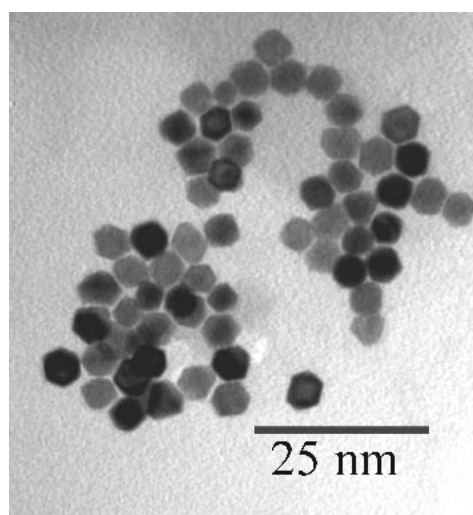


A “Tenzidek önrendeződése fémfelületeken és hordozókon”

c. OTKA 42521 pályázat zárójelentése

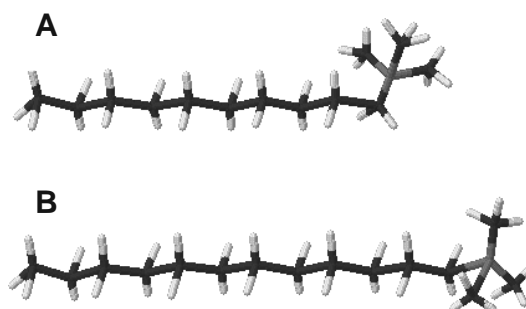
Kationos tenzidhomológokkal (alkiltrimetilammónium bromidok, $C_n\text{TABr}$, $n = 8, 10, 12, 14$ és 16) és anionos tenzidhomológokkal (nátrium alkil szulfátok, $n = 10, 12$ és 14) stabilizált Pd nanorészecskéket szintetizáltunk K_2PdCl_4 anionos prekursor vegyület hidrazinos redukciójával. A specifikus kationos tenzid-prekursor anion kölcsönhatást spektroszkópiai módszerekkel (IR, Raman, NMR, PCS, UV-vis) és titrációs mikrokolorimetriával tanulmányoztuk. A Pd részecskék kialakulásának kinetikáját (gócképződés és gócnövekedés) optikai mérésekkel jellemeztük. A részecskék méreteloszlását transzmissziós elektron mikroszkóppal (TEM), morfológiáját nagyfelbontású elektron mikroszkóppal (HRTEM) határoztuk meg. A részecskék mérete a redukálószer erősségével (metanol, hidrogén, hidrazin, borohidrid, stb.), a redukálószer, a prekursor vegyület és a stabilizáló tenzid koncentrációjával ill. a stabilizáló tenzidhomológok lánchosszúságával szabályozható. Eredményeinket a Langmuir folyóiratban publikáltuk [1].



1. ábra. $C_{14}\text{TABr}$ tetradecil trimetilammónium bromiddal stabilizált köböktaéderes Pd nanorészecskék TEM felvétele (hexagonális vetület). A kolloidstabilitást biztosító tenzidréteg szerkezetét (irányított vertikális kettősréteg) a 4. ábra szemlélteti.

Réteges szerkezetű, Pd tartalmú organofil kettőshidroxid katalizátorokat állítottunk elő ioncsere-módszerrel, anionos tenziddel stabilizált Pd hidroszol és hidrotalcit nitrát reakciójával. A katalizátorok fémtartalmát, összetételét ICP-AES spektroszkópiával, az interkaláció mértékét XRD mérésekkel határozzuk meg, a részecskék felületi eloszlását TEM mérésekkel jellemeztük. A katalizátorok nagy aktivitást és kiemelkedő szelektivitást mutattak alkinek folyadékfázisú parciális hidrogénezésében. Eredményeinket a Journal of Catalysis folyóiratban publikáltuk [2].

Tanulmányoztuk kationos tenzidhomológok (alkiltrimetilammónium bromidok, C_nTABr , $n = 6, 8, 10, 12, 14$ és 16) felületi önrendeződését grafit hordozó felületén áramlásos adszorpciós mikrokcalorimetriával. A monomolekulás rétegben a tenzidmolekulák egymással párhuzamosan, transz-konformációban ill. fej-fej, láb-láb illeszkedéssel adszorbeálódnak a felületen. Egy kritikus lánchossz ($n = 12$) felett az adszorpció irreverzibilissé válik, a hordozó felületén olyan nagy stabilitású, szabályos elrendeződésű monomolekulás réteg alakul ki, amely már kis tenzidkoncentrációnál is ($c \ll c_{mc}$) félhenger alakú felületi micellák kialakulását generálja. A fejcsoport orientációja a monomolekulás templátrétegben (2D, kétdimenziós kristályszerkezet) lényegesen különbözik a kritikus lánchossz alatt és felett: a 2D kristályszerkezet a kritikus lánchossz alatt és felett a fejcsoport orientációjában különbözik. Analógiát mutattunk ki a 2D és a 3D kristályszerkezet között: a háromdimenziós kristály szerkezete a kritikus lánchossz alatt a szabályosnál nyúltabb alakú tetragonális, az felett pedig a szabályosnál alacsonyabb szimmetriájú monoklin. Eredményeinket a Journal of Physical Chemistry B folyóiratban publikáltuk [3].



2. ábra. C_n TABr kationos tenzid molekulák epitaxiális adszorpciója grafit hordozón a kritikus láncossz alatt és felett. A monomolekulás templátréteg és az arra épülő felületi aggregátumok szerkezetét (félhenger alakú micellák) a 4. ábra szemlélteti.

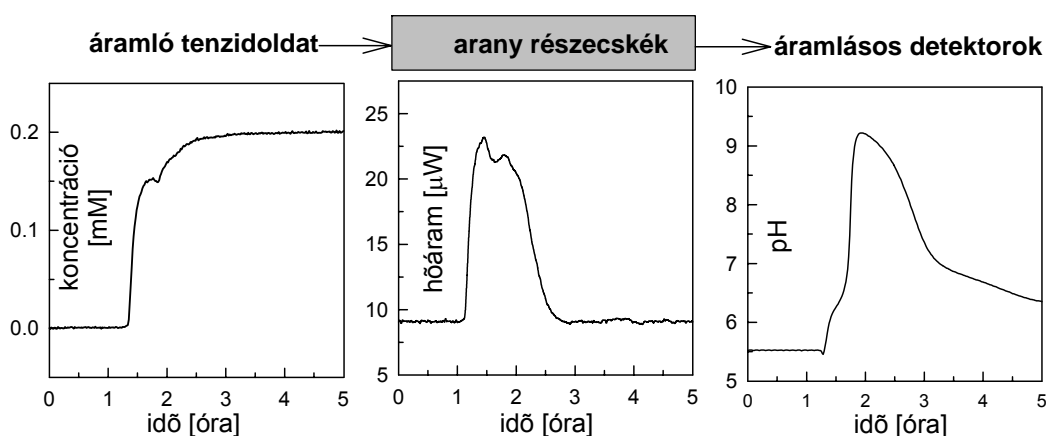
Palládium tartalmú, kationos tenzidekkel módosított felületű montmorillonit (Pd-M) katalizátorokat állítottunk elő. A Pd részecskék méretét a prekursor fémsó és a kationos tenzid stabilizátor koncentrációjának alkalmas megválasztásával szabályoztuk az 1-7 nm tartományban. A Pd-M katalizátorokat TEM, XRD és hidrogénadszorpció mérésekkel jellemtük. A katalizátorok nagy szelektivitást mutattak alkének folyadékfázisú parciális hidrogénezésében. Kimutattuk, hogy a hidrogén adszorpciójának (béta-hidrid fázis képződésének) mértéke részecskeméretfüggő, amely azonban nincsen közvetlen hatással a kötőselektivitásra. Eredményeinket az Applied Catalysis folyóiratban publikáltuk [4].

TEM és HRTEM mérésekkel kimutattuk, hogy a Pd részecskék kristálygeometriai habitusa (morfológiája) köböktaédes. E szabályos morfológia kialakulása a kationos tenzidek specifikus adszorpciójára, önrendeződésére vezethető vissza (vertikális adszorpció kettősréteg kialakulása a fémrészecskék felületén). A tenzidmentesített Pd részecskéket széndiszulfid (CS_2) kemisorpciójával fokozatosan mérgeztük, és tanulmányoztuk, hogy milyen hatással van e szisztematikus mérgezés a katalizátorok aktivitására alkének folyadékfázisú hidrogénezésében. Kimutattuk, hogy a CS_2 molekulák a köböktaédes részecskék alacsony koordinációjú felületi

atomjain (élek, csúcsok, hibahelyek) specifikusan, $\text{CS}_2\text{:Pd}=1:2$ sztöchiometriával kötődnek. E felületi atomok egyúttal a katalitikus hidrogénezési reakció aktív centrumai. Bebizonyítottuk, hogy a fémrészecskék magas koordinációjú lapatomjai a hidrogénezési reakciókban nem vesznek részt. Eredményeinket a *Catalysis Letters* folyóiratban publikáltuk [5].

Megállapítottuk, hogy tenzidek adszorpciós- és entalpiaizotermái Pd és Pt részecskék felületén nem határozhatók meg, mert e fémek felülete előkezelés után gyorsan, az izotermák meghatározásának időtartama alatt gyakorlatilag teljes mértékben oxidálódik (e vékony, fémoxid rétegen történő tenzidadszorpció vizsgálata a projekt szempontjából érdektelen). Az egyetlen nemesfém, amelynek felülete nem érzékeny az oxidációra, az arany (az aranyoxid nem stabilis, gyorsan bomlik). HPLC-vel meghatároztuk anionos és kationos tenzidek adszorpciós izotermáit Au részecskék felületén, ezzel párhuzamosan pedig mikrokaloriméterrel mértük az adszorpciót kísérő entalpiaváltozást. A kationos tenzidmolekulák henger alakú micellákká rendeződnek makroszkópos felületen, irányított kettősréteg szerkezet alakul ki nanorészecskék felületén. A bromid (ill. általában a halogenid) ionok specifikus adszorpciójának, az Au felülettel történő nagy komplexképző hajlamának meghatározó szerepe van abban, hogy a tenzidadszorpcióval stabilizált Au hidroszolok kolloid stabilitása nagyságrendekkel nagyobb alkiltrimetilammónium bromidok jelenlétében, mint pl. alkiltrimetilammónium hidroxidok vagy nátrium alkilszulfátok jelenlétében. A frontális áramlásos mikrokalorimetriás mérés technikát továbbfejlesztettük: az adszorpció anyagmérlegének (adszorpciós izoterma) és entalpiamérlegének (adszorpciós entalpia izoterma) egyidejű meghatározása mellett az adszorpciót kísérő pH változást is folyamatosan nyomonkövettük egy áramlásos pH detektor segítségével. Kationos és anionos tenzidek Au felületén történő adszorpciójának tanulmányozása során azt tapasztaltuk, hogy míg kationos tenzidek adszorpcióját nagymértékű pH növekedés kíséri (pH=6-ról pH=10-re), anionos tenzidek

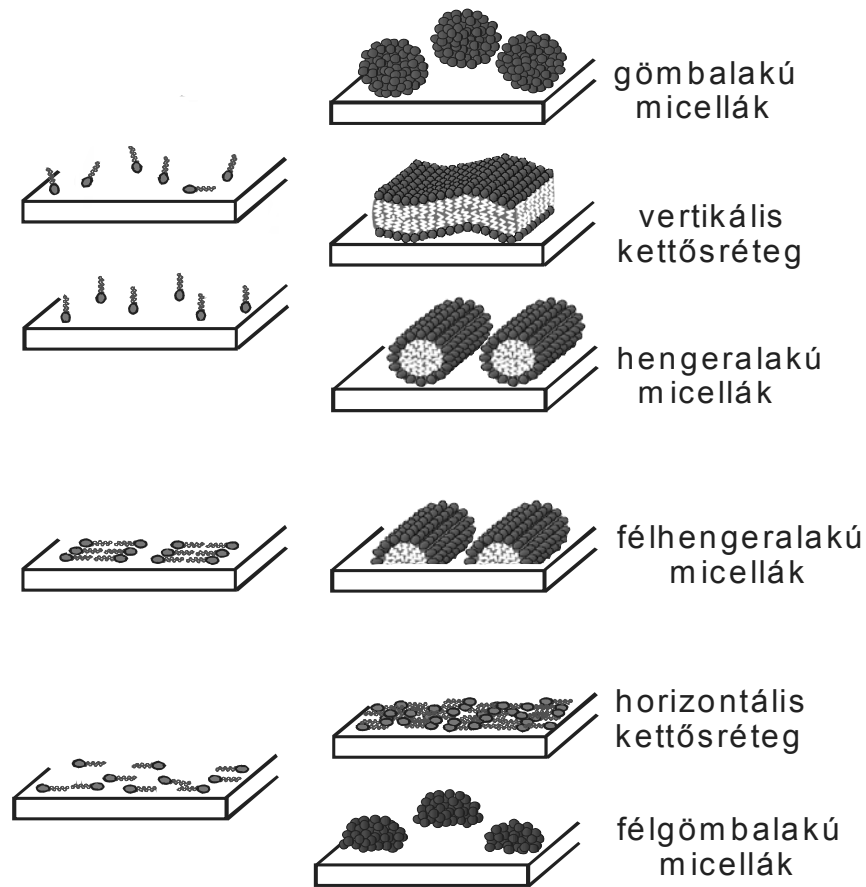
adszorpciójakor nem észlelhető számottevő pH változás. Kimutattuk, hogy ennek oka a Br-ellenionok specifikus adszorpciója Au felületen, amelyet a vízből származó H^+ ionok semlegesítenek, OH^- ionok egyidejű felszabadulása mellett. Eredményeinket a Langmuir folyóiratban publikáltuk [6].



3. ábra. $C_{12}TABr$ kationos tenzidek specifikus adszorpciója makroszkópos arany felületen. Az adszorpció anyagszám- és entalpiamérlegének, ill. az adszorpciót kísérő pH változás detektálása kombinált HPLC-mikrokalorimetriás módszerrel. A tenzidmolekulák önrendeződését (vertikális monomolekulás templátréteg ill. henger alakú felületi micellák) a 4. ábra szemlélteti.

Különböző tenzidek szilárd felületen történő önrendeződésének vizsgálata során kimutattuk, hogy a pulzációs és a frontális áramlásos mikrokalorimetria egymással kompatibilis, és nem-reverzibilis adszorpciók tanulmányozására egymást jól kiegészítő módszerek. Eredményeinket a Langmuir folyóiratban publikáltuk [7].

Kationos tenzidekkel stabilizált Pd, Pd-Au és Pt nanorészecskéket állítottunk elő MCM-41 szintézis-elegyében, majd templát-módszerrel szintetizáltuk az MCM-41-et. SAXS mérési eredményeink és TEM felvételeink bizonyítják, hogy a szol-gél szintézis során a nemesfém nanorészecskék beépültek az MCM-41 szilika mezopórusaiba. Kimutattuk, hogy e katalizátorok nagy szelektivitást mutatnak alkének alkénné történő félhidrogénezési reakcióiban. A hordozó

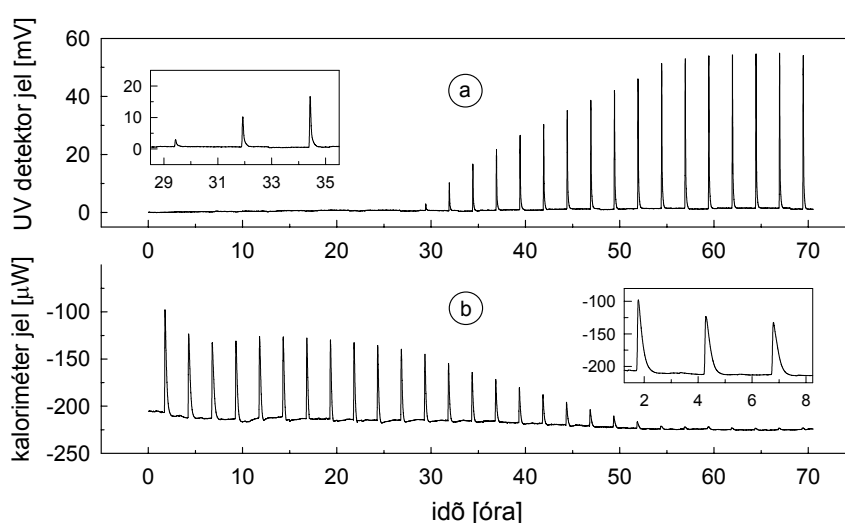


4. ábra. Tenzidek önrendeződése különféle kristályszerkezetű és amorf adszorbenseken, ill. különféle polaritású és töltésállapotú felületeken. Baloldal: monomolekulás templátréteg szerkezete. Jobboldal: a templátréteg által indukált felületi aggregátumok szerkezete.

mezopórusos szerkezete azonban -diffúziókontroll révén- a hidrogénezés sebességét, a katalitikus aktivitást jelentősen csökkenti. Eredményeinket a *Journal of Molecular Catalysis* folyóiratban publikáltuk [8].

Egy adszorpciós-folyadékromatográfiás eljárást dolgoztunk ki hordozós átmenetifém nanorészecskék katalitikus diszperzítésének meghatározására (folyadékfázisú diszperzításmérésre eddig nem állt rendelkezésre standard módszer). A metanolban diszpergált katalizátor aktív centrumait CS_2 molekulákkal blokkoltuk: a kemisorpciós kapacitás éppen megegyezett a katalitikus reakciókban mutatott aktivitás teljes megszűnéséhez szükséges

anyagmennyiséggel. Kimutattuk, hogy a katalizátorok gázfázisban meghatározott diszperzitása (hidrogén szorpció; CO szorpció) nem egyezik meg a katalizátor folyadékfázisú diszperzitásával. Ezért a heterogén katalizátorok folyadékfázisú reakciókban mutatott aktivitása nem vonatkoztatható gázfázisban meghatározott diszperzítés adatokra. Eredményeinket a Journal of Catalysis folyóiratban publikáltuk [9].



5. ábra. Hordozós Pd/γ-alumina katalitikus diszperzitásának meghatározása pulzációs-áramlásos adszorpció-mikrokalorimetriás módszerrel. a) anyagmérleg: a Pd nanorészecskék aktív centrumainak fokozatos telítése metanolból széndiszulfiddal. b) entalpiamérleg: az anyagmérleget kísérő entalpiaváltozás.

A projekt eredményeiből nemzetközi folyóiratokban készült publikációk:

1. B.Veisz, Z.Király:
Size Selective Synthesis of Cubooctahedral Palladium Particles Mediated by Metallomicelles.
Langmuir 19, 4817-4824 (2003) (IF=3.098)
2. Á.Mastalir, Z.Király:
Pd Nanoparticles in Hydrotalcite: Mild and Highly Selective Catalysts for Alkyne Semihydrogenation.
Journal of Catalysis 220, 372-381 (2003) (IF=3.276)

3. Z.Király, G.H.Findenegg, Á.Mastalir:
Chain-Length Anomaly in the Two-Dimensional Ordering of the Cationic Surfactant C_n TAB at the Graphite/Water Interface Revealed by Advanced Calorimetric Methods.
Journal of Physical Chemistry B 107, 12492-12496 (2003) (IF=3.379)
4. Á.Mastalir, Z.Király, F. Berger:
Comparative Study of Size-Quantized Pd-Montmorillonite catalysts in Liquid-Phase Semihydrogenation of Alkynes
Applied Catalysis A: General 269, 161-168 (2004) (IF=2.378)
5. Z.Király, B.Veisz, Á.Mastalir:
 CS_2 Poisoning of Size-Selective Cubooctahedral Pd Particles in Styrene Hydrogenation
Catalysis Letters 95, 57-59 (2004) (IF=1.904)
6. Z.Király, G.H.Findenegg, Á.Mastalir:
Adsorption of Dodecyltrimethylammonium Bromide and Sodium Bromide on Gold Studied by Liquid Chromatography and Flow Adsorption Microcalorimetry.
Langmuir 22, 3207-3213 (2006) (IF=3.705)
7. Z.Király, G.H.Findenegg:
Pulsed-Flow Microcalorimetric study of the Template-Monolayer Region of Nonionic Surfactants Adsorbed at the Graphite/Water Interface.
Langmuir 21, 5047-5054 (2005) (IF=3.705)
8. Á.Mastalir, B.Rácz, Z.Király, Á.Molnár:
In Situ Generation of Pd Nanoparticles in MCM-41 and Catalytic Applications in Liquid-Phase Alkyne Hydrogenations.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 264, 170-178 (2006) (IF=2.348)
9. Z.Király, Á.Mastalir, Á.Császár, H.Demir, D.Uner, G.H. Findenegg:
Liquid-Chromatography as a Novel Method for Determination of the Dispersion of Supported Pd Particles.
Journal of Catalysis 245, 267-271 (2007) (IF=4.780)

Referált folyóiratban megjelent közlemények száma összesen: 9
A közlemények impakt faktora összesen: 28.57.