

Ph.D. értekezés

Tézisek

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

VEISZ BERNADETT

Témavezető: Dr. Király Zoltán

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kolloidkémiai Tanszék

Szeged

2003

1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

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

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

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

Napjainkra a kolloidkémia és az anyagtudomány már eljutott arra a fejlődési szintre, hogy potenciális lehetőséget kínáljanak előre eltervezett, kívánt méretű és geometriájú részecskék, részecskesorozatok szintetizálására (catalyst engineering/tayloring), amelyekkel azután olyan vitatott katalitikus

alapeljárások is mélyrehatóan tanulmányozhatók, mint például a reakcióban résztvevő aktív centrumok azonosítása, vagy a reakció szerkezetérzékenysége.

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

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

2. Kísérleti módszerek

Munkánk során méretkontrollált köbokaédes Pd nanorészecskéket állítottunk elő, majd agyagásványok felületén diszpergáltuk azokat.

A kiindulási fémst és a stabilizáló tenzidmolekulákat tartalmazó rendszert a redukció előtt UV/VIS és fotonkorrelációs spektroszkópiával, valamint titrációs mikrokcalorimetriával vizsgáltuk. A fémst és tenzidmolekulák reakciója során keletkező, majd precipitálódó szerves só sztöichiometriáját infravörös és Raman spektroszkópiával, $^1\text{H-NMR}$ és induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiával és szerves széntartalom analízattal határoztuk meg. A részecskéképződés kinetikáját szálóptikás spektrofotométerrel tanulmányoztuk.

A katalizátor hordozóként alkalmazott Na-montmorillonit és Mg/Al kettős-hidroxid-nitrát szerves ioncserekapacitását termikus analízissal és széntartalom analízissal mértük. A hordozók fajlagos felületét nitrogén adszorpciós méréssel határoztuk meg.

Az előállított organofil Pd-MM és Pd-LDH katalizátorokat induktív csatolású plazma atomi emissziós spektroszkópiával (fémsttartalom), röntgendiffrakciós vizsgálatokkal (hordozó bázislap-távolsága és a fém kristályszerkezete), transzmissziós és nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal és hidrogénszorpciós mérésekkel (kemisorpció, β -hidrid fázis képződés) jellemeztük. Katalitikus aktivitásukat olefinék folyadékfázisú hidrogénezésével tanulmányoztuk.

3. Az értekezés tézisei

T.1 A $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{C}_n\text{TABr}$ micellás rendszerekben redukcióval előállított palládium nanorészecskék valódi prekuzora

1.a Kimutattuk, hogy vízben oldott K_2PdCl_4 só kationos alkil-trimetil-ammónium-bromid tenzidhomológok (C_nTABr , $n=8,10,12, 14,16$) jelenlétében történő redukciója során a micelláris tartományban keletkezett Pd nanorészecskék képződésének a PdCl_4^{2-} komplex anion nem a tényleges prekuzora. IR- és Raman spektroszkópiával, titrációs mikrokcalorimetriával, $^1\text{H-NMR}$, ICP-AES és TOC mérésekkel igazoltuk, hogy a redukciót $\text{PdCl}_4^{2-} \rightarrow \text{PdBr}_4^{2-}$ ligandumcsere és ezt követően $[\text{C}_n\text{TA}]_2[\text{PdBr}_4]$ összetételű organikus só képződése előzi meg.

1.b UV/VIS spektroszkópiás és titrációs mikrokcalorimetriás mérésekkel igazoltuk, hogy a kritikus micelláris koncentrációnál (c.m.c.) kisebb koncentrációjú C_nTABr tenzidoldatokban $[\text{C}_n\text{TA}]_2 \cdot [\text{PdBr}_4]$ 2:1 sztöichiometriai összetételű ionpár képződik. Tárolás közben az oldhatósági egyensúlynak megfelelő mértékben organikus só válik ki az oldatból mikrokristályok formájában. A c.m.c.-nél nagyobb koncentrációjú oldatokban az organikus só a

szolubilizációs kapacitásnak megfelelő mértékben beépül a micellákba. A Pd részecskék redukív szintézisének tényleges prekurozra a $[C_nTA]_2[PdBr_4]$ organikus só.

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

T.2 *A palládium nanorészecskék méretének szabályozása*

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

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

T.3 *A palládium részecskék képződésének kinetikája*

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

T.4 A palládium részecskék szerkezete és morfológiája

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

T.5 Organofil Pd-MM és Pd-LDH katalizátorok előállítás

Organofil, szerves közegben előnyös tulajdonságokkal rendelkező hordozós Pd katalizátorok előállítására egy *ex situ* módszert dolgoztunk ki. A részecskéket nem a hordozón növesztettük, hanem kationos, illetve anionos tenziddel stabilizált részecskéket diszpergáltunk ioncserélő tulajdonságú montmorillonit (MM), illetve Al/Mg-kettőshidroxid (LDH) hordozókon. A módszer során kihasználtuk a hordozók cserélhető kationjai (Na-MM: Na⁺) illetve anionjai (LDH-NO₃: NO₃⁻), és a részecskéket stabilizáló ionos tenzidek szerves kationjai (C_nTA⁺) illetve szerves anionjai (C₁₂SO₄⁻) közötti ioncsere reakciót. Az ioncsere következtében az agyagásványok felülete organofilizálódik, ezzel egyidejűleg a Pd részecskék védő tenzidrétegüket elveszítik és az agyaglamellák felületén adszorbeálódva stabilizálódnak. A katalizátor fémtartalma szabályozható: a fémtartalom a hidroszol fémtartalmának növekedésével nő, tenzidkoncentrációjának csökkenésével növekszik.

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

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

T.7 *A palládium részecskék aktív centrumainak meghatározása szirol folyadékfázisú hidrogénezésében*

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

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

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

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

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

4. A doktori értekezés alapját képező közlemények

[A1] Z.Király, **B.Veisz**, Á.Mastalir, Zs.Rázga, I.Dékány:
Preparation of Organophilic Palladium Montmorillonite Catalyst in a Micellar System

Chemical Communications **1999**, 1925

IF: 3,695

[A2] Z.Király, **B.Veisz**, Á.Mastalir, Gy.Kőfaragó:
Preparation of Ultrafine Palladium Particles on Cationic and Anionic Clays, Mediated by Oppositely Charged Surfactants. Catalytic Probes in Hydrogenations.

Langmuir **2001**, *17*, 5381

IF: 3,045

[A3] **B.Veisz**, Z.Király, L. Tóth, B. Pécz:
Catalytic Probe of the Surface Statistics of Palladium Crystallites Deposited on Montmorillonite

Chem. Mater. **2002**, *14*, 2882

IF: 3,580

[A4] **B.Veisz**, Z.Király:
Size-Selective Synthesis of Cubooctahedral Palladium Particles Mediated by Metallomicelles

Langmuir **2003**, *19*, 4817

IF: 3,045

Összes impakt faktor: 13,365

5. Egyéb közlemények

Á.Tóth, **B.Veisz**, D.Horváth:
Diffusion-Driven Front Instability in a Three-Dimensional Medium

J. Phys.Chem. A **1998**, *102*, 5157

IF: 2,754

6. Konferenciaelőadások, posztterek

6.1 Előadások

1. **Veisz B**, Király Z.:

Micellás rendszerekben előállított Pd-montmorillonit katalizátorok vizsgálata KEN-napok, Szeged, 1999. november 1-3.

2. Z.Király, **B.Veisz**, I.Dékány, Á.Mastalir:
Surfactant-Mediated Synthesis of Palladium Particles in Layer Structured Materials
10th International Conference on Colloid and Interface Science
Bristol, UK., 23-28 July, 2000, Abstracts p.149

3. **Veisz B.**, Király Z.:
Méretkvantált Pd, Pt és Pd/Pt ötvözet részecskék előállítása tenzidek jelenlétében, alkalmazásuk heterogén katalitikus reakciókban
PORANAL, Eger, 2001. szeptember 13-14.

4. **Veisz B.**, Király Z.:
Pd-montmorillonit katalizátorok aktív centrumainak meghatározása
Magyar Tudomány Napja, Szeged, 2001. november 5.

5. **B.Veisz**, Z.Király:
The Surface Statistics of Pd Particles Generated in Cationic Surfactant Solutions
14th International Symposium on Surfactants in Solution
Barcelona, Spain, 9-14 June, 2002, Abstracts O-056

6. Á.Mastalir, Z.Király, **B.Veisz**:
Novel Pd-hydrotalcite clays as highly selective catalysts in alkyne semihydrogenation under mild conditions
8th North American Catalysis Society Meeting
Cancun, Mexico, 1-6 June, 2003, Abstracts O128

6.2 *Poszterek*

1. Á.Mastalir, **B.Veisz**, Zs.Rázga, Z.Király, I.Dékány:
Preparation of Palladium-Organoclay Catalysts
10th International Symposium on Intercalation Compounds
(ISIC 10)
Okazaki, Japan, 30 May-3 June, 1999, Abstracts p.93.

2. **B.Veisz**, Gy.Szöllösi, Á.Mastalir, Z.Király, M.Bartók, I.Dékány:
Clay-Supported Noble Metal Catalysts: Preparation and Application
5th Pannonian International Symposium on Catalysis
Kazimierz Dolny Nad Wisla, Poland, 31 June- 3 July, 2000, Abstracts P-36

3. Á.Mastalir, Z.Király, **B.Veisz**, J. Walter, I.Dékány, M.Bartók:
The Controlled Synthesis and the Catalytic Application of Organophilic Pd-Montmorillonite
14th International Symposium on the Reactivity of Solids
Budapest, 27-31 August, 2000, Abstracts p.133

4. **B. Veisz**, Á.Mastalir, Gy.Kőfaragó, Á.Patzkó, Z.Király, I.Dékány:
Preparation of Palladium and Platinum Particles on Ion-Exchanging Layer-Structured Materials Mediated by Oppositely Charged Ionic Surfactants
3rd International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e. V.
Budapest, 25-28 September, 2000, Abstracts P62
5. I.Dékány, **B. Veisz**, Gy.Kőfaragó, Á.Patzkó, Á.Mastalir, Z.Király:
Preparation of Palladium and Platinum Particles on Charged Surfaces Mediated by Oppositely Charged Ionic Surfactants
13th International Symposium on Surfactants in Solution.
Florida, U.S.A., 11-16 June, 2000, Abstracts p.98.
6. **B. Veisz**, Z. Király, Á.Mastalir:
Preparation of Pd, Pt and Pd/Pt Nanoparticles on Cationic and Anionic Clays. Catalytic Probes in Hydrogenations
8th European Conference on Solid State Chemistry
Oslo, Norway, 4-7 July, 2001, Abstracts P064
7. **B. Veisz**, Z. Király:
Surfactant-mediated Synthesis of Size-quantized Pd, Pt and Pd/Pt Nanoparticles
8th European Conference on Solid State Chemistry
Oslo, Norway, 4-7 July, 2001, Abstracts P065
8. **B. Veisz**, Z.Király, O.Berkesi, G. Galbács:
Size-tailoring of Pd, Pt, Pd/Pt Nanoparticles in Normal Micellar Solutions
14th International Symposium on Surfactants in Solution
Barcelona, Spain, 9-14 June, 2002, Abstracts P-075-B
9. Z.Király, **B. Veisz**, Á.Mastalir:
Catalytic Probes of the Surface Statistics of Palladium Crystallites Deposited on Montmorillonite
8th North American Catalysis Society Meeting
Cancun, Mexico, 1-6 June, 2003, Abstracts P-204