid oldat spektruma, azaz a klorokomplexek összetétele. Ha a kiindulási spektrumokat a prekursor spektrumával összehasonlítjuk látható, hogy a PDDACl a prekursorionokkal kölcsönhatásba lép és 226 és 282 nm-es jellemző intenzitású abszorbanancia vonalat ad (2. b ábra). A két hullámhossz megegyezik a palládium-klorid oldat $\text{pH}=1,0$ -n jellemző elnyelési maximumaival (1. a ábra). Ez annak a következménye lehet, hogy a polimer kloridionjai (a sósavoldat kloridionjaihoz hasonlóan) a palládium koordinációs szférájába lépnek. Megfigyelhető továbbá, hogy a PVP és a PSSNa oldatoknak jelentős elnyelése van az UV -tartományban (3. ábra). Referenciaként a polimeroldatokat használva, kivonásuk következtében a megfelelő kiindulási spektrumok 220 illetve 235 nm-ig nem tartalmaznak vonalakat (ld. 2. b ábra). A hektorit szuszpenzióhoz PdCl_2 oldatot adva a mért $\text{pH} = 5,8$ volt. A felvett spektruma (ld. 2. a ábra) ennek megfelelően az 1. d ábrán bemutatott elhidrolizált sóoldat spektrumához hasonló.

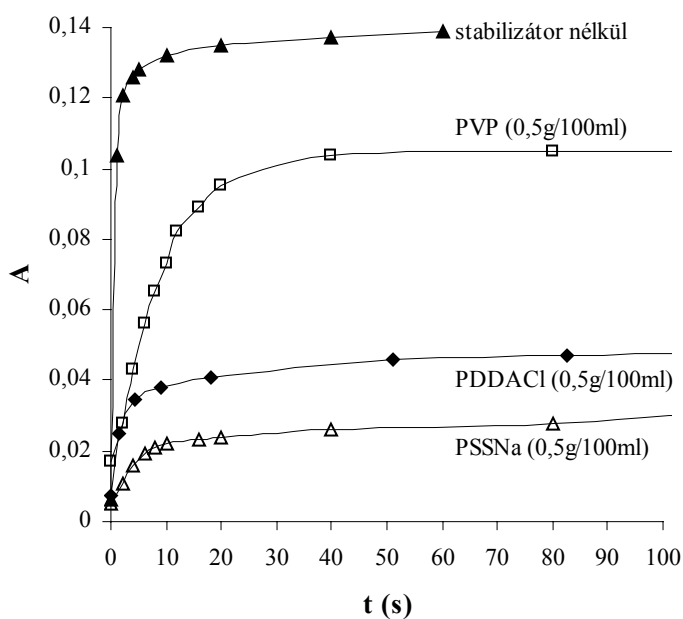
4.1.2. Palládium részecskék homogén nukleációs keletkezése polimeroldatban

A 4. ábrán stabilizálószer nélkül redukált palládiumionok spektrumának időbeni változása látható. A redukció pillanatszerűen végbemegy, a spektrum ezután alig változik. Látható továbbá a spektrum alapvonalának jelentős emelkedése is, ami nagyobb méretű palládium részecskék illetve aggregátumok képződésére utal.



4. ábra: A stabilizáló szer nélküli PdCl_2 oldat redukciójának követése UV-VIS abszorpciós spektrofotométerrel

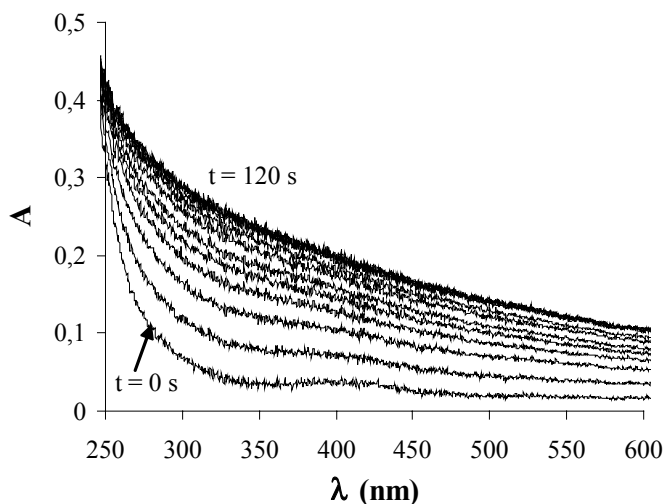
Mivel nincs a palládium nanorészecskékre jellemző abszorpciós csúcs, a képződésük a prekursorokionok koncentrációjának csökkenésével, vagy nagyobb hullámhosszaknál az alapvonal emelkedésével követhető. Az alapvonal emelkedése a képződött részecskék számának és méretének a növekedését jelzi. Jelen esetben a maximumnál jelentkező zaj miatt pontosabb az utóbbi módszert követni. Ennek megfelelően a $\lambda = 600 \text{ nm}$ –nél leolvasott abszorbancia értékek időbeni változásával jellemeztem a részecskék kialakulását.



5. ábra: A Pd^0 részecskék képződési sebességének függése a polimer minőségétől, azonos polimer ($0,5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$) és kiindulási Pd^{2+} -ion ($0,038 \text{ mmol/l}$) koncentráció mellett

A görbék alapján a gócképződés és a gócnövekedés folyamata nem különíthető el egymástól. A teljes folyamat sebességét az abszorbancia vs. idő görbe kezdeti szakaszának meredekségével jellemeztem, amit látszólagos sebességi állandónak neveztem el (k^*). Stabilizátor felhasználása nélkül végrehajtott redukcióban a részecskeképződés látszólagos sebességi állandója: $k^* = 0,098 \text{ s}^{-1}$.

A tapasztalatok szerint a részecskeméret növekedésével az UV-VIS abszorpciós spektrumok linearizálásával kapott egyenesek meredeksége csökken. Furlong által közölt adatok szerint, Pt - szolokat vizsgálva $d = 4; 3; 2$ és $1,4 \text{ nm}$ átmérőjű részecskékhez (amely értékeket TEM mérések alapján határozták meg) tartozó meredekség (S) abszolút értéke rendre $1,4; 1,8; 2,8; 3,6$ [93]. A közölt adatokra hatvány függvényt illesztve a kapott $d \text{ (nm)} = 5,574 \cdot S^{1,017}$ összefüggés alapján meghatároztam a különböző összetételű rendszerekben keletkezett részecskék lehetséges méretét. Az már nem változó spektrum abszorbancia értékeit $\lambda = 450 \text{ nm}$ -re normáltam, majd a $\lg I - \lg A$ függvényt ábrázolva, a kapott egyenes meredekségét helyettesítettem a fenti összefüggésbe. A meredekségek és a hozzájuk tartozó részecskeátmérők a rendszerek összetétele mellett a táblázatokban megtalálhatók (ld. 1-3 táblázat). Eszerint a stabilizátor nélkül képződött részecskék mérete a redukció után 60 másodperccel $7,3 \text{ nm}$.



6. ábra: PVP-vel stabilizált rendszer UV-VIS abszorpciós spektrumának változása a részecskeképződés alatt

PVP -t használva stabilizálószernek ($0,5 \text{ m/v } \%$ -os PVP és $0,075 \text{ mmol/l}$ kiindulási Pd^{2+} koncentráció mellett) a 6. ábrán látható spektrumot kapjuk. A spektrumot a kezdeti nagy

zaj nélkül csak 240-nm-től ábrázoltam. Nem található a polimer és a prekursorionok közötti koordinációt jelző abszorpciós csúcs. (Egyes szerzők szerint azonban a PdCl_2 a polimer N és O atomjához koordinálódik [182].) Ebből következően szintén a leszálló ágon, $\lambda = 600 \text{ nm}$ -nél olvastam le az abszorbancia értékeket és ábrázoltam az idő függvényében (ld. 5. ábra).

1. táblázat: Polimerekkel stabilizált szolok összetétele, a kinetikai paraméterek és a részecskeátmérők

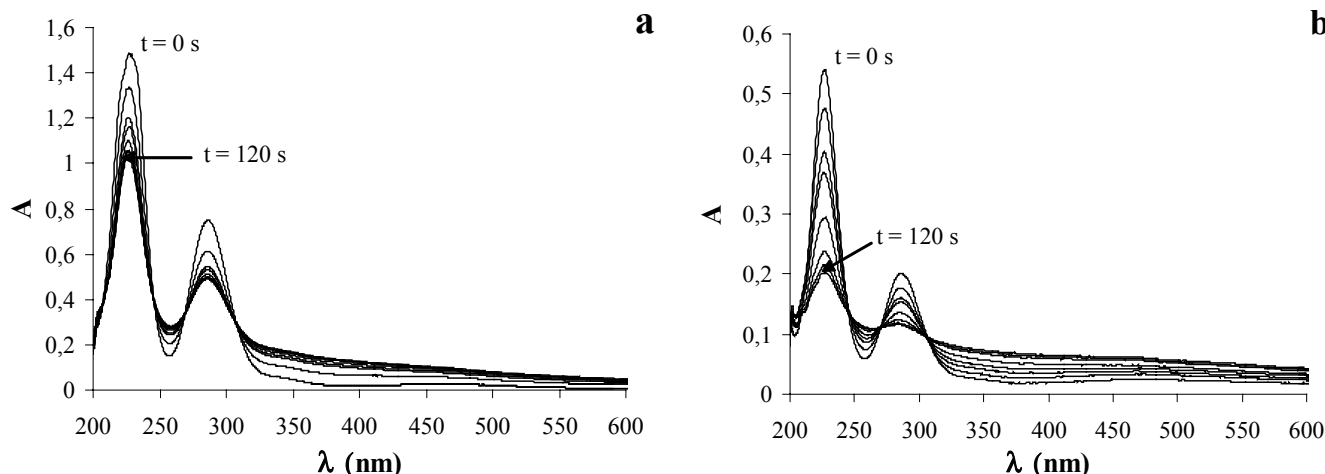
stabilizátor és koncentrációja (g/100ml)		$c_{\text{Pd}^{2+}}^0$ (mmol/l)	polimer/Pd molarány	k^* (s^{-1})	$\tau_{1/2}$ (s)	$S^\#$	d (nm)
-	-	0,075	-	0,098	7,07	0,77	7,3
PVP	0,5	0,075	$4,67 \cdot 10^4$	0,0065	106,64	1,46	3,8
PSSNa	0,5	0,075	$2,52 \cdot 10^4$	0,0028	247,55	2,57	2,1
PDDACl	0,5	0,075	$3,18 \cdot 10^4$	0,0055	126,03	2,25	2,4

$^\# S = -d \lg A / d \lg \lambda$, ahol A: a szol abszorbanciája λ nm-en.

Az 5. ábráról leolvasható, hogy a kezdeti sebesség jóval kisebb, mint a stabilizátor nélkül lejátszódó redukciónál tapasztalt. Az alapvonal 40 s után már nem emelkedik ($A = 0,104$) és a stabilizátor nélkül mért ($A = 0,137$) alatt marad. A spektrumból meghatározott átlag részecskeátmérő 3,8 nm. Ez azt jelenti, hogy a PVP molekula képes a fém felületéhez erősen kötődni, és ezáltal befolyásolni a részecskéképződés kinetikáját valamint a részecskeméretet. Azzal, hogy a nagy sebességgel kialakuló részecskéket szinte azonnal körülveszi, megakadályozza az összeütközéssel és további ráakódással történő növekedést.

A negatív töltésű PSS^- molekulák hatását is vizsgáltam. A kiindulási spektrum hasonló a PVP-nél kapotthoz, de a redukció jóval lassúbb. A látszólagos sebességi állandó értéke jelentősen csökken ($k^* = 0,0065 \text{ s}^{-1} \rightarrow 0,0028 \text{ s}^{-1}$). Az alapvonal emelkedése kisebb mértékű, tehát kevesebb és kisebb részecskék képződnek. A szol sárgás színe is jelzi, hogy marad redukálatlan Pd^{2+} -ion a rendszerben.

Az 7.a ábrán a 0,5 m/v %-os PDDACl oldatban, 0,075 mmol/l kiindulási Pd^{2+} koncentráció mellett szintetizált palládium részecskék kialakulása közben felvett UV-VIS abszorpciós spektrumok láthatók. A redukció előrehaladtával a $\lambda = 226$ és 282 nm -es csúcsok intenzitása folyamatosan csökken, miközben a képződő részecskék számának és méretének növekedésével az alapvonal folyamatosan emelkedik.



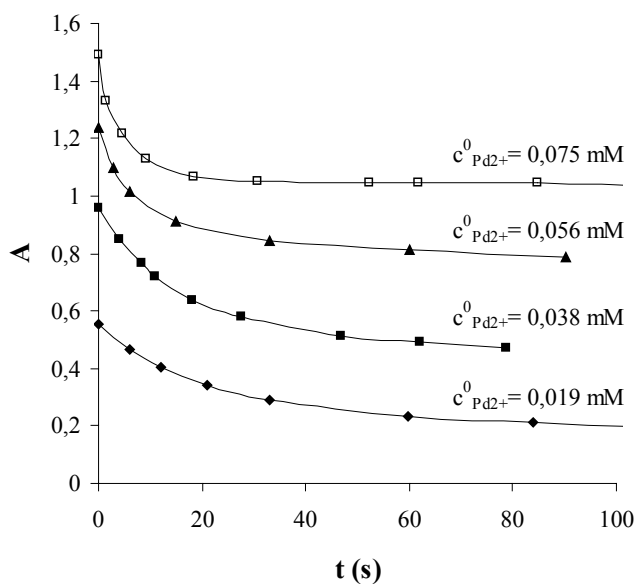
7. ábra: A PDDACl–el stabilizált rendszerek UV-vis abszorpciós spektrumának változása a részecskeképződés alatt. (a) $c_{\text{PDDACl}} = 0,5 \text{ m/v } \%$, $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,075 \text{ mmol/l}$ és
(b) $c_{\text{PDDACl}} = 0,5 \text{ m/v } \%$, $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,019 \text{ mmol/l}$

Ebben az esetben a prekursorion koncentrációjának csökkenését követtem, és a spektrum kisebb hullámhossznál lévő intenzívebb maximumának ($\lambda = 226 \text{ nm}$) adszorbanancia értékeit ábrázoltam az eltelt idő függvényében (ld. 7. és 8. a ábrák). Ez a módszer pontosabb meghatározást tesz lehetővé, mint az alapvonal emelkedés követése. A sebességi állandókat (k) az $\ln(c/c^0)$ vs. idő függvényekre illesztett egyenesek meredeksége szolgáltatja ellentétes előjellel. (c a kiindulási anyag koncentrációja t időpillanatban, c^0 pedig a $t = 0$ időpillanatban). Az $\ln(c/c^0)$ vs. idő grafikonokat az abszorbananciák hányadosának logaritmusával állítottam elő. A függvények többnyire egyenest adtak, ezért a teljes folyamat kinetikáját formálisan pszeudo-elsőrendűnek tekintettem. A kísérletekben a redukálószer többszörös feleslegben alkalmaztam, így koncentrációját a reakció alatt állandónak feltételezve indokolható a pszeudo-elsőrendű kinetika. (A hidrazin hidrátot 4-16-szoros feleslegben adtam a Pd^{2+} -ionokhoz, ha az alábbi reakcióegyenlet szerint megy végbe a redukció: $2 \text{Pd}^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Pd}^0 + \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$) A reakció sebességét a sebességi állandón kívül a felezési idővel is szokták jellemezni, vagyis azzal a $\tau_{1/2}$ időtartammal, amely alatt a kiindulási anyagnak éppen a fele alakult át. Elsőrendű reakció esetén $\tau_{1/2} = [\ln 2/k]$ összefüggéssel számítható. A kapott k és $\tau_{1/2}$ értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

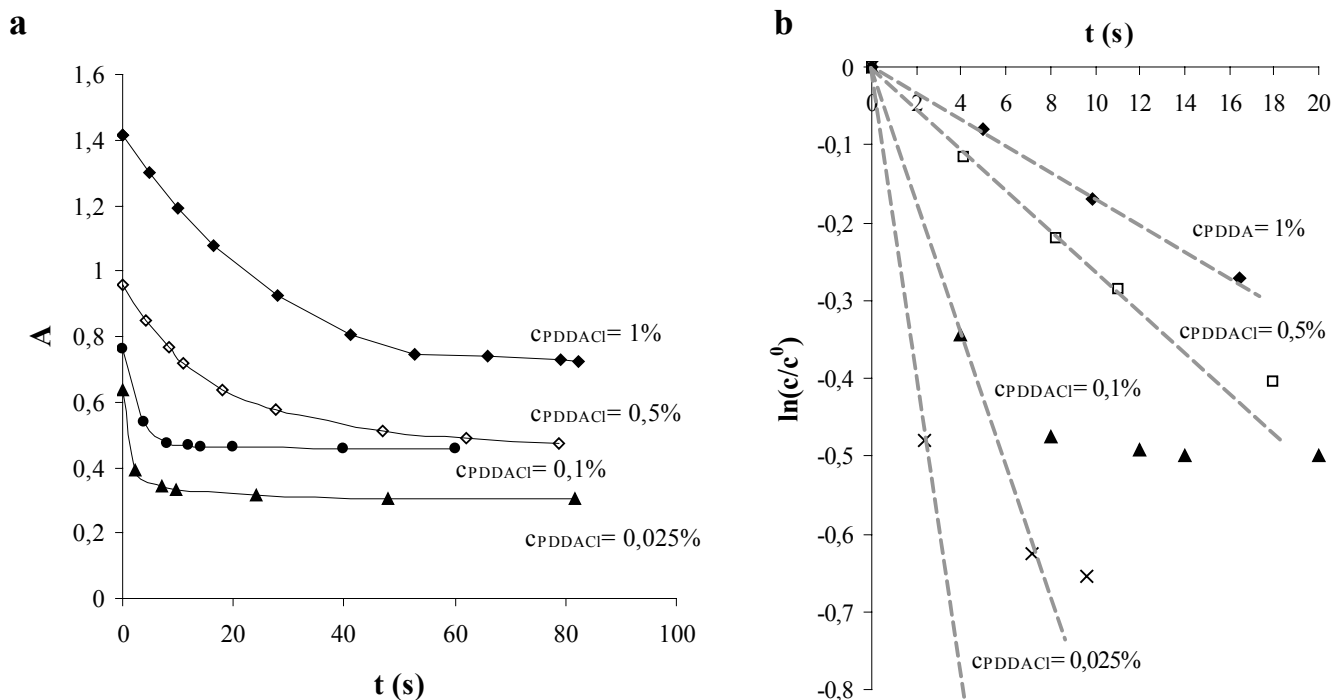
A 6 mmol/dm^3 -es PdCl_2 oldat koncentrációját csökkentve, állandó koncentrációjú ($0,5 \text{ g/100ml}$) PDDACl oldatokban is elvégeztem a redukciót. A kisebb koncentrációban Pd^{2+} -ot tartalmazó rendszerekben láthatóan lassúbb volt a redukció. Az abszorbanancia vs. idő görbék kezdeti meredeksége egyre kisebb (8. ábra), ennek megfelelően a sebességi állandók is

csökkennek (10. a ábra). Ha a palládiumionok koncentrációját a negyedére csökkentjük ($c^0 = 0,019$ mmol/l kiindulási koncentrációnál), sebességi állandó értéke tizedére ($0,0075$ s⁻¹-re) csökken. A felvett színeképeket a 7. b ábrán mutatom be. A redukció befejeződése után a jellemző elnyelési csúcsok nem tűnnek el. Hiába van 16-szoros feleslegben alkalmazva a redukálószer, még marad palládiumion a rendszerben. Az abszorbancia vs. idő görbéket összehasonlítva látható, hogy a koncentráció csökkenésével a $\lambda = 282$ nm-nél mért kiindulási abszorbancia értékek arányosan kisebbek, és a redukció befejezéséig körülbelül azonos mértékben ($\Delta A \approx 0,4$) változnak, tehát a redukálószer közelítőleg ugyanannyi prekursoriont fogyasztott el. A Pd²⁺-ionok redukciója összetételtől függően 5-80 s alatt megtörtént, majd az abszorbancia nem változott. A komplexekre jellemző csúcsok egyik rendszerénél sem tűntek el teljesen, azaz nem redukálódott ki az összes Pd²⁺-ion.

A palládiumion koncentrációját csökkentve tehát a redukció lassabban játszódik le. Ha a 10. a és b ábrákat szemügyre vesszük látható, hogy lassúbb folyamatban nagyobb részecskék keletkeznek, tehát a prekursor koncentrációjának csökkenése a gócnövekedés sebességének kedvezett.



8. ábra: PDDACl-el stabilizált Pd⁰ részecskék képződésének abszorbancia ($\lambda = 226$ nm) vs. idő görbéi állandó polimer koncentráció ($c_{PDDACl} = 0,5$ m/v %) mellett különböző kiindulási Pd²⁺ koncentrációknál



9. ábra: PDDACI-el stabilizált Pd^0 részecskék képződésének abszorbanca ($\lambda = 226\text{nm}$) vs. idő görbéi állandó kiindulási Pd^{2+} -ion koncentráció ($c_{\text{Pd}^{2+}}^0 = 0,038\text{ mM}$) mellett a polimer koncentrációját változtatva (a). Az $\ln(c/c^0)$ vs. idő görbék és a kezdeti szakaszukra illesztett egyenesek (b)

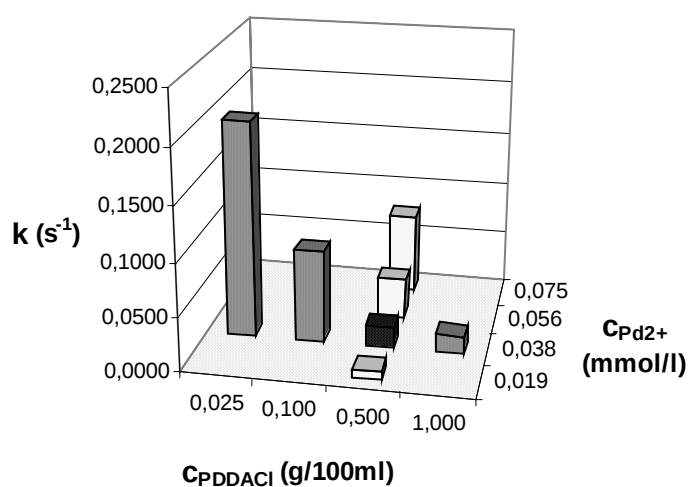
Állandó fémion koncentráció (3mmol/l) mellett a polimer-tartalomnak a redukció sebességére gyakorolt hatását is megvizsgáltam (ld. 9. és 10. ábrák). A polimer mennyiségét az egy Pd^{2+} -ionra jutó monomerek számával (monomer : Pd mólarány) is megadtam. A táblázat adatai szerint a sebességi állandók a polimer-tartalom növekedésével jelentősen csökkennek. A polimer koncentrációjának növelése lassította a redukciót. Mialatt a PDDACI koncentrációja 0,025-ről 1,0 g / 100 ml-re nő a sebességi állandó 0,2002 s^{-1} -ről 0,0159 s^{-1} -re csökken. A felezési időben több mint tízszeres növekedést láthatunk, ha a polimer mennyiségét 40-szeresére emeljük. Érdekes megjegyezni, hogy a kiindulási abszorbanca értékek az állandó Pd^{2+} -ion tartalom ellenére a polimer koncentrációjának növekedésével egyre nőnek. Ennek oka a $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{PDDA}^+$ komplex képződés lehet.

A polimer koncentrációját növelve ugyanazt tapasztaltam, mint a prekursorion koncentrációjának csökkentésekor. A folyamat lassabban játszódik le. 10. a és b ábrák szerint a lassúbb folyamat szintén a részecskék növekedésének kedvezett. Ebben az esetben azonban a sebesség csökkenése a polimeroldat viszkozitásának növekedésével hozható összefüggésbe, ami a diffúzióállandó drasztikus csökkenését okozza.

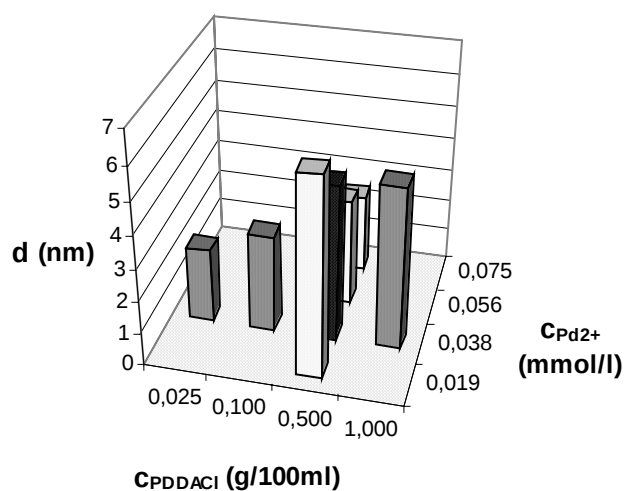
2. táblázat: PDDACl-el stabilizált szolok összetétele, a kinetikai paraméterek és a részecskeátmérők

stabilizátor és koncentrációja (g/100ml)	$C_{Pd^{2+}}^0$ (mmol/l)	polimer/Pd molarány	k (s ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (s)	S	d (nm)
PDDACl 1	0,038	$1,27 \cdot 10^5$	0,0159	43,59	1,11	5,0
0,5	0,075	$3,18 \cdot 10^4$	0,0745	9,3	2,25	2,4
0,5	0,056	$4,77 \cdot 10^4$	0,0375	18,48	1,66	3,3
0,5	0,038	$6,35 \cdot 10^4$	0,0182	38,08	1,15	4,8
0,5	0,019	$1,27 \cdot 10^5$	0,0075	92,42	0,91	6,1
0,1	0,038	$1,27 \cdot 10^4$	0,0861	8,05	1,83	3,0
0,025	0,038	$3,18 \cdot 10^3$	0,2002	3,46	2,39	2,3

a

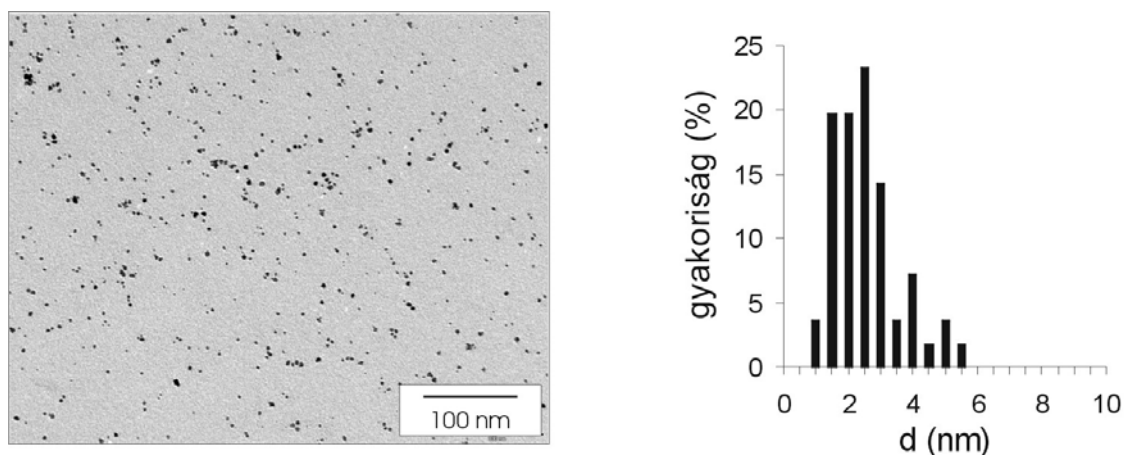


b



10. ábra: A sebességi állandók (a) és a részecskeátmérők (b) függése a prekursor és a PDDACl koncentrációjától

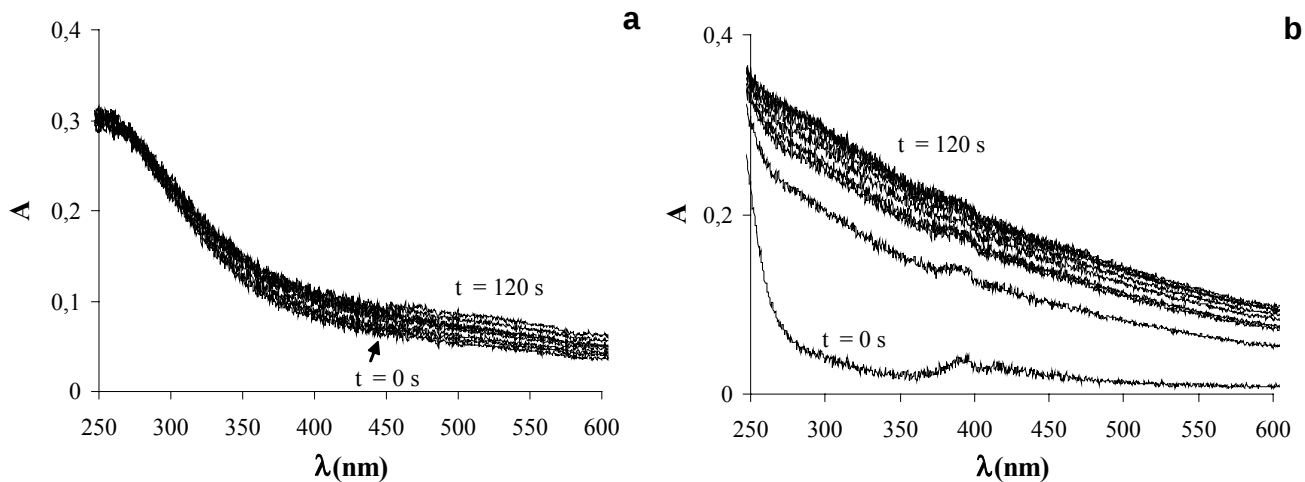
A kísérletekben képződő palládium részecskék méretét TEM-mel próbáltam meghatározni. Mivel a szolok nagyon hígak voltak ahhoz, hogy elegendő számú részecskét számláljak meg, csak a legtöményebb ($c_{\text{Pd}} = 0,075 \text{ mmol/l}$) palládium tartalmú szolról készült értékelhető felvétel. A 11. ábrán egy 96000-szeres nagyításon készített elektronmikroszkópos felvétel és az ez alapján készített méreteloszlási diagram látható. 100 darab részecskéből számolva az átlagos méret 2,34 nm. A többi szol már olyan híg volt, hogy a felvételek nem tartalmaztak elegendő számú részecskét az analízishez.



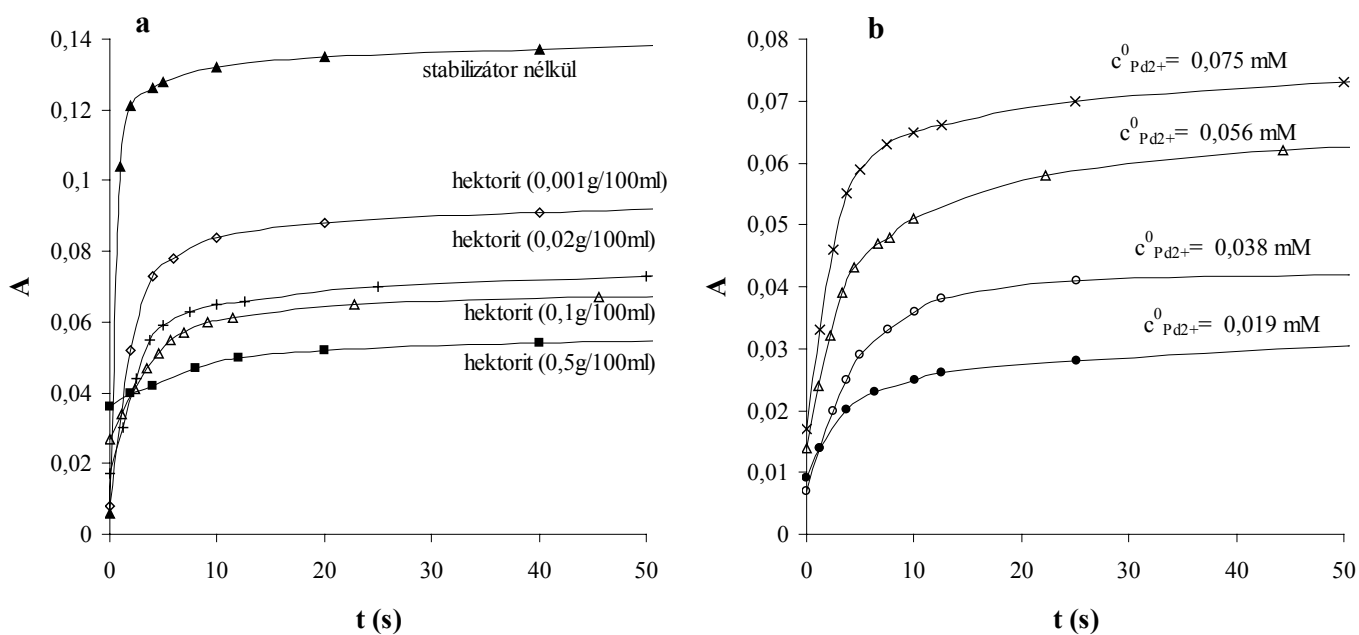
11. ábra: PDDACl-el stabilizált Pd^0 részecskék ($c_{\text{PDDACl}} = 0,5 \text{ m/v } \%$ és $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,075 \text{ mmol/l}$, $d_{\text{átl.}} = 2,3 \text{ nm}$) elektronmikroszkópos felvétele és a hozzá tartozó méreteloszlás

4.1.3. Palládium részecskék heterogén nukleációs keletkezése Mg-szilikát szuszpenzióban

Szilárd felületen is vizsgáltam a részecskeképződés kinetikáját. Hordozónak egy optikailag átlátszó szintetikus hektoritot (Mg-szilikát) választottam. A polimeroldat helyett 3,9 ml hektorit szuszpenzióhoz adtam a PdCl_2 oldatot, majd folyamatos kevertetés közben a redukáló hidrazin-hidrát oldatát. A kísérletek egyik részében a Pd^{2+} -ion koncentrációt állandóan ($c_{\text{Pd}^{2+}}^0 = 0,075 \text{ mmol/l}$) tartva változtattam a hektorit koncentrációját 0,5 - 0,001 g / 100 ml közötti tartományban.



12. ábra: A részecskeképződés követése hektoriton (a) $c_{\text{hektorit}} = 0,5 \text{ m/v } \%$, $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,075 \text{ mmol/l}$ és (b) $c_{\text{hektorit}} = 0,001 \text{ m/v } \%$, $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,075 \text{ mmol/l}$

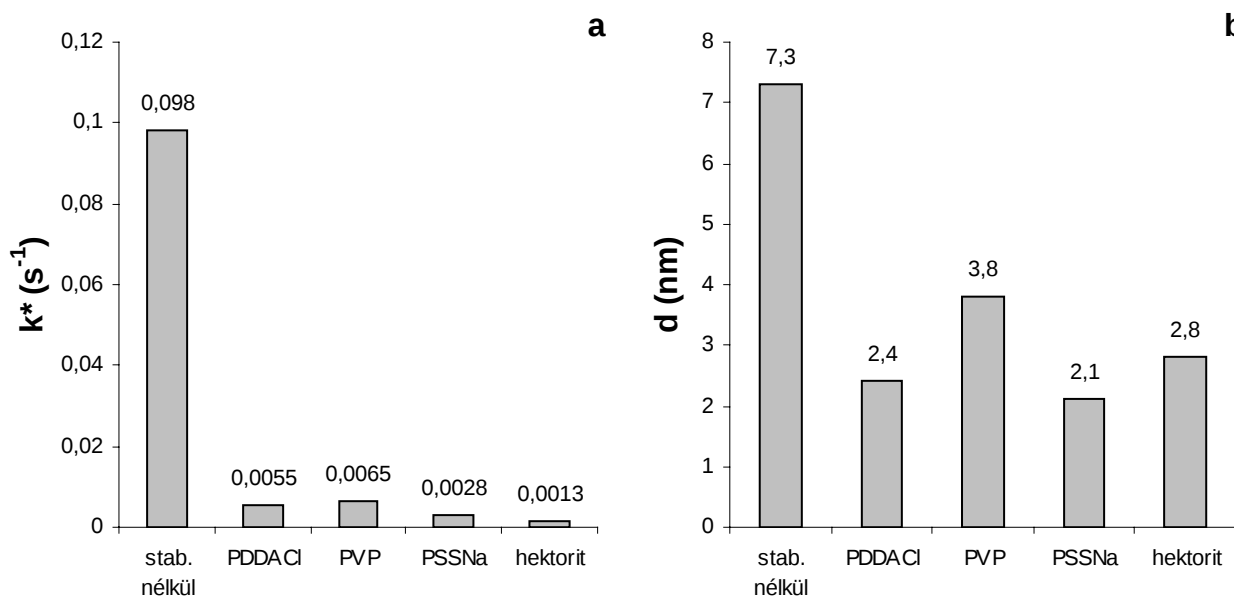


13. ábra: Hektorittal stabilizált Pd^0 részecskék képződésének abszorbancia ($\lambda = 600 \text{ nm}$) vs. idő görbéi állandó kiindulási Pd^{2+} -ion koncentráció ($c_{\text{Pd}^{2+}}^0 = 0,075 \text{ mmol/l}$) mellett változtatva a hektorit koncentrációját (a); és állandó hektorit koncentráció ($0,02 \text{ g} / 100 \text{ ml}$) mellett változtatva a kiindulási Pd^{2+} -ion koncentrációját (b)

A 12. a ábrán a legnagyobb koncentrációjú ($0,5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$) szuszpenzióban végrehajtott mérés közben regisztrált spektrumokat mutatom be. Látható, hogy a redukció

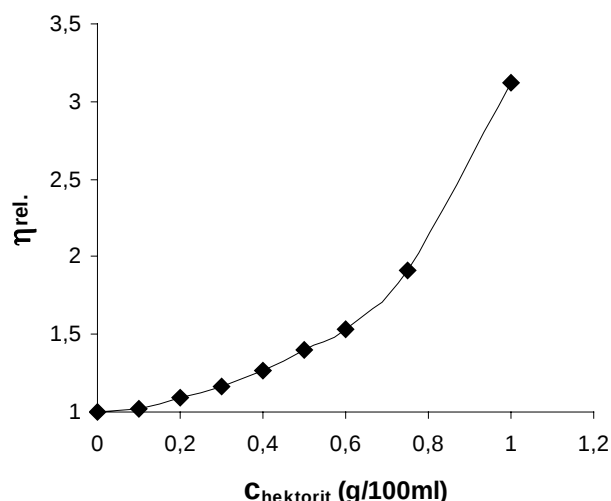
alatt a kiindulási spektrum nem sokat változik, kissé felfelé tolódik. Az abszorbancia értékeket $\lambda = 600 \text{ nm}$ -nél olvastam le és ábrázoltam az idő függvényében (13. ábra).

A 14. a ábra összefoglalva tartalmazza a vizsgált stabilizálószeresek esetén meghatározott sebességi állandókat. Látható, hogy a hektorit a polimereknél jobban lassítja a redukciót. Valószínűleg a lemezek szerkezetképzése a viszkozitás növekedésén keresztül akadályozza a redukálószer áramlását a közegben, ezáltal azok később érik el a palládiumionokat. Az elmélet megerősítéséhez több koncentrációnál is megmértem a hektorit szuszpenzió relatív (vízhez viszonyított) viszkozitását Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel, amit a 15. ábrán mutatok be.



14. ábra: A különböző stabilizálószerekkel kapott látszólagos sebességi állandók (a) és részecskeátmérők (b)

A szuszpenzió koncentrációjának növelése láthatóan a viszkozitás növekedését okozza. Eszerint lehetséges, hogy a hektorit lemezek jelenléte miatt diffúziógátolttá vált a redukció. Persze a viszkozitás növekedésén túl a lassító hatáshoz nagymértékben hozzájárul az is, hogy a Pd^{2+} speciesek nagyrészt adszorbeált állapotban vannak a felületen.

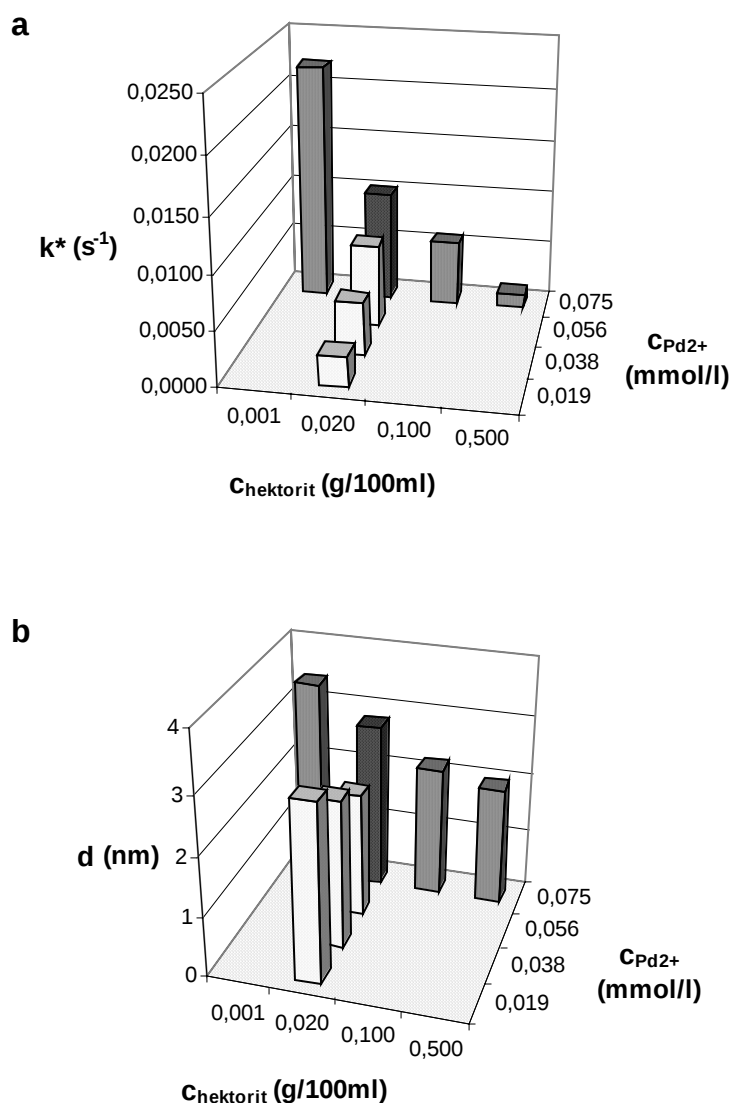


15. ábra: A hektorit relatív viszkozitásának változása a szuszpenzió koncentrációjával

3. táblázat: Hektorittal stabilizált rendszerek összetétele, a kinetikai paraméterek és a részecskeátmérők

stabilizátor és koncentrációja (g/100ml)		C ⁰ _{Pd2+} (mmol/l)	Pd tartalom (m/m%)	Pd tartalom (mmol/g)	k* (s ⁻¹)	τ _{1/2} (s)	S	d (nm)
hektorit	0,5	0,075	0,16	0,015	0,0013	533,19	2,80	2,0
	0,1	0,075	0,79	0,075	0,0059	117,48	2,54	2,2
	0,02	0,075	3,84	0,375	0,0102	67,95	2,00	2,8
	0,02	0,056	2,89	0,280	0,0075	92,42	2,57	2,1
	0,02	0,038	1,98	0,190	0,0048	144,41	2,23	2,5
	0,02	0,019	1,00	0,095	0,0028	247,55	1,84	3,0
	0,001	0,075	44,39	7,500	0,022	31,51	1,61	3,4

Kiseb hektorit koncentráció (0,001 g / 100 ml) mellett vizsgálva a folyamatot a 11. b ábra szerint változik a spektrum. A hektorit koncentrációjának csökkenésével a reakció sebessége nő, a meghatározott látszólagos sebességi állandók a 3. táblázatban, az A vs. t grafikonok a 13. a ábrán vannak összefoglalva. A látszólagos sebességi állandó (k^*) az 500-szoros hígulás következtében jelentősen ($0,0013 \text{ s}^{-1} \rightarrow 0,022 \text{ s}^{-1}$) növekszik. A spektrum nagyon hasonló a vízben felvetthez (4. ábra), de az alapvonal emelkedése és az A vs. t görbe kezdeti meredeksége lényegesen kisebb. Eszerint még ebben a kis koncentrációban is érvényesül a szilikát lemezek stabilizáló hatása. Ha a 16. a és b ábrát nézzük, látható, hogy a hektorit koncentrációját csökkentve nagyobb részecskék növekedtek. Nem meglepő ez, ha figyelembe vesszük a hektorit tömegére vonatkoztatott palládium tartalom jelentős változását (3. táblázat).



16. ábra: A látszólagos sebességi állandók (a) és a részecskeátmérők (b) függése a prekursor és a hektorit koncentrációjától

A 0,02 g / 100 ml-es, állandó koncentrációjú hektorit szuszpenzióban vizsgáltam a prekursorionok sebességmeghatározó szerepét (14. b ábra). A PdCl_2 oldat koncentrációja a PDDACl -el stabilizált szolokhoz hasonlóan 0,019 mmol/l és 0,075 mmol/l között változott. (A 3. táblázat a szilárd hordozóra számítva mmol/g -ban és m/m % -ban is tartalmazza a hozzáadott palládium mennyiségét.) A Pd^{2+} -ionok adszorpcióját hektoriton külön kísérletben ellenőriztem. Az alábbi táblázat a hozzáadott és a megkötődött spécieszek mennyiségét tartalmazza.

4. táblázat: Pd^{2+} -ionok adszorpciója hektoriton

n^a (mmol/g)	n^s (mmol/g)
0,006	0,005
0,024	0,023
0,046	0,046
0,072	0,070
0,108	0,105
0,144	0,142

n^a : hozzáadott Pd^{2+}

n^s : adszorbeálódott Pd^{2+}

Az adszorpció kísérletet 1g/100ml koncentrációjú szuszpenzióban hajtottam végre, az adszorpció idő 24 óra volt. A Mg-szilikáton adszorbeálódott palládiumionok mennyiségét a felülúszok UV-VIS abszorpció spektrumai alapján határoztam meg. Látható, hogy a vizsgált koncentráció-tartományban az összes ion megkötődött a hordozón, vagyis a nukleáció a felületen megy végbe.

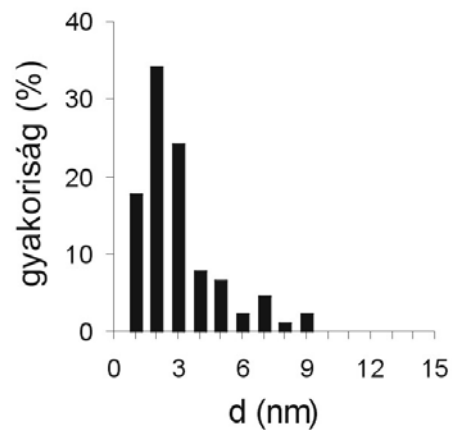
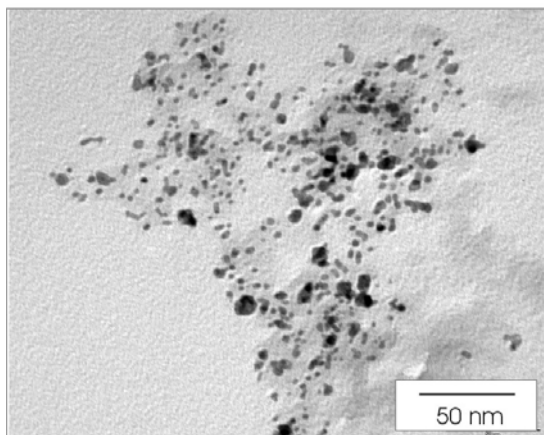
A különböző Pd^{2+} -ion koncentrációjú rendszerekben meghatározott A vs. t görbék kezdeti meredeksége a koncentráció csökkenésével fokozatosan csökken, ezt a felezési idő jelentős növekedése ($67,95 \text{ s}^{-1} \rightarrow 247,5 \text{ s}^{-1}$) teszi számszerűvé (ld. 3. táblázat). Megfigyelhető továbbá az alapvonal-eltolódás mértékében való változás is. A hektorit koncentrációjának növelésekor az alapvonal egyre kevésbé tolódott el (13.a ábra). Igaz, hogy a redukció lassúbb, de a rendelkezésre álló nagy felület korlátozza az aggregáció lehetőségét, ennek megfelelően a számolt részecskeméret is csökkentek (16.b ábra). A prekursorion koncentrációjának csökkenése szintén csökkenti az alapvonal eltolódását. Ha a részecskeméret alakulását nézzük, kezdetben csökken, majd nő a méret, amely a primer részecskék aggregációját is jelentheti. Eszerint van egy optimális koncentráció-tartomány, ahol a gócképződés sebessége maximális, és a legkisebb méret érhető el. Nagyobb koncentrációnál az anyagutánpótlás következtében híznak a részecskék, a koncentráció csökkenése viszont annyira lelassíthatja a folyamatot, ami már a részecskék növekedésének kedvez.

Végezetül a kísérletekben tesztelt stabilizátorokkal elérhető részecskeátmérőket a 14.b ábrán mutatom be. Megállapítható, hogy mindegyikkel sikeresen szabályozható a részecske képződés sebessége és a részecskeméret.

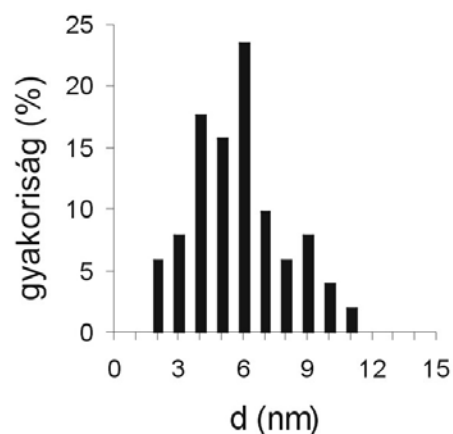
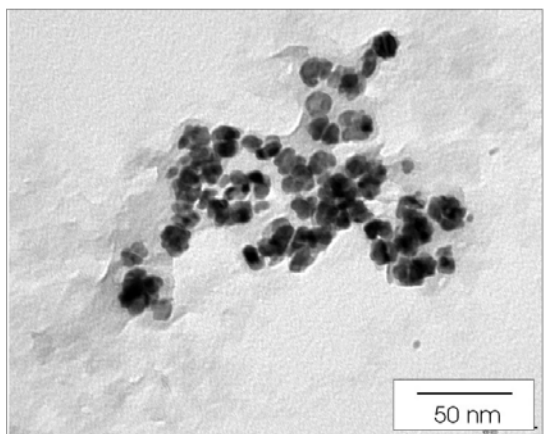
A kísérletekben képződő palládium részecskék méretét TEM-mel próbáltam meghatározni. Csak a legkisebb hektorit koncentrációjú mintáról készült értékelhető felvétel.

(Nagyobb szuszpenzió koncentrációnál nem tudtam értékelhető TEM felvételeket készíteni, mert a hektorit teljesen leárnyékolta a palládium részecskéket.)

a



b

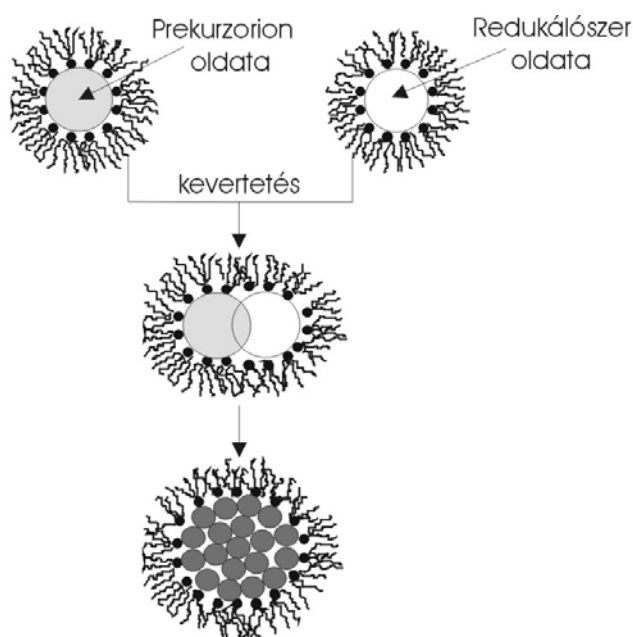


17. ábra: A hektoriton előállított Pd° részecskék ($c_{\text{hektorit}} = 0,001 \text{ m/v } \%$ és $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,075 \text{ mmol/l}$, $d_{\text{átl.}} = 2,3 \text{ nm}$) elektronmikroszkópos felvételei és a hozzájuk tartozó méreteloszlások (b: $d_{\text{átl.}} = 2,8 \text{ nm}$, c: $d_{\text{átl.}} = 6,2 \text{ nm}$)

A hektorit/palládium kompozitról 180000x-es nagyításon készült képeken (17. a és b ábrák) részben aggregálódott részecskék láthatók. A minta nem homogén. Az egyedi részecskék a PDDACl -lél stabilizált szol részecskékkal közel megegyező méretűek, azonban többségében a 3-12 nm-es átmérőjű aggregátumokká kapcsolódnak.

4.2. Pd nanorészecskék stabilizálása alkalláncokkal hidrofóbizált rétegszilikátokon etanol/tetrahidrofurán elegyekben

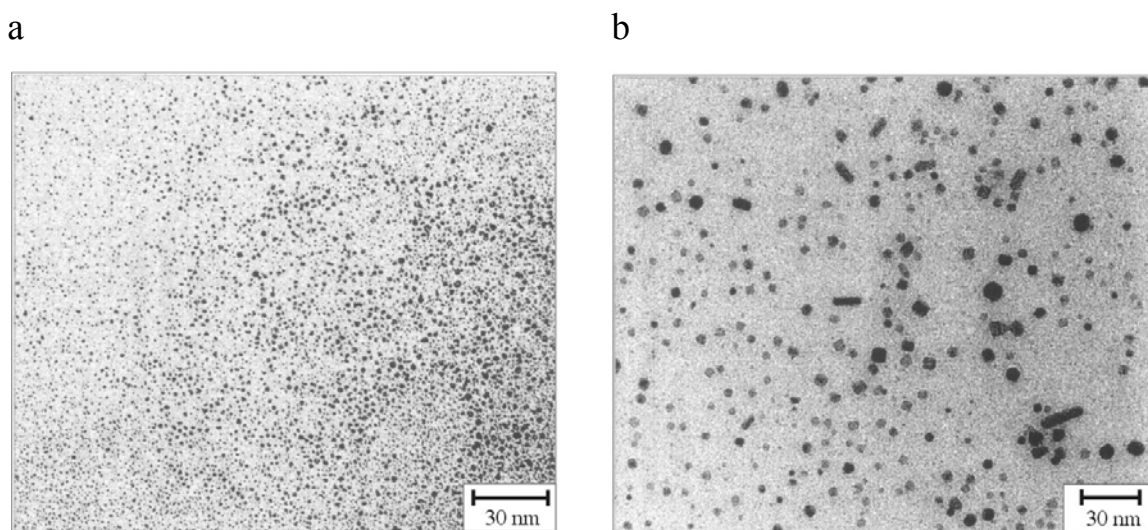
Amint az irodalmi részből is kitűnt, a nanorészecske előállítási eljárásokban az asszociációs kolloidoknak jelentős szerepük van. Egyrészt szerkezetképzésükkel szabályozzák a reakcióter nagyságát és ezáltal a kialakuló részecskék méretét, másrészt a felületükön adszorbeálódva megvédik őket az aggregációs folyamatoktól. A mikroemulziókutatás eredményei alapján lehetőségünk van arra, hogy a diszpergált fázis átlagos átmérőjét kis tartományban, könnyedén szabályozva tetszőleges cseppméretű (reakcióterű) mikroemulziót és stabil nanorészecskét állítsunk elő. Mindebből következik, hogy az elméleti összefoglalóban tárgyalt módszerek közül, egyik elterjedt nanotechnológiai módszer a mikroemulziókban, azon belül is a v/o típusú emulziók cseppjeiben történő szintézis.



1. ábra: A mikroemulziók nanotechnológiai alkalmazása, fém nanorészecskék szintézise mikroemulzióban

Ezzel a módszerrel sikeresen állítottam elő nanoméretű palládium részecskéket, amelyek referencia anyagként szolgáltak a továbbiakban bemutatott és előállított nanorészecskék összehasonlító minősítéséhez. A prekursor vegyület palládium-acetát ($\text{Pd}(\text{Oac})_2$) volt,

diszperzióközegként tetrahidrofuránt (THF), stabilizátorként tetradodecil-ammónium-bromidot (TDABr) alkalmaztam, a redukció etanollal történt [183]. Kísérleteimben az előzőleg modell-számításokkal meghatározott csepp sugara 10 nm volt, de az adott összetételű rendszerekben előállított részecskék átlag mérete 1-2 nm volt. Ez valószínűleg a felhasznált modellek közelítő voltának illetve annak tudható be, hogy a redukció során több kisebb átmérőjű nanorészecske keletkezik az etanol cseppben, mint a számított mennyiség. A tenzid védőréteg ennek megfelelően átrendeződik és beborítja a redukció során kialakuló fémklasztereket. A szolokban a Pd^0 tartalom növekedésével a részecskék mérete csökkent, amit a nagyobb nukleáció sebességéből adódó kedvezőbb $v_{\text{gőcképz.}} / v_{\text{gőcnöv.}}$ aránnyal magyarázható. Egy 20 nm átmérőjű csepp térfogata, azaz a nanoreaktor térfogata 3350 nm^3 -nek adódott. Abban az esetben, amikor a prekursorzt vízben oldva palládium-kloridként adtam a tenzides tetrahidrofurán oldathoz és nátrium-borohidriddel végeztem a redukciót, 1-10 nm-es részecskék képződtek. A prekursor koncentrációjának növelése növelte az átlag részecskeméretet és polidiszperzét a méreteloszlást.



2. ábra: Pd^0 nanorészecskék elektronmikroszkópos felvételei:
(a) etanol / THF / TDABr és (b) víz / THF / TDABr rendszerben előállítva

A duzzadó agyagásványok (montmorillonit, hektorit, szaponit, stb.) vizes közegben nagy belső felülettel rendelkeznek, ezért kiválóan alkalmasak arra, hogy felületükön és interlamelláris terükben néhány nanométer átmérőjű részecskéket állítsunk elő kolloid szuszpenziókban. A réteges szerkezetű szilikátlamellák közötti interlamelláris térben a

prekursorok adszorpciója és az azt követő részecskeképződés és -növekedés sztérikus okok miatt is korlátozott. Ebben az esetben az interlamelláris tér tölti be a nanoreaktor szerepet. Az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén és az MTA-SZTE Nanaoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportban Dékány Imre és munkatársai a szilárd/folyadék határfelületű adszorpciós réteget, mint "nanofázisú reaktort" alkalmazva víz/etanol elegyekben növesztettek palládium nanorészecskéket [184]. Az eljárás lényege az, hogy a prekursorionok és az alkohol molekulák is preferáltan adszorbeálódnak a szilárd felületen ($x_1^S \gg x_1$), ezáltal a diszperziós közegben, mint tömbfázisban nem képződik részecske. A részecskék méretét a hordozóhoz adagolt prekursorionok koncentrációjával, ill. a közeg elegyösszetételével szabályozták. A mért bázislap távolság szerint víz/etanol elegyben a duzzadt Na-montmorillonit lamellák közötti nanoreaktor térfogata $0,355 \text{ cm}^3/\text{g}$ volt.

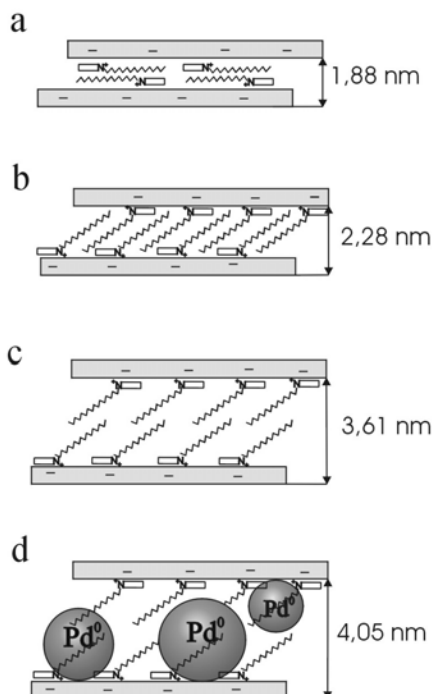
Organofilizált montmorilloniton organikus biner elegyben (pl. etanol/ciklohexán, etanol/toluol) is állítottak elő nanorészecskéket az etanol preferált adszorpcióját kihasználva [20]. Az organofilizáló molekula szénláncával változtatható a lamellatávolság, ami a részecskék méretének további szabályozását teszi lehetővé.

Ebben a fejezetben egy a fenti elven alapuló módszerrel előállított fém/agyagásvány kompozitok tulajdonságait tanulmányozom. A palládium nanorészecskék előállítása *in situ* módszerrel történt, a stabilizálást és a rögzítést elősegítő alkilláncok között, a réteges szerkezetű hordozó lamelláinak felületén. Az interlamelláris alkilláncsűrűséget változtatva vizsgáltam az előállított Pd/organofil montmorillonit kompozitok szerkezetét. A palládium részecskék az organofilizált hordozó hidrofób interlamelláris terében az etanol preferált adszorpcióját követően a prekursorionok hozzáadásával képződtek. Így lényegében a mikroemulziók cseppjében (mint nanoreaktorban) történő előállítás helyett a stabilizálás szerepét az organikus közegben duzzadó agyagásvány veszi át. A módszer előnye többek között az, hogy a nanorészecskét már a szintézis közben a hordozóra rögzítjük, továbbá, hogy a pozitív töltésű kationos tenzid nem kötődik a nanorészecske felületére (mint tette azt a mikroemulziók cseppjeiben növesztett részecskékkel), hanem a negatív töltésű szilikátrétegek felületén irreverzibilisen adszorbeálódik.

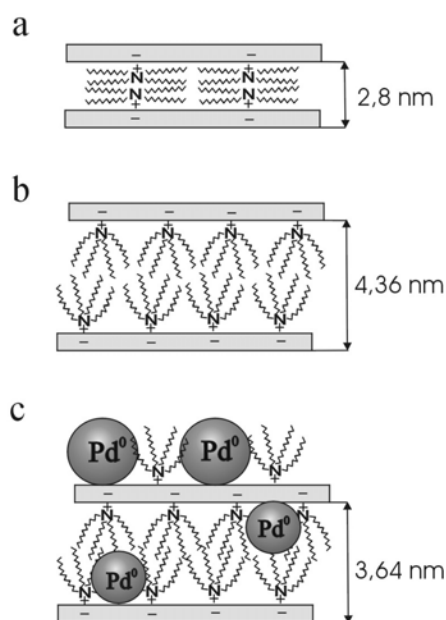
4.2.1. A hidrofóbizált rétegszilikátok szerkezetének vizsgálata

A hexadecil-piridinium-kloriddal (HDP) organofilizált montmorillonitok szerkezete Weiss és Lagaly munkásságából már a 70-es évek óta ismert [185]. Mivel a prekursorionok nemcsak az ásvány külső felületén, hanem a belső felületén, vagyis az interlamelláris

térfogatban is megkötődhetnek a THF-ban való duzzadás miatt fontos a bázislap távolság mérése szuszpendált állapotban is. A 4. és 5. ábra szerint bemutatott sematikus képet az XRD mérések alapján valószínűsíthetjük.



4. ábra



5. ábra

4. ábra: A HDP-montmorillonit interlamelláris szerkezete: (a) a láncok a réteg síkjával párhuzamos elrendeződésben, (b) 55° -os szöget bezárva a réteg síkjával, (c) teljesen expandált állapotban, (d) HDP-montmorillonittal stabilizált Pd^0 részecskék
5. ábra: A TDA-montmorillonit interlamelláris szerkezete: (a) a réteg síkjával párhuzamos elrendeződés száraz állapotban, (b) a réteg síkjára merőleges elrendeződés organikus közegben, duzzadt állapotban, (c) TDA-montmorillonittal stabilizált Pd^0 részecskék THF közegben

A HDP-montmorillonit száraz állapotban mért bázislap távolsága $d_L = 2,18$ nm, amely közel azonos a 4. b ábrán bemutatott kettősréteg szerkezetre vonatkozó számított adattal ($d_L = 2,28$ nm). THF-ben a HDP-montmorillonit jól duzzad, $d_L = 3,96$ nm. Tehát a lamellák eltávolodnak egymástól és a 4. c ábrán bemutatott expandált kettősréteg orientáció valósul meg, az alkiláncok 35° -os dőlésszögét feltételezve. A számított bázislap távolság $n_c = 16$ esetére $d_L = 0,96 + [(n_c \cdot 0,127 + 0,28) \cdot \sin 35^\circ] = 2,28$ nm ha egy alkilánchossz távolságra, és $d_L = 3,61$ nm, ha két alkilánchossz távolságra (vagyis teljesen expandált állapotra) történik az expanzió. A kísérleti adattal összevetve látható, hogy az utóbbi szerkezet valósul meg. Ismerve a kísérleti d_L értéket, kiszámíthatjuk azt a szabad interlamelláris térfogatot, amelyben

mint “nanoreaktorban” a részecske növekedésére lehetőség van. Ha az interlamelláris térfogat $V_{\text{int}} = 0,232 \cdot (d_L - 0,96) \text{ nm}^3 / (\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$ formula egység (továbbiakban FE) és a HDP molekula térfogata $V_{\text{alk}} = [(n_c \cdot 0,127 + 0,28) \cdot 0,205] + 0,12 \text{ nm}^3$ (ahol egy formula egységnyi terület $0,232 \text{ nm}^2$, az egyenes láncú telítettlen szénhidrogén molekulák átlagos keresztmetszete $0,205 \text{ nm}^2$, a metil végcsoport hossza $0,28 \text{ nm}$, a piridinium gyűrű térfogata pedig közelítőleg $0,12 \text{ nm}^3$, n_c pedig az alkilánc szénatomszáma), akkor az agyagásvány rétegtöltését figyelembe véve (montmorillonit esetén $\zeta = 0,32$) a $V_f = V_{\text{int}} - \zeta \cdot V_{\text{alk}}$ összefüggés megadja a szabad folyadéktérfogatot egy $(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$ formula egységre (FE) vonatkozóan [186]. Az XRD mérésekből számított d_L értékekből HDP-montmorillonit esetén $V_f = 0,507 \text{ nm}^3 / \text{FE}$ ($0,61 \text{ cm}^3 / \text{g}$) THF-ben, és $V_f = 0,401 \text{ nm}^3 / \text{FE}$ ($0,48 \text{ cm}^3 / \text{g}$) etanolban. Kis mennyiségű etanolt tartalmazó THF/etanol elegyekben ($x_1 = 0,005; 0,01; 0,02$) is megmértük d_L értéket, amely rendre. $4,08; 4,25$ és $4,39 \text{ nm}$. Ez azt jelenti, hogy a THF/etanol elegyben tovább növekszik az interlamelláris expanszió mértéke, így $V_f = 0,534; 0,574; 0,601 \text{ nm}^3 / \text{FE}$ -re növekszik. Ez a duzzadási effektus azért is fontos, mert a $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ redukciója ezen összetételeknél valósul meg a határfelületi rétegben. Nagyobb etanol koncentrációknál nem végeztem vizsgálatokat, mivel tovább növelve az etanol koncentrációját, az alkohol mennyisége a tömbfázisban is oly mértékben megnövekszik, hogy a redukció már ott is lejátszódik és így mikrokristályos Pd^0 részecskék is keletkezhetnek.

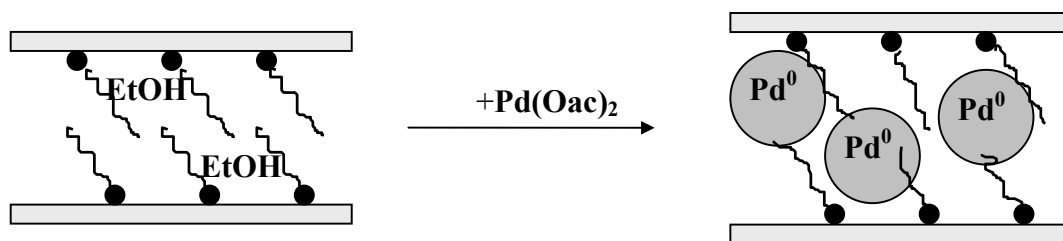
Korábbi elegyadszorpciós vizsgálatok alapján már megállapították [20,184], hogy kis etanol koncentrációknál ($x_1=0,005-0,02$) az etanol preferáltan adszorbeálódik a felületi rétegben, vagyis az interlamelláris térben (a nanoreaktorban) az összetétel $x_1^s = 0,6-0,8$ móltörtnek felel meg. A redukció során a Pd^{2+} -ionok tehát nagy koncentrációban érintkeznek a redukálószerrel, és ez a biztosíték arra, hogy a nanorészecskék csak az említett V_f interlamelláris adszorpciós térfogatban keletkezzenek. A redukció tehát nagy valószínűséggel csak ebben a hidrofóbizált térfogatrészben valósulhat meg, stabilizálva ezzel a nanorészecskéket a szilikátlamellák között.

Ha a hidrofóbizálást négy alkiláncot tartalmazó kationos tenziddel (TDABr) végezzük, akkor sztérikus okok miatt lényegesen nagyobb d_L értékeket mérhetünk. Száraz állapotban, 50 %-os kationcsere mellett még elférnek az alkiláncok a lamellák között fekvő kettősréteg orientációban (TDA-montmorillonit minta 5. a ábrán). A mért $d_L = 2,91 \text{ nm}$, ami jól egyezik a 2×2 fekvő alkiláncréteget feltételezve számolt $d_L = 4 \cdot 0,46 + 0,96 = 2,8 \text{ nm}$ lamellatávolsággal. Az 50 és 100 %-os kationcserével előállított TDA-montm.I. és II. jelű minták száraz állapotban hasonló tenzidorientációra utalnak ($d_L = 2,91 \text{ nm}$ és $3,12 \text{ nm}$). Ha a

TDA-montm.II. mintát THF-ben duzzasztjuk, akkor a bázislaptávolság $d_L = 4,13$ nm-re növekszik, ami megközelíti a merőleges orientációjú kettősréteg szerkezettel számított $d_L = 2 \cdot (n_c \cdot 0,127 + 0,28) + 0,96 = 4,36$ nm-t (5. B). Ezen bázislap távolságokból is kiszámítható a $V_{int} - \zeta \cdot V_{alk} = V_f$ szabad interlamelláris térfogat értéke, amely a TDA-montm.I. mintánál $0,356 \text{ nm}^3 / \text{FE}$ ($0,42 \text{ cm}^3 / \text{g}$) és a TDA-montm.II. mintánál $0,262 \text{ nm}^3 / \text{FE}$ ($0,25 \text{ cm}^3 / \text{g}$). Az adatokból láthatjuk, hogy lényeges különbség van a THF-ben diszpergált HDP-montmorillonit és TDA-montmorillonit minták között, a reakcióra rendelkezésre álló térfogatok tekintetében is. A minták számolt és mért d_L értékeit a 63. oldalon az 1. táblázat tartalmazza.

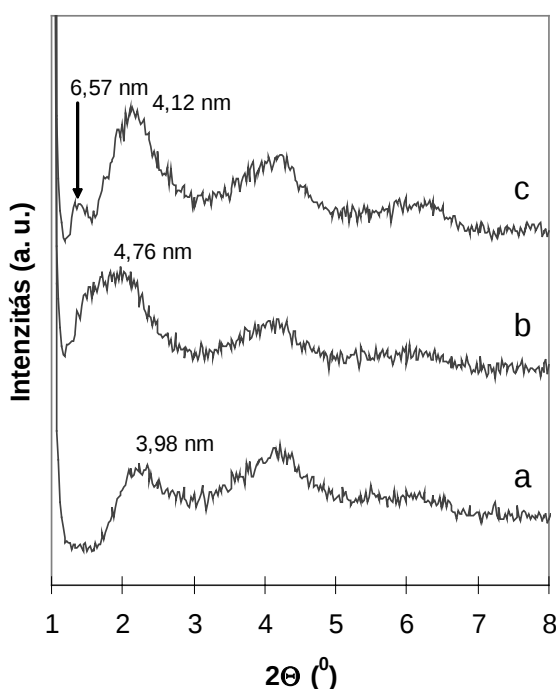
4.2.2. Palládium nanorészecskék előállítása hidrofóbizált rétegszilikátokon

A hidrofób montmorillonitokból: HDP-montm., TDA-montm.I. (50 % c.e.c. ioncserélt) és TDA-montm.II. (100 % c.e.c. ioncserélt) THF-ben 63 m/v %-os szuszpenziót készítettem. A szuszpenzióhoz $x_1 = 0,005$; 0,01 és 0,02 törfogattört összetételnek megfelelően etanolt adtam, amely egyrészt növeli a hidrofób rétegszilikát duzzadását, másrészt a Pd^{2+} -ionok redukálószeré is. Ezután állandó kevertetés közben THF-ben oldott $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ -t adtam 0,1; 0,15 és 0,20 mmol /1,5 g organofil montmorillonit mennyiségben a szuszpenzióhoz. A redukciót a szuszpenzió színének sötétedése jelezte. Nagyobb $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ koncentrációknál a szuszpenzió színe 24 órás kevertetés után feketére változott. A minták fémtartalma a hordozóra nézve a 1,06 (Pd1 minta), 1,6 (Pd2 minta) és 2,12 m/m% (Pd3 minta). A szintézis elvi vázlata a 3. ábrán látható.

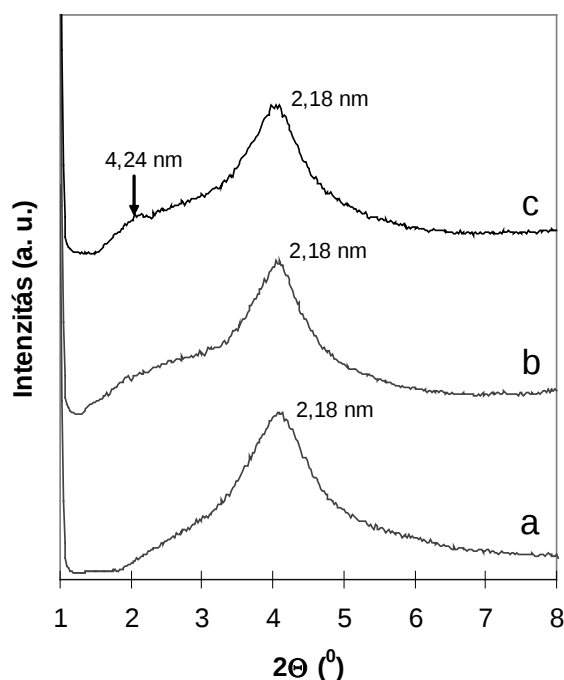


3. ábra: Nanorészecskék előállításának lehetősége a hidrofóbizált rétegszilikát interlamelláris terében

A következőkben vizsgáljuk meg, mi történik a hidrofób montmorillonitok szerkezetével, ha a szuszpenzióhoz számított mennyiségű $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ -t adunk, illetve ha az reagál a határfelületi fázisban preferáltan adszorbeálódott etanollal. (Mint az előzőekben kiszámítottam, duzzadt állapotban a lamellák között elegendő V_f térfogatú magas alkoholtartalmú folyadék van ($x_1^s = 0,6 - 0,9$), amelyben a redukció lejátszódhat.)



6. ábra



7. ábra

6. ábra: A THF-ben szuszpendált HDP-montm. (a), 1,6 m/m % Pd tartalmú minta (b), és a 2,12 m/m % Pd tartalmú minta (c) röntgen diffraktogramja

7. ábra: A szárított HDP-montm. (a), 1,6 m/m % Pd tartalmú minta (b), és a 2,12 m/m % Pd tartalmú minta diffraktogramja

A 6. ábrán látható XRD felvételek szerint a d_{001} reflexiók a bevitt fémtartalommal - ha kis mértékben is - a kisebb 2θ szögek felé tolódnak el, jelezve azt, hogy a szuszpenzióban a Pd^0 részecskék megjelenése bázislaptávolság növekedést okoz. Az 1. táblázat adataiból az is kitűnik, hogy ha a HDP-montmorillonitra $x_1 = 0,02$ THF/EtOH elegyben bevisszük a $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ prekursor 0,1 - 0,3 mmol/g mennyiségben, $d_L = 4,05 - 6,57$ nm közötti értékeket vesz fel, azaz nem változott számottevően az eredeti THF/EtOH elegyben mért bázislaptávolság ($d_L = 4,39$ nm).

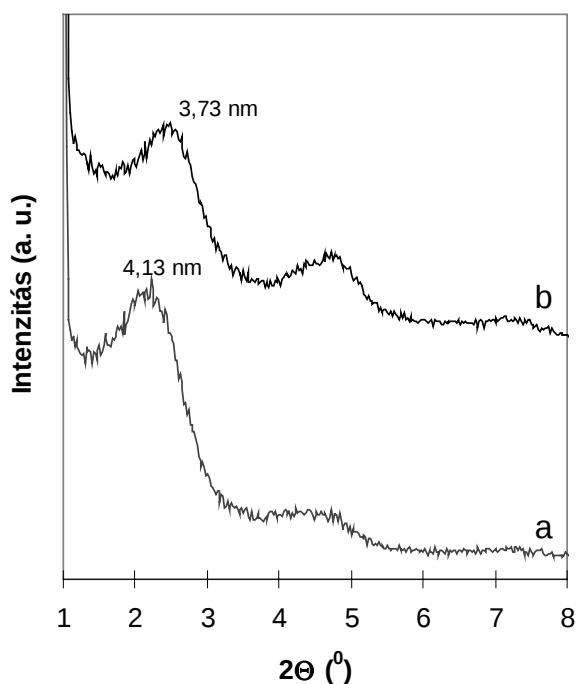
1. táblázat: Hidrofóbizált montmorillonitok bázislaptávolságai (nm-ben)

Hidrofóbizált montmorillonit minták		HDP-montm.	TDA-montm.I.	TDA-montm.II.
számolt	d_L , szárított	1,88	2,80	2,80
bázislaptávolságok	d_L (I)	2,28	-	-
	d_L (II)	3,61	4,36	4,36
kísérleti	d_L , szárított	2,18	2,91	3,12
bázislaptávolságok	d_L (THF)	3,98	3,40	4,13
	d_L (EtOH)	3,35	3,35	3,33
	d_L (THF/EtOH)	4,39	3,79	3,87
	d_L Pd1, szárított	2,18 ($d_{\text{átl.TEM}} = 2,4$ nm)	2,90	3,14
	d_L Pd2, szárított	2,18 ($d_{\text{átl.TEM}} = 3,5$ nm)	2,89	3,12
	d_L Pd3, szárított	4,24; 2,18 ($d_{\text{átl.TEM}} = 4,1$ nm)	2,89 ($d_{\text{átl.TEM}} = 3,4$ nm)	3,12 ($d_{\text{átl.TEM}} = 2,9$ nm)
	d_L Pd1, szuszpendált	4,05	3,60	3,64
	d_L Pd2, szuszpendált	4,75	3,65	3,70
	d_L Pd3, szuszpendált	6,57; 4,12	3,06	3,73

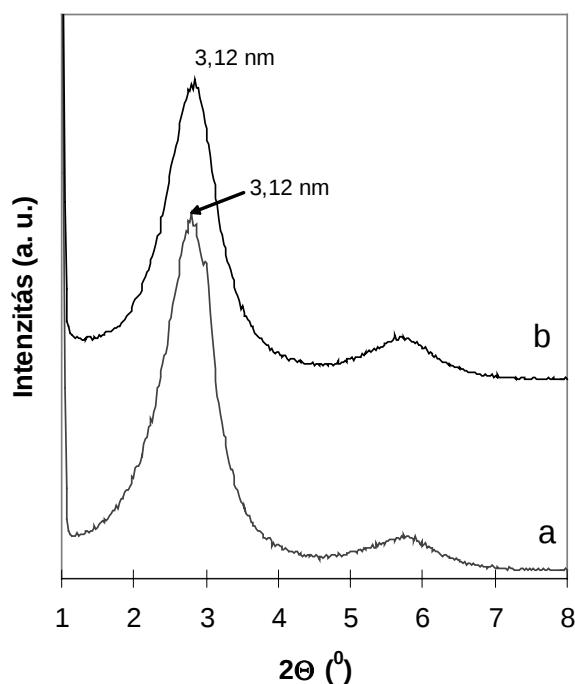
Pd1 minta: 1,06 m/m% Pd, Pd2 minta: 1,60 m/m% Pd és Pd3 minta: 2,12 m/m% Pd tartalmat jelent
 d_L (I): részlegesen expandált szerkezet, d_L (II): teljesen expandált szerkezet

A szuszpenziót beszárítva (45 °C-on) a THF és az etanol elpárolog. A szárított állapotban mért adatok ($d_L = 2,18$ nm) megegyeznek a szárított HDP-montmorillonitra mért értékkel. A legnagyobb fémtartalmú (3,1 % Pd) minta XRD-felvételén azonban új reflexió jelenik meg, szuszpenzióban 6,57 nm, míg porban 4,24 nm-es bázislaptávolságnál (ld. 6. és 7. c jelű ábrákat). Ezen új csúcs a kisebb fémtartalmú minták esetében valószínűleg egybeolvad a HDP- montmorillonit d_{001} elsőrendű reflexiójával, erre utal a csúcsok szélesedése. A számítható interlamelláris távolság: $d = 4,24$ nm - $0,96$ nm = $3,28$ nm, amely a beépült Pd° részecskék kiterjedésére jellemző adat.

A c.e.c. 50 % -ának megfelelő TDA-montm.I. organokomplexen mért d_L értékek 3,5 - 3,8 nm között változnak THF/EtOH elegyben. Ehhez képest a Pd° megjelenése az alkilláncok között 0,2 nm-rel csökkenti a bázislaptávolságot, ami nem tekinthető számottevő változásnak. A szuszpenziókat beszárítva a $d_L = 2,9$ nm körüli értéket mutat, amely jól egyezik a száraz állapotban mért TDA-montm. bázislaptávolságával (ld. 1. táblázat). Ebből arra következtethetünk, hogy a szárítás hatására a Pd° nanorészecskék a hordozó belső interlamelláris teréből kiszorulnak a hordozó külső felületére. A szintézis sikerességéről tehát az XRD adatok nem adnak felvilágosítást, erről csak a TEM felvételek szolgálnak bizonyítékkal (ld. később).



8. ábra



9. ábra

8. ábra: A THF-ben szuszpendált TDA-montm.II. (a) és a 2,12 m/m % Pd tartalmú minta (b) röntgen diffraktogramja

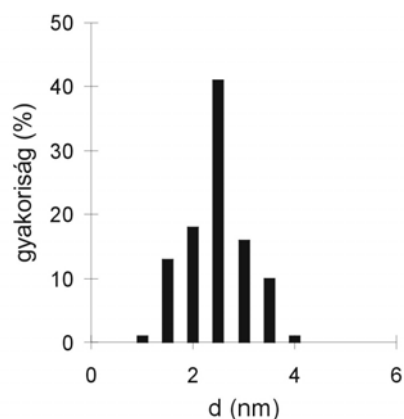
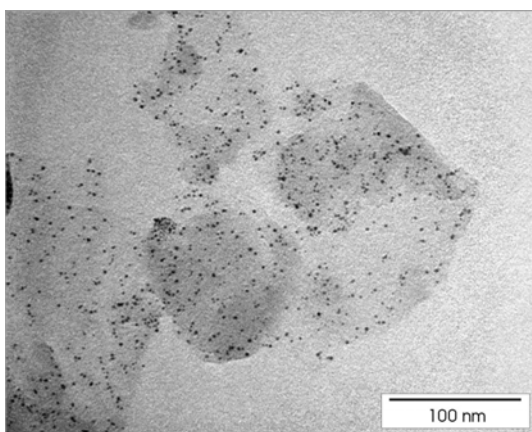
9. ábra: A szárított TDA-montm.II. (a) és a 2,12 m/m % Pd tartalmú minta diffraktogramja

Ha a TDA-montm.II., vagyis a teljesen organofilizált mintát vizsgáljuk lényegében ugyanezt állapíthatjuk meg. Amikor a Pd^0 részecskék is jelen vannak a szuszpenzióban $d_L = 3,66 - 3,73\text{ nm}$ között változik a THF/EtOH elegyben (ld. 8. ábra). Szárítás hatására viszont ismét az eredeti TDA-montm.II. mintára jellemző $d_L = 3,12 - 3,14\text{ nm}$ távolságokat kapjuk (ld. 9. ábra). Mindkét TDABr-rel organofilizált hordozónál tehát kimutatható, hogy szerepük a szintézisben, mint templát valószínűsíthető, mivel a preparálás során a rétegek közötti térben redukálódnak a Pd^{2+} -ionok, de a közeg eltávolítása után a részecskék a külső felületeken tartózkodnak. A Pd^0 nanorészecskék kiszorulásának oka elsősorban a szárítás során fellépő kontrakció. A nagy alkiláncsűrűség miatt - egy ioncserélő helyre négy alkilánc jut - nem maradnak üres “holt terek” vagy lyukak az organofil ásványban, amelyben a Pd^0 nanorészecskék bezáródhatnak.

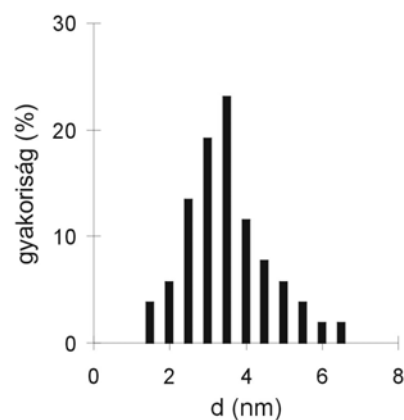
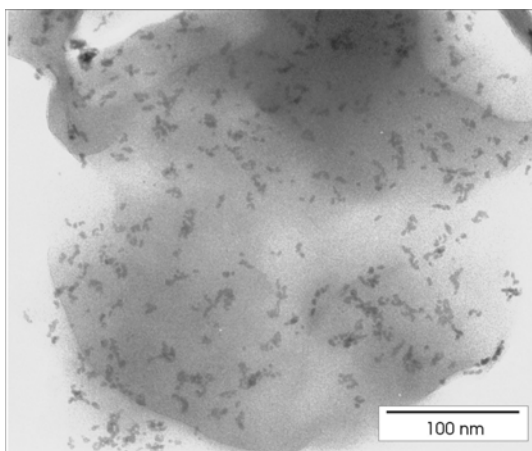
A következőkben vizsgáljuk meg a TEM felvételek eredményeit. A 10. ábrán a HPD-montmorilloniton preparált minták egyikét láthatjuk (Pd tartalom: 1,06 m/m %). A felvételeken a nagy kiterjedésű elmosódott árnyék a hordozóval azonosítható, az éles kontúrral elkülönülő fekete pontok, pedig a palládium részecskék. A montmorillonit gyűrött, egymáshoz tapadt lamellái, csipkézett, elmosódott kontúrral jelennek meg a felvételeken. A

Pd° részecskék átlagos mérete $d_{\text{átl.}} = 2,4 \text{ nm}$, szemcsék méreteloszlása közel monodiszperznek mondható. A felületi borítottság viszonylag nagy, amely arra utalhat, hogy a részecskék külső és belső felületein egyaránt jelen vannak. Az 1. táblázat adataiból kiderül, hogy az adagolt $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ koncentrációja befolyásolta a részecskék méretét. A fémtartalmat növelve ugyanis nagyobb részecskék keletkeztek.

a



b



10. ábra: A HDP-montm.-on (1,06 m/m % Pd, $d_{\text{átl.}} = 2,4 \text{ nm}$) (a) és TDA-montm.I.-en (2,12 m/m % Pd, $d_{\text{átl.}} = 3,4 \text{ nm}$) (b) előállított Pd° részecskék TEM felvételei és a méreteloszlások

A TDA-montm.I. mintán (Pd tartalom: 2,12 m/m %, 11. ábra) a részecskék átlagos átmérője $d_{\text{átl.}} = 3,4 \text{ nm}$, a TDA –montm. II. mintán $d_{\text{átl.}} = 2,9 \text{ nm}$. A nagyobb interlamelláris tenzidtartalom, tehát kisebb méretet eredményezett. A Pd° részecskék felületi eloszlása heterogénebb, részben aggregálódott szerkezetekkel. A aggregátumok valószínűleg a szárítás következtében a külső felületre szorult részecskék összetapadásával alakultak ki.

4.3. Palládium nanorészecskék stabilizálása makromolekulákkal és montmorillonit lamellákkal

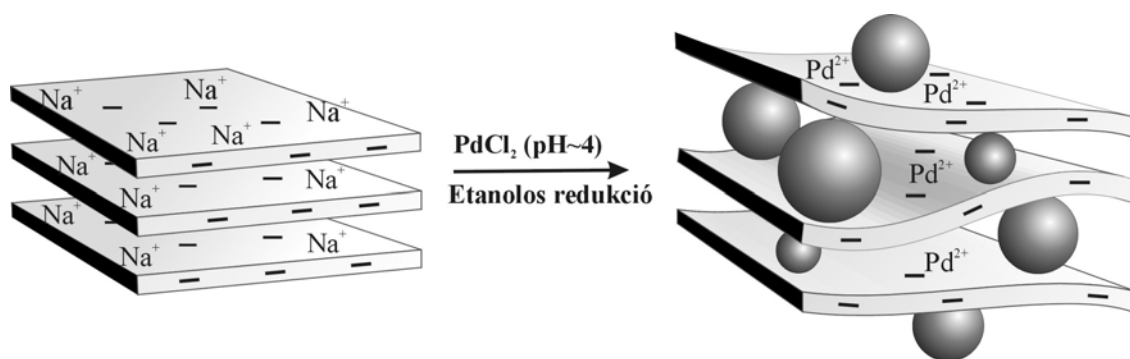
A következőkben az előző fejezetben leírt előállítási módszernél egyszerűbb, vizes közegben kivitelezhető nanorészecske-szintézist mutatok be. A módszer előnye, hogy az eljárás alatt szerves közeget és tenzidet nem alkalmaztam.

Mint azt a 4.1.2. szakaszban már tárgyaltam, vizes közegben fém prekursorokból homogén nukleációval néhány nanométeres átmérőjű polimerrel stabilizált fém nanorészecskéket állíthatunk elő. Heterogén nukleációval réteges szerkezetű szilikát adszorbens felületén, illetve interlamelláris terében szintén készíthetünk nanorészecske/hordozó kompozitokat, ekkor a nanorészecske stabilizátora maga a rétegszilikát (mint szervetlen stabilizátor és egyben hordozó mátrix agyag). Az irodalmi összefoglalóban ezekre a módszerekre számos példát említettem. Tekintettel a polimerek jól stabilizáló hatására, megkísértem a polimer / rétegszilikát komplexum együttes stabilizáló hatását felhasználni a szintéziseknél. Feltételeztem, hogy a két módszer kombinációjával rendkívül stabil - az interlamelláris térben polimerrel védett - nemesfém/polimer/rétegszilikát kompozitok keletkezhetnek.

4.3.1. Palládium nanorészecskék előállítása vizes montmorillonit szuszpenzióban

Először egy, az SZTE Kolloidkémia Tanszékén Szűcs Anna és Dékány Imre által Pd tartalmú montmorillonit előállítására kidolgozott szintézismódszert mutatok be, majd a kapott eredményeket összevetem a polimer/montmorillonit komplexum együttes stabilizáló hatásával. Az eljárás során a Pd^{2+} -ionokat - miután a szükséges mennyiséget az adszorpciós izoterma ismeretében kiszámították – ioncsere-adszorpcióval kötötték meg a felületen. A redukálószerként használt etanol mennyiségét az etanol-víz elegyadszorpciós többletizotermája és a nanofázisú reaktor megfelelő összetételének ismeretében határozták meg [184]. A prekuzorionok bevitele előtt a montmorillonit szuszpenzió hőmérsékletét 65°C -ra emelték, hogy a redukció a kívánt módon játszódjon le. A kiindulási Pd^{2+} -ion koncentrációk (c_0) a következők voltak: $\text{Pd}^\circ\text{-montm1}$: $0,19 \text{ mmol/dm}^3$, $\text{Pd}^\circ\text{-montm2}$: $1,05 \text{ mmol/dm}^3$, $\text{Pd}^\circ\text{-montm3}$: $1,45 \text{ mmol/dm}^3$.

A módszer részletes ismertetésétől disszertációmban eltekintek. Csak a szemléltető sematikus ábrát (1. ábra) és az így előállított palládium tartalmú montmorillonit minták jellemzőit mutatom be táblázatosan, az általam előállított mintákkal való összehasonlítás végett [184].



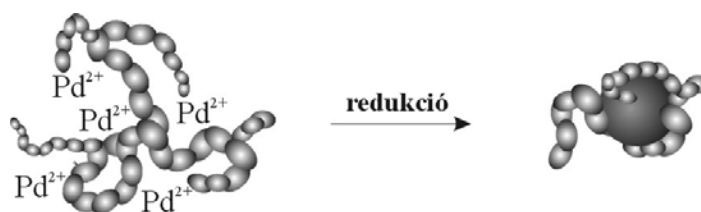
1. ábra: A Pd - montmorillonit előállításának illusztrálása [184].

1. táblázat: A Pd - montmorillonitok jellemzői [184].

minták kódja	Pd tartalom (m/m %, ICP)	d_{Sch} (nm, XRD)	$d_{\text{átl.}}$ (nm, TEM)	d_L (nm, XRD)
Na-montmorillonit	0	-	-	1,44
PdM1	0,502	10,7	2,2	1,49 ; 4,15
PdM2	0,998	18,0	4,7	1,49 ; 3,74
PdM3	2,533	22,0	6,3	1,48 ; 3,71

4.3.2. Polimerrel stabilizált palládium nanorészecskék előállítása homogén nukleációval

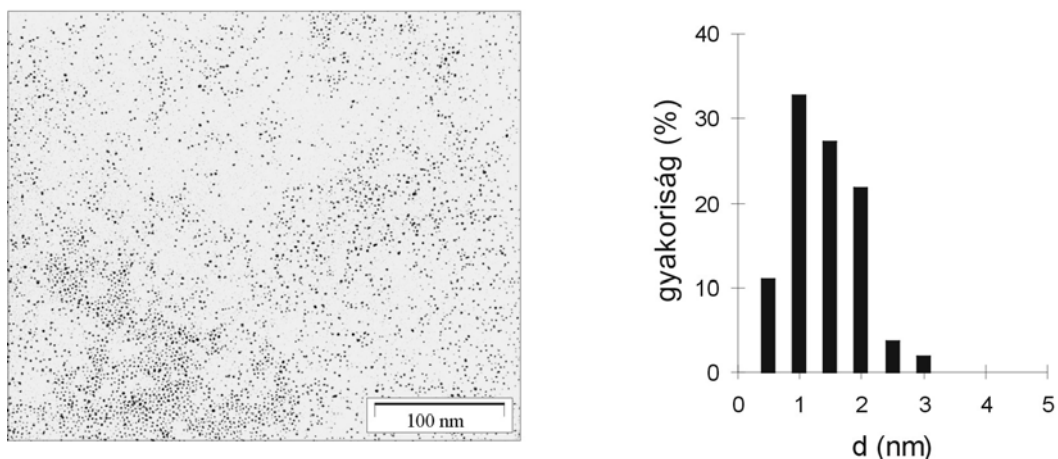
Ha a Pd^0 nanorészecskék stabilizálását makromolekulákkal valósítjuk meg, a 2. sematikus ábra szerint történik a szintézis. A 60 °C-ra melegített megfelelő összetételű polimeroldatokhoz (PVP, PDDA) állandó kevertetés mellett adtam hozzá a már etanolt is tartalmazó frissen elkészített 2 mmol/dm³-es (pH~4) PdCl_2 oldatot. Az így összeállított rendszerekben a prekursor koncentrációja minden esetben 0,2 mmol/dm³ volt.



2. ábra: Polimerrel stabilizált palládium nanorészecskék előállításának sematikus ábrája

Az alábbiakban a vízdoldható PVP és PDDACl stabilizáló hatását vizsgálom. A semleges PVP-vel gyakran találkozhatunk az irodalomban, mint a vizes közegben diszpergált fém nanorészecskék stabilizátorával. Ezért mindössze egy PVP koncentrációnál állítottam elő

nanorészecskéket abból a célból, hogy össze tudjam hasonlítani stabilizáló hatását a kationos PDDACl-lel. PVP 0,1 m/v % -os oldatában 0,5 mmol/dm³ Pd²⁺ koncentráció mellett, 2 v/v % etanol jelenlétében, 60°C – on, 3 óra alatt képződött a barnás-fekete színű Pd nanoszol, amelyben a részecskék átmérője a TEM felvétel szerint $d = 0,5 - 2,5$ nm volt. (A szolok összetételét és a meghatározott átlagos részecskeméreteket a 2. táblázat tartalmazza.)



3. ábra: A PDDAPd3 jelű szol TEM felvétele és a méreteloszlás ($d_{\text{átl.}} = 1,4$ nm)

Mivel a kationos PDDACl polimerrel való stabilizálásra az irodalomban nem találtam adatot, ezért több polimer koncentráció mellett is vizsgáltam a hatását, 0,003 - 0,06 m/v % koncentráció-tartományban, 18:1, 2:1, 1:1 monomer : Pd mólarány mellett. Az etanol redukáló hatására az oldat a PVP-vel stabilizált szolhoz hasonlóan, sötétbarna színű lett. A TEM felvételek szerint a részecskék mérete a monomer : Pd arány csökkenésével csak kis tartományban, de csökken. Ha komolyan vesszük ezt a méretváltozást - ami a mikroszkóp felbontókéességének határán mozog – az eddigi tapasztalatokkal ellentétes eredményről számolhatunk be. Az irodalom ugyanis a polimer : fém arány növelésének a méretcsökkentő hatásáról számol be. Az is igaz, hogy a PDDACl-t még nem vizsgáltak ilyen kísérletekben.

A 4.1.2. szakaszban a kinetikai mérésekhez összeállított rendszereknél extrém nagy polimer és kis Pd²⁺-ion koncentráció mellett növesztettem a részecskéket, hogy minél lassabban játszódjon le a redukció. Akkor a PDDACl-lel stabilizált, de hidrazinnal előállított szolok esetében hasonló eredményeket kaptam. Az UV-VIS spektrumok alapján számolt részecskeátmérők növekedését a lassúbb redukációs folyamattal magyaráztam.

A PVP-vel és a PDDACl-lel stabilizált szolokban a részecskék átlagos mérete közel megegyezett, a két polimer méretszabályzó képessége között az alkalmazott koncentrációban (0,06 g/ 100 cm³) nem tapasztaltam lényeges különbséget.

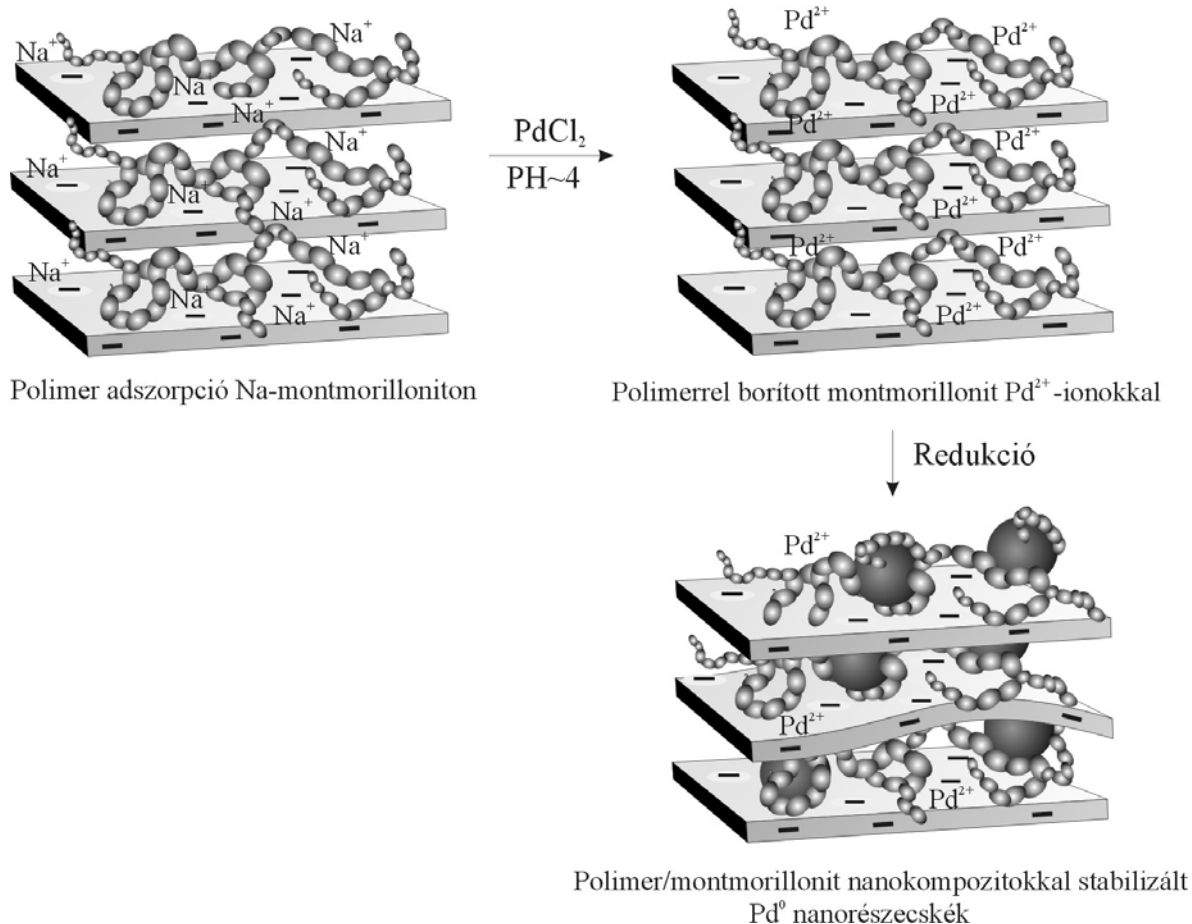
2. táblázat: A Pd - nanoszolok összetétele és az átlagos részecskeméret

Pd szolok	Pd tartalom (m/v %)	polimer tartalom (m/v %)	monomer/Pd molarány	d _{át.} (nm,TEM)
PDDAPd1	0,0021	0,0033	1	1,1
PDDAPd2	0,0021	0,0066	2	1,2
PDDAPd3	0,0021	0,0600	18	1,4
PVPPd1	0,0021	0,0600	26	1,3

4.3.3. Palládium nanorészecskék heterogén nukleációja polimerrel borított montmorillonit felületén

Vizes közegű polimer/rétegszilikát komplexumok interlamelláris terében *in situ* módon Pd⁰ részecskéket állítottam elő. A fém/polimer/montmorillonit kompozitok összetétele a 3. táblázatban található meg.

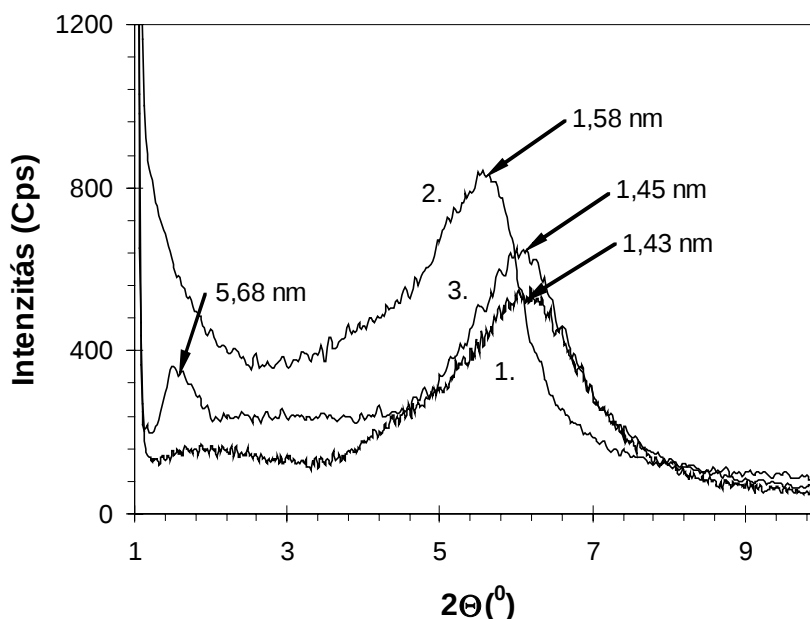
Ha a montmorilloniton és a polimeroldatban történő szintézist kombináljuk, akkor a 4. sematikus ábrán bemutatottak szerint képzelhetjük el a preparációs folyamatot. Először a polimert adszorbeáltattam a hordozón. A montmorillonitot a megfelelő koncentrációjú polimeroldattal 60 °C-on 24 órán át kevertettem, majd a polimer/rétegszilikát nanokompozithoz adtam a Pd²⁺-ionok gyengén savas vizes oldatának (pH = 4,0) és a redukálószernek az elegyét. A szuszpenziót tovább kevertetve 60 °C-on indul el a redukció. A redukciót etanolon kívül NaBH₄-el is végrehajtottam. Az eljárást úgy a PVP, mint a PDDACl esetén elvégeztem különböző polimer koncentrációknál és a hordozóra számított 2 m/m % Pd mennyiségnek megfelelő prekursor hozzáadásával. Az eredmények a 3. táblázatban összefoglaltan találhatóak. A táblázat az ICP-vel meghatározott palládium tartalmak szerepelnek. Megfigyelhető, hogy a polimer koncentrációját emelve egyre kevesebb fémet tartalmaznak a minták. Ezekben az esetekben a preparációt követően a centrifugálás utáni felülúszókban szemmel láthatóan barnás-fekete színű stabilizált fémrészecskék maradtak.



4. ábra: Pd^0 nanorészcsek előállítása polimer/montmorillonit kompozitokban

3. táblázat: Az etanolos redukcióval előállított Pd/polimer/montmorillonit minták jellemzői

minták kódja	Pd tartalom (m/m %, ICP)	polimer tartalom (m/m %)	monomer/Pd molarány	d_{Sch} (nm, XRD)	$d_{\text{átl.}}$ (nm, TEM)	d_L (nm, XRD)	$R = d_{\text{TEM}}/d_{\text{XRD}}$
PVPM	0,00	12,41	-	-	-	1,58	-
PVPPdM1	1,95	2,07	1	20,2	5,9	5,68 ; 1,45	1,26
PVPPdM2	1,93	4,07	2	16,2	3,8	3,24 ; 1,46	1,67
PVPPdM3	1,68	12,41	6,6	11,5	2,3	1,54	-
PDDAM	0,00	12,41	-	-	-	1,53	-
PDDAPdM1	2,01	3,01	1	21,7	3,6	1,45	-
PDDAPdM2	1,83	5,86	2	20,9	2,4	2,84 ; 1,47	1,30
PDDAPdM3	1,34	12,41	4,5	19,7	1,9	4,14 ; 1,52	0,61



5. ábra: A szárított Na-montmorillonit (1.), a PVPM kompozit (2.), és a PVPPdM1 minta (3) röntgen diffraktogramja

Az XRD mérésekből következtetni lehet a polimer adszorpciójára és a redukció során keletkező nanorészecskék beépülésére is. Az 5. ábrán bemutatott XRD felvételeken látható, hogy a (001) Bragg reflexió eltolódik a polimerek interlamelláris beépülése miatt. A bázislaptávolságok a Pd⁰ nanorészecskéket tartalmazó szárított mintákban $d_L = 1,45\text{-}1,54\text{ nm}$ -nek adódtak. Ez alapján a részecskék magassága nem éri el a $0,6\text{ nm}$ -t ($d = d_L - 0,96\text{ nm} = 1,54\text{ nm} - 0,96\text{ nm} \approx 0,6\text{ nm}$), igaz a nagyobb szögeknél megjelenő új reflexió ($d_L = 2,84 - 5,68\text{ nm}$) akár $4,7\text{ nm}$ -es részecskék rétegek közti jelenlétét is igazolni látszik, ami már a TEM eredményekkel is összevethető. A PVPPdM1 és a PVPPdM4 minták felvételéről készített méreteloszlási függvények alapján a kompozitokban akár $5\text{-}10\text{ nm}$ átmérőjük is megtalálható. Ezek valószínűleg a külső felületeken növekedtek (8. ábra).

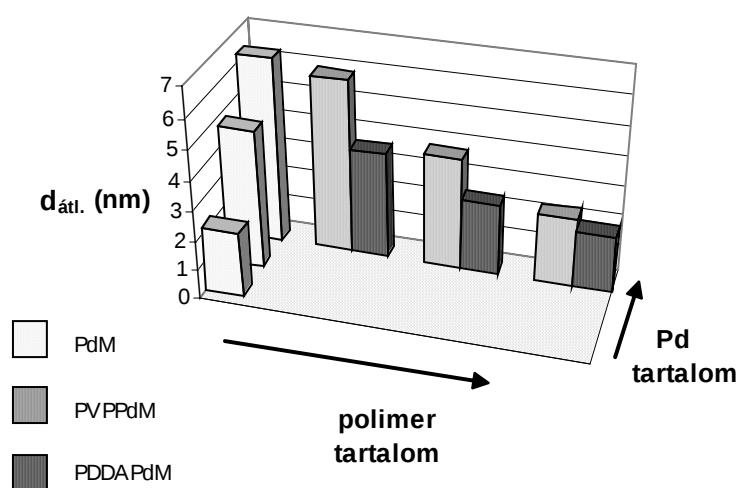
Ha etanol helyett NaBH₄-el történik a redukció, szintén megfigyelhető, hogy a részecskék interlamelláris képződése részben átalakítja a montmorillonit szerkezetét (ld. 4. táblázat).

4. táblázat: A Na-borohidrides redukcióval előállított Pd/polimer/montmorillonit minták jellemzői

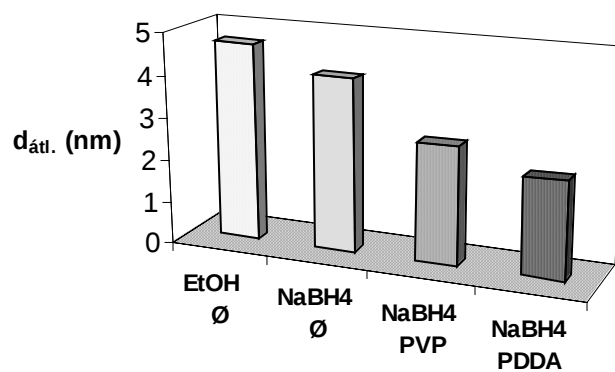
minták kódja	Pd tartalom (m/m %)	polimer tartalom (m/m %)	monomer/Pd molarány	d_{Sch} (nm, XRD)	$d_{\text{átl.}}$ (nm, TEM)	d_L (nm, XRD)	R (d_{TEM}/d_{XRD})
PdM4	1,0	-	-	-	4,1	3,95 ;1,57	1,4
PdM5	2,0	-	-	-	5,8	1,54	-
PVPPdM4	1,0	3,8	4	-	2,8	3,82 ;1,52	0,9
PDDAPdM4	1,0	3,8	2,7	-	2,3	4,16 ;1,54	0,7

A különböző redukálószerrel és stabilizáló polimerrel előállított részecskék TEM-mel meghatározott átlagos méretét a 6. és 8. ábrán összefoglalva mutatom be. Ezek szerint a bázislaptávolság eltolódásából számított különböző részecskeátmérőket a TEM vizsgálatok részben alátámaszthatják. A közölt adatokból megállapítható, hogy a részecskeméret a fémtartalommal nőtt. A stabilizációt elősegítő polimereket felhasználva kisebb részecskék képződtek, és mindkét polimer mennyiségét növelve méretcsökkenést tapasztaltam. A vizsgálatok szerint a PDDACl jobban csökkenti a méretet, mint a PVP. A NaBH_4 -el az etanolos redukciónál tapasztalthoz képest kisebb méretű részecskék képződtek monodiszperzebb eloszlásban ($d_{\text{átl.}} = 4,1$ és $5,8$ nm). Az erélyesebb redukálószer használata a göcképződés sebességét növelte, ami több kisebb részecske képződését eredményezte. A polimerek a borohidrides redukcióban is tovább csökkentették a részecskék méretét ($d_{\text{átl.}} = 2,8$ és $2,3$ nm), de a gyors nukleáció miatt már kevésbé érvényesül a PVP és a PDDACl méretszabályozó szerepe közötti különbség.

Összevetve a (001) bázislapreflexió eltolódásából és a TEM felvételek alapján számolt átlag méreteket egy másik lehetséges magyarázat is adható az eltérésekre. A TEM felvételeken a kör keresztmetszet miatt gömbnek látszó részecskék nem biztos, hogy valóban gömb alakúak ($R = d_{TEM} / d_{XRD} = 1$). Elvileg lehetséges, hogy anizometrikus nyújtott ellipszoid, vagy diszk alakú részecskéket látunk a TEM felvételeken, amelyeknek a hossz tengelyük (hosszúságuk, átmérőjük) nagyobb lehet, mint oldalnézetben az XRD-vel mért érték ($R > 1$). Ha ez a feltételezés igaz, akkor az interlamelláris térben szintetizált nanorészecskék anizometrikusak, szemben az oldatfázisban stabilizált izometrikus (közel gömb alakú, $R = 1$) részecskékkel.

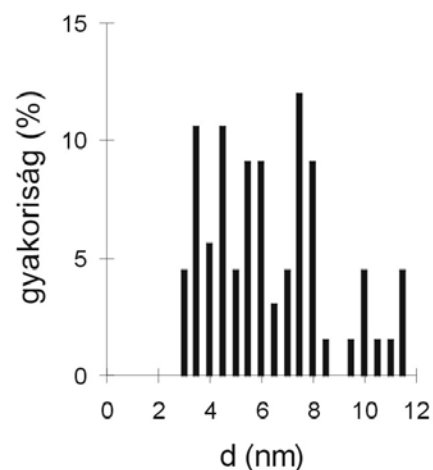
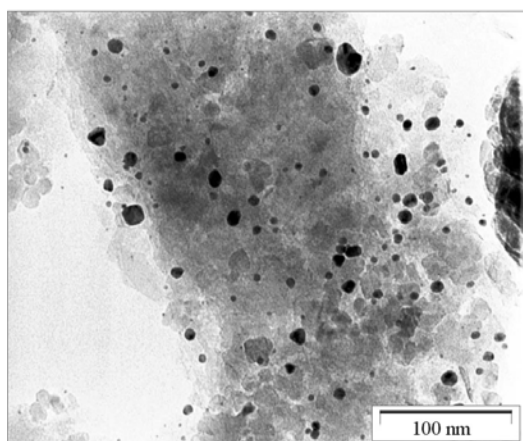


6. ábra: Montmorilloniton, etanolos redukcióval előállított palládium részecskék átlagos átmérői a palládium- és a polimer tartalom függvényében

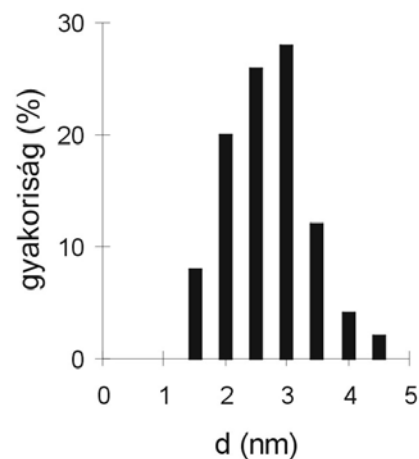
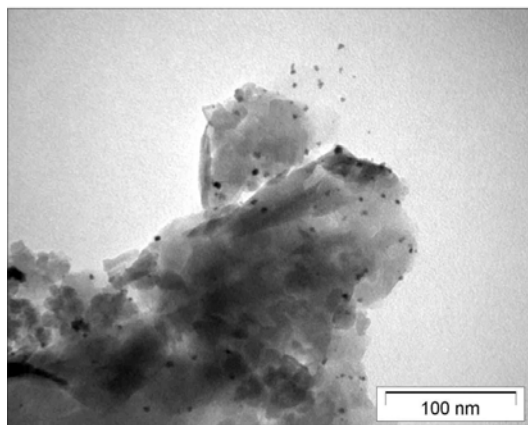


7. ábra: A részecskeméreték változása montmorilloniton az alkalmazott redukálószer és a stabilizáló polimer minősége szerint

a

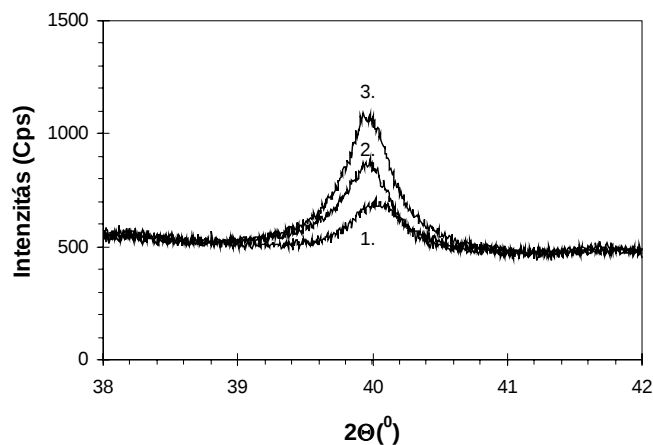


b



8. ábra: Pd° részecskéket tartalmazó montmorillonit minták TEM felvételei és a részecskeméret eloszlások: (a) A PVPPdM1 ($d_{\text{átl.}} = 5,9 \text{ nm}$), (b) PVPPdM4 ($d_{\text{átl.}} = 2,8 \text{ nm}$)

$2\Theta = 38 - 42^\circ$ szögtartományban vizsgáltam a mintákban a fém palládium jelenlétét. A fém palládiumra jellemző (111) bázislapreflexió $\text{CuK}\alpha$ sugárforrást használva $40,15^\circ$ -nál jelenik meg. A felületen előállított részecskékre kapott reflexiókat az 9. ábrán mutatom be. A részecskeméret csökkenés miatt változik a rácsállandó, aminek következtében a reflexió helyének eltolódása is megfigyelhető. A reflexió félértékszélességének kiszélesedéséből a Scherrer-formulával számolt részecskeméreteket az elektronmikroszkóppal meghatározottnál nagyobbak adódtak: 10 - 22 nm. Ennek oka, hogy az XRD a minta egészét vizsgálja az esetleges nagyobb kristallitokkal, de közben nem látja a kisebb, amorf részecskéket.



9. ábra: Pd/PDDACl/montmorillonit kompozitokban a Pd (111) bázislap reflexió: (1) PDDAPdM1, (2) PDDAPdM2, (3) PDDAPdM3

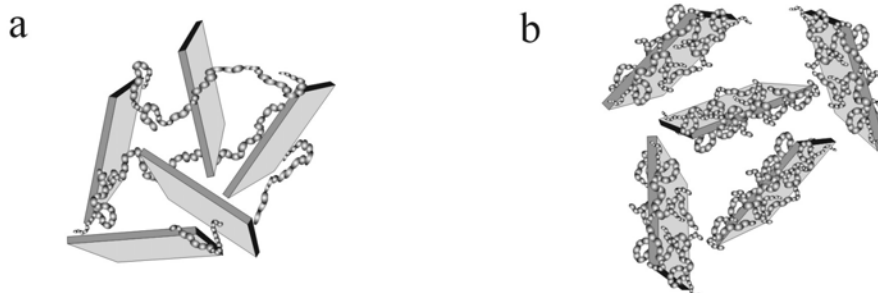
A palládium részecskék vizes közegű szintézise során jelentős különbséget tapasztaltam a homogén és a heterogén nukleációval elérhető részecskeméretetek között. Megállapítottam, hogy a legkisebb részecskék polimeroldatban keletkeztek. A montmorilloniton előállítható palládium részecskék mérete sikeresen csökkenthető, ha a szintézis során a palládiumionok redukcióját megelőzően polimer adagolunk a hordozóhoz.

4.4. A makromolekulák szerepe a nanorészecskék felületi rögzítésében

A polimer/montmorillonit kompozitokban végrehajtott *in situ* szintézis mellett párhuzamosan vizsgáltam a preperációhoz felhasznált polimerek adszorpcióját Na-montmorilloniton. Több csoport is vizsgálta már az általunk is használt semleges töltésű PVP megkötődését kaolinton és Na-montmorilloniton [174-179], de a kationos PDDACI adszorpciójának tanulmányozására az irodalomban nem találtam összehasonlítható eredményeket. A polimer adszorpción túl egy új módszert mutatok be a polimerrel stabilizált fém nanorészecskék montmorilloniton való adszorpciójának vizsgálatára vonatkozóan.

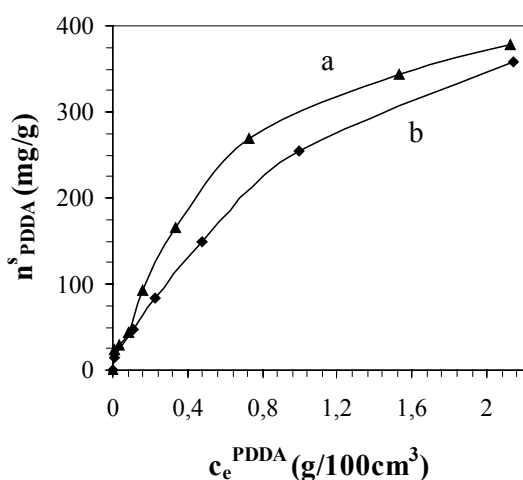
Meghatároztam a szolok stabilizálásához szükséges polimerek (PVP, PDDACI) adszorpciós izotermáit montmorillonit felületén. A Na-montmorillonitot a különböző koncentrációjú polimeroldatokban diszpergáltam és a szuszpenziókat két napon keresztül az adszorpciós egyensúly beállásáig szobahőmérsékleten kevertettem. A szuszpenziókat centrifugáltam, és TC készülékkel mértem a felülúszó polimeroldat széntartalmát. A polimerek egyensúlyi koncentrációit kalibrációs mérésekkel határoztam meg. A megkötött polimer mennyiségét a kezdeti (c_0) és az adszorpció utáni (c_e) koncentráció különbségből számítottam. A szuszpenziókban a montmorillonit koncentrációja minden esetben $1 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ volt. Az adszorbeált polimer mennyiségét a $n_{\text{pol}}^s = V^o (c_0 - c_e) / m$ összefüggésből számítottam, ahol V^o a polimeroldat térfogata, és m a montmorillonit tömege.

Az adszorbeált anyagmennyiségeket $0,025 - 2,5 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ koncentráció-tartományban határoztam meg. A hosszú láncú PDDACI ($M_{\text{átl.}} = 200000 - 350000$) esetében $1,0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ -es szuszpenzió koncentrációnál $0,04 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ -ig a polimer érzékenyítő hatása érvényesül, vagyis a montmorillonit lamellákat a polimerláncok hidakat képezve flokkulumokká kapcsolják, koaguláltatják a szuszpenziót (1. a ábra). Az e fölötti koncentrációknál az 1. b ábrán szemléltetett sztérikus stabilizációval kell számolni.

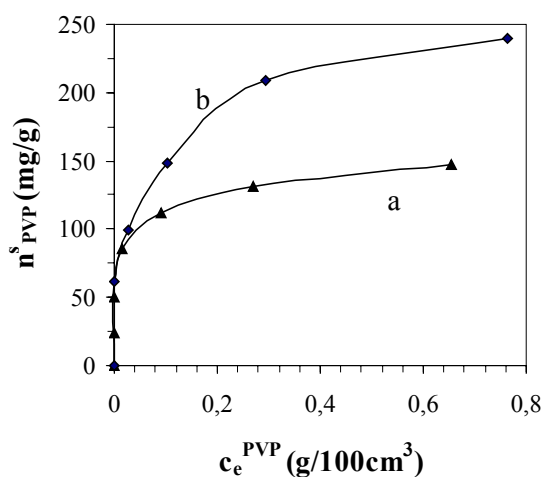


1. ábra: A flokkuláció illusztrálása alacsony polimer / részecske aránynál (a), és a sztérikus stabilizáció illusztrálása nagy polimer / részecske aránynál (b)

A PDDACl izotermája 0,2 g / 100 cm³ egyensúlyi koncentrációig a PVP izotermája alatt fut. Feltehetően a PVP molekuláknál 5-10-szer hosszabb polimerláncok nehezen férnek a negatív töltésű rétegek belső felületéhez, így a szegmensek csak a külső felülethez tudnak kapcsolódni. Azt is feltételezhetjük, hogy a PDDACl molekulák nagy töltéssűrűségük miatt nem feltekeredve kötődnek meg a felületen, hanem sík hurkok és a polimer irodalomban használt kifejezéssel élve „vonatok” formájában, ami kevésbé hatékony. Ehhez képest a kisebb méretű PVP molekula gombolyagok könnyedén interkalálódhatnak a rétegek közé (3. a ábra).



2. ábra



3. ábra

2. ábra: PDDACl (a) és PDDACl polimerrel védett Pd⁰ nanorészecskék (b) adszorpciója Na-montmorilloniton

3. ábra: PVP (a) és PVP polimerrel védett Pd⁰ nanorészecskék (b) adszorpciója Na-montmorilloniton

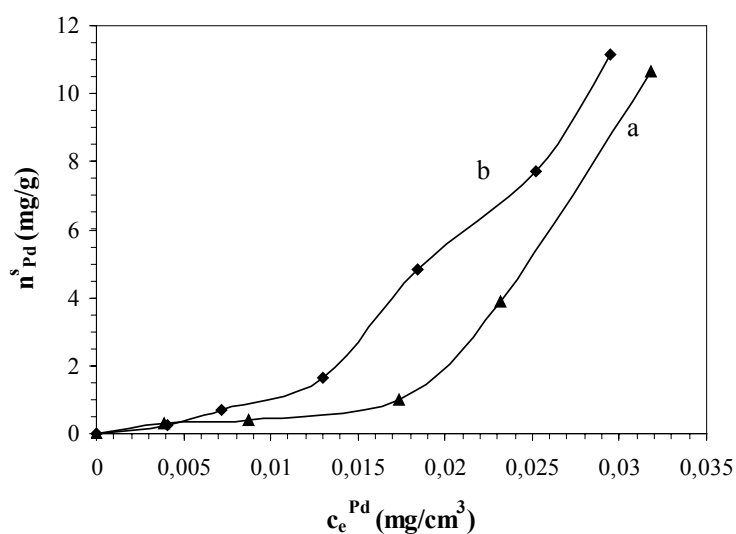
A PDDACl izotermája csak jóval nagyobb egyensúlyi koncentrációknál éri el a telítési értéket, ami viszont meghaladja a PVP-nél meghatározottat. Nagy polimer koncentrációknál a molekulatömeg hatása érvényesül. A lamellákhoz kapcsolódó hosszú láncokra újabbak kapcsolódnak mindaddig, amíg érvényesülni tud a makromolekulák stabilizáló hatása. Így az egymásba kapcsolódó, nagy molekulatömegű láncokkal burkolt felület kialakulásával indokolható a nagyobb telítési érték.

Vizsgáltam, miként változnak az izotermák, ha a polimereket nanoméretű palládium részecskékhez kapcsolva adjuk a montmorillonit-hoz. Ekkor a semleges PVP nagyobb mennyisége képes megkötődni ugyanakkora felületen (3. b ábra). A lehetséges magyarázat, a részecskéket stabilizáló polimerláncok csökkent expansziója. A molekulák már nem teljesen kigombolyodva próbálnak a szűkös belső rétegek közti térbe behatolni, hanem az 1-2 nm-es

fémrészecskék felületén megkötődve adszorbeálódnak (tehát a részecske stabilizálása a gombolyag expanszióját csökkenti). A polimerláncok részecskékhez kapcsoltnak, velük együtt kötődnek meg a felületen. A PDDACl esetében a két izoterma közel együtt, párhuzamosan fut (2. a és b izotermák). A PDDACl 250000-300000- es molekulatömegű láncai túl hosszúak ahhoz, hogy a részecskék képesek legyenek számottevően befolyásolni makromolekulák alakját, és így az adszorpció jellegét sem befolyásolják lényegesen. Mindkét esetben az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak van döntő szerepe felületi megkötődésben.

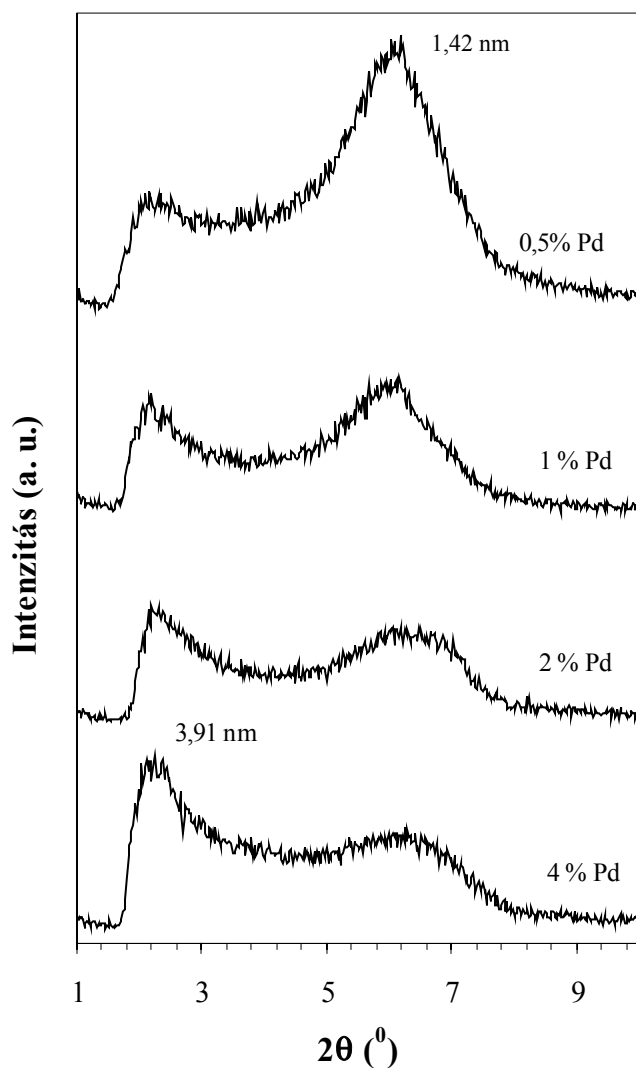
A fenti kísérletekkel - a polimer adszorpciójának mérésén keresztül – közvetve, de lehetséges a polimerrel stabilizált nanorészecskék megkötődésének követése is. Az adszorbeálódott palládium részecskék mennyiségét azonban, a felülúszók UV-VIS abszorpciós spektrumai alapján határoztam meg, a részecskék számával növekvő abszorbancia értékek mérésével. Az adszorpciós izotermát mind a semleges, mind a kationos polimerrel burkolt részecskékre meghatároztam. A vizsgálatokhoz 0,8 mmol/dm³ fémtartalmú szolokból 0,8 – 0,025 mmol/dm³-es hígításokat készítettem (a polimer koncentrációt állandó értéken tartva) és 0,5 g / 100 cm³-nek megfelelő mennyiségű montmorillonitot diszpergáltam benne. Az adszorpciós egyensúly beállása után (48 óra) a szuszpenziókat centrifugáltam, majd spektrofotométerrel mértem az felülúszó abszorbanciáját $\lambda = 600$ nm-en. A palládium tartalmát a megfelelő Pd szolra meghatározott kalibráció segítségével számoltam.

A részecskeadszorpciót egy kisebb és egy nagyobb polimer koncentrációnál is megmértem. PVP-nél 0,002 és 0,06 g / 100 cm³, PDDACl-nél 0,0035 és 0,03 g / 100 cm³ koncentrációknál.



4. ábra: Vizes közegű, polimerrel stabilizált Pd⁰ nanorészecskék adszorpciós izotermája Na-montmorilloniton (a) 0,06 % PVP; (b) 0,03 % PDDACl koncentráció mellett.

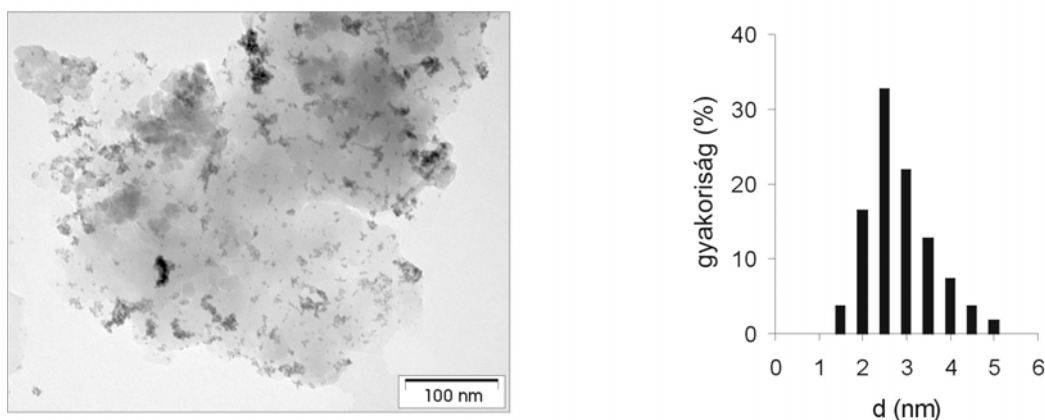
A kisebb és a nagyobb koncentrációnál mért adszorpció között jelentős különbséget tapasztaltam. A kiválasztott kisebb polimer tartalomnál szinte teljes mértékű volt a palládium részecskék megkötődése a vizsgált koncentráció tartományban PVP és PDDACl esetében is. A részecskék beépülését az interlamelláris térbe röntgendiffrakcióval követtem.



5. ábra: Különböző mennyiségű PVP-vel védett Pd^0 nanorészecskék beépülése montmorillonit lamellák közé

Az 5. ábrán látható, hogy a montmorillonit $1,42 \text{ nm}$ -nél jelentkező (001) reflexiójának intenzitása csökken, fokozatosan ellaposodik, miközben a $3,91 \text{ nm}$ -en jelentkező új csúcs intenzitása nő, ami a polimerrel burkolt Pd^0 részecske interkalációját jelenti. A két csúcs intenzitás-aránya ($I_{d=1,42\text{nm}} : I_{d=3,91\text{nm}}$) 0,5; 1; 2 és 4 m/m % Pd tartalomnál : 2,3; 1,3; 0,8 és 0,3, amely adatsor az átalakulás mértékének is tekinthető. Összevetve a bázislaptávolságból

számolt részecskeátmérőt ($d = 3,91 \text{ nm} - 0,96 \text{ nm} = 2,95 \text{ nm}$) a TEM-mel meghatározottal ($2,61 \text{ nm}$), jó egyezést kapunk (6. ábra).



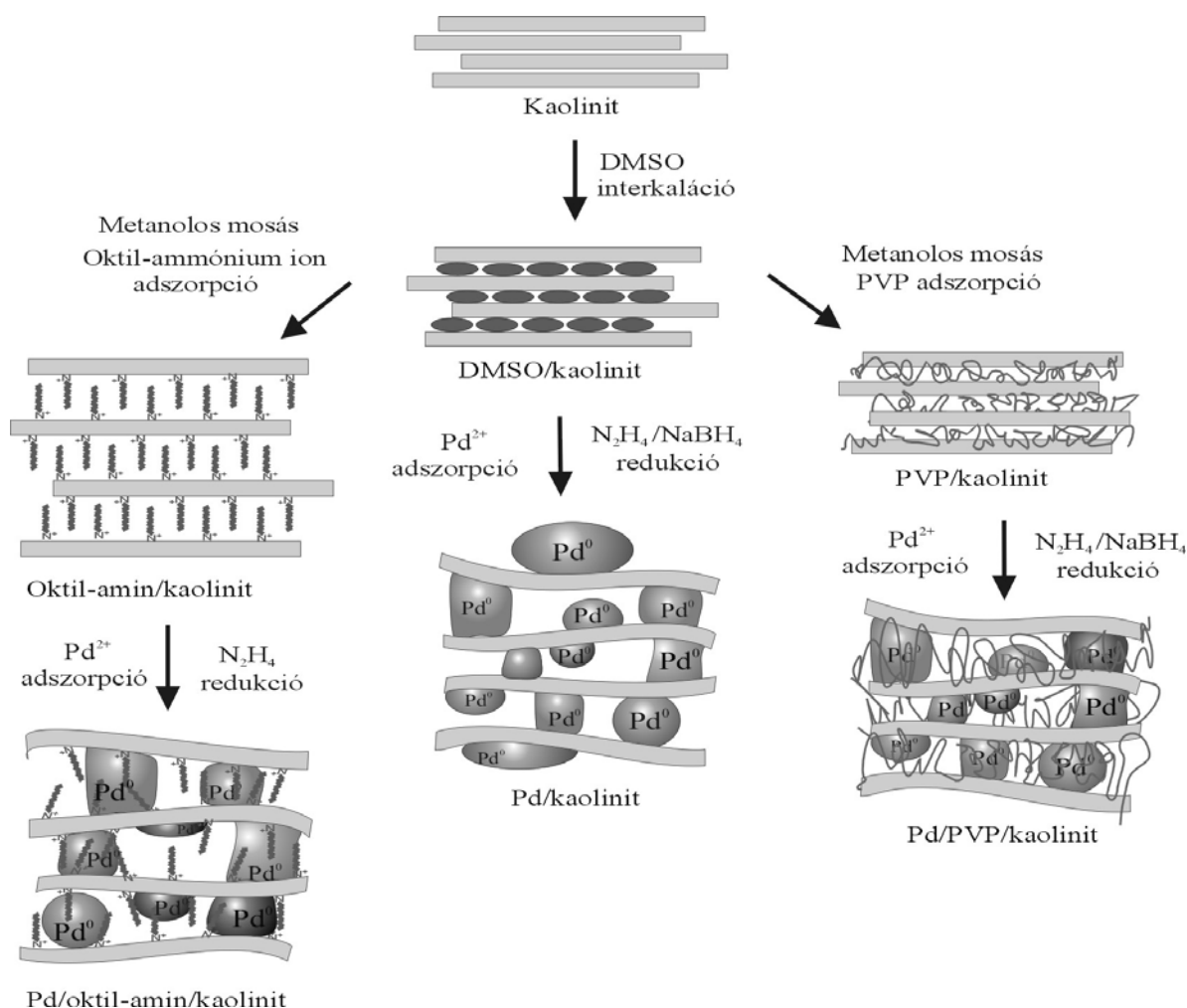
6. ábra: A PDDACl-lel stabilizált Pd szol adszorpciójával készített Pd- montmorillonit TEM felvétele és a méreteloszlás ($d_{\text{átl}} = 2,6 \text{ nm}$)

A nagyobb polimer koncentrációknál ($c = 0,03 - 0,06 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$) a felülúszó tartalmazta a megkötödni már nem képes polimert és velük együtt a palládium részecskéket is. A polimer tartalom növekedésével kevesebb palládium nanorészecske képes megkötödni a hordozó felületén és több marad stabilizálva a folyadékfázisban. Ez érthető, hiszen az adszorbeálódni képes polimer mennyisége, meghatározza a részecskék megkötődési lehetőségét. A 4. a és b ábrákon bemutatott izotermákon látható, hogy az izotermák kezdeti szakaszán, azaz kis Pd^0 részecske koncentráció estén ($0,12 - 0,17 \text{ mmol Pd} / \text{dm}^3$) a polimeradszorpció fogja meghatározni a részecske adszorpcióját. Ha kis polimer / részecske aránynál dolgozunk (növeljük a részecske mennyiségét állandó polimer koncentráció mellett), akkor kevesebb lánc burkolja a részecskéket, és a felület-részecske kölcsönhatás vonzó hatása érvényesül, ennek következtében nagyobb adszorbeált palládium mennyiséget mérhetünk. A pozitív töltésű és a semleges polimerrel nagyon hasonló adszorpciós izotermákat kaptam. Ehhez a PVP esetében kétszeres polimer koncentrációra ($0,06 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$) volt szükség, mivel a PDDACl-lel azonos koncentrációnál ($0,03 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$) a PVP-vel stabilizált szol részecskékre még teljes mértékű volt a megkötődése. Ez szintén arra utal, hogy a PVP adszorpciója részecskék jelenlétében a stabilizáló polimerláncok csökkent expansziója miatt kedvezményezettebb, mint a pozitív PDDA^+ megkötődése. Az utóbbi esetben a részecskék már nem képesek számottevően befolyásolni nagyméretű makromolekulák alakját.

4.5. Palládium nanorészecskék előállítása dezaggregált kaolinit lamellák felületén

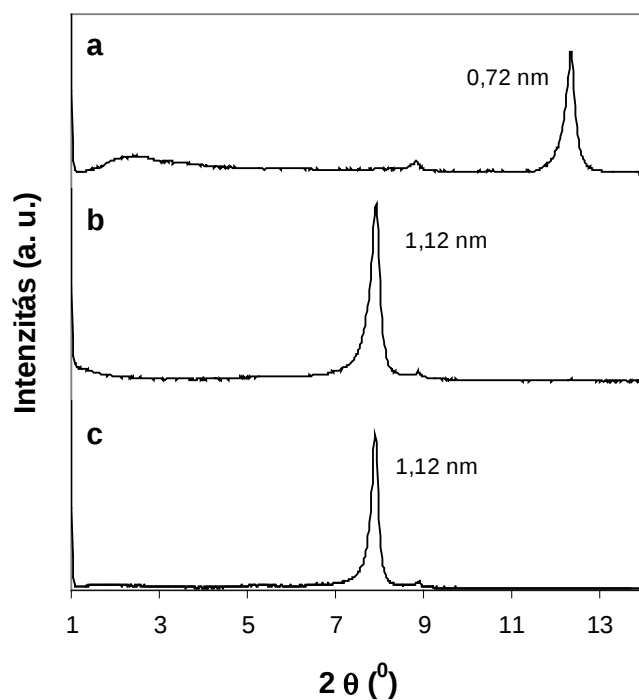
A montmorillonit mellett egy vízben nem duzzadó agyagásványra is sikeresen alkalmaztam az adszorpciós-nanoreaktor előállítási technikát. A részecskék növekedéséhez szükséges nagy fajlagos felületet a kaolinit lemezeket szorosan összekapcsoló hidrogén kötések megszüntetésével, vagyis a minta delaminálásával hozhatjuk létre. Ennek megvalósításához az irodalom több lehetséges molekulát is említ, amik közül a dimetil-szulfoxidot választottam. Miután a kaolinit lamellakötegei DMSO interkalációjával elemi lamellákra hasadtak, az interlamelláris térben – mint azt a 4.3. fejezetben láthattuk a duzzadó montmorillonitnál - fémrészecskék növeszthetők.

A kaolinitet dimetil-szulfoxidban (DMSO) 24 órán keresztül, 65°C-on duzzasztottam. A röntgendiffrakciós mérések szerint a lemezek delaminálása ez idő alatt DMSO/kaolinit interkalációs komplex létrejöttével közel 100%-ban megvalósult. A (001) bázislaptávolság 0,72 nm-ről 1,12 nm-re növekedett (2. a és b ábra). Az interkalált mintát 5 napon keresztül metanollal dekantálva mostam. A metanolos mosás után a lamellatávolság nem változott (2. c ábra), vagyis a rétegek közül a beépült DMSO molekulák nem távoztak el. Csak azokat a molekulákat sikerült eltávolítani, melyek nem interkalálódtak a kaolinit lemezek közé. Az MeOH/DMSO/kaolinit kompozitot, mint intermediert használtam fel a további szintézisekhez. Az MeOH/DMSO/kaolinit kompozitba a korábban már említett megfontolások alapján polimert vagy oktil-amint építettem. A makromolekulákat és az oktil-amint vizes oldatukból adszorbeáltattam a hordozón, majd ezt követte a Pd^{2+} -ionok adszorpciója és redukciója. A MeOH / DMSO / kaolinit interkalációs komplex 1 grammját 20 ml polimer- vagy tenzidoldatban diszpergáltam és szobahőmérsékleten 24 óráig kevertettem. A polimerek közül a nemionos PVP-t és a közepes molekulatömegű, kationos PDDACl-t 0,02-0,4 g polimer / g kaolinit mennyiségben, az oktil-amint 0,12-1,2 g amin / g kaolinit mennyiségben alkalmaztam. A palládium részecskéket PdCl_2 híg sósavas oldatából ($\text{pH} \sim 4$, $c_{\text{PdCl}_2} = 0,5 - 2 \text{ mmol/dm}^3$) adszorbeáltatott Pd^{2+} -ionok hidrazinos illetve nátrium-borohidrides redukciójával állítottam elő. A termékek fémtartalma 0,47 - 1,9 m/m % közötti tartományba esett. A szintézis lépéseit röntgendiffrakcióval, a kaolinit szerkezetének változásain keresztül $2\theta = 1^\circ - 14^\circ$ közötti tartományban vizsgáltam.

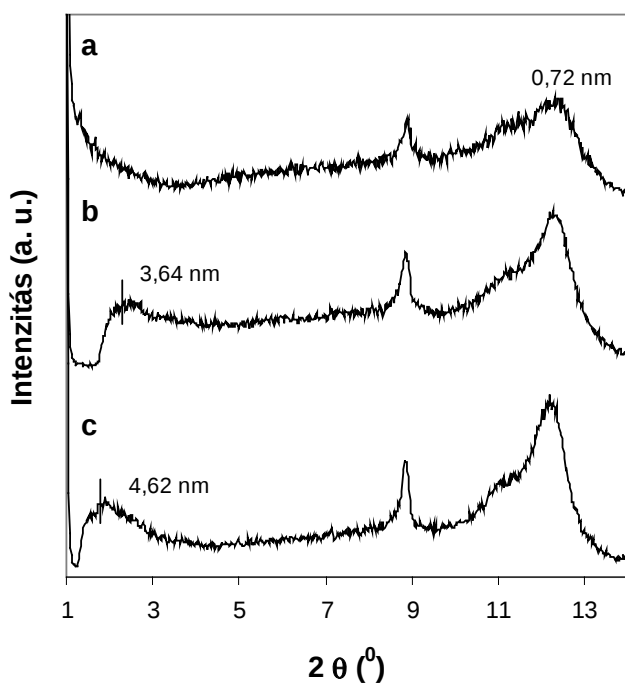


1. ábra: Pd^0 nanorészecskék előállításának illusztrálása kaolinit hordozón. A DMSO interkalációja kaoliniten. Nanorészecske szintézise PVP / kaolinit és oktil-amin / kaolinit kompozit interlamelláris terében.

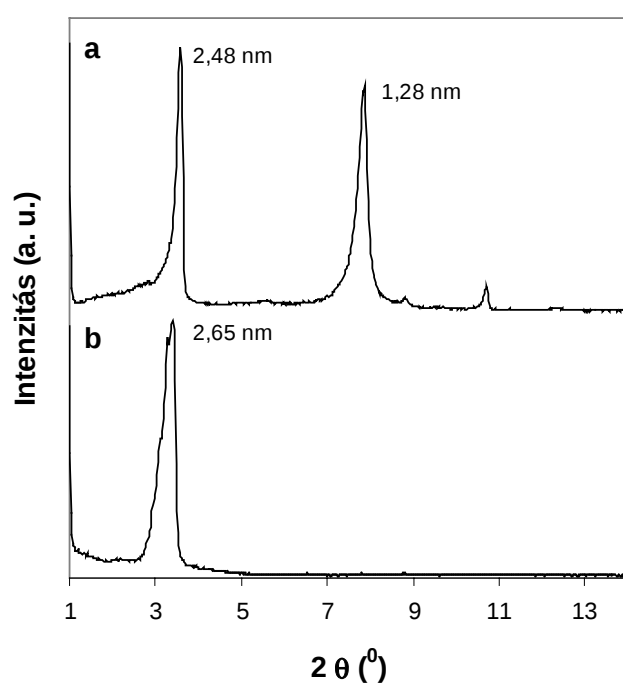
Vizes polimeroldatból történő adszorpció során a hasított kaolinitra jellemző csúcs eltűnik (3. a és b ábra), a diffraktogramon újra megjelenik a kiindulási (001) reflexió, valamint a nagyobb szögek tartományában ($d_L = 3,64 \text{ nm}$) a polimer beépülését bizonyító jelentős intenzitású csúcs. Ez azt jelzi, hogy a vizes polimeroldattal való kölcsönhatás következtében a kaolinit lemezek a PVP molekulákkal részben újra aggregálódnak. A palládium tartalmú kompozitok XRD felvételein a fémklaszterek rétegek közti elhelyezkedését a reflexió eltolódása mutatja ($d_L = 3,6 \rightarrow 4,6 \text{ nm}$) (3. c ábra). Ahogy a nagyobb részecskék kipillérezik a lamellákat akár $6,87 \text{ nm}$ -es bázislaptávolság is kialakulhat (ld. 1. táblázat).



2. ábra: XRD diffraktogramok: (a) kaolinit, (b) DMSO-val interkalált kaolinit, (c) metanollal mosott DMSO/ kaolinit



3. ábra



4. ábra

3. ábra: XRD diffraktogramok: (a) hidratált MeOH/DMSO/kaolinit minta, (b) a kaolinit PVP adszorpciója után (PVPK) és (c) Pd⁰ nanorészecskéket tartalmazva (PVPPdK4)

4. ábra: XRD diffraktogramok: (a) a kaolinit oktil-amin adszorpciója után (C8NK) és (b) Pd⁰ nanorészecskéket tartalmazva (C8NPdK3)

A keletkezett részecskék méretét transzmissziós elektronmikroszkóppal határoztam meg. A készített felvételek közül néhányat az 5. ábrán mutatok be. A kisebb szögeknél megjelenő reflexió maximumának helye és a TEM -mel kapott részecskeméret között nem tapasztaltam összefüggést (1. táblázat). Mivel a kis szögek tartományában és diffúz csúcsról ($2\theta = 1 - 3^\circ$ tartományban elnyúló) van szó, a mintákban $d_L = 3 - 9$ nm –ig mindenféle bázislaptávolság jelen van. Arról sem szabad megfeledkezni, hogy az átlag részecskeméretbe beleszámolt nagyobb részecskék valószínűleg nem az interlamelláris térben, hanem a külső felületen helyezkednek el.

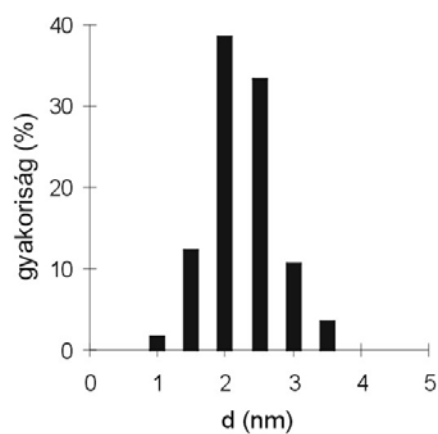
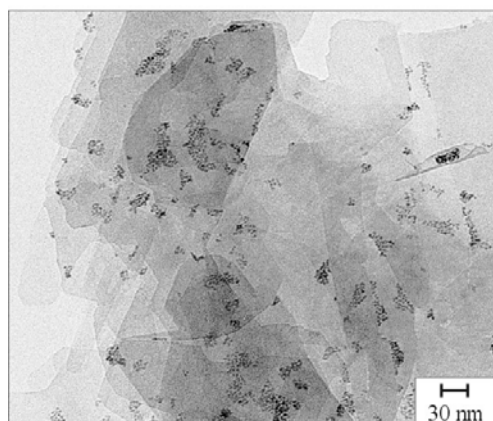
1. táblázat: Az interkalált kaolinit származékok (001) bázislaptávolságai és az átlagos részecskeméret

Kaolinit minták	Pd tartalom (m/m %)	PVP/PDDA/C8N tartalom (m/m %)	d_L (nm)	d_{atl} (nm) TEM
kaolinit	0,00	0,00	0,72	-
DMSOkaolinit	0,00	0,00	1,12	-
MeOH/DMSO/kaolinit	0,00	0,00	1,12	-
rehidratált/kaolinit	0,00	0,00	0,72	-
PVPK	0,00	1,90	3,64; 0,72	-
PDDAK	0,00	1,90	3,92; 0,74	-
C8NK	0,00	56,5	2,48; 1,28	-
Pd- kaolinit minták	redukálószer: N_2H_4			
PdK1	0,95	0,00	4,13; 0,73	7,2
PdK2	1,90	0,00	5,33; 0,72	14,3
PVPPdK1	0,95	3,80	0,72	2,8
PVPPdK2	1,90	3,80	4,36; 0,72	5,8
PVPPdK3	0,95	28,00	4,21; 0,72	2,6
PDDAPdK1	0,95	3,80	4,24; 0,72	4,9
PDDAPdK2	1,90	3,80	4,69; 0,72	9,4
C8NPdK1	0,95	11,6	0,73	2,2
C8NPdK2	0,95	20,1	4,42; 0,73	2,0
C8NPdK3	0,95	40,0	2,65	1,9
C8NPdK4	0,95	56,5	5,95; 0,72	2,2
Pd- kaolinit minták	redukálószer: $NaBH_4$			
PdK3	0,95	0,00	5,95; 0,73	6,0
PdK4	1,90	0,00	6,87; 0,73	8,1
PVPPdK4	0,95	3,80	4,62; 0,72	4,7
PDDAPdK3	0,95	3,80	6,44; 0,72	3,5

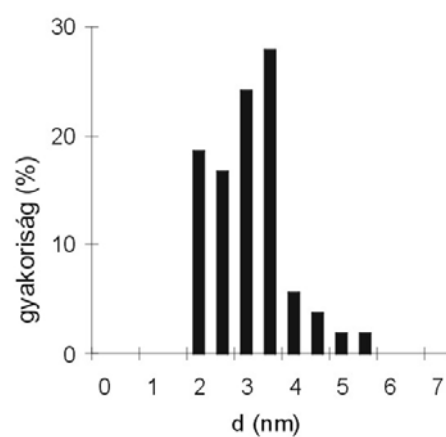
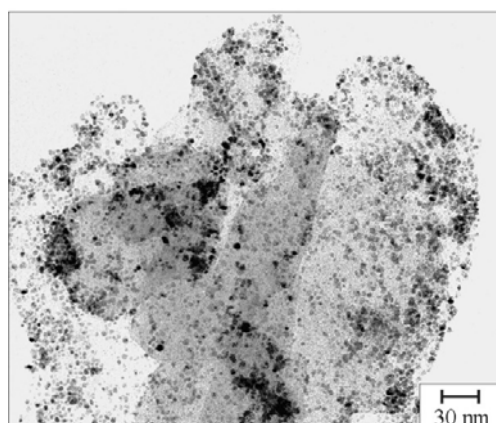
Az oktil-aminnal kezelt kaolinit lamellák röntgendiffraktogramján 2,48 nm bázislaptávolságot mutató új reflexió figyelhető meg (4. a ábra). Az oktil-ammónium ionok interkalációja sósavas ($pH = 4$) oldatból történt, és hozzávetőlegesen 55 %-ban valósult meg. A Pd^0 részecskék beépülése során a reflexió további eltolódása figyelhető meg ($d_L = 2,65$ nm) miközben az DMSO által meghatározott 1,28 nm-es reflexió teljesen leépül (4. b ábra). Az 1.

táblázat adatai mutatják, hogy a kaolinitbe épített amin mennyiségét drasztikusan növelve szisztematikus szerkezeti változást, vagy a részecskeméltre gyakorolt hatását nem tapasztaltam.

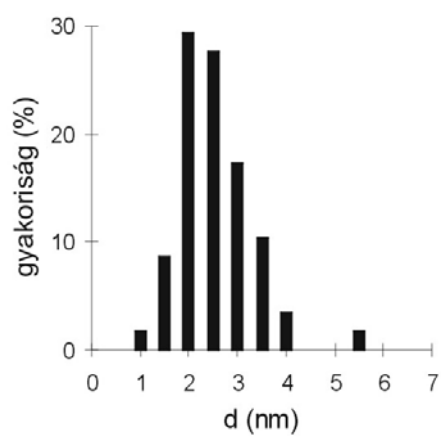
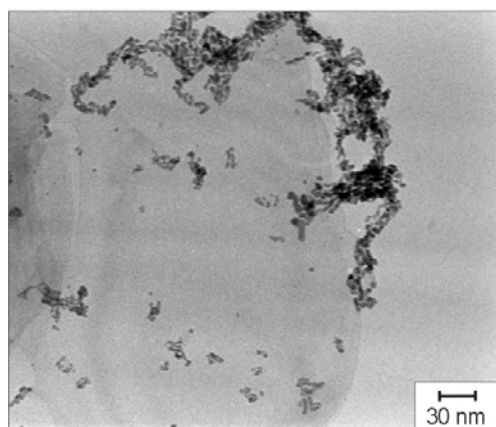
a



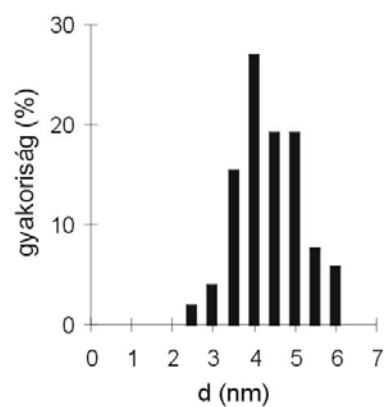
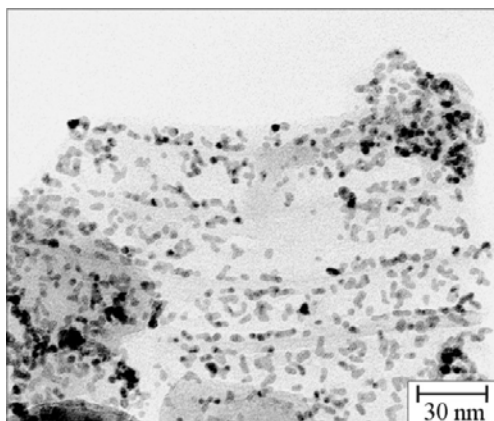
b



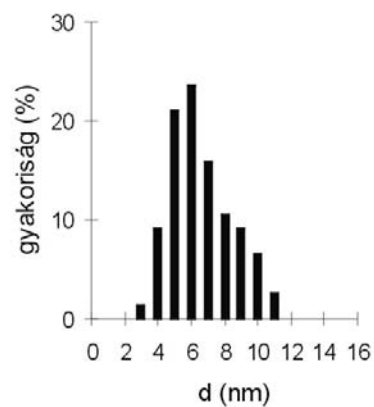
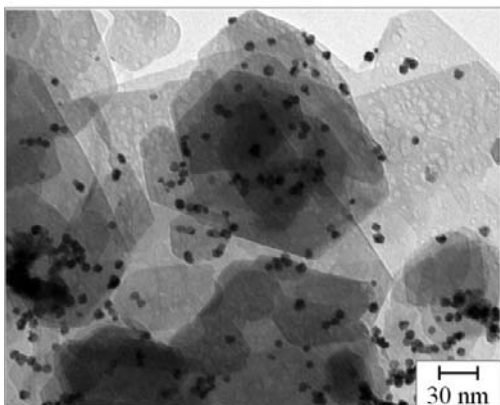
c



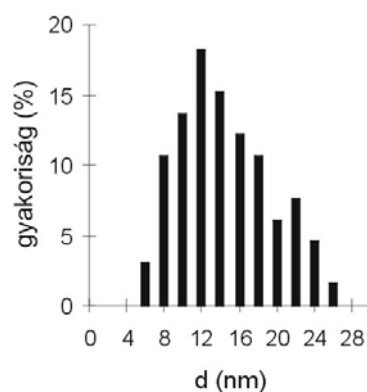
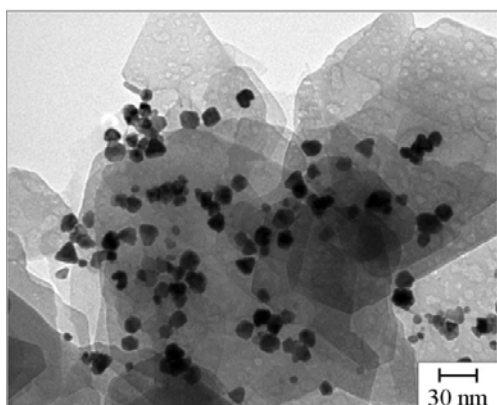
d



e



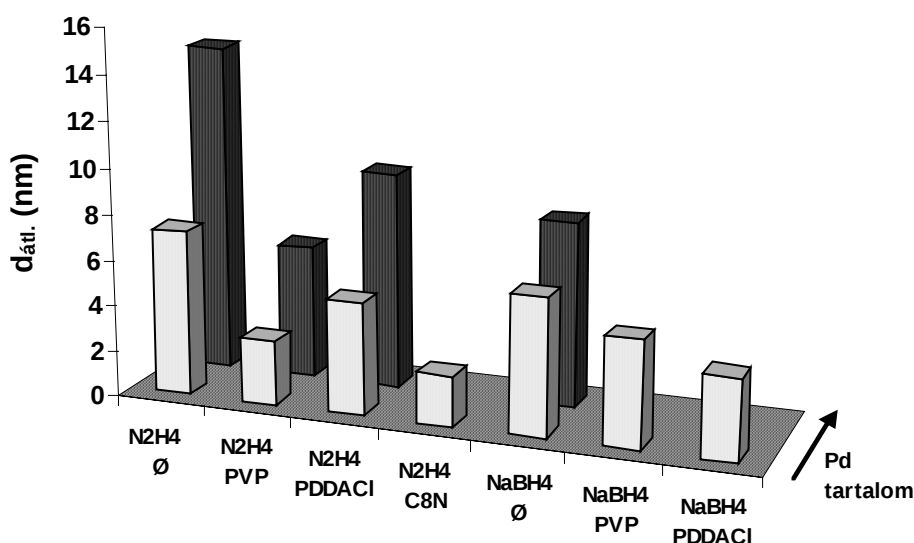
f



5. ábra: Pd° részecskéket tartalmazó kaolinit minták TEM felvételei és a méreteloszlások: (a) C8NPdK2 ($d_{\text{átl.}} = 2,2 \text{ nm}$), (b) PVPPdK1 ($d_{\text{átl.}} = 2,8 \text{ nm}$), (c) PVPPdK3 ($d_{\text{átl.}} = 2,6 \text{ nm}$), (d) PVPPdK4 ($d_{\text{átl.}} = 4,7 \text{ nm}$), (e) PdK1 ($d_{\text{átl.}} = 7,2 \text{ nm}$), (f) PdK2 ($d_{\text{átl.}} = 14,3 \text{ nm}$)

A TEM felvételeken jól látható a kaolinitre jellemző pszeudohexagonális táblás kristályok (5. ábra). A tapasztalatok szerint a kaolinit lamellák önmagukban is képesek szabályozni a részecskeméretet, de csak nagyobb mérettartományban. Ha 2%-ra emeljük a fémtartalmat és a lassabb, hidrazinos redukciót alkalmazzuk, akkor már 20 - 30 nm -es, kristályos szerkezetű részecskék alakulnak ki, változatos morfológiával.

A 6. ábrán látható, miként csökkentette mindkét felhasznált polimer a részecskeméretet. A PVPPdK1 és PVPPdK4 mintákról készített TEM felvétel gömb alakú, 2 - 6 nm-es részecskéket mutat, melyek aggregáció nélkül egymástól elkülönülve helyezkednek el a lamellákon (5. b és d ábrák). Megnövelve a polimer mennyiségét (5. c ábra) a fémrészecskék füzérekben kapcsolódnak a hordozó lamelláinak éleihez, miközben a részecskeátmérő nem változik számottevően. Ebből arra következtethetünk, hogy a polimerláncok azon része, ami már nem tudott a kaoliniten adszorbeálódni, a tömbfázisban maradván stabilizálta a redukció során képződő részecskéket. Ezek a „nagy” egységek már csak a lamellák külső felületéhez tudtak kapcsolódni.



6. ábra: A részecskeméretetek változása kaoliniten a palládium-tartalommal, az alkalmazott redukálószer és a szerves stabilizáló molekulák minősége szerint

A 6. ábrán megfigyelhető az is, hogy állandó polimer tartalom mellett növelve a palládium mennyiségét nagyobb részecskék keletkeztek. Az oktil-amin/kaolinit kompozitokban sikerült a legkisebb részecskéket előállítani, monodiszperz méreteloszlással. A részecskék már a legkisebb oktil-amin tartalmú mintáknál kis szigetekké kapcsolódtak össze (5. a ábra), a tenzid mennyiségének növelésével pedig fürtszerű képződmények alakultak ki.

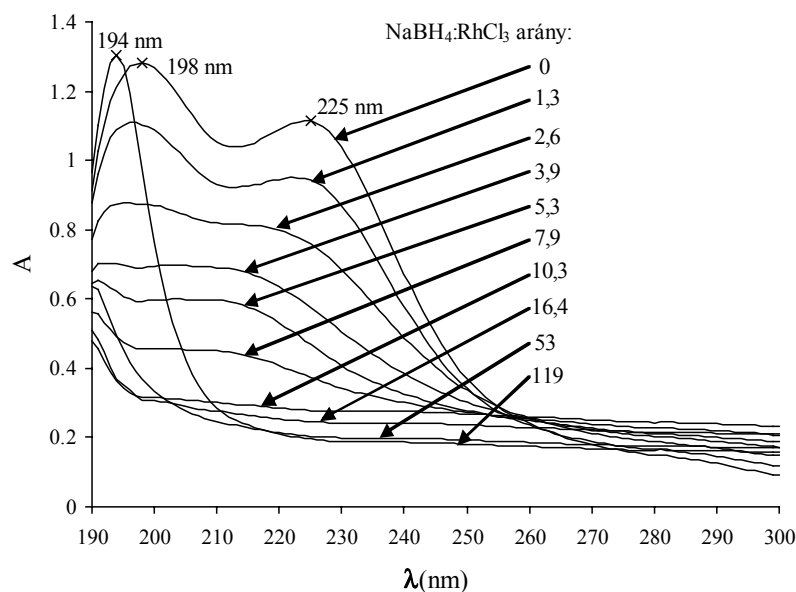
4.6. Ródium nanorészecskék stabilizálása polimerekkel és rétegszilikát lamellákkal

A ródium fémre is kiterjesztettem a palládiumnál sikeresen alkalmazott mére szabályozási technikákat. Ebben a fejezetben, az előzőekben már ismertetett kolloidkémiai eljárással szintetizált ródium nanoszolok, nanorészecske/rétegszilikát és nanorészecske/polimer/rétegszilikát kompozitok jellemzésével foglalkozom. A semleges PVP és a kationos PDDACl mellett - a kinetikai kísérletekben már bizonyított - anionos PSSNa-t is kipróbáltam a szintéziseknél. A prekursor és a polimerek koncentrációjának, molekulatömegének, valamint a hordozónak a részecskeméret meghatározó szerepét is tanulmányoztam.

4.6.1. Polimerrel stabilizált ródium nanoszolok előállítása homogén nukleációval

A ródium nanoszolokat ródium(III)-klorid-hidrát vizes oldatából NaBH_4 -es redukcióval állítottam elő, szobahőmérsékleten. (A hidrazinnal szobahőmérsékleten sajnos nem játszódott le a redukció.) A képződő nanorészecskéket polimerekkel stabilizáltam. A PVP-t 1:1, 5:1 és 20:1 monomer : Rh molarányban alkalmaztam, és változtattam a kiindulási oldatban az RhCl_3 koncentrációját is (0,1 0,2 és 0,4 mmol/dm³). A kationos PDDACl-t három, a PSSNa-t kétféle molekulatömegben, de csak egy koncentrációnál (1:1 arány) vizsgáltam. A polimerek vizes (0,01 m/v %-os) oldatához hozzáadtam a RhCl_3 (2 mmol/dm³) oldatot, majd két órás kevertetés után, frissen készített NaBH_4 oldattal (12-szeres feleslegben) redukáltam a prekursorionokat. A redukció során barnás-fekete színű Rh nanoszolokat kaptam.

Mivel az irodalom több reakció is említ a Rh^{3+} -ion Na-borohidriddel való redukciójára, így elsőként meghatároztam a teljes átalakuláshoz szükséges redukálószer mennyiségét is. PVP-t (0,01 m/v %) tartalmazó 0,2 mmol/dm³-es RhCl_3 oldathoz kevertetés közben 20 µl-es részletekben adagoltam a redukálószer oldatát. Az 1. ábrán bemutatott UV-VIS spektrumokon követhetjük a redukció folyamatát. A ródium klorokomplexeire jellemző csúcsok (225 nm és 198 nm) fokozatosan eltűnnek, miközben a spektrum leszálló ága a részecskeképződés miatt fokozatosan emelkedik. A redukálószer nagy feleslegénél megjelenik az elreagálatlan NaBH_4 -re jellemző elnyelés 194 nm-en. A kísérlet szerint 0,01 m/v %-os PVP koncentráció mellett a reakció teljes lejátszódásához a redukálószer a ródiumionokhoz képest ~12-szeres feleslegben kell alkalmazni.



1. ábra: A Rh^{3+} -ionok redukcióhoz szükséges $NaBH_4$ mennyiségének meghatározása abszorpciós spektrofotometriával

Az 1. táblázat tartalmazza a szolok összetételét és a TEM-mel meghatározott átlagos részecskeméreteket. A $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ $RhCl_3$ tartalmú, PVP-vel stabilizált rendszer kivételével az összes esetben stabil, barnás-fekete szolt kaptam. A redukciók gyorsan (pár másodperc) lejátszódtak. Az elektronmikroszkópos méretanalízis szerint $0,5 - 4 \text{ nm}$ -es részecskék képződtek (2. ábra).

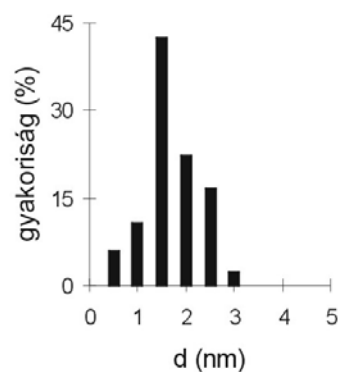
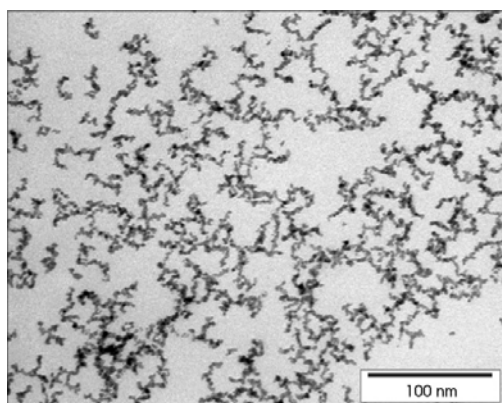
A PVP mennyiségét növelve nem változik szisztematikusan a részecskeméret. Ha az $RhCl_3$ koncentrációját $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ -ről $0,4 \text{ mmol/dm}^3$ -re növeljük (monomer : Rh arány = 1 mellett), a stabilizált primer részecskék szekunder részecskékké kapcsolódnak, ami az átlag részecskeméret növekedését okozza ($1,6 \text{ nm}$ -ről $2,7 \text{ nm}$ -re). A PVP és a PDDACl stabilizáló hatékonysága között nem tapasztaltam különbséget, közel azonos részecskeméretet kaptam mindkét polimerrel. A PDDACl molekulatömegének növelése kissé csökkentette a méretet. Busser szerint, a többszörös adszorpció lehetősége miatt kisebb molekulatömeggel a méret csökkenthető [68]. Hoogsteen szerint viszont, ha erős a prekursor-polimer kölcsönhatás (Pd^{2+} -ion - PVP szerintük ilyen) nem a molekulatömeg, hanem a monomerszám fogja meghatározni a méretet [94]. PDDACl-lel stabilizált fémszolokra vonatkozóan az irodalomban nem találtam részecskeméret adatokat. Feltehetően szterikus okok miatt nem tudnak a primer részecskék összekapcsolódni, így kisebb marad a részecskeméret.

A legnagyobb részecskék a PSSNa-val való stabilizáláskor keletkeztek. Valószínű a

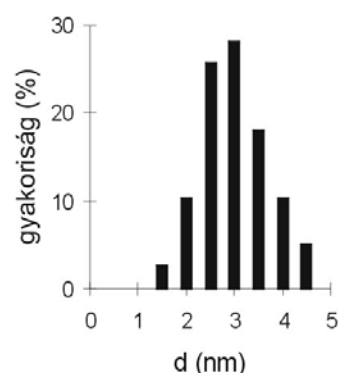
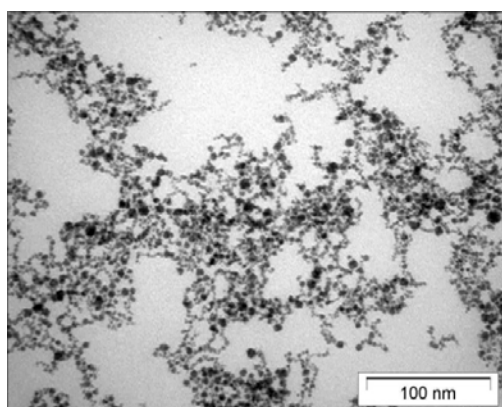
negatív töltésű polimerláncok nem tudnak a fémrészecske felülethez elég erősen kapcsolódni, ami nagyobb fokú aggregációt okoz. Itt a molekulatömeg növelése nem okozott méretcsökkenést (2,9 nm), azonban a részecskék nagyobb füzérekben csoportosulnak (2.b ábra).

Összefoglalva elmondható, hogy a PVP, a PDDACl és a PSSNa a ródium részecskéknek is jó stabilizátora. A polimeroldatok változatos összetételének ellenére az előállított Rh⁰ részecskék mérete csak kis tartományban ($d_{\text{átl.}} = 1,4 - 2,9 \text{ nm}$) változott. Az NaBH₄ túl erős redukálószernek bizonyult egy hatékonyabb részecskeméret-szabályozás megvalósítására.

a



b



2. ábra: Rh nanoszolok TEM felvételei és a hozzájuk tartozó méreteloszlások: (a) PVP-vel stabilizált szol (monomer:Rh molarány = 5, $d_{\text{átl.}} = 1,9 \text{ nm}$) (b) PSSNa-val stabilizált szol (monomer:Rh = 1, $d_{\text{átl.}} = 2,9 \text{ nm}$)

1.a. táblázat: Neutrális polimerrel védett Rh nanoszolokban meghatározott részecskeméreték és a Rh/polimer/rétegszilikát kompozitok bázislaptávolságai

polimer	PVP (nemionos)									
monomer:Rh molarány	1						5		20	
<i>Rh⁰ -nanoszolok</i>										
c _{RhCl3} (mmol/l)	0,1		0,2		0,4		0,2		0,2	
d _{át.} (nm)	-		1,6 ± 0,5		2,7 ± 1,0		1,9 ± 0,5		1,6 ± 0,8	
<i>hordozó:</i>	<i>montmorillonit</i>									
Rh tartalom (m/m %)	0,5		1,0		2,0		1,0		1,0	
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	3,51	18,3	3,59	31,4	3,62	34,7	3,68	19	3,81	48,6
interkalált 2	-	-	-	-	-	-	2,5	24,5	2,5	51,4
nem interkalált	1,49	81,7	1,46	68,6	1,37	65,3	1,5	56,6	-	-
d _{át.} (nm) TEM	1,8 ± 0,5		2,5 ± 0,7		3,1 ± 0,9		2,7 ± 0,6		1,8 ± 0,4	
<i>hordozó:</i>	<i>kaolinit</i>									
Rh tartalom (m/m %)	0,5		1,0		2,0		1,0		1,0	
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	3,92	28,5	3,73	25,8	3,78	33	3,65	27,5	4,03	37,6
interkalált 2	2,79	21,4	2,77	22,2	-	-	2,72	23,1	2,74	21,6
nem interkalált	0,72	49,8	0,73	52	0,73	67	0,73	49,4	0,72	40,8
d _{át.} (nm) TEM	1,4 ± 0,4		1,4 ± 0,4		1,1 ± 0,3		1,4 ± 0,4		1,1 ± 0,3	

1.b. táblázat: Ionos polimerekkel védett Rh nanoszolokban meghatározott részecskeméreték és a Rh/polimer/rétegszilikát kompozitok bázislaptávolságai

polimer	PDDACl (kationos)						PSSNa (anionos)			
molekulatömeg	kicsi		közepes		nagy		70000		1000000	
monomer:Rh molarány	1									
<i>Rh⁰ -nanoszolok</i>										
c _{RhCl3} (mmol/l)	0,2		0,2		0,2		0,2		0,2	
d _{átl.} (nm)	1,9 ± 0,9		1,5 ± 0,5		1,4 ± 0,5		2,9 ± 0,9		2,9 ± 0,9	
<i>hordozó:</i>	<i>Na - montmorillonit</i>									
Rh tartalom (m/m %)	1,0									
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	3,62	26,2	3,71	36,9	3,91	47,2	3,45	17,9	3,56	19,7
nem interkalált	1,49	73,8	1,48	63,1	1,48	52,8	1,48	81,2	1,48	80,3
d _{átl.} (nm) TEM	1,9 ± 0,5		1,2 ± 0,3		1,7 ± 0,4		2,2 ± 0,6		2,4 ± 0,5	
<i>hordozó:</i>	<i>kaolinit</i>									
Rh tartalom (m/m %)	1,0									
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	3,26	21,1	3,66	32,4	3,69	26,7	3,97	24,7	3,78	29,1
interkalált 2	2,63	24,8	2,82	26,5	2,72	22,5	-	-	2,82	23,4
nem interkalált	0,73	54,1	0,73	41,1	0,73	50,8	0,73	75,3	0,73	47,5
d _{átl.} (nm) TEM	1,2 ± 0,2		1,3 ± 0,3		1,9 ± 0,5		1,2 ± 0,4		1,4 ± 0,5	

d_{átl.}: a Rh⁰ részecskék TEM-mel meghatározott átlagos átmérője

*I_{rel} = I_{int} / (I_{int}+I_{nemint})x100

c_{RhCl₃}: prekursor koncentráció a polimeroldatban

4.6.2. Ródium nanorészecskék heterogén nukleációja montmorillonit és kaolinit felületén

A szoloknál alkalmazott monomer:Rh mólarányt megtartva montmorilloniton és kaoliniten is előállítottam a nanorészecskéket. A felhasználás előtt a kaolinit lemezeket az előző fejezetben leírtak szerint DMSO-val delamináltam. Az agyagásványt vizes polimeroldatokban szuszpendáltam és szobahőmérsékleten kevertettem 24 órán át. A különböző polimerek koncentrációja 0,005 – 0,2 m/v % között változott, a disszperzió töménysége az adszorpciós rendszerekben 1,0 m/v % volt. A polimer/rétegszilikát kompozitokhoz a hordozóra nézve 0,5, 1,0 és 2,0 m/m % redukált ródiumnak megfelelő mennyiségű RhCl_3 oldatot adtam, majd kétórás kevertetést követően hozzáadtam a NaBH_4 oldatot. Az elkészített kompozitok összetételét az 1. és a 2. táblázat tartalmazza.

Az XRD felvételek szerint légszáraz állapotban a montmorillonit bázislaptávolsága $d_L = 1,48 \text{ nm}$ -nél található, mivel a lamellák között adszorpciós víz van. Vizsgálva a szintézis során felhasznált polimerek beépülését a montmorillonit lamellák közé, az csak a legnagyobb mennyiségben (21,5 m/m %) alkalmazott PVP -nél volt megfigyelhető (2. a táblázat).

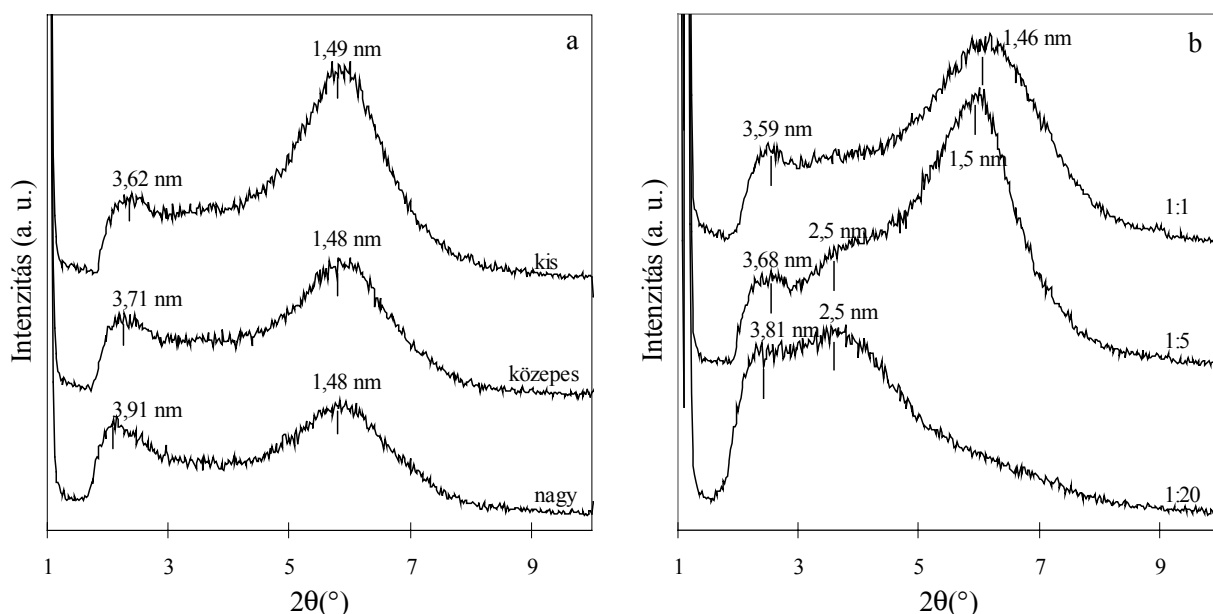
A ródium részecskék képződése azonban jelentősen megváltoztatja a montmorillonit szerkezetét (4. a és b ábrák). Az XRD felvételen a montmorillonit (001) bázislapreflexiójának intenzitása csökken, és új reflexió jelenik meg ($d_L = 3,8 \text{ nm}$ -nél) amelynek intenzitása növekszik, helye pedig kismértékben eltolódik ($d_L = 3,4\text{--}4,0 \text{ nm}$ -re). PVP mennyiségét növelve $d_L = 2,5 \text{ nm}$ körül új csúcs kialakulása figyelhető meg, majd 20 : 1 monomer:Rh aránynál a montmorillonit eredeti (001) reflexiója eltűnik, a szerkezet teljesen átrendeződik (3. b ábra). A nagyobb szögeknél jelentkező második reflexió a részecskék egy kisebb méretű frakciójára utal, amit az átlagméret csökkenése is igazol ($d_{\text{átl.}} = 2,5 \text{ nm} \rightarrow 1,8 \text{ nm}$).

2. a. táblázat: Neutrális polimer/agyagásvány minták bázislaptávolságai

polimer	PVP (nemionos)									
polimer tartalom (m/m %)	0,54		1,08		2,16		5,39		21,50	
<i>hordozó:</i>	<i>Na - montmorillonit</i>									
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	-	-	-	-	-	-	-	-	3,91	16,7
interkalált 2	-	-	-	-	-	-	-	-	2,58	32,6
nem interkalált	1,53	100	1,53	100	1,55	100	1,56	100	1,58	50,7
<i>hordozó:</i>	<i>kaolinit</i>									
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	3,78	39,1	3,78	33,1	3,44	33,4	3,68	29,6	3,73	40,4
nem interkalált	0,72	60,9	0,72	66,9	0,73	66,6	0,73	70,4	0,73	49,6

2. b. táblázat: Ionos polimer/agyagásvány minták bázislaptávolságai

polimer	PDDACl (kationos)						PSSNa (anionos)			
molekulatömeg	kicsi		közepes		nagy		70000		1000000	
polimer tartalom (m/m %)	1,57		1,57		1,57		2,00		2,00	
hordozó:	Na - montmorillonit									
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	-	-	-	-	4,31	9,6	3,64	8,4	3,98	6,8
nem interkalált	1,53	100	1,55	100	1,54	90,4	1,53	91,6	1,54	93,2
hordozó:	kaolinit									
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	-	-	-	-	5,95	21	3,64	26,2	3,78	29,6
nem interkalált	0,73	100	0,73	100	0,73	79	0,73	73,8	0,72	70,4



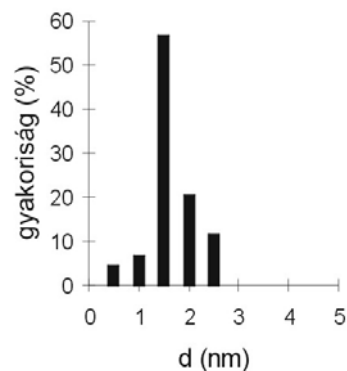
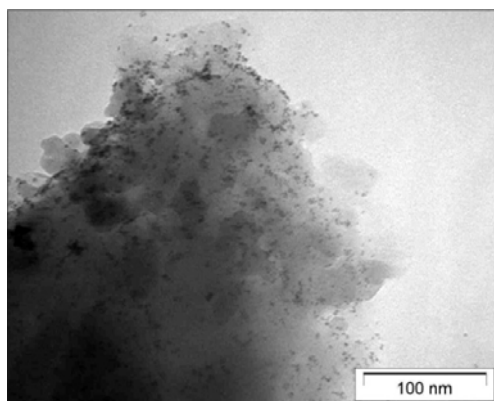
3. ábra: Különböző molekulatömegű PDDACl-t (a) és különböző mennyiségű PVP-t (b) tartalmazó Rh -montmorillonitok röntgendiffraktogramjai

Nagy PVP tartalom esetén (21,5 mg / g), valamint az anionos PSSNa-t alkalmazva a ródium részecskék csak részben adszorbeálódtak a hordozó felületén. A nagy mennyiségű PVP egy része már nem tudott megkötődni a hordozón, illetve interkalálódni, így ez a „polimer-felesleg” a képződött részecskéket a tömbfázisban stabilizálta. A negatív töltésű PSSNa az Rh^o részecskéknek csak egy részét köti a hordozó külső felületéhez. Ezeknél a mintáknál a XRD felvételeken nem figyelhető meg interkaláció, és a ródium részecskék méretét a hordozó jelenléte nem befolyásolja.

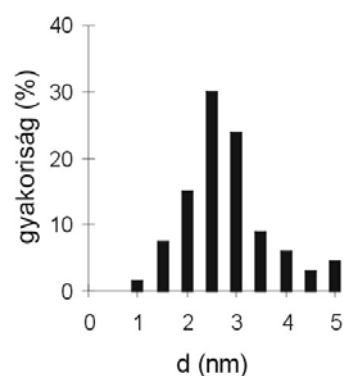
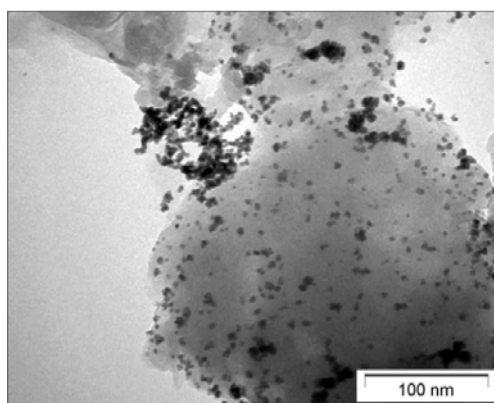
A vizsgálatok azt mutatják, hogy a PDDACl molekulatömegének növelése, azaz a monomerek nagyobb egységekben való beépülése kedvezményezettebb (3. a ábra). A hosszabb láncok a lamellák nagyobb részét nyitották szét, több részecskét húzva az

interlamelláris térbe. A molekulatömeg változtatása azonban nem befolyásolta szisztematikusan a részecskék átlagos méretet (1. b táblázat, 4. b ábra).

a



b



4. ábra: Rh-montmorillonit minták TEM felvételei és a méreteloszlások: (a) Rh/PVP/montm. (2 m/m % Rh, $d_{\text{átl.}} = 3,1$ nm); (b) Rh/PDDACl/montm. (1 m/m % Rh, $d_{\text{átl.}} = 1,9$ nm)

Állandó PVP koncentráció mellett a fémtartalmat növelve (0,5 → 2 m/m %) az átlagos részecskeméret 1,8 -ról 3,1 nm-re növekedett. Az eredeti reflexió intenzitása csökken és szélesedik, ami a szerkezet rendezettségének csökkenésére utal (1. a. táblázat). A ródium/PVP/montmorillonit kompozitokban a méret növekedése a fémtartalommal szintén a polimer/hordozó kölcsönhatásokra vezethető vissza. A polimerláncok egy része a Rh^{3+} -ionok hozzáadása előtt adszorbeálódik a felületen, ezért a „maradék” a tömbfázisban már csak kisebb monomer:Rh arány mellett tudja stabilizálni a képződő részecskéket, amik majd kialakulásuk után kapcsolódnak a hordozó felületéhez. A polimer megkötődési képességével magyarázható a fém/polimer/montmorillonit minták esetében a polimer tartalom növelésének méretcsökkentő hatása is. Ezzel indokolható, hogy ha montmorillonitot és viszonylag kis

menyiségben, de rá jól adszorbeálódó polimert (PVP, PDDACI) is tartalmaz a reakcióközeg, az átlag részecskeméret nagyobb lesz, mint homogén nukleációval. Ebben az esetben már nem beszélhetünk heterogén nukleációról.

3. táblázat: Rh/rétegszilikát minták bázislaptávolságai és a ródium részecskék átlagos átmérője

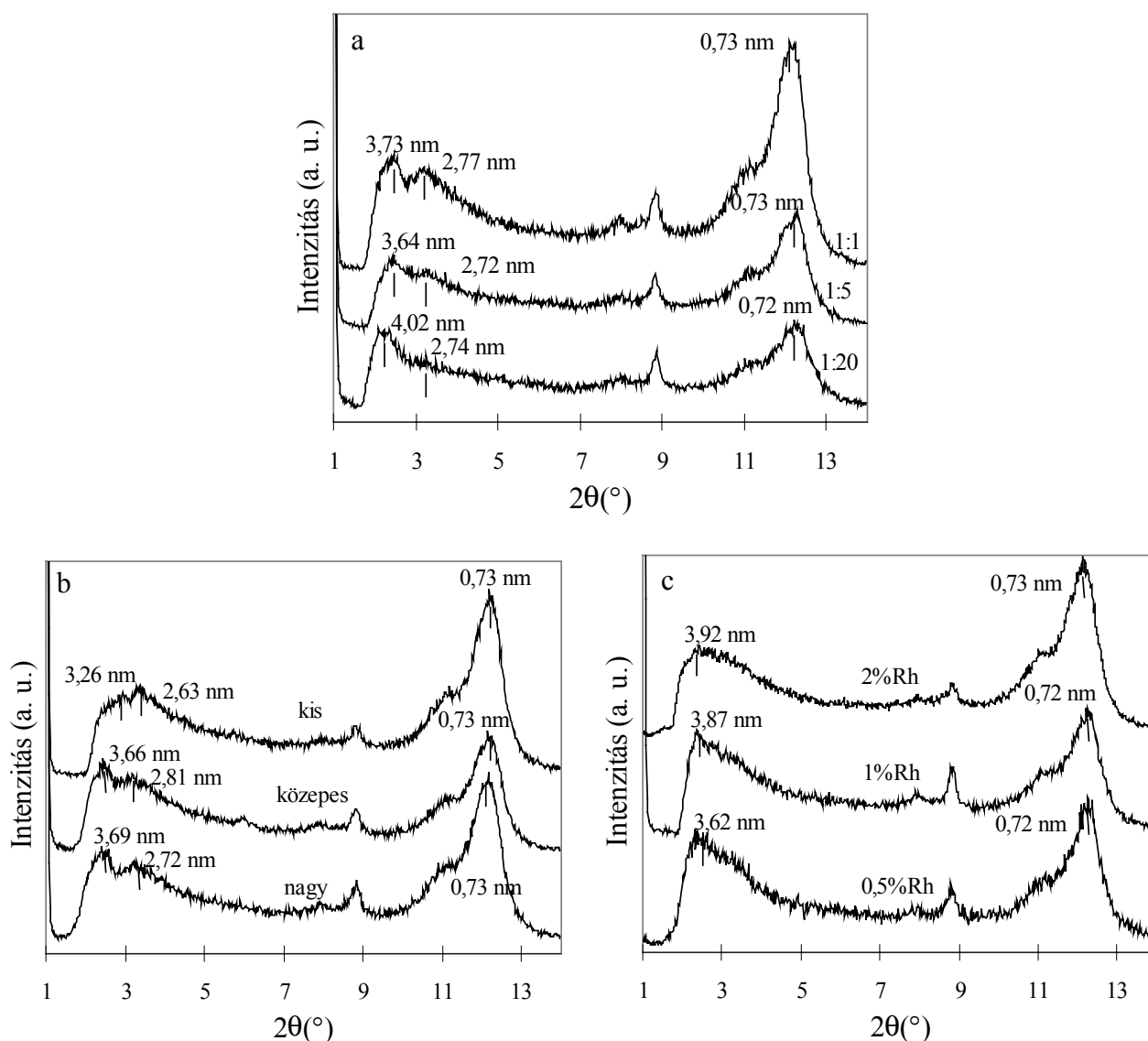
Rh tartalom (m/m %)	0		0,5		1,0		2,0	
<i>hordozó:</i>	<i>Na - montmorillonit</i>							
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	-	-	4,08	19	4,8	18,1	4,96	22,6
nem interkalált	1,48	100	1,51	81	1,57	81,9	1,62	77,4
d _{átl.} (nm) TEM	-		2,2 ± 0,5		1,7 ± 0,5		1,6 ± 0,7	
<i>hordozó:</i>	<i>kaolinit</i>							
bázislaptávolság / rel. intenzitás*	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)	d _L (nm)	I _{rel} (%)
interkalált 1	-	-	3,62	43,1	3,87	45,6	3,92	32,2
nem interkalált	0,73	100	0,72	56,9	0,72	54,4	0,73	67,8
d _{átl.} (nm) TEM	-		1,4 ± 0,3		1,3 ± 0,4		1,1 ± 0,3	

Polimer nélkül készített ródium/rétegszilikát kompozitokat (0,5; 1,0 és 2,0 % fémtartalom) is tanulmányoztam. (A mintákat a további vizsgálatok tárgyalásainál a növekvő fémtartalomnak megfelelően RhM1-3 és RhK1-3 jelölésekkel fognak szerepelni.) A szintézis után a montmorillonit röntgen porfelvételén a kis szögeknél csak egy váll jelenik meg kis intenzitással. Ez azt jelzi, hogy a részecskék többsége a külső felületen növekedett meghagyva a hordozó eredeti bázislaptávolságát (3. táblázat). A prekursor koncentrációjának növelése a gócképződés sebességét növelte, így a részecskék mérete csökkent a nagy fajlagos felületű hordozón (3. táblázat).

Megállapíthatjuk, hogy polimer/Rh/montmorillonit kompozitok előállítása során jóval nagyobb mértékű volt a montmorillonit szerkezetének átalakulása (30 – 50 %), mint csak polimer vagy csak ródium beépítése esetén (10 – 20 %). A polimer jelenlétében történő szintézissel ellentétben itt a részecskék nem a tömbfázisban, a polimer védelmében képződtek, hanem a részecskénövekedést korlátozó, egymáshoz képest meghatározott távolságban elhelyezkedő lamellák felületén.

A fenti rendszerekhez hasonlóan kaoliniten is növesztettem ródium nanorészecskéket. A hasított kaolinit 1,12 nm -nél jelentkező reflexiója a vizes közegben eltűnik és részben visszarendeződnek a lamellák az eredeti 0,72 nm távolságra (84 %) (ld. 4.5. fejezet 2. ábra). Itt is megvizsgáltam a szintézis során felhasznált polimerek beépülését a dezaggregált kaolinit

lamellák közé (2. a és b táblázatok).



5. ábra: Különböző mennyiségű PVP-t (a), különböző molekulatömegű PDDACl-t (b) és különböző mennyiségű Rh-t (c) tartalmazó Rh-kaolinit minták röntgendiffraktogramjai

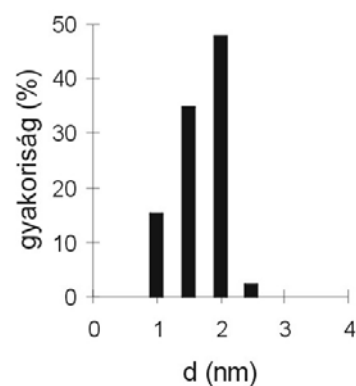
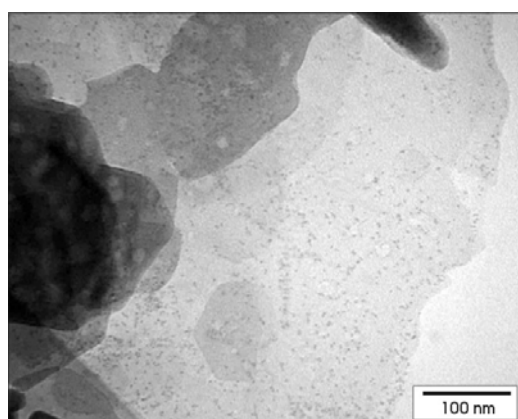
A felvételek alapján a makromolekulák – a kis és közepes molekulatömegű PDDACl kivételével - beépültek a kaolinit lemezek közé. A kaolinit kis fajlagos felülete ($a_{\text{BET}}^s = 14 \text{ m}^2/\text{g}$) és ionserekapacitása (6 – 8 meqv/g) miatt ez csak a molekulaláncok kis százalékának beépülését jelentheti. A polimerek adszorbeálódva a rétegek közti belső felületeken, körülbelül 3,4 - 3,8 nm távolságra feszítik szét a lamellákat (2. a és b táblázatok).

A polimer/kaolinit kompoziton ródiум részecskéket növesztve $d_L \sim 2,7 \text{ nm}$ -nél mindegyik esetben újabb csúcs jelentkezik. A PVP mennyiségét növelve a szerkezet egyre nagyobb mértékben nyílik szét, a kisebb szögeknél jelentkező csúcs relatív intenzitása nő és eltolódik 4,02 nm –re (5. a ábra). A legnagyobb PVP tartalmú kompozitban (monomer:Rh

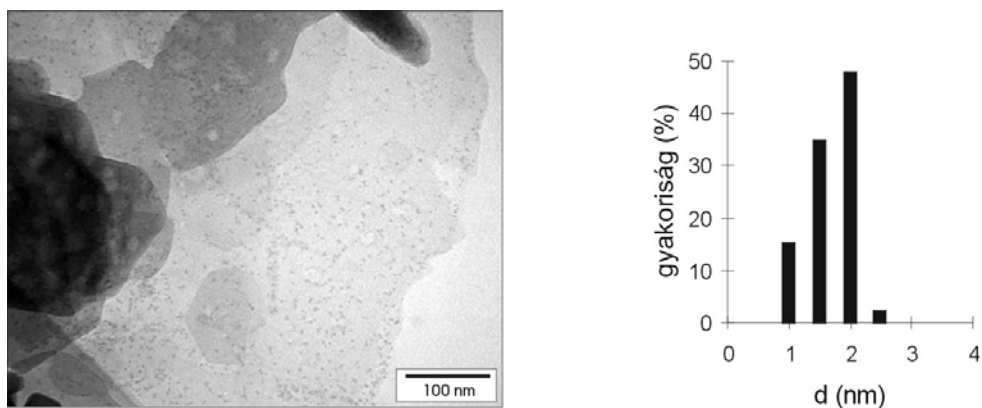
arány = 20) a szerkezet már 60 % -ban kinyílik. A kationos PDDACl esetében a molekulatömeggel a láncok hosszának növelése hasonló változásokat okozott a szerkezetben, mint a PVP mennyiségének növelése. Kis molekulatömegű PDDACl -t használva a két új reflexió (3,26 nm és 2,63 nm) közül a 2,63 nm-es intenzitása jelentősebb jelezve, hogy a rövidebb polimerláncok kisebb egységekben épülnek a rétegek közé (5. b ábra). Növelve a lánchosszt a kisebb szögeknél lévő csúcs intenzitása megnövekszik, mivel a nagyobb polimer-gombolyagoknak nagyobb helyre van szükségük. A beépülés közepes molekulatömeg esetén volt a legnagyobb (60 %). Az Rh/PSSNa/kaolinit mintáknál a röntgendiffraktogramok szerint kisebb mértékű az interkaláció (25 %), de a hosszabb láncok már itt is a lamellák nagyobb részét nyitották szét (50 %) (1. b táblázat). A fémtartalmat növelve (0,5 → 2 m/m %) a két különböző részecskeméretre utaló bázislaptávolság közül a nagyobb szögeknél jelentkező csúcs intenzitása növekszik, majd 2 m/m %-os fémtartalomnál a csúcsok már nem különíthetők el.

Ha a kétféle hordozón azonos körülmények között előállított részecskék méretét vizsgáljuk, megfigyelhetjük, hogy PDDACl-lel közel azonos méretű részecskék keletkeztek mindkét hordozón, a PVP és a PSSNa esetében azonban kaoliniten kisebbek a részecskék, mint montmorilloniton. A kaolinit hordozós minták TEM felvételei szerint a nagyobb prekursor koncentráció és a PVP mennyiségének növelése kaoliniten kissé csökkentette az átlag méretet ($d_{\text{átl.}} = 1,4 \text{ nm} \rightarrow 1,1 \text{ nm}$). A PDDACl molekulatömegének növelése azonban nagyobb részecskéket ($d_{\text{átl.}} = 1,2 \rightarrow 1,9 \text{ nm}$) eredményezett (6. a ábra).

a



b



6. ábra: Rh-kaolinit minták TEM felvételei és a méreteloszlások: (a) Rh/PDDACl/kaolinit (1 m/m % Rh, $d_{\text{átl.}} = 1,9 \text{ nm}$); (b) Rh-kaolinit (0,5 m/m % Rh, $d_{\text{átl.}} = 1,4 \text{ nm}$)

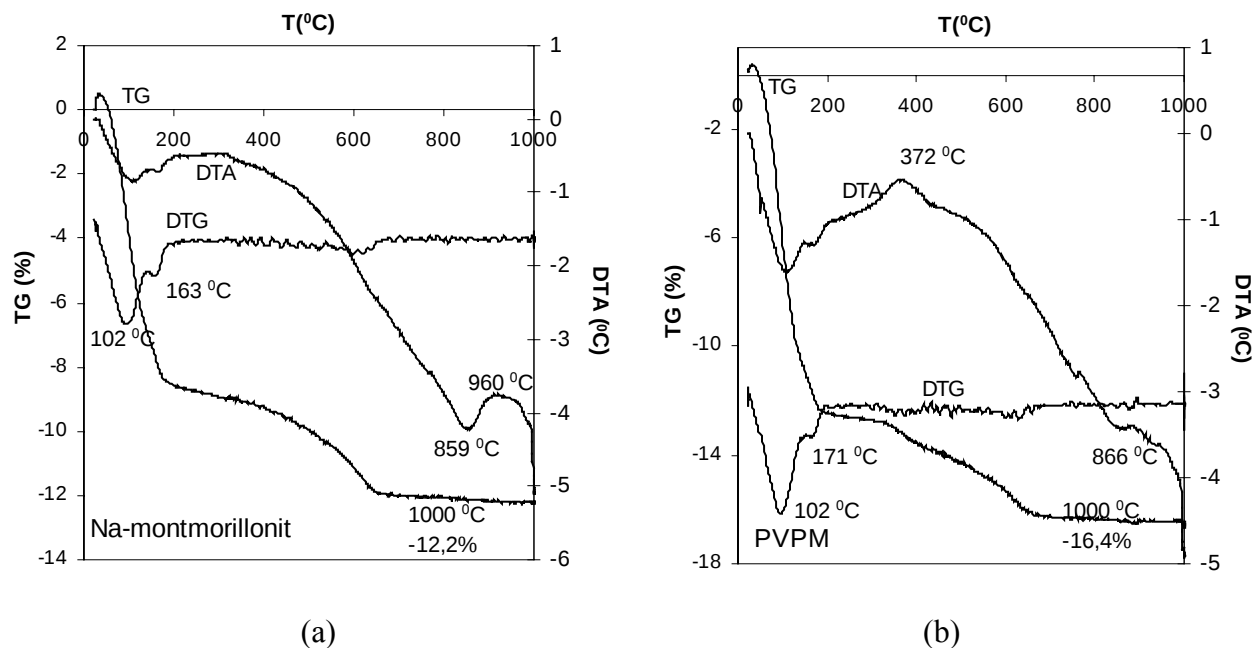
Polimer nélkül is előállítottam ródiium tartalmú kaolinit mintákat (6. b ábra). A kaolinit szerkezetének átalakulása a részecskék beépülésének következtében a 0,5 és 1,0 m/m %-os mintáknál meghaladta a 40 %-ot, amit egyik polimer mellett sem sikerült elérni (3. táblázat). Az átlagos részecskeméretük közel megegyeztek az PVP/kaolinit kompozitokban szintetizáltakéval, tehát a PVP ilyen mennyiségben nem volt hatással a szintézisre. Lehet, hogy az előzetesen már beépült makromolekulák után tőlük függetlenül más interlamelláris felületeken növekedtek a részecskék. A 3. táblázatban szereplő méreteket összehasonlítva azt is megfigyelhetjük, hogy kaoliniten kisebb részecskék növekedtek, mint montmorilloniton, ezt a kaolinit lemezek közötti erősebb kölcsönhatás okozhatja.

Az összeállított rendszerekben extrém kis ródiium részecskék képződtek. Az átlagos méretek csak kis tartományban változnak az előállítási módszerekkel. A kísérletek alapján elmondható, hogy a montmorillonit és a kaolinit lehetnek olyan jó stabilizátorai a ródiium részecskéknak, mint a vizsgált makromolekulák, sőt a legkisebb részecskéket kaoliniten sikerült előállítani.

4.7. A rétegszilikát kompozitok termoanalitikai vizsgálata

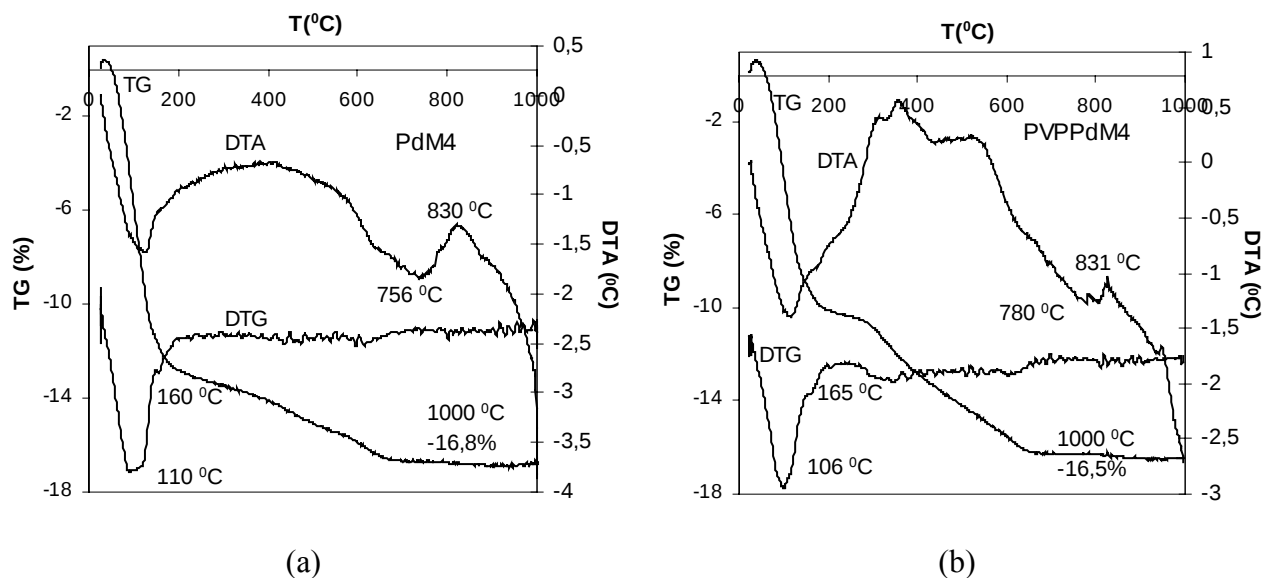
A termikus analízis számos információt nyújt a fémmel interkalált agyagásványokról. Az ábrákon a termogravimetriás (TG), a derivált TG (DTG) és a differenciált termikus analízis (DTA) görbéi láthatók.

A montmorillonitot hevítve két lépcsőben jelentős mennyiségű adszorbeált víz távozik a mintáról (1. a. ábra) 200 °C –ig. Az első endoterm folyamat minimuma 102 °C-nál az interlamelláris térben közvetlenül a síkhálóra adszorbeált víz eltávozásával azonosítható, a 163 °C-nál jelentkező minimum a kationokhoz koordinálódott hidratációs víz molekulák elvesztését jelöli. 300-650 °C között elnyúló tömegvesztés a montmorillonit dehidroxilációja. Ezt követően a minta tömegállandó, 860 °C-nál egy endoterm és 960 °C-nál egy exoterm csúcs követi egymást, jelezve a szerkezeti összeomlást.



1. ábra: A Na-montmorillonit (a) és a PVP-vel módosított Na-montmorillonit (b) minták termoanalitikai görbéi

A PVP/montmorillonit kompozit kezdeti vízvesztését követően 300-450 °C között a PVP elég, ugyanebben a hőmérséklet-tartományban a palládiumot is tartalmazó kompozitnál két exoterm csúcs jelentkezik (1. b. és 2. b. ábrák). Ez valószínűleg annak tudható be, hogy a polimer többféle állapotban van jelen a komplexben, már nem csak a montmorillonit-hoz, hanem a fémrészecskékhez is koordinálódik.



2. ábra: Palládiummal (a) valamint PVP-vel és palládiummal (b) módosított Na-montmorillonit minták termoanalitikai görbéi

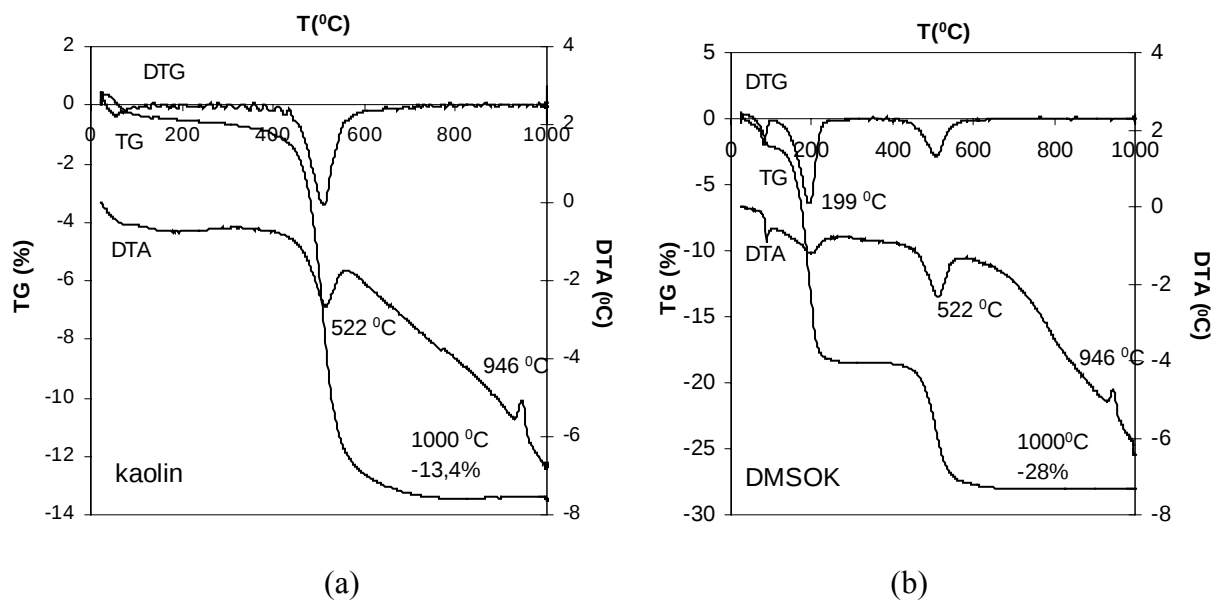
1. táblázat: A montmorillonit minták tömegváltozásai és a röntgendiffrakciós bázislaptávolságok

minta	tömegvesztés (Δm , %)					$\Sigma \Delta m$	d_L (nm)
	- 120 C ⁰	120 C ⁰ - 200 C ⁰	200 C ⁰ - 500 C ⁰	500 C ⁰ - 700 C ⁰	700 C ⁰ - 1000 C ⁰		
Na-montm.	6,3 (endo.)	2,3 (endo.)	3,6 (endo.)		-	12,2	1,44
PVPM	10,0 (endo.)	2,5 (endo.)	1,8 (exo.)	2,1 (endo.)	-	16,4	1,58
PdM4	11,0 (endo.)	1,8 (endo.)	2,2 (endo.)	1,8 (endo.)	-	16,8	1,57;3,95
PVPPdM4	7,8 (endo.)	2,4 (endo.)	4,0 (exo.)	2,3 (exo.)	-	16,5	1,52;3,82

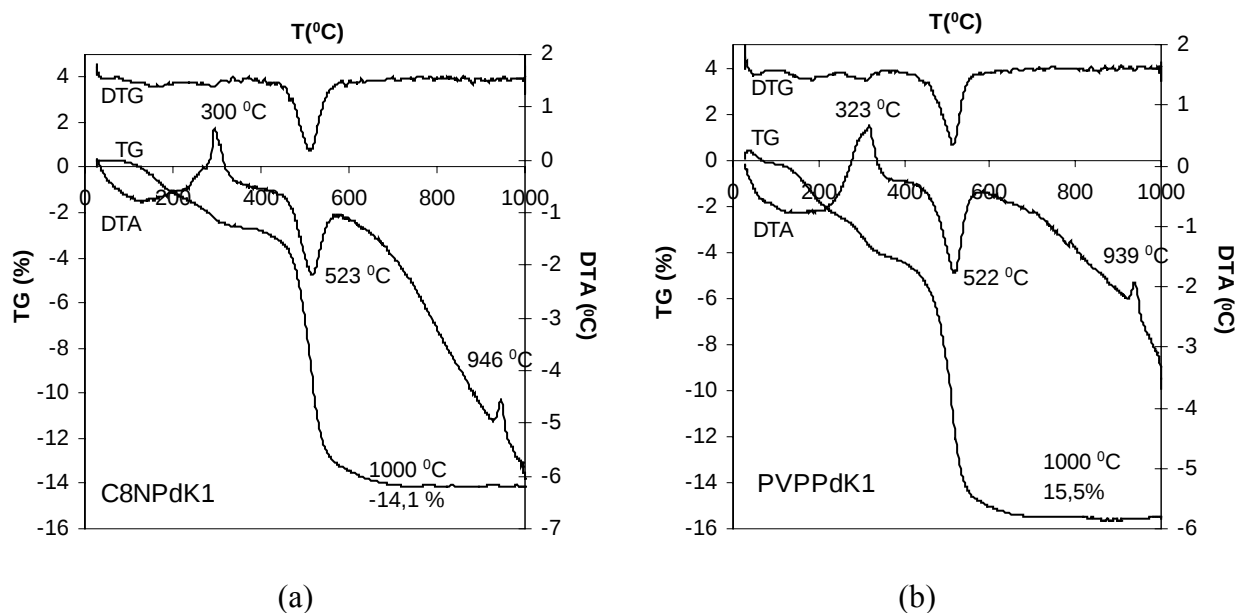
Ha csak palládiumot tartalmaz a montmorillonit, az összes tömegvesztés 16,8 %. A tiszta montmorilloniton az adszorpciós víz mennyisége 8,6 % a palládium jelenlétének következtében ez az érték 12,8 %-ra nő. Valószínű a fémrészecskék jelenléte megváltoztatja a hidratáltságot. A 600-1000 °C közötti tartományban jelentkező energiaváltozással járó átalakulásokat nagymértékben meghatározzák az agyagásványban jelenlévő kation helyettesítések. A DTA görbe ezen tartománya jelentősen eltér a tiszta montmorillonitnál tapasztalttól, ami jelentheti a palládiumionok ioncsere-adszorpcióját is.

A kaolinit hőkezelés hatására 100 °C-ig először elveszti a kristályok felületén fizikai adszorpcióval megkötött vízmolekulákat. Ez az endoterm tömegcsökkenés igen kicsi, tekintettel a kaolinit kis fajlagos felületére. Ezután 450-600 °C között a kristályszerkezeti OH⁻ -ionok vízmolekulákká egyesülnek és távoznak, tehát dehidroxilációt szenved a kaolinit. Ezt követően a minta tömegállandó, 800-900 °C között szabad oxidokra esik szét, majd éles

exoterm csúcs jelzi 950 °C-on az új Al-Si spinell fázis megjelenését, végül pedig mullit képződik.



3. ábra: A Zettiltzi kaolinit (a) és a dimetil-szulfoxiddal dezaggregált minta (b) termoanalitikai görbéi



4. ábra: Oktil-aminnal és palládiummal (a) valamint PVP-vel és palládiummal (b) módosított kaolinit minták termoanalitikai görbéi

2. táblázat: A kaolinit minták tömegváltozásai és a röntgendiffrakciós bázislaptávolságok

minta	tömegvesztés (Δm , %)					$\Sigma \Delta m$	d_L (nm)
	- 100 C ⁰	100 C ⁰ - 250 C ⁰	250 C ⁰ - 400 C ⁰	400 C ⁰ - 700 C ⁰	700 C ⁰ - 1000 C ⁰		
kaolinit	-	-	-	13,4 (endo.)	-	13,4	0,72
DMSOK	2,5 (endo.)	16,0 (endo.)	-	9,5 (endo.)	-	28,0	1,12
C8NPdK1	-	1,6 (endo.)	1,2 (exo.)	11,3 (endo.)	-	14,1	0,73
PVPPdK1	-	2,3 (endo.)	2,1 (exo.)	11,1 (endo.)	-	15,5	0,72

A dimetil-szulfoxiddal delaminált minta TG görbéjén három lécső figyelhető meg (2. a. ábra). Az első lépcsőben endoterm folyamatban elveszti a külső felületről a vízmolekulákat, majd 200 °C körül az interkalált DMSO-t. Ezután a kaolinit dehidroxilációja következik. A 4. a. és b. ábrákon a palládiumot tartalmazó kaolinit kompozitok termoanalitikai görbéi láthatók. A stabilizáló oktil-amin és a PVP 250-350 °C között a termikus oxidáció következtében eltávoznak a kaolinitről, az exoterm változások maximumai: 298 és 329 °C. Mivel a palládium csak kis mennyiségben van jelen a mintában (1 %) és a tömbfázisú fém olvadáspontja 1554 °C, ezért a jelenléte az ábrákon nem látható.

4.8. Rétegszilikát kompozitok szerkezetének jellemzése kisszögű röntgenszórással

A kolloid méretű részecskék halmazain szóródó röntgensugár irányfüggése a diszperz rendszer szerkezetére jellemző inhomogenitásoktól függ, így információt szolgáltat a részecskék méretéről, aggregációs hajlamáról, a diszperz rendszer fajlagos felületéről, porozitásáról is. Az előállított kompozitok nanoszerkezetének pontosabb megismerése céljából a néhány jellemző mintát kisszögű röntgenszórás technikával is minősítettem. A méréseket a hordozó anyagok vizsgálatával kezdtem, majd a stabilizáló szerves molekulák és a nanorészecskék hatására az agyagásványokban végbemenő szerkezeti változásokat jellemeztem. A normált és háttérszórással korrigált szórásgörbék $I = f(\log h)$ és az $I \times h^3 = f(h^3)$ reprezentációiból számolt SAXS paramétereket a 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: A vizsgált minták SAXS paraméterei

minták kódja	K_p (Cps/nm ³)	M_I (Cps/nm ²)	S/V (nm ² /nm ³)	S_p (m ² /g)	l_c (nm)
montmorillonit	222,3	3600,2	0,0504	73,454 ($a_{\text{BET}}^s = 87,7$)	21,10
PVPM	296,4	3176,5	0,0896	93,3	18,51
PVPPdM4	343,5	3928,7	0,0856	80,2	20,20
PdM	251,9	3428,1	0,0689	73,4	19,77
RhM1	478,9	3707,9	0,1291	102,5	21,76
RhM2	422,5	3297,0	0,1252	118,1	22,04
kaolinit	58,6	1388,8	0,0353	49,432 ($a_{\text{BET}}^s = 14,0$)	45,89
DMeOHK	58,6	1593,1	0,0318	41,9	41,54
PVPK	66,9	1552,1	0,0423	40,9	45,00
PVPPdK1	79,6	1517,7	0,0499	51,0	41,15
C8NK	45,2	1222,4	0,025	48,3	44,74
C8NPdK1	78,2	1204,6	0,0544	72,8	39,77
PdK1	89,1	1888,0	0,043	49,5	40,97
RhK1	178,7	2318,1	0,0731	75,6	40,16
RhK2	230,3	1941,7	0,1167	107,3	38,61

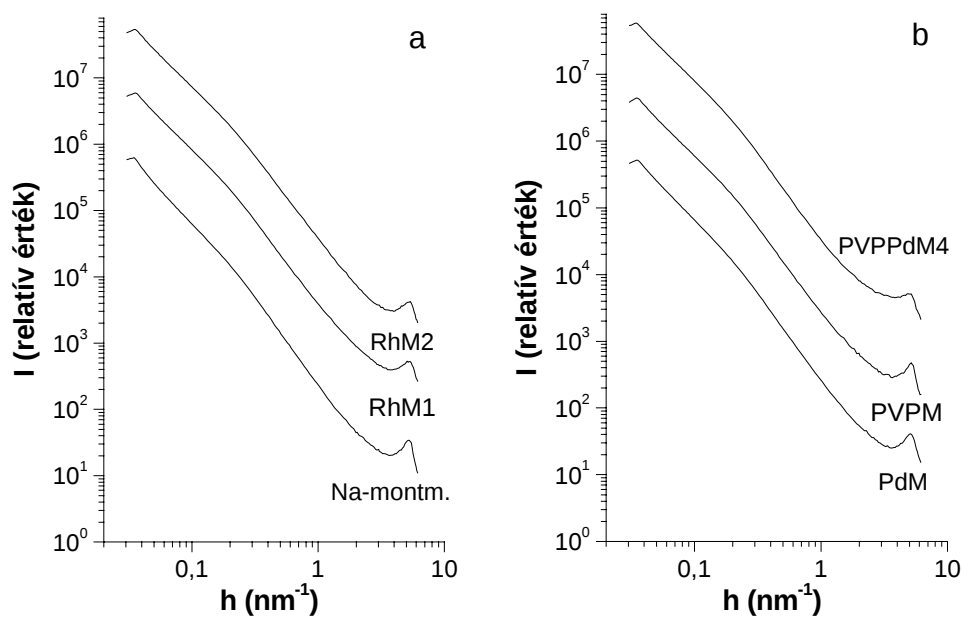
Az 1. ábrán a montmorillonit és kompozitjainak szórásgörbéi láthatók $\log I$ vs. $\log h$ reprezentációban. A minták szórásgörbéinek kifutó szakaszán megjelenik a duzzadó agyagásvány Bragg-reflexiója. Az XRD méréseket alátámasztva a kompozitokban a reflexió intenzitása kisebb, jelezve, hogy a szerkezet rendezetlenebbé válik.

A linearizált reprezentációra illesztett egyenesek meredekségei szolgáltatják a fraktál-dimenziókat. A tömegfraktál-dimenzió (csak akkor határozható meg, ha a primer részecske sokkal kisebb, mint a berendezés fizikai mérés határa) a minta porozitás szerkezetéről ad felvilágosítást, értéke $1 \leq D_m \leq 3$ között változhat. Erősen porózus mintánál $D_m = 3,0$, ha a minta

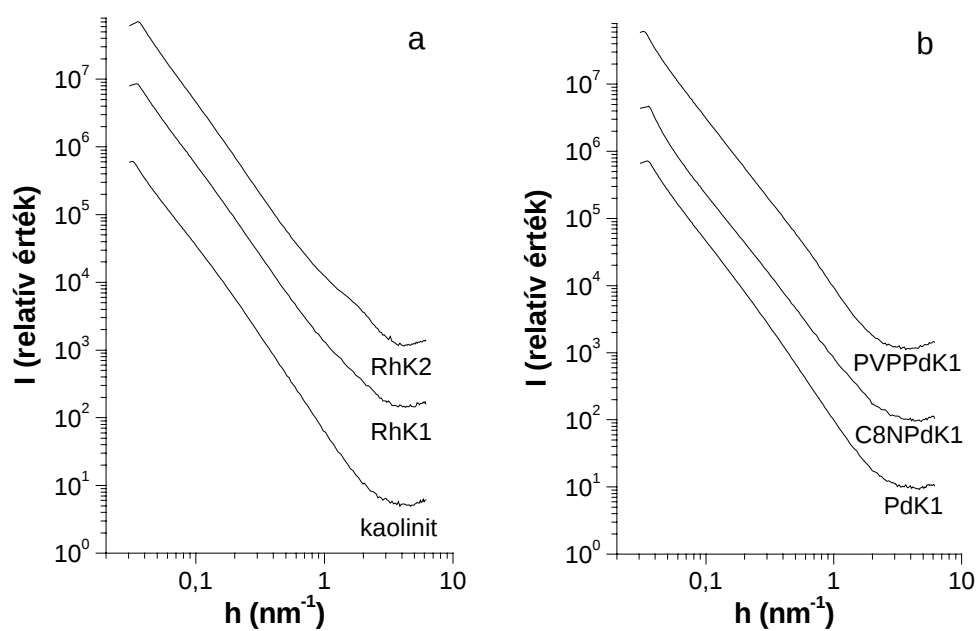
tömör szerkezetű $D_m = 1,0$. A montmorillonitra $D_m \sim 3$, és alig változik a módosítások következtében, amik eszerint igen tömör, pórusokat nem tartalmazó szerkezetek. A D_s felületfraktál-dimenzió érték $2 \leq D_s \leq 3$ között változhat, fizikai jelentése szerint a felület geometriájával van kapcsolatban. Sima felület esetén: $D_s = 2,0$, ha a felület nagyon töredezett: $D_s = 3,0$. Montmorillonitra a kapott D_s (montmorillonit) = 2,91, tehát felülete erősen differenciált. PVP-t és nanorészecskéket építve a szerkezetbe a felületi fraktál értéke tovább növekszik. A fém nanorészecskék helyén a nagyobb elektronsűrűség megnöveli a röntgensugarak szóródását. A szórás erősödése fémtartalommal az 1. a és b ábrákon is látható. A minták szórási jellegének különbségei Porod-féle reprezentációban sokkal szembetűnőbbek (3. és 4. ábrák). A görbék kifutó szakaszára illesztett egyenesek lineáris extrapolációjával kapjuk meg a Porod-konstansokat (K_p). K_p értéke tartalmazza a rendszerben lévő összes elektronsűrűség-változást, vagyis arányos a mintában megtalálható egyedi fázisok határfelületeinek nagyságával. K_p (montmorillonit) = 222,3 Cps/nm³, és növekszik, ha fém részecskéket vagy PVP-t építünk a lamellák közé. A PVPPdM4 mintában a két vendég hatása együtt jelentkezik.

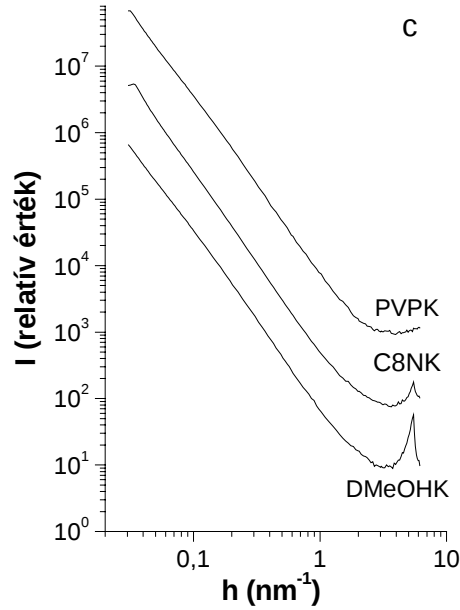
Az 1. táblázatban megtalálható a szórásgörbe alatti területből számított M_I invariáns az össz-szórócentrum térfogatát foglalja magában. Értéke montmorillonitra: $M_I = 3600$ Cps/nm² és csak kis mértékben, tendencia nélkül változik a kompozitokban. A Porod-konstans és az invariáns hányadosából a relatív belső felület (S/V) és a fajlagos felület (S_p) számolható. Ennek megfelelően a három érték azonosan változik. A montmorillonitra kapott fajlagos felület ($S_p = 73,45$ m²/g) jól egyezik a nitrogéngáz adszorpciók eredményével. Ha montmorillonitra PVP-t adszorbeáltatunk S_p növekszik. Az XRD vizsgálatok szerint, a PVP a montmorillonitba nem interkalálódott, de az adszorpciót a termoanalitika mellett a SAXS is bizonyítja. A szórásgörbéből meghatározható a szilárd fázis átlagos inhomogenitás hossza (l_I) is. Montmorillonitra $l_I = 22,7$ nm, és értékében a ródiom tartalmú minták esetén számottevő csökkenés figyelhető meg. A korrelációs hossz, amely kiszámítható a korrelációs függvény integrálásából, megadja a rendszerben az inhomogenitások nagyságának átlagát. A Porod konstansokból számolt korrelációs hossz értéke (l_c (montmorillonit) = 21,1nm) nem változik meg számottevően az interkalációt követően.

A 2. a ábrán látható a kaolinit szórásgörbéje I vs. h reprezentációban, logaritmikus skálákon ábrázolva. A log (I) – log (h) ábrázolásmód jól tükrözi a kétféle agyagásvány közötti különbséget. A görbe meredeksége kaolinit esetében kisebb. A kifutó szakaszon látható a dimetil-szulfoxiddal interkalált kaolinit jellemző Bragg-reflexiója. Vizes közegű szintézisek után a csúcs már nincs jelen, ami megerősíti az XRD-és analízis eredményét, miszerint a molekula a lemezek közül eltávozik.



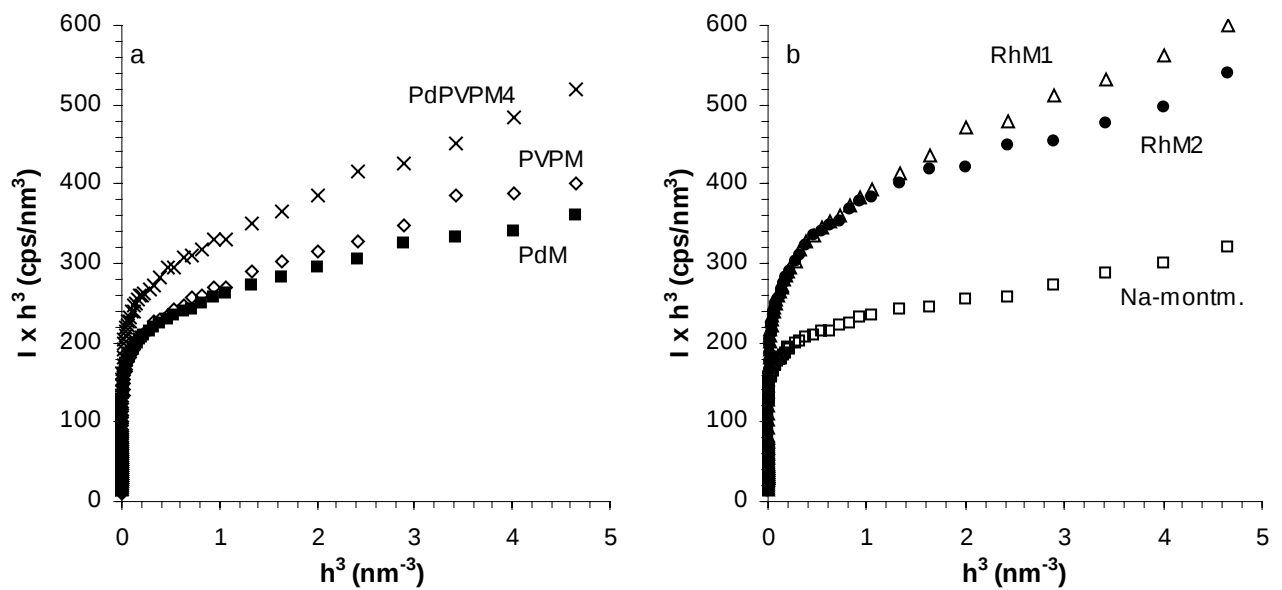
1. ábra: A montmorillonit és kompozitjainak szórásgörbéi I vs. h reprezentációban





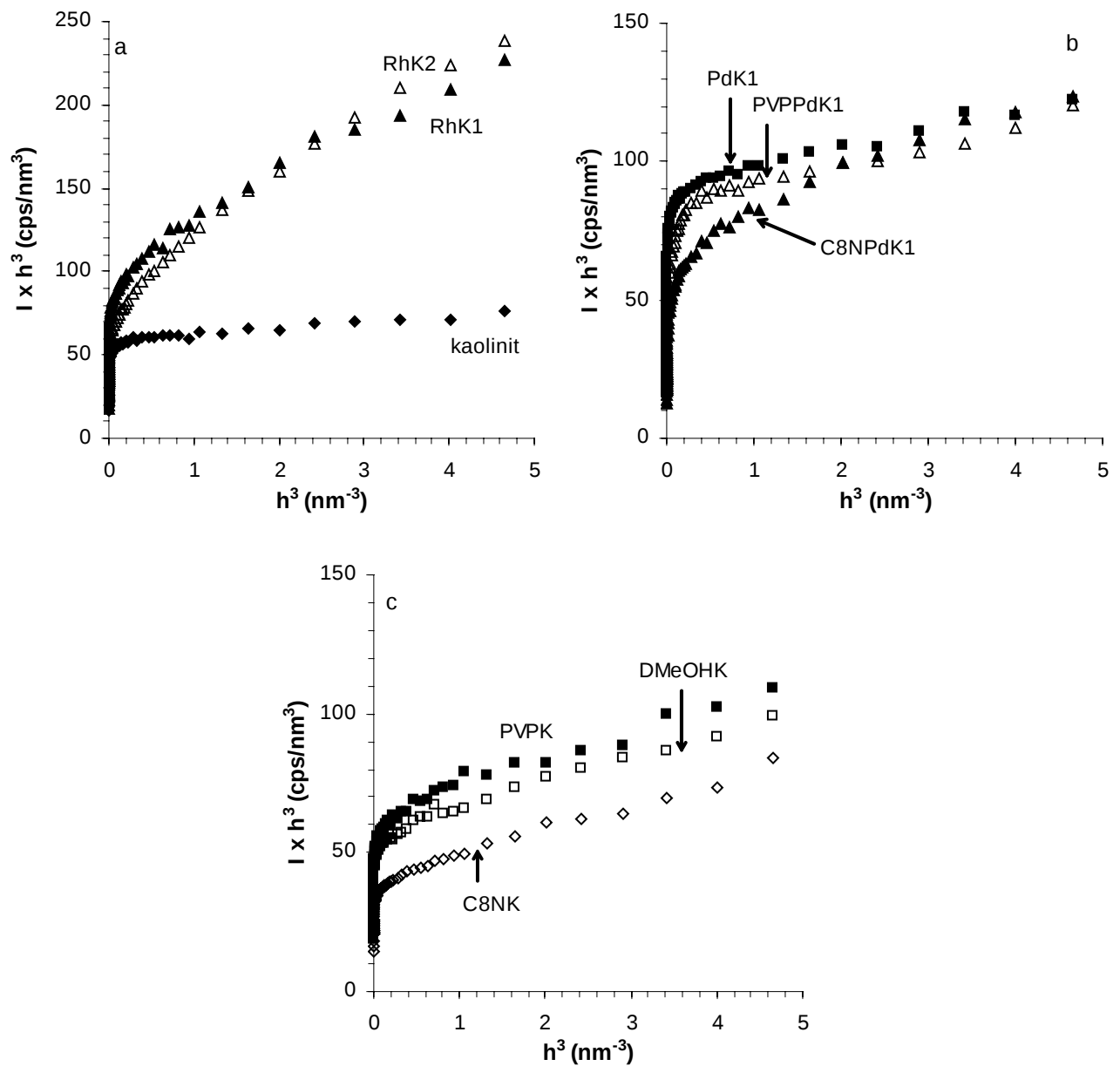
2. ábra: A kaolinit és kompozitjainak szórásgörbéi I vs. h reprezentációban

A kaolinit hordozó esetén nem kaptam értelmezhető D_m értékeket. A kaolinit felületi fraktál-dimenziója: D_s (kaolinit) = 2,42, azaz a kaolinit felülete nem annyira érdes, mint a montmorillonit, de egyenetlen. A kétféle agyagásvány Porod-konstansai jelentős különbséget mutatnak: K_p (kaolinit) = 58,61 Cps/nm³, tehát a kaolinitben jóval kisebb a fázisok közötti határfelületek nagysága. A polimer láncok a lamellák felületén elektrontöbblettükkel növelik a szórófelületet és K_p értékét.



3. ábra: A montmorillonit és kompozitjainak szórásgörbéi Porod reprezentációban

Nagyobb növekedés figyelhető meg, ha fémrészecskék vannak a lamellákon. Azonos fémtartalom mellett az RhK2 minta K_p értéke közel kétszerese, mint a PdK1 mintáé. Ez összhangban van az elektronmikroszkópos felvételek alapján meghatározott átlagos részecskeméretekkkel, miszerint a ródium sokkal diszperzebb eloszlással helyezkedik el mindkét hordozó felületén.: K_p (1% Pd/kaolinit) = 89,19 Cps/nm³, K_p (1,0% Rh/kaolinit) = 230,31 Cps/nm³.



4. ábra: A kaolinit és kompozitjainak szórásgörbéi Porod reprezentációban

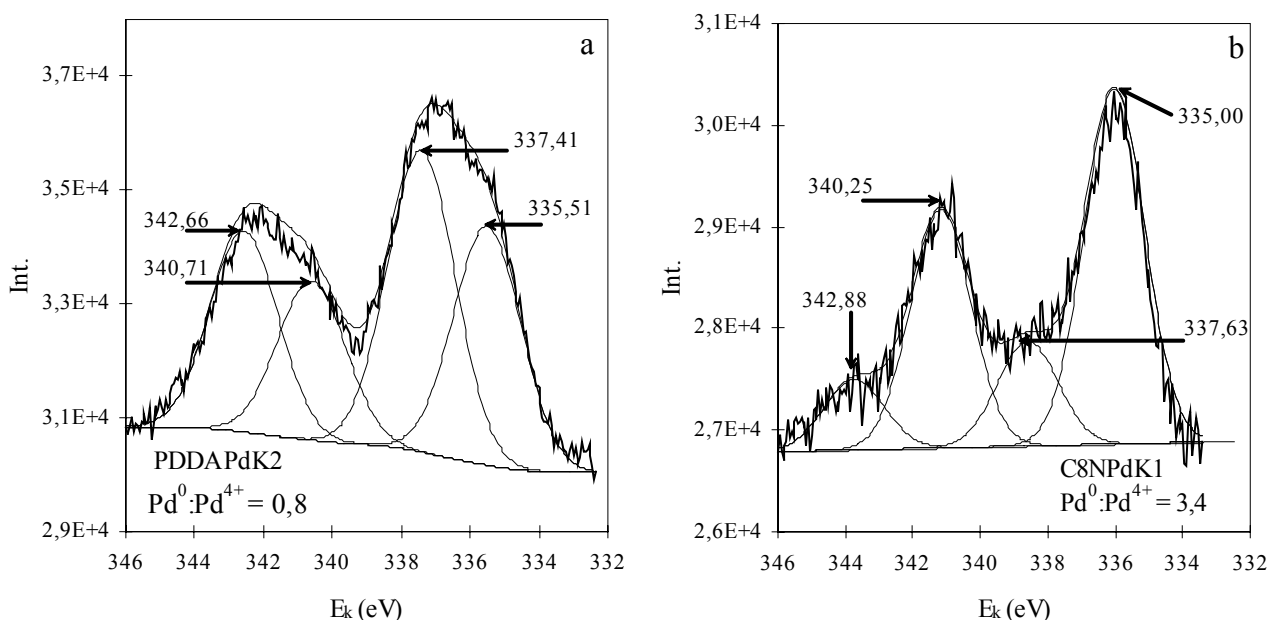
Kaolinitre az M_l invariáns értéke kisebb, mint a montmorillonitra, annak a felét sem éri el: $M_l = 1388 \text{ Cps/nm}^2$. Megfigyelve M_l invariáns alakulását az interkaláció során, lényeges változásokat nem tapasztalunk. Egyedül a 0,5% ródiom tartalmú kaolinit esetén észlelhető jelentősebb növekedés. Ez valószínű annak tulajdonítható, hogy a fémrészecskék nem mutatnak számottevő inhomogenitási térfogat növekedést, ami nem is várható el ilyen kis mennyiségű fém beépítésének a hatására.

Kaolinitre körülbelül háromszoros felületet kaptam, mint a nitrogén adszorpcióval ($S_p = 49,43 \text{ m}^2/\text{g}$). Ez utóbbi azzal magyarázható, hogy a SAXS a N_2 molekulák számára már hozzáférhetetlen felületeket is „látja”. S_p értéke kissé csökken, ha szerves molekulákat (DMSO, PVP, C8N) építünk a lamellák közé. A szerves molekulák valószínűleg „hígítva” a kaolinit szerkezetét csökkentik a szórófelületek mennyiségét a szórási térfogathoz képest. A kisméretű fémrészecskék azonban itt is növelik a hordozó fajlagos felületét. A Porod-konstanshoz hasonlóan a változás ródiom beépítésével jóval erőteljesebb. A fémtartalom növelésével S_p tovább növekszik, összhangban a felületet növelő részecskék számának emelkedésével. Kiugró változás figyelhető meg a 0,5 m/m% és 1,0 m/m% ródiomot tartalmazó kaolinit mintáknál. A nagyobb méretű kristályok alkotta kaolinitre meghatározott l_l érthetően nagyobb (33,7 nm). l_l és a korrelációs hossz a dezaggregáció okozta szerkezeti átalakulás miatt csökken.

4.9. A palládium és ródium nanorészecskék vizsgálata röntgen fotoelektron spektroszkópiával

Az XPS alkalmas a felületi réteg összetételének, a jelenlévő elemek oxidációs állapotának meghatározására néhány atomnyi mélységig. A vizsgálatokat a fémtartalmú katalizátorokban a hordozón ülő részecskék felületi oxidációs állapotának meghatározása céljából végeztük.

A 1. a és b ábrákon a PDDAPdK2 és a C8NPdK1 minták XPS spektrumai láthatók, amiket a Pd^0 és Pd^{4+} oxidációs állapotok vonalaira bontottam fel. A bemenő paraméternek a Pd $3d_{3/2}$ csúcsok kötési energiáit, a Pd $3d_{3/2}$ és az Pd $3d_{5/2}$ csúcsok kötési energiáinak különbségét, és a két csúcs intenzitásainak arányát adtuk meg. A különböző mintáknál a félértékszélességek mindegyik csúcsnál azonosak voltak.



1. ábra A Pd 3d XP spektrumai PDDAPdK2 (a) és C8NPdK1 (b) mintákban

A nulla oxidációs állapotú palládium Pd $3d_{3/2}$ és Pd $3d_{5/2}$ dublettjeihez rendelhető kötési energiáknak megfelelő 335,0 és 340,6 eV-on kívül 337,7 és 342,7 eV-nál is megfigyelhetők csúcsok, amik a Pd^{4+} oxidációs állapotú fémre jellemzőek. Az alacsonyabb oxidáltsági fokú Pd^{2+} -ot nem azonosítottuk, viszont mindegyik vizsgált palládium tartalmú katalizátor tartalmaz a zérus oxidációs állapotú fématomok mellett Pd^{4+} oxidációs állapotú ionokat. Ennek megfelelően PdO nincs, Pd^0 és PdO_2 viszont jelen van a felületen. Mivel a csúcsok alatti

területek arányosak az abban az állapotban lévő atomok számaival, a csúcsok felbontásával meg tudom határozni a $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}$ arányt. A $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}$ arányokat az 1. táblázat tartalmazza.

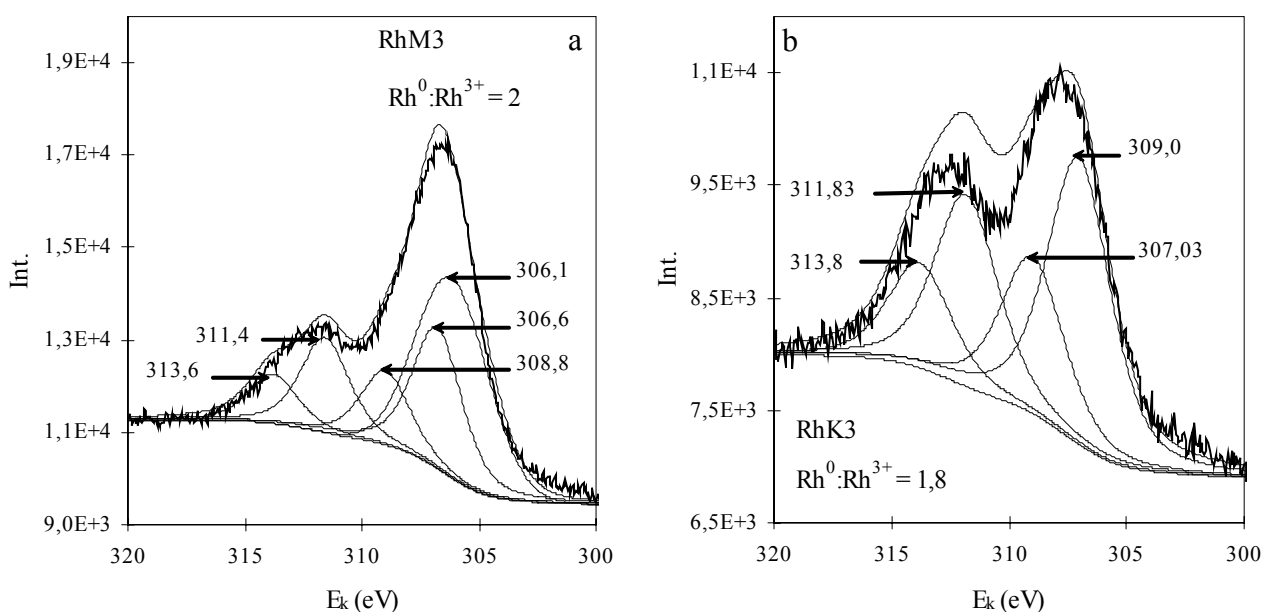
1. táblázat: A palládium és ródium tartalmú katalizátorokban a fémek oxidációs állapotainak előfordulása

minta kódja	d_{TEM} (nm)	fém tartalom (m/m%)	redukálószer	$\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}$	$\text{Rh}^0/\text{Rh}^{3+}$
PdK1	7,2	0,95	N_2H_4	2,2	-
PdK2	14,3	1,90	N_2H_4	2,3	-
PdK4	8,1	1,90	NaBH_4	2,5	-
PVPPdK1	2,8	0,95	N_2H_4	2,3	-
PVPPdK2	5,8	1,90	N_2H_4	2,3	-
C8NPdK1	2,2	0,95	N_2H_4	3,4	-
PDDAPdM1	3,6	2,00	EtOH	1,5	-
PDDAPdK2	9,4	1,9	NaBH_4	0,8	-
PdM5	6,8	2,00	NaBH_4	2,3	-
RhM3	1,6	2,00	NaBH_4	-	2,0
RhK3	1,1	2,00	NaBH_4	-	1,8

A palládium tartalmú katalizátorok közül a legkisebb részecskéket a C8NPdK1 minta tartalmazta ($d_{\text{átl.}} = 2,17$ nm) ebben a $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+} = 3,4$ volt. Hasonló átmérőjű részecskéket tartalmazó ($d_{\text{átl.}} = 2,45$ nm), de PVP-vel stabilizált minta esetében a $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}$ arány már csak 2,3. Az oktil-amin - úgy tűnik - akadályozza a felületi oxidációt. A diszperzitás csökkenésével a részecskét alkotó atomok kisebb hányada helyezkedik el a felületen és érintkezik a levegő oxigénjével, ami alapján a $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}$ arány növekedése várható. Ezzel szemben a nagyobb, 7-15 nm átmérőjű részecskéknél (a stabilizáló polimert és tenzidet nem tartalmazó PdK1, PdK2, PdK4 katalizátorokban) - ez az arány nem változik. Annak ellenére, hogy a részecskeméret jóval nagyobb (14,34 nm), körülbelül ugyanolyan arányban található oxidálódott palládium a felületen ($\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}=2,3$). Ez arra enged következtetni, hogy a részecskék lapított alakúak, a hordozó által meghatározott síkból való kiterjedésük jóval kisebb, mint a TEM-el kapott részecskeátmérő. Erre a következtetésre jutottam, amikor a röntgen diffrakcióval a bázislaptávolság növekedéséből számolt átmérőre kisebb értéket kaptam, mint a TEM-mel meghatározott. Ha redukálószernek NaBH_4 -et használtam a hidrazin-hidrát helyett, a részecskeméret csökkenése ($14,34 \rightarrow 8,05$ nm) mellett sem változott számottevően a $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}$ arány. Abban az esetben, amikor 3,8 m/m %-ban PDDACl-t tartalmaz a katalizátor ($d_{\text{átl.}} = 9,44$ nm) a $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}$ arány jelentősen csökken ($\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+} = 0,8$). Mint azt a kinetikai vizsgálatok során tapasztaltam (ld. 4.1. fejezet), a PDDACl jelentősen akadályozza a

redukciót, ezáltal több redukálatlan Pd^{2+} -ion marad a felületen, ami könnyedén PdO_2 -t képez a levegő oxigénjével.

Mindössze két ródium-tartalmú katalizátort vizsgáltam ezzel a mérés technikával. Az egységesen 2 m/m % fémeket tartalmazó montmorillonitot és kaolinitot. Ezekben a ródium részecskék átlagos átmérője (1,1-1,6 nm) jóval kisebb a palládium tartalmú minták részecskéinél. A RhM3 és RhK3 katalizátorok Rh 3d XP spektrumai a 2. a és b ábrákon láthatók. A széles csúcsok a palládiumos mintákhoz hasonlóan azt jelzik, hogy a mintákban többféle oxidációs állapotban is előfordul a ródium. (Az RhM3 mintában sajnos a zavaró Mg 3d Auger vonala is fellelhető.) A spektrumot a Rh^0 és Rh^{3+} oxidációs állapotok vonalaira bontottuk fel, a bemenő paraméterek a fentebb már említettnek megfelelően a Rh $3d_{3/2}$ csúcsok kötési energiái, a Rh $3d_{3/2}$ és az Rh $3d_{5/2}$ csúcsok kötési energiáinak különbsége, és a két csúcs intenzitásainak aránya voltak.



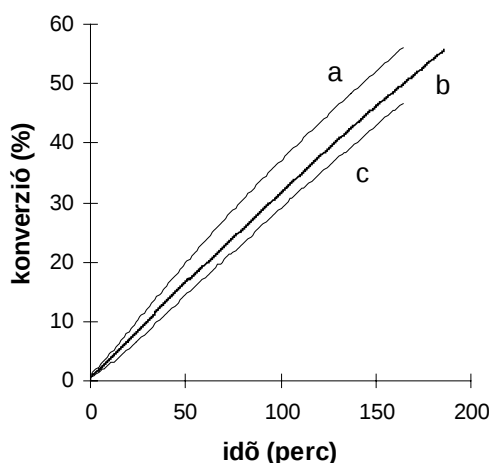
2. ábra: Az Rh 3d XP spektrumai a RhM3 (a) és RhK3 (b) mintákban.

A nulla oxidációs állapotú ródiumra jellemző Rh $3d_{3/2}$ és az Rh $3d_{5/2}$ dublettek kötési energiái (306,6 és 311,4 eV) mellett a nagyobb kötési energiáknál (308,8 és 313,6 eV-nál) jelentkező vonalakat a fém Rh^{3+} oxidált állapotával azonosítottam. A $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{3+}$ arány a montmorillonit hordozójú mintánál körülbelül 2, a kaolinit hordozójúnál 1,8. Valószínűleg az extra kis méret miatt a részecskék nagyobb százaléka oxidálódott, de az is lehetséges, hogy a ródium felülete könnyebben oxidálódik, mint a palládiumé.

Az azonos módon, de különböző hordozón elkészített minták esetében egyik fémnél sem tapasztaltam egymástól eltérő hatást. A várakozással ellentétben XPS dimetilszulfoxidból származó ként nem talált a kaolinit hordozós minták felületén. Nem bizonyítható továbbá, hogy DMSO jelenléte a szintézis alatt hatással lett volna a fém oxidációs állapotára. A kapott eredményeket összefoglalva elmondhatjuk, hogy mindegyik vizsgált katalizátorban a fémrészecskék felülete részben oxidálódott. A palládium esetében a fém palládium mellett PdO_2 van jelen, míg a ródium mellett Rh_2O_3 . Ezek az eredmények az jelzik, hogy a hordozóra felvitt fémionoknak vagy csak egy része redukálódott a szintézis alatt, vagy mind redukálódott, de a felületen a levegő oxigénjével reagálva részben fém-oxiddá alakultak. Az esetleges okok közül nem zárható ki az sem, hogy a magasabb oxidációs állapotú formák jelenléte a felületen a fém – hordozó kölcsönhatás következménye.

4.10. A katalitikus aktivitás jellemzése ciklohexén folyadékfázisú hidrogénezésével

A tesztreakciókhoz olyan mintákat választottam, amelyekben a részecskék lehetőleg azonos fémtartalom mellett, de különböző méretben vannak jelen a hordozó felületén. Ezen kívül választ kerestem arra a kérdésre, hogy a minta elkészítési körülményeinek (szerves stabilizátorok, redukálószer) és a változtatott komponenseknek (fém, hordozó) van-e, és ha igen, milyen hatásuk a katalitikus aktivitásra. Emiatt a tesztreakció előtt a mintákat semmilyen előkezelésnek nem vettem alá. Tesztmolekulának a ciklohexént választottam, ami a hidrogénezés alatt egy lépésben, melléktermék képződése nélkül alakul át ciklohexánná. Az aktivitás mértékét első megközelítésben a konverzió-idő görbével szemléltethetjük (ld. 1. ábra).



1. ábra: A ciklohexén hidrogénezésének konverziógörbéi a PVPPdM1 (a), PVPPdM2 (b) és a PVPPdM3 (c) katalizátorokon

A görbe kezdeti szakaszára illesztett egyenes meredeksége adja a kezdeti reakciósebességet, amit felületi fématomra fajlagosítva megkapjuk a katalízissel foglalkozó irodalmakban általánosan használt TOF (turnover frequency) értéket, amely az időegység alatt egy felületi atomon átalakult molekulák számát jelenti. A hatékonyságot három adattal jellemeztem, így az 1. és 2. táblázatban feltüntettem a 30 perc alatt elért konverzió %-ot, a TOF értéket, és a teljes fématomra fajlagosított reakciósebességet (TOF*). A TOF számításához szükséges látszólagos diszperzitást, $D = N_F / N_T = 0,885 / d$ összefüggéssel számoltam, ahol N_F és N_T a felületi atomok száma és az atomok összes száma a részecskében, d pedig az átlagos részecskeátmérő nm dimenzióban. Az összefüggésben szereplő 0,885 faktort az egyik lapján a hordozóval érintkező kocka alakú kristály modell szolgáltatja palládium fémre [187]. A ródiumra is ezt a korrekciós tényezőt alkalmaztam.

1. táblázat: A vibrációs reaktorban végzett hidrogénezések (5 mg katalizátor, 2 atm, 25 °C) eredménye

katalizátor kód	Pd tartalom m/m %	d_{Pd} (nm)	D_{Pd}	TOF (s^{-1})	TOF* (s^{-1})	konverzió (%) / 30 perc
PVPPdM1	1,95	5,9	0,15	0,44	0,06	12,3
PVPPdM2	1,93	3,8	0,23	0,24	0,05	10,0
PVPPdM3	1,68	2,3	0,38	0,15	0,06	8,3
PDDAPdM1	2,01	3,6	0,25	0,07	0,02	3,6
PDDAPdM2	1,83	2,4	0,37	0,13	0,04	7,7
PDDAPdM3	1,34	1,9	0,47	0,15	0,07	8,1
PdHPDM	1,06	2,4	0,37	0,13	0,04	4,3

TOF*- Az összes fématomra fajlagosított reakciósebesség

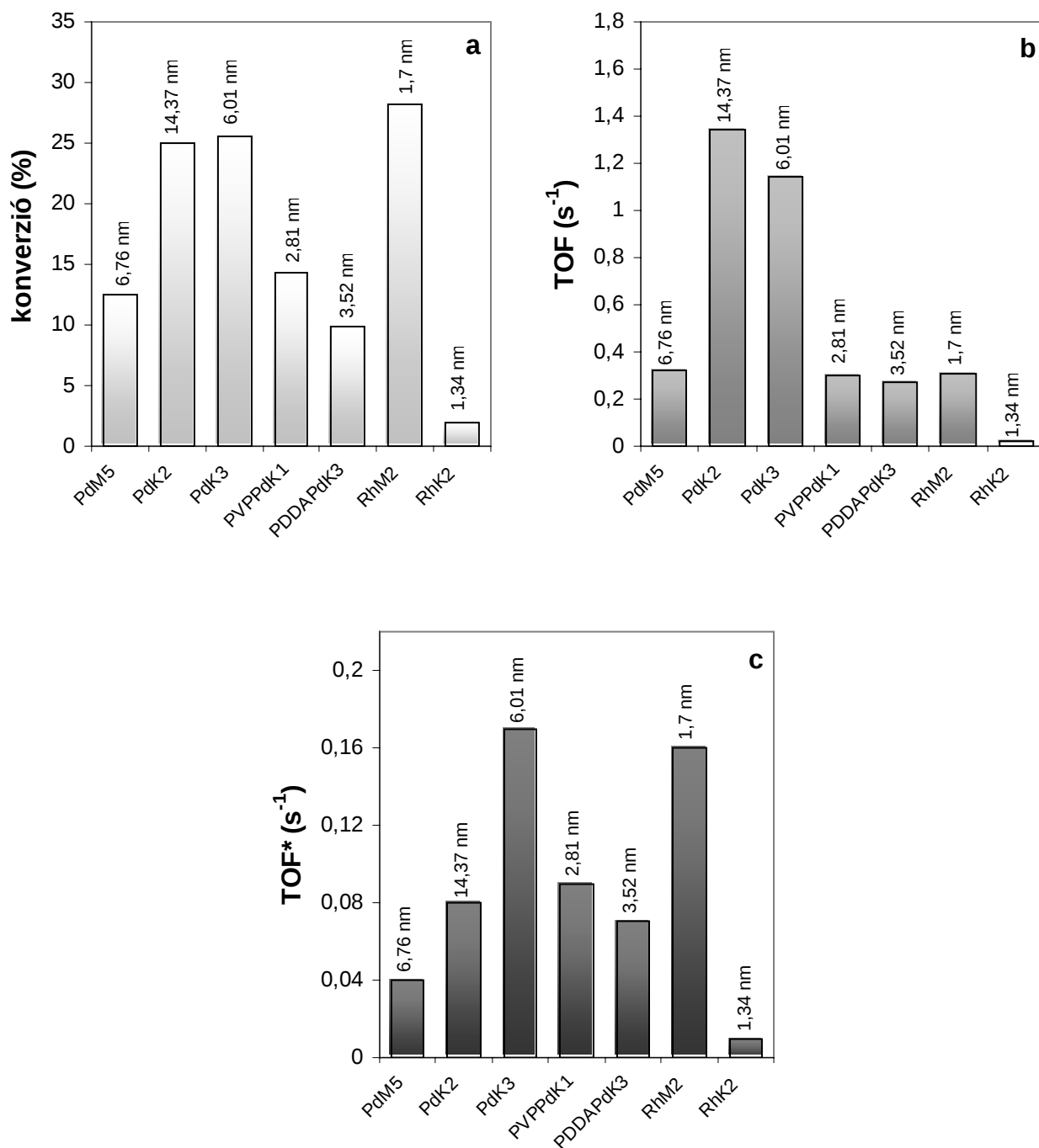
2. táblázat: A mágneses kevertetési reaktorban végzett hidrogénezések (10 mg katalizátor, 1 bar, 50 °C) eredménye

katalizátor kód	Pd tartalom m/m %	d_{Pd} (nm)	D_{Pd}	TOF (s^{-1})	TOF* (s^{-1})	konverzió (%) / 30 perc
RhM2	1,0	1,7	0,52	0,31	0,16	28,2
RhK2	1,0	1,3	0,68	0,02	0,01	2,0
PdM5	2,0	6,8	0,13	0,32	0,04	12,5
PdHPDM	1,06	2,4	0,37	0,05	0,02	4,1
PdK1	0,95	7,2	0,12	0,86	0,11	16,8
PdK2	1,9	14,3	0,06	1,33	0,08	25,0
PdK3	0,95	6	0,15	1,13	0,17	25,6
C8NPdK1	0,95	2,2	0,40	0,38	0,15	22,1
PVPPdK1	0,95	2,8	0,32	0,30	0,09	14,3
PVPPdK3	0,95	4,7	0,19	0,53	0,10	15,8
PDDAPdK3	0,95	3,5	0,25	0,26	0,07	9,8

TOF*- Az összes fématomra fajlagosított reakciósebesség

A táblázatok adatai szerint vizsgált katalizátorok nem mutattak kiemelkedő hatékonyságot. A THF-ban előállított PdHPDM mintát (1,06 m/m % palládium tartalmú HDP-montmorillonit) mindkét - a mérési módszerek fejezetben részletesen ismertetett - technikával teszteltem. (A mintát a táblázatokból dőlt karakterekkel emeltem ki.) A vibrációs reaktorban fele mennyiségű (5 mg) katalizátorral érhető el hasonló konverzió, mint az egyszerű kevertetési technikával. A PdHPDM konverziója 30 perc alatt mindössze 4,1- 4,3 % volt. A toluolban jól duzzadó organofil montmorilloniton a szubsztrát könnyebben hozzáférhet a fém részecskékhez, ebből következően nagyobb hatékonyság lenne várható. Feltehetően az alkilancok elzárják a szubsztrát útját az aktív felületekhez.

Az 1 m/m % ródium tartalmú montmorilloniton hidrogéneződött a legtöbb ciklohexén molekula 30 perc alatt (28,2 %), az 1 m/m % ródium tartalmú kaoliniten pedig a legkevesebb (2 %).



2. ábra: Néhány jellemző katalizátor ciklohexén hidrogénezésében mutatott (a) konverzió, (b) TOF és (c) TOF* értékei az átlagos részecskeméretekkel feltüntetve

Ez azt mutatja, hogy a ródium katalitikus aktivitására a kaolinit, mint hordozó negatív hatással van. A palládium ezzel ellentétben a kaolinit felületén bizonyult aktívabbnak. Ha a TOF értékeket nézzük, a stabilizálószer nélkül előállított kaolinit hordozós palládium minták bizonyultak a leghatékonyabbnak. Ha a palládium-tartalomra fajlagosítottam az átalakult ciklohexén mennyiségét, akkor a PdK3 a C8NPdK1 és RhM2 volt a legjobb. A kétszeres

fém tartalmú kaoliniten (PdK1 és PdK2 mintákat összehasonlítva) több ciklohexén hidrogéneződött, de ugyanez a hatékonyság kisebb méretű részecskékkel, fele mennyiségű palládiumot felhasználva (PdK3 minta, NaBH_4 redukció) is elérhető. A második táblázatban a polimer tartalmú kaolinit hordozós mintákban a kisebb részecskeméret ellenére romlott a hatékonyság, különösen a PDDACl esetében. A polimerek aktivitás csökkenést okoztak a montmorillonit hordozós katalizátoroknál is. Az 1. táblázatot figyelve, amiben az etanollal redukált palládiumos montmorillonit katalizátorok vannak, a PVP és a PDDACl koncentrációját növelve (ami a fém tartalom és a részecskeméret csökkenését okozza) eltérő hatást tapasztaltam.

Az irodalomban található összehasonlító adat ciklohexén hidrogénezésére. Hasonló jellegű Pd-montmorillonit katalizátorokra $1,5\text{--}1,8\text{ s}^{-1}$ TOF értékeket kaptak [188], amit az általam előállított leghatékonyabb katalizátorok is megközelítenek.

ÖSSZEFOGLALÁS

1. A palládium részecskék képződésének kinetikai vizsgálata során megállapítottam, hogy a homogén nukleációs kísérletekben a PVP, a PDDACl és a PSSNa képesek stabilizálni a fém nanorészecskéket. A kationos PDDACl koordinációs komplexet alakít ki a prekursor Pd^{2+} -ionokkal, míg a semleges PVP és az anionos PSSNa esetében csak sztérikus stabilizációval számolhatunk. Kimutattam, hogy a PDDACl koncentrációjának növelése lassítja a redukciót, és ezáltal a részecskeméret növekszik. A keletkezés sebességének csökkenése a polimeroldat viszkozitásának növekedésével hozható összefüggésbe, ami a diffúzióállandó jelentős csökkenésével jár. A Pd^{2+} -ion koncentrációjának növelése a gócképződés sebességének kedvezett, ezért kisebb részecskék képződtek. A heterogén nukleációt szintetikus rétegszilikát felületén tanulmányoztam. Megállapítottam, hogy a lemezek szerkezetképzése a viszkozitás növekedésén keresztül akadályozza a redukálószer áramlását, illetve a részecskék képződését a diszperziós közegben. A lassító hatáshoz nagymértékben hozzájárul az is, hogy a Pd^{2+} speciestek nagyrészt adszorbeált állapotban vannak a felületen.

2. Tanulmányoztam, hogy organofilizált montmorilloniton a nanoreaktor térfogat nagysága hogyan befolyásolja a palládium részecskék kialakulását. A hidrofóbizált montmorillonitok szerkezetét és interlamelláris duzzadását vizsgáltam és megállapítottam, hogy a belső felületek (interlamelláris térfogatok) nanoreaktorként használhatók a Pd^0 részecskék szintéziséhez. A HDP-montmorillonitnál jelentősebb szabad térfogat áll rendelkezésre a lamellák között. Az XRD mérések szerint a részecskék a rétegek közötti térben is keletkeztek, és jelentős részük a szárítás után is a hordozó lamellái között maradt. A tetraalkilammónium-montmorillonitban a kisebb szabad térfogat következtében a Pd^0 nanokristályok kivándorolnak a belső felületek közül a külső felületre.

3. Polimereket (PVP, PDDACl) és Na-montmorillonitot, valamint kombinációikat Pd^0 nanorészecskék vizes közegű stabilizátoraként vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a stabilizáció módjától és a prekursor Pd^{2+} -ionok koncentrációjától függően az átlagos részecskeméret 1,1 – 6,8 nm tartományban szabályozható. A legkisebb részecskéket vizes közegben polimerrel stabilizálva tudtam előállítani. A nanorészecskék interlamelláris beépülését az agyagásványba röntgendiffrakciós módszerrel ellenőriztem és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal igazoltam. A montmorillonit felületén, heterogén nukleációval képződő részecskék mérete a fémtartalommal nőtt. Ha polimert adunk a

rendszerhez, akkor a polimer koncentráció növelésének hatására a részecskeméret csökkenthető. Ebben az esetben a hordozó és a makromolekula stabilizáló hatása együtt érvényesül. Megállapítottam, hogy kis polimer koncentrációknál a polimerrel védett palládium szol részecskéi képesek beépülni az agyagásvány lamellái közé, nem csak a lemezek külső felületéhez kapcsolódnak. A polimer mennyiségét növelve, csökken a beépíthető részecskék száma.

4. Megállapítottam, hogy a jól kristályosodott kaolinit is kitűnő hordozója lehet fém nanorészecskéknek, ha a szorosan egymáshoz kapcsolódó rétegeket előzetesen delamináljuk. A hordozóra adszorbeáltatott polimerek és az oktil-amin alkalmasnak bizonyultak a méretcsökkentés és szabályozás megvalósítására. Az erélyesebb nátrium-borohidrid redukálószer használata a gócképződés sebességét növelte, ami több kisebb részecske képződését eredményezte.

5. Tanulmányoztam a polimerek (semleges PVP, kationos PDDACl, anionos PSSNa) töltésállapotának, molekulatömegének, és koncentrációjának, a ródium részecskék stabilizációjában játszott szerepét. A PDDACl molekulatömegének növelése szterikus okok miatt kisebb részecskeméretet eredményezett. A PVP és a PDDACl stabilizáló hatékonysága között nem tapasztaltam különbséget, közel azonos részecskeméretet kaptam mindkét polimerrel. Az anionos PSSNa láncok nem tudnak a fémrészecske felületéhez erősen kapcsolódni, ami nagyobb fokú részecske aggregációt okoz. Montmorillonit és kaolinit felületén is sikeresen állítottam elő ródium részecskéket. A TEM vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a stabilizáció módjától és a prekursor Rh^{3+} -ionok koncentrációjától függően az átlagos részecskeméret montmorilloniton 1–3 nm tartományba esik, ez kaoliniten 1-2 nm, mivel a kaolinit lamellák közötti adhéziós erők nagyobbak. Kimutattam, hogy azonos körülmények között RhCl_3 -ből kisebb részecskék képződnek, mint PdCl_2 -ből.

6. Az előállított kompozitok nanoszerkezetének pontosabb megismerése céljából a néhány jellemző mintát kisszögű röntgenszórás technikával is minősítettem. A nagy elektronsűrűségű fémrészecskék beépítése számottevően növelte a szórásintenzitást, a minta fajlagos felülete többszörösére nőtt, a hordozó felülete durvult. Tapasztalataim szerint a ródium részecskék sokkal jobban növelik S_p értékét, mint a palládium részecskék. Ez összhangban van az elektronmikroszkópos felvételek alapján meghatározott átlagos részecskeméretekkkel, miszerint a ródium diszperzebb eloszlással helyezkedik el mindkét hordozó felületén.

7. XPS mérések kimutatták, hogy mindegyik vizsgált katalizátorban a fémrészecskék felülete részben oxidálódott. A palládium esetében a fém palládium mellett PdO_2 van jelen,

míg a ródium mellett Rh_2O_3 . A részecskemérettel nem változott az oxidálódott palládium mennyisége a felületen ($\text{Pd}^0/\text{Pd}^{4+}=2,3$). Ez arra enged következtetni, hogy a részecskék nem gömbi geometriájúak, a hordozó által meghatározott síkból való kiterjedésük jóval kisebb, mint a TEM-el kapott részecskeátmérő. A ródium részecskéknél a vizsgálat nagyobb arányban mutatott ki oxidálódott fémeket, ami feltehetően az extra kis mérettel hozható összefüggésbe. Az is lehetséges, hogy a ródium felülete könnyebben oxidálódik, mint a palládium.

8. A minták katalitikus aktivitását ciklohexén folyadékfázisú hidrogénezésén teszteltem. A kapott TOF értékek megközelítik az irodalomban hasonló Pd-montmorillonitokra közölt értékeket. A tapasztalatok szerint ugyanaz a hatékonyság kisebb méretű részecskék esetén kevesebb palládiummal is elérhető. A ródium katalitikus aktivitására a kaolinit, mint hordozó negatív hatással van. A palládium ezzel ellentétben a kaolinit felületén bizonyult aktívabbnak.

SUMMARY

1. In the course of the kinetic investigation of the formation of palladium particles it was established that, in homogeneous nucleation experiments, PVP, PDDACl and PSSNa are capable of stabilizing metal nanoparticles. Cationic PDDACl forms a coordination complex with precursor Pd^{2+} ions, whereas neutral PVP and anionic PSSNa only provide steric stabilization. Increasing PDDACl concentration was shown to slow reduction, which leads to an increase in particle size. The decrease in formation rate may be attributed to the increase in the viscosity of the polymer solution, which is accompanied by a significant decrease in the diffusion constant. Increasing the concentration of Pd^{2+} ions enhanced the rate of nucleation, therefore smaller particles were formed. Heterogeneous nucleation was studied on the surface of synthetic layer silicates. Structure building by the lamellae hinders, via the increase in viscosity, the flow of the reducing agent and the formation of particles in the dispersion medium. The fact that the Pd^{2+} species are mostly adsorbed on the surface greatly contributes to the deceleration effect.

2. The effect of the magnitude of nanoreactor volume on palladium particle formation on organophilized montmorillonite was studied. Examination of the structure and interlamellar swelling of hydrophobized montmorillonites revealed that the internal surfaces (interlamellar volumes) can be used as nanoreactors for the synthesis of Pd^0 particles. HDP-montmorillonite has a larger free interlamellar volume available. According to our XRD measurements, particles were also formed in the interlamellar space and the majority of these remained between the lamellae of the support even after desiccation. Due to the smaller free volume, in tetraalkylammonium-montmorillonite Pd^0 nanocrystals migrate from the interlamellar space onto the external surface.

3. Polymers (PVP, PDDACl) and Na-montmorillonite and their combinations were tested as stabilizers of Pd^0 nanoparticles in aqueous media. It was established that, depending on the method of stabilization and the concentration of precursor Pd^{2+} ions, average particle size can be controlled within the range of 1.1-6.8 nm. The smallest particles were obtained by polymer stabilization in aqueous medium. Interlamellar incorporation of nanoparticles into the clay mineral was monitored by X-ray diffraction and verified by transmission electron microscopy. The size of the particles forming by heterogeneous nucleation on the surface of montmorillonite increased with increasing metal content. When polymer is added to this system, particle size can be decreased by increasing the polymer concentration. In this case

the particles are stabilized by the concerted action of the support and the macromolecule. It was found that at low polymer concentrations the polymer-protected palladium sol particles not only adhere to the external surfaces but are also capable of incorporation between the lamellae of the clay mineral. As polymer concentration is increased, the number of incorporable particles decreases.

4. It was found that highly crystalline kaolinite may also serve as an excellent support for metal nanoparticles, if the tightly interlinked layers are first delaminated. Polymers adsorbed on the support and octylamine proved to be suitable for the reduction and control of particle size. Use of sodium borohydride, a more potent reducing agent increased the rate of nucleation, resulting in the formation of a higher number of smaller particles.

5. The role of the charge state, the molecular mass and the concentration of polymers (neutral PVP, cationic PDDACl, anionic PSSNa) in the stabilization of rhodium particles was next studied. Due to steric reasons, increasing the molecular mass of PDDACl resulted in a smaller particle size. Nearly identical particle sizes were obtained in sols stabilized with the neutral (PVP) and the cationic (PDDACl) polymer. The anionic PSSNa chains cannot get strongly bound to the surface of the metal particles, leading to more extensive particle aggregation. Rhodium particles were also successfully synthesized on the surface of montmorillonite and kaolinite. TEM measurements revealed that, depending on the method of stabilization and the concentration of precursor Rh^{3+} ions, average particle size is 1-3 nm on montmorillonite and 1-2 nm on kaolinite, because interlamellar adhesion force in kaolinite is higher. It was shown that, under identical conditions, RhCl_3 gives rise to smaller particles than does PdCl_2 .

6. In order to obtain more detailed information on the nanostructure of the composites prepared, some characteristic samples were also studied by small-angle X-ray diffraction. The incorporation of metal particles of high electron density considerably increased the scattering intensity of the samples, their specific surface areas increased several-fold and the surface of the support became coarsened. In my experience, the value of S_p is increased by rhodium particles to a much higher extent than it is by palladium particles. This observation is in agreement with average particle sizes determined on the basis of electron microscopy, which shows that the distribution of rhodium is more disperse on the surface of both supports.

7. It was shown by XPS measurements that the surface of metal particles is partially oxidized in all catalysts studied. Palladium is accompanied by PdO_2 and rhodium by Rh_2O_3 . The amount of oxidized palladium on the surface ($\text{Pd}^0 / \text{Pd}^{4+} = 2.3$) does not change with particle size. This observation allows to conclude that the geometry of the particles is not

spherical: they rise above the plane defined by the support to a distance much smaller than the particle diameter obtained by TEM. In the case of rhodium particles the proportion of oxidized metal was higher, which is probably due to the extremely small particle size. It is also possible that the surface of rhodium is easier oxidized than that of palladium.

8. The catalytic activity of the samples was tested in the liquid phase hydrogenation of cyclohexene. The TOF values obtained are close to those published in the literature for similar Pd-montmorillonites. In our experience, in the case of smaller particles the same efficiency can be achieved with less palladium. Kaolinite as support has a negative effect on the catalytic activity of rhodium. In contrast, palladium proved to be more active on the surface of kaolinite.

FÜGGELÉK: A kisszögű röntgenszórás kiértékelése

Ha a röntgensugarak kolloid mérettartományban lévő részecskéken szóródnak, az inhomogenitások miatt jelentkező elektronsűrűség-különbség következtében a szórt sugárzás I intenzitása a szórásszög (2Θ), ill. a szórásvektor ($h = (4\pi/\lambda)\sin(\Theta)$) függvénye [189-193]

$$I(h) = \eta^2(0) V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (1)$$

ahol V a rendszer térfogata, amelyben az elektronokon a röntgensugarak szóródása történik. A fenti egyenletben $\eta^2(0)$ függvény értéke a következők szerint definiálható [190-193]:

$$\eta^2(0) = \frac{1}{V} \int_0^\infty (\rho_e(r) - \rho_e)^2 d^3r \quad (2)$$

ahol $\rho_e(r)$ az elektronsűrűség-eloszlási függvény adott r távolságban, ill. ρ_e az átlagos érték. Ha bevezetjük az elektronsűrűség-fluktuáció fogalmát: $\eta(r) = \rho_e(r) - \rho_e$, akkor megadható a (1) egyenletben szereplő korrelációs függvény: $\gamma_0(r) = \eta^2(r)/\eta^2(0)$.

A korrelációs függvény jelentős információt tartalmaz a szóró részecskék nagyságáról és alakjáról. A függvény kiszámítható a szórásfüggvény ismeretében:

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2 \eta^2(0) V} \int_0^\infty h^2 I(h) \frac{\sin hr}{hr} dh \quad (3)$$

amely $r = 0$ esetben

$$\gamma_0(0) = \frac{1}{2\pi^2 \eta^2(0) V} \int_0^\infty h^2 I(h) dh \quad (4)$$

egyenlettel adható meg. Ez azt jelenti, hogy az integrál egy h^2 -tel súlyozott intenzitás, amely konstans és csak az elektronsűrűség közepes négyzetes fluktuációjától és a szórástérfogattól függ, de nem függ a minta belső szerkezetétől.

A fenti egyenletben tehát az integrál értéke az ún. Q -invariáns [191, 192]:

$$Q = \int_0^\infty h^2 I(h) dh = 2\pi^2 \eta^2(0) V \quad (5)$$

A szórásgörbe kifutó szakaszára, amelynél $hR > 1$ - az ún. Porod-tartományra – pedig a következő összefüggés érvényes [192]:

$$I(h) = \eta^2(0) 2\pi S h^{-4} \quad (6)$$

ahol S a részecskék felületének nagysága. A részecskék fajlagos felülete (V térfogat egységre vonatkoztatva):

$$S/V = \lim_{h \rightarrow \infty} I(h) h^4 / Q = K_p / Q \quad (7)$$

ahol K_p a Porod-konstans.

A (3) egyenletben szereplő korrelációs függvény integrálja

$$l_c = 2 \int_0^D \gamma_0(r) dr \quad (8)$$

az ún. korrelációs hossz értékét adja meg, amely a diszperz rendszerben lévő inhomogenitások statisztikus átlagtávolsága. A korrelációs hossz a szórásgörbéből közvetlenül is számítható, ha ismerjük az alábbi integrálokat:

$$l_c = \pi \int_0^\infty I(h) dh / Q \quad (9)$$

Kétfázisú rendszereknél: $\eta^2(0) = w_1 w_2 (\Delta \rho_e)^2$, ahol $\Delta \rho_e = \rho_{e1} - \rho_{e2}$, a közepes elektronsűrűség-fluktuáció, ill. w_1 és w_2 a szilárd (1) és fluid (2) fázis térfogati törtje.

Az (1) egyenlet szerint a szórásintenzitás a következőnek adódik:

$$I(h) = w_1 w_2 (\Delta \rho_e)^2 V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (10)$$

A szórásfüggvény integrálásából számítható Q invariáns pedig:

$$Q = 2\pi^2 w_1 w_2 (\Delta \rho_e)^2 V \quad (11)$$

Jánosi a következő függvényt javasolta szerkezeti sajátságokra jellemző paraméterek számítására [194]:

$$I(h)^{-1/n} = I_0^{-1/n} + I_0^{-1/n} b^2 h^2 \quad (12)$$

amely $h=0$ -nál $I_0^{-1/n}$ értékét adja meg. a lineáris szakasz meredeksége $I_0^{-1/n} b^2$, ahol $b = l_c/2$. Az n exponens értéke réshibás sugárnyaláb esetén $n=3/2$, a réshibától korrigált sugárnyaláb esetén $n=1/2$. A fenti egyenlet tehát lehetőséget ad l_c korrelációs hossz egyszerű meghatározására és értéke összevethető az (9) egyenlettel megadott integrálok hányadosával. A fenti egyenlet megadja I_0 értékét is, amely szintén fontos adat. Az l_c korrelációs hossz D átmérőjű gömb alakú részecskéknél: $D=4/3 l_c$ és a $\gamma_0(r)$ korrelációs függvény pedig a következő lesz [194]:

$$\gamma_0(r) = 1 - 3x/2 + x^3/2 \quad (13)$$

ahol $x = r/D$. A $\gamma_0(r)$ korrelációs függvényből származtatható távolság-eloszlási függvény: $p(r) = r^2 \gamma_0(r)$ összefüggéssel adható meg.

Mivel a réshibával terhelt szórásfüggvény alakja más, mint a pontkollimációs szórásgörbe alakja, - és az általunk alkalmazott Kratky-kamerával réshibás szórásgörbék határozhatók meg – a továbbiakban az (12) egyenletben az $n=3/2$ helyettesítést alkalmazzuk. Erre az esetre az (12) egyenletből számított I_0 és b értékekből megadható a Porod-konstans: $K_p = I_0/b$ [194]. A szórásfüggvényből pedig az $I(h)h^3$ vs. h^3 reprezentációból számítható a következő egyenlet szerint:

$$K_p = \lim_{h \rightarrow \infty} I(h)h^3 \quad (14)$$

Az (12) egyenletből az invariáns értéke: $Q = I_0/b^2$, míg a szórásfüggvény integrálásával a következők szerint adható meg [194]:

$$Q = \int_0^\infty I(h)h dh \quad (15)$$

A relatív fajlagos felület nagysága Porod szerint [192, 194]:

$$S/V = 8 w_1 w_2 / l_c \quad (16)$$

ill.

$$S/V = 4 w_1 w_2 K_p / Q \quad (17)$$

A tömegegységre vonatkoztatott fajlagos felület pedig S/V relatív értékből az alábbi egyenlet szerint számítható:

$$a^s = (S/V \cdot 10^3) / d \quad (18)$$

ahol d a diszperz rendszer sűrűsége g/cm^3 -ben megadva. A relatív fajlagos felület S/V , ill. a w_1 , w_2 térfogattörtek ismeretében kiszámíthatjuk a kétfázisú rendszer egy-egy fázisára vonatkozó átlagos inhomogenitás hosszát:

$$l_1 = \frac{4w_1}{S/V} \quad l_2 = \frac{4w_2}{S/V} \quad (19)$$

Jelen esetben az l_1 a részecskék körülbelüli átmérőjét, míg az l_2 a részecskék közötti átlagos távolságot szolgáltatja.

A szórásgörbe középső szakaszából meghatározható a részecskék felületi fraktáldimenziója [195, 196], ha a szórásgörbe viszonylag széles h tartományban lineáris szakasszal rendelkezik:

$$\log I(h) = p \log h \quad (20)$$

A p meredekség abszolút értékéből a felületfraktál $D_s = p + 5$ összefüggésből adódik, melynek értéke $2 \leq D_s \leq 3$ között változhat.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Graham, T. *Philos. Trans. R. Soc.* 1861, *151*, 183.
- [2] Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc.* 1857, *147*, 145.
- [3] Ostwald, W. *Colloid Z.* 1907, *1*, 291.
- [4] Lin, Y.; Finke, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, *116*, 8335.
- [5] Bönnemann, H.; Braun, G.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, *35*, 1992.
- [6] Lewis, L.N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, *108*, 7228.
- [7] Wilcoxon, J.P.; Martino, T.; Klavetter, E.; Sylwester, A.P. *Nanophase Mater.* 1994, 771.
- [8] Schmidt, T.J.; Noeske, M.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J.; Britz, P.; Brijoux, W.; Bonnemann, H. *Langmuir* 1997, *13*, 2591.
- [9] Vargaftik, M.N.; Zargorodnikov, V.P.; Stolarov, I.P.; Moiseev, I.I.; Kochubey, D.I.; Likholobov, V.A.; Chuvilin, A.L.; Zamaraev, K.I. *J Mol. Catal.* 1989, *53*, 315.
- [10] Reetz, M.T.; Lohmer, G. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1996 1921.
- [11] Reetz, M.T.; Breinbauer, R.; Wedemann, P.; Binger, P. *Tetrahedron* 1998, *54*, 1233.
- [12] Bradley, J.S. *Clusters and Colloids: From Theory to Application*; Schmid, G., Ed.; VCH: New York, 1994; pp 459-536.
- [13] Rao, C.N.R.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards, P.P. *Chem. Soc. Rev.* 2000, *29*, 27.
- [14] Bönnemann, H.; Richards, R.M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, *10*, 2455.
- [15] Schmid, G.; Chi, L.F. *Adv. Mater.* 1998, *10*, 515.
- [16] Lewis, L.N. *Chem. Rev.* 1993, *93*, 2693.
- [17] Schmid, G. *Chem. Rev.* 1992, *92*, 1709.
- [18] Henglein, A. *Chem. Rev.* 1989, *89*, 1861.
- [19] Goia, D.V.; Matijevic, E. *New J. Chem.* 1998, *22*, 1203.
- [20] Király, Z.; Dékány, I.; Mastalir, Á.; Bartók, M. *J. Catal.* 1996, *161*, 401.
- [21] Szűcs, A.; Király, Z.; Berger, F.; Dékány, I. *Colloids Surf. A* 1998, *139*, 109.
- [22] Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* 1857, *147*, 145.
- [23] Turkevitch, J. *Gold Bull.* 1985, *18*, 86.
- [24] Turkevitch, J. Kim, G. *Science* 1970, *169*, 873.
- [25] Finke, R.G. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*; Feldheim, D.L., Foss, C.A.Jr. Eds.; Marcel Dekker: New York, 2002; Chapter 2, pp 17-54.
- [26] Watzky, M.A.; Finke, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*(43), 10382.
- [27] Widegren, J. A.; Aiken, J.D.III.; Ozkar, S.; Finke, R.G. *Chem. Mater.* 2001, *13*, 312.
- [28] Leisner, T.; Rosche, C.; Wolf, S.; Granzer, F.; Woste, L. *Surface Review and Letters* 1996, *3* 1, 1105.
- [29] Tauschtreml, R.; Henglein, A.; Lilie, J.; *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 1978, *82*(12), 1335.
- [30] Pileni, M.P.; *Langmuir* 1997, *13*(13), 3266.
- [31] Schmid, G.; Baumle, M.; Beyer, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 182.
- [32] Colfen, H.; Pauck, T.; *Colloid Polymer Sci.* 1997, *275*(2), 175.
- [33] Schmid, G. *Endeavour, New Series* 1990, *14*, 172.
- [34] Petroski, J.M.; Wang, Z.L.; Green, T.C.; El-Sayed, M.A. *J. Phys. Chem. B* 1998, *102*, 3316.
- [35] Yu, Y.Y.; Chang, S.S.; Lee, C.L.; Wang, C.R.C. *J. Phys. Chem. B* 1997, *101*, 6661.
- [36] Tanori, J.; Pileni, M.P. *Langmuir* 1997, *13*, 639.
- [37] Hornyak, G.; Kroll, M.; Pugin, R.; Sawitowski, T.; Schmid, G.; Bovin, J.O.; Karsson, G.; Hofmeister, H.; Hopfe, S. *Chem.-Eur. J.* 1997, *3*, 1951.
- [38] Everett, D.H. In *Basic Principles of Colloid Science*; Royal Society of Chemistry: London, 1988.
- [39] Aiken, J.D.III; Lin, Y.; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996, *114*, 29.

- [40] Overbeek, J.T.G. *Colloidal Disp.*; Goodwin, J. W., Ed.; Royal Society of Chemistry: London, 1981; pp 1-23.
- [41] Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3757.
- [42] Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Siepen, K.; Hormes, J.; Franke, R.; Pollmann, J.; Rothe, J.; *Appl. Organomet. Chem.* 1997, 11(10-11), 783.
- [43] Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyers, S.; Calis, G.H.M.; Van Der Velden, J.W.A. *Chem. Ber.* 1981, 114, 3634.
- [44] Chen, S.; Kimura, K. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 5397.
- [45] Schmid, G.; Emde, S.; Maihack, V.; Meyer-Zaika, W.; Peschel, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996, 107, 95.
- [46] Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bönemann, H.; Brijoux, W.; Hindenburg, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 12090.
- [47] Bönemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze Tilling, A.; Seevogel, K.; Siepen, K. *J. Organomet. Chem.* 1996, 520, 143.
- [48] Wilcoxon, J.P.; Williamson, R.L.; Baughman, R. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 9933.
- [49] Parsapour, F.; Kelley, D.F.; Craft, S.; Wilcoxon, J.P. *J. Phys. Chem.* 1996, 104, 4978.
- [50] Wilcoxon, J.P.; Newcomer, P.P.; Samara, G.A. *J. Appl. Phys.* 1997, 81, 7934.
- [51] Pocard, N.L.; Alsmeyer, D.C.; McCreery, R.L.; Neenan, T.X.; Callstrom, M.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 769.
- [52] Steigerwald, M.L.; Brus, L.E. *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 183.
- [53] Cheong Chan, Y. N.; Schrock, R.R.; Cohen, R.E. *Chem. Mater.* 1992, 4, 205.
- [54] Cheong Chan, Y. N.; Schrock, R.R.; Cohen, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7290.
- [55] Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4877.
- [56] Reetz, M.T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116(16), 7401.
- [57] Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *J. Macromol. Sci., Chem.* 1979, A13, 727.
- [58] Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *J. Macromol. Sci., Chem.* 1978, A12(8), 1117.
- [59] Hirai, H. *J. Macromol. Sci., Chem.* 1979, A13(5), 633.
- [60] Toshima, N.; Kuriyama, M.; Yamada, Y.; Hirai, H. *Chem. Lett.* 1981, 793.
- [61] Komiyama, M.; Hirai, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56(9), 2833.
- [62] Mayer, A.B.R.; Mark, J.E.; Hausner, S.H. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 1209.
- [63] Mayer, A.B.R.; Mark, J.E. *J. Macromol. Sci. Appl. Chem.* 1996, A33, 451.
- [64] Mayer A.B.R.; Mark, J.E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2000, 354, 809.
- [65] Mayer, A.B.R.; Mark, J.E. *Colloid Polym. Sci.* 1997, 275, 333.
- [66] Teranishi, T.; Miyake, M. *Chem. Mater.* 1998, 10, 594.
- [67] Teranishi, T.; Hosoe, M.; Miyake, M. *Adv. Mater.* 1997, 9, 65.
- [68] Busser, G.W.; Ommen, J.G.; Lercher, J.A. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103(10), 1651.
- [69] Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P.Y.; Tekiaia-Elhsissen, K. *Nanostruct. Mater.* 1999, 11, 1277.
- [70] Yu, W.; Liu, M.; Liu, H.; Zheng, J. *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 210, 218.
- [71] Esumi, K.; Itakura, T.; Torigoe, K. *Colloid and Surfaces A* 1994, 82, 111.
- [72] Ayyappan, S.; Gopalan, S.R.; Subbana, G.N.; Rao, C.N.R. *J. Mater. Res. Soc.* 1997, 12(2), 398.
- [73] Chen, C.W.; Akashi, M. *Langmuir* 1997, 13, 6465.
- [74] Rampino, L.D.; Nord, F.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 2745
- [75] Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G. *Colloids Surf.* 1982, 5, 209.
- [76] Drogat-Landre', P.; Lemaire, M.; Richard, D.; Gallezot, P. *J. Mol. Catal.* 1993, 78, 257.
- [77] Yu, W.; Liu, H. *Chem. Mater.* 1998, 10, 1205.
- [78] Aiken, J.D.III; Finke, R.G. *Chem. Mater.* 1999, 11, 1035.
- [79] Schmid, G.; Harms, M.; Malm, J.O.; Bovin, J.O.; Ruitenbeck, J.; Zandbergen, H.W.; Fu, W.T. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2046

- [80] Toshima, N.; Takahashi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, 65, 400.
- [81] Kopple, K.; Meyerstein, D.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 870.
- [82] Mucalo, M.R.; Cooney, R.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 94.
- [83] Mayer, A.B.R.; Antonietti, M. *Colloid Polym. Sci.* 1998, 276, 769.
- [84] Bronstein, L.M.; Sidorov, S.N.; Gourkova, A.Y.; Valetsky, P.M.; Hartmann, J.; Breulmann, M.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Inorg. Chim. Acta.* 1998, 280, 348.
- [85] Zhao, M.Q.; Crooks R.M. *Chem. Mater.* 1999, 11(11), 3379.
- [86] Nakao, Y.; Kaeriyama, K. *J. Colloid Interface Sci.* 1986, 110(82), 86126.
- [87] Ingelsten, H.H.; Bagve, R.; Palmqvist, A.; Skoglundh, M.; Svanberg, C.; Holmberg, K.; Shah, D.O. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 241, 104.
- [88] Nakao, Y.; Kaeriyama, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987, 60, 4465.
- [89] Gittins, D. I.; Caruso, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 3001.
- [90] Wang, C.C.; Chen, D.H.; Huang, T.C. *Colloids Surf. A* 2001, 189, 145.
- [91] Seregina, M.V.; Bronstein, L.M.; Platonova, O.A.; Chernyshov, D.M.; Valetsky, P.M.; Hartmann, J.; Wenz, E.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* 1997, 9, 923.
- [92] Chen, D.; Wang, C.; Huang, T.; *J. Coll. Interface Sci.* 1999, 210, 123.
- [93] Furlong, D.N.; Launikonsis, A.; Sasse W.H.F.; Sanders, J.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1984, 1(80), 571.
- [94] Hoogsteen, W.; Fokkink, L.G.J. *J. Colloid Interface Sci.* 1995, 175, 12.
- [95] Reetz, M.T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7401.
- [96] Reetz, M.T.; Quaiser, S.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2240.
- [97] Reetz, M.T.; Quaiser, S.A.; Breinbauer, R.; Tesche, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2240.
- [98] Wang, Q.; Liu, H.; Wang, H. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 190, 380.
- [99] Wang, Y.; Liu, H.; Huang, Y. *Polym. Adv. Technol.* 1996, 7, 634.
- [100] Hirai, H.; Ohtaki, M.; Komiyama, M. *Chem. Lett.* 1987, 149.
- [101] Toshima, N.; Ohtaki, M.; Teranishi, T. *React. Polym.* 1991, 15, 135.
- [102] Chen, C.W.; Serizawa, T.; Akashi, M. *Chem. Mater.* 1999, 11, 1381.
- [103] Wang, Y.; Liu, H. *Polym. Bull.* 1991, 25, 139.
- [104] Aihara, N.; Torigoe, K.; Esumi, K. *Langmuir* 1998, 14, 4945.
- [105] Harrison, J.B. ; Berkheiser, V.E. ; Erdos, G.W. *J. Catal.* 1988, 112, 126
- [106] Crocker, M.; Bugglas, J.G. ; Herold, R.H.M. *Chem. Mater.* 1993, 5, 105
- [107] Király, Z.; Veisz, B.; Mastalir, Á.; Rázga, Zs.; Dékány, I. *Chem. Comm.* 1999, 1925
- [108] Mayer, A.B.R.; Mark, J.E. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1997, 35, 1207.
- [109] Mayer, A.B.R.; Mark, J.E. *Angew. Makromol. Chem.* 1999, 268, 52.
- [110] Nakao, Y.; Kaeriyama, K. *J. Colloid Interface Sci.* 1989, 131, 186.
- [111] Yang, X.; Liu, H.; Zhong, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 147, 55.
- [112] Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9927.
- [113] Harada, M.; Asakura, K.; Toshima, N. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 2653.
- [114] Toshima, N.; Hirakawa, K. *Appl. Surf. Sci.* 1997, 121/122, 534.
- [115] Yu, Z.; Liao, S.; Xu, Y.; Yang, B.; Yu, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 120, 247.
- [116] Silvert, P.Y.; Vijayakrishnan, V.; Vibert, P.; Herrera-Urbina, R.; Elhsissen, K.T. *Nanostruct. Mater.* 1996, 7, 611.
- [117] Liu, M.; Yu, W.; Liu, H.; Zheng, J. *Coll. Interface Sci.* 1999, 214, 231.
- [118] Bönnemann, H.; Britz, P.; Vogel, W. *Langmuir* 1998, 14, 6654.
- [119] Esumi, K.; Shiratori, M.; Ishizuka, H.; Tano, T.; Torigoe, K.; Meguro, K. *Langmuir* 1991, 7, 457.
- [120] Reetz, M. T.; Helbig, W.; Quaiser, S.A. *Chem. Mater.* 1995, 7, 2227.
- [121] Harada, M.; Asakura, K.; Toshima, N. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5103.

- [122] Schmid, G.; Lehnert, A.; Malm, J.O.; Bovin, J.O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 874.
- [123] Henglein, A. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 2201.
- [124] Henglein, A. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 6683.
- [125] Wang, Y.; Toshima, N. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 5301.
- [126] Mallik, K.; Mandal, M.; Pradhan, N.; Pal, T. *Nano Lett.* 2001, 1, 319.
- [127] Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*, Plenum, New York, 1996.
- [128] Creighton, J.A.; Eadon, D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 3881
- [129] Turkevitch, J.; Garton, G.; Stevenson, P. C. *J. Colloid Sci. Suppl.* 1954, 1, 26.
- [130] Wang, P.H.; Pan, C.Y. *Colloid Polym. Sci.* 2001, 279, 171.
- [131] Pollmann, J.; Franke, R.; Hormes, J.; Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Tilling, A.S. *J. Electron Spect. Rel. Phen.* 1998, 94(3), 219.
- [132] Bugyi, L.; Oszkó, A.; Solymosi F. *J. Catal.* 1996, 159(2), 305.
- [133] Sasvári Kálmán: *Kontakt katalízis Szabó Zoltán, VI fejezet, Röntgendiffrakciós vizsgálatok*, 553-587, Akadémiai Kiadó, Budapest 1966
- [134] Hornstein, B.J.; Aiken, J.D., III; Finke, R.G. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1625
- [135] Yu, W.; Liu, H.; An, X.; Ma, X.; Liu, Z.; Qiang, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 147, 73.
- [136] Arai, M.; Usui, K.; Nishiyama, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1853.
- [137] Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, H. *React. Polym.* 1985, 3, 127.
- [138] Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985, 58, 682.
- [139] Hirai, H.; Yakura, N.; Seta, Y.; Hodoshima, S. *React. Funct. Polym.* 1998, 37, 121.
- [140] Toshima, N.; Kushihashi, K.; Yonezawa, T.; Hirai, H. *Chem. Lett.* 1989, 1769.
- [141] Toshima, N.; Yonezawa, T.; Kushihashi, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993, 89, 2537.
- [142] Sulman, E.; Matveeva, V.; Usanov, A.; Kosivtov, Y.; Demidenko, G.; Bronstein, L.; Chernyshov, D.; Valetsky, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 146, 265.
- [143] Nasar, K.; Fache, F.; Lemaire, M.; Beziat, J. C.; Besson, M.; Gallezot, P. *J. Mol. Catal.* 1994, 87, 107.
- [144] Zuo, X.; Liu, H.; Liu, M. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 1941.
- [145] Keane, M. A. *J. Catal.* 1997, 166, 347.
- [146] Yang, H.; Gao, H.; Angelici, R. J. *Organometallics* 2000, 19, 622.
- [147] Plasseraud, L.; Süß-Fink, G. *J. Organomet. Chem.* 1997, 539, 163.
- [148] Dyson, P.J.; Ellis, D.J.; Parker, D.G.; Welton, T. *Chem. Commun.* 1999, 25.
- [149] Foise, J.; Kershaw, R.; Dwight, K.; Wold, A. *Mater. Res. Bull.* 1985, 20, 147.
- [150] Drognat-Landre', P.; Richard, D.; Draye, M.; Gallezot, P.; Lemaire, M. *J. Catal.* 1994, 147, 214.
- [151] Horvath, A.; Beck, A.; Koppany, Z.; Sarkany, A.; Guczi, L. *J. Mol. Catal. A* 2002, 182(1), 295.
- [152] Hornyak, G.; Kroll, M.; Pugin, R.; Sawitowski, T.; Schmid, G.; Bovin, J.O.; Karsson, G.; Hofmeister, H.; Hopfe, S. *Chem.-Eur. J.* 1997, 3, 1951.
- [153] Alivisatos, A.P.; Johnsson, K.P.; Peng, X.G.; Wilson, T.E.; Loweth, C.J.; Bruchez, M.P.; Schultz, P.G. *Nature* 1996, 382(6592), 609.
- [154] Chen, S.W. *Adv. Mater.* 2000, 12(3), 186.
- [155] Ramos, L.; Lubensky, T.C.; Dan, N.; Nelson, P.; Weitz, D.A. *Science* 1999, 286(5448), 2325.
- [156] Reetz, M.T.; Winter, M.; Tesche, B. *Chem. Comm.* 1997, 2, 147.
- [157] Ngo, A.T.; Pileni, M.P. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105(1), 53.
- [158] Marzan, L.; Mulvaney, P. *Recent Res. Dev. Phys. Chem.* 1998, 2, 1.
- [159] Schmid, G.; Baumle, M.; Geerkens, M.; Helm, I.; Osemann, C.; Sawitowski, T. *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28(3), 179.

- [160] Pethkar, S.; Aslam, M.; Mulla, I.S.; Ganeshan, P.; Vijayamohanan, K. *J. Mater. Chem.* 2001, 11(6), 1710.
- [161] Braunstein, P.; Kormann, H.P.; Meyer-Zaika, W.; Pugin, R.; Schmid, G. *Chem. Eur. J.* 2000, 6(24), 4637.
- [162] Robinson, B.H.; Seeman, N.C.; Mucic, R.C.; Storhoff, J.J. *Nature* 1996, 382, 607
- [163] Gábor, M.; Tóth, M.; Kristóf, J.; Komáromi-Hiller, G. *Clays and Clay Minerals* 1995, 43(2), 223.
- [164] Frost, R.L.; Kristof, J.; Paroz, G.N.; Klopprogge, J.T. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102(43), 8519.
- [165] Frost, R.L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopprogge, J.T. *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 214, 109.
- [166] Kelleher, B.P.; Sutton, D.; O'Dwyer, T.F. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 255, 219.
- [167] Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* 1999, 11, 3.
- [168] Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. *Applied Clay Science* 1999, 15, 241.
- [169] Gardolinski, J.E.; Ramos, L.P.; Pinto de Souza, G.; Wypych, F. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 221, 284.
- [170] Michalková, A.; Tunega, D.; Turi Nagy, L. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2002, 581(1-3), 37.
- [171] Raussell-Colom, J. A.; Serratosa, J.M. *Chemistry of Clays and Clay Minerals* (A. C. D. Newman, Ed.), Vol. 6, p. 480, Wiley, New York, 1987.
- [172] Weiss, A.; Becker, H.O.; Orth, H.; Mai, G.; Lechner, H.; Range, K.J. *Proceedings of the International Clay Conference, 1969, Tokyo, Japan.*
- [173] Deng, Y.; White, G.N.; Dixon, J.B. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 250, 379.
- [174] Israel, L.; Güler, C. Yilmaz, H.; Güler, S. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 238, 80.
- [175] Pattanaik, M.; Bhaumik, S.K. *Materials Letters* 2000, 44, 352.
- [176] Séquaris, J.M.; Decimavilla, S.C.; Ortega, J.A.C. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 252, 93.
- [177] Séquaris, J.M.; Baßmann, F.; Hild, A.; Narres, H.D.; Schwuger, M.J. *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1999, 159, 503.
- [178] Séquaris, J.M.; Hild, A.; Narres, H.D.; Schwuger, M.J. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 230, 73.
- [179] Hild, A.; Séquaris, J.M.; Narres, H.D.; Schuger, M. *Colloids Surf.* 1997, 123-124, 515.
- [180] Elding, L.I. *Inorg. Chim. Acta* 1972, 647
- [181] Middlesworth, J.M.; Wood, S.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999, 63, 1751.
- [182] Ishii, H.; Udea, M.; Takeuchi, K.; Asai, M. *Catal. Comm.* 2001, 2, 17.
- [183] Papp, S.; Dékány, I. *Colloid Polym. Sci.* 2001, 279, 449.
- [184] Papp, S.; Szűcs, A.; Dékány, I. *Applied Clay Science* 2001, 19, 155.
- [185] Lagaly, G.; Weiss, A. *Angew Chem* 1971, 83, 580
- [186] Marosi, T.; Dékány, I.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* 1994, 272, 1136.
- [187] Aben, P.C., *J. Catal.* 1968, 10, 224.
- [188] Király, Z.; Veisz, B.; Mastalir, A.; Köfaragó, G. *Langmuir* 2001, 17(17), 5381
- [189] Turi, L.; Dékány, I. *Magyar Kémiai Folyóirat* 1996, 102, 71.
- [190] Guinier, A.; Fournet, G. *Small-Angle Scattering of X-rays*; J Wiley: New York, 1955.
- [191] Glatter, O.; Kratky, O. *Small-Angle X-ray Scattering*; Academic Press: New York, 1982.
- [192] Porod, G. *Kolloid Z.* 1951, 124, 82.
- [193] Kratky, O. *Angew. Chem.* 1960, 72, 467.
- [194] János, A. *Z. Phys. B-Condensed Matter.* 1986, 63, 375.
- [195] Kriechbaum, M.; Degovics, G.; Tritthardt, J. Laggner, P. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1989, 79, 101.
- [196] Borkovec, M.; Wu, Q.; Degovics, G.; Lagner, P.; Sticher, H. *Colloids Surf. A* 1993, 73, 65.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton fejezem ki köszönetemet Dr. Dékány Imre akadémikus úrnak, amiért lehetővé tette, hogy tanszékén az MTA SZTE Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport munkatársaként dolgozzak, és kísérleti eredményeimből Ph. D. disszertációt készítek. Témavezetőként nyújtott szakmai segítségét, türelmét, hasznos tanácsait köszönöm.

Köszönöm továbbá a Kolloidkémiai Tanszék valamennyi munkatársának munkám sikeréhez való hozzájárulását.

