

Doktori (PhD) értekezés tézisei

NIKKELTARTALMÚ NANOKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA,
SZERKEZETÜK JELLEMZÉSE ÉS KATALITIKUS FELHASZNÁLÁSA

Ádám Anna Adél

Témavezetők:

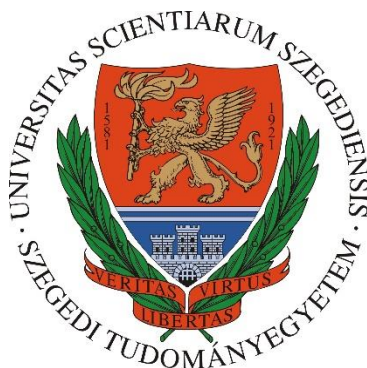
Dr. Pálinkó István, *egyetemi tanár*

Dr. Sipos Pál, *egyetemi tanár*

Kémia Doktori Iskola

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem



Szeged

2020

1. Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban népszerű kutatási témává vált a nanoszerkezetű anyagi rendszerek előállítás, vizsgálata és nagyobb rendszerekbe való beépítése. Ennek köszönhetően számos területen alkalmazzák őket, például az elektronikában, a gyógyszeriparban, katalitikus folyamatokban heterogén katalizátorként, stb. Az ipari szintézisek jelentős része katalitikus úton játszódik le, ennek oka az, hogy a katalitikus reakciók nagyobb atomhatékonyságúak, így kevésbé terhelik a környezetet, mint a sztöchiometrikus reakciók. Az irodalomban számos példa található a Pd és Pt nanorészecskék katalizátorként való felhasználására keresztkapcsolási reakciókban. Az utóbbi években azonban kezdik leváltani őket az olcsóbb és könnyebben hozzáférhető fém és fém-oxid katalizátorok. Ilyen fém lehet például a nikkel, melyből nanokatalizátorainkat előállítottuk. Ezek nemcsak olcsóbbak, de „zöldebbek” is korábban használt társaiknál.

Munkánk célja volt tehát Ni nanorészecskék előállítása és katalitikus felhasználása egy ligandummentes Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióban. A katalizátorokat kémiai redukcióval állítottuk elő, mivel a módszer egyszerűen kivitelezhető és költséghatékony. A szintézisek során egy átfogó képet kaptunk a kiindulási nikkel-só, a reakcióhőmérséklet és a kevertetés hatásairól. A kevertetés hatásának vizsgálata során a mechanikus kevertetés mellett egy szonotród segítségével a különböző intenzitású és energiájú ultrahangos besugárzás rendszerre gyakorolt hatását is tanulmányoztuk. Az előállított Ni nanokatalizátorok katalitikus tulajdonságait egy egyszerű modellreakcióban (bifenil előállítása jódbenzolból és fenilbórsavból) vizsgáltuk meg. Ezen túlmenően a felhasznált katalizátorok szerkezeti változásainak okait is igyekeztünk felderíteni.

A kutatócsoportunkban korábban számos tanulmányt végeztek a réteges kettős hidroxidok (LDH) előállításával és katalitikus felhasználásával kapcsolatban. Mivel a nanorészecskék katalitikus tulajdonsága tovább javítható hordozós katalizátorként, ezért kézenfekvő volt olyan réteges szerkezetű anyagok készítése, amely Ni nanorészecskék hordozójaként használható. Mivel az irodalomban gyakran alkalmaznak fém-oxid és hidroxid hordozókat, ezért a választásunk olyan réteges kettős és hármas hidroxidokra (LDH és LTH) esett, amelyeket főként $\text{Al}(\text{OH})_3$ épít fel és mellette Ni^{2+} -ionokat is tartalmaznak. Az ilyen alumíniumban gazdag LDH-kat és LTH-kat gibbsit interkalációs technikával kíséreltük meg előállítani. Elért eredményeink a tézisfüzet további fejezeteiben olvashatók.

2. Kísérleti rész

2.1. Nikkel nanorészecskék szintézise

Kísérleteink során kémiai redukciós módszerrel állítottunk elő Ni nanorészecskéket a kiindulási nikkelsó és a hőmérséklet változtatásával. Ezután összehasonlítottuk a mechanikusan kevertetett, a kevertetés nélkül és az ultrahangos besugárzással segített szintézisek termékeinek tulajdonságait. A reakciók első lépésében egy 0,1 M koncentrációjú nikkelsóoldatot és egy 1 M koncentrációjú lúgoldatot készítettünk etanolban, amely tartalmazta a hidrazin-monohidrátot is. Ezután a nikkelsóoldatot elegyítettük a hidrazinos lúgoldattal, majd adott hőmérsékleten (5, 25, 50 és 75°C) 4 órát kevertettük. Az elkészült nanorészecskéket szűrtük, etanollal és desztillált vízzel mostuk, majd inert atmoszféra alatt szárítottuk és tároltuk a szerkezetvizsgálatok elvégzéséig.

A nanorészecskék katalitikus tulajdonságát egy ligandummentes Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakció során vizsgáltuk. A részecskék újrafelhasználása során a Ni nanokatalizátorok szerkezeti változását tapasztaltuk, amelynek okát és a katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatását is tanulmányoztuk. Különböző oldószerekben (*N,N*-dimetilformamid, dimetil-szulfoxid, etanol és toluol) visszafolyatás mellett tanulmányoztuk a részecskék szerkezeti változását. A különböző szerkezetű Ni nanorészecskéket tartalmazó rendszerek katalitikus tulajdonságait a toluol katalitikus oxidációja során vizsgáltuk.

Mivel a nanorészecskék katalitikus tulajdonsága tovább javítható hordozós katalizátorként, így megkíséreltünk olyan nanokatalizátor-rendszereket létrehozni, melyekben a Ni különböző oxidációs állapotban van egyszerre jelen. Ehhez Ni-tartalmú alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxidokat hoztunk létre gibbsit interkalációs technikával. A szintéziseket az $\text{Al}(\text{OH})_3$ mechanikus aktiválásával kezdtük (6 h, 12 Hz őrlés), majd az aktivált kiindulási anyaghoz hozzáadtuk a kétértékű fém(ek) nitrát-sójt, desztillált vizet és 3 napig 85°C-on kevertettük. A keletkező szilárd részecskéket szűrtük, desztillált vízzel mostuk, szárítottuk. Az előállított alumíniumban gazdag NiAl-LDH felületére impregnáltunk 1, 3, 5, 10 és 15 m/m%-ban Ni nanorészecskéket, majd katalitikus tulajdonságaikat CO_2 hidrogénezési reakcióban vizsgáltuk.

2.2. Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek

A röntgendiffraktogramokat egy Rigaku Miniflex II típusú készülékkel készítettük. A termékek azonosításához és a reflexiók Miller-indexeinek meghatározásához a PCPDFWIN (2.01 verzió) programot használtuk, amely a JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder

Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data – 1998) adatbázist használta. A primer részecskeméreteket a legintenzívebb reflexiókból a Scherrer-egyenlet segítségével határoztuk meg.

A nanorészecskék átlagos hidrodinamikai átmérőjét és polidiszperzitási fokát egy Malvern NanoZSD típusú dinamikus fényszórásmérővel határoztuk meg. A DLS mérések során a párhuzamos korrelációs függvények segítségével méreteloszlási diagramokat kaptunk, amelyek segítségével meghatároztuk a rendszerben található aggregátumok méretét, valamint azt, hogy melyik méretű aggregátumból található a legtöbb. A méreteloszlási függvények statisztikáiból kinyertük rendszerünk polidiszperzitási indexét (PDI) is.

A részecskék méretének és morfológiájának tanulmányozására SEM (Hitachi S-4700) és TEM (TEM-FEI TECHNICAL G220 X-TWIN instrument) felvételeket készítettünk. TEM segítségével a hordozóra felvitt nanorészecskék részecskeeloszlása is jól látható. A SEM-hez kapcsolt energiadiszipatív röntgenanalizátor (SEM-EDX) segítségével az elemeloszlásról is nyertünk információt.

A termikus méréseket egy Setaram Labsys berendezéssel végeztük levegő atmoszférán 3°/perc felfűtési sebességgel. A tömegvesztési görbék segítségével meghatároztuk a nanorészecskék Ni(OH)₂-tartalmát, valamint hőstabilitását.

A nanorészecskék savasságát NH₃-TPD-vel, bázikusságát CO₂-TPD-vel vizsgáltuk. A méréseket egy BELCAT-A típusú műszerrel végeztük, CO₂/He=99,9% és NH₃/He=99,3% gázelegy felhasználásával.

A minták fajlagos felületének, átlagos pórusátmérőjének és pórustérfogatának meghatározásához egy Quantachrome NOVA 3000e típusú műszert használtunk. A fajlagos felületet a Brunauer-Emmett-Teller (BET)-egyenlet segítségével határoztuk meg az adszorpciós ágakból. A teljes pórus térfogatot és a pórusméret eloszlást a deszorpciós ágából a Barrett-Joyner-Halenda egyenlettel számoltuk ki.

A Fourier-transzformációs infravörös spektrumokat (FT-IR) egy JASCO FT/IR-4700-as típusú spektrofotométerrel készítettük 4 cm⁻¹ felbontásban, 256 szkenszámmal. A spektrumok elkészítéséhez DTGS detektort és ZnSe ATR feltétet használtunk. A szilárd anyagok tulajdonságait a normalizált görbék 4000–500 cm⁻¹ hullámszám-tartományban vizsgáltuk.

3. Új tudományos eredmények

T1. A kiindulási só kémiai minősége és az alkalmazott hőmérséklet együttesen befolyásolja a szintézis kimenetelét, a termékek összetételét, a keletkező nikkelnanorészecskék méretét, aggregálódási hajlamát és katalitikus tulajdonságait.

A röntgendiffraktometriás eredmények alapján magas hőmérsékleten (75°C) a kiindulási só anyagi minőségétől függetlenül sikeresen előállítottunk fázistiszta nikkelnanorészecskéket. Alacsonyabb hőmérsékleteken (50 és 25°C) a reakció sikeressége változó volt. Az átalakulás mértékét egyértelműen befolyásolja a kiindulási só ionjaiból kialakuló komplexek stabilitása, a kisebb komplexstabilitási értékkel rendelkező kiindulási anyagok enyhébb reakciókörülmények között is képesek átalakulni. A dinamikus fényszórásmérési eredményekből megállapítható, hogy a részecskék aggregátumainak mérete és diszperzitása eltérő. Továbbá a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekből látható, hogy az aggregátumok minden esetben kisebb méretű gömbökből (primer részecskékből) épülnek fel, tehát polikrisztallitokról beszélünk.

T2. Elsőként alkalmaztunk változtatott paraméterű ultrahangos kezelést nikkelnanorészecskék hidrazinos redukciós szintézise során. Az ultrahangos besugárzás jelentős befolyással volt a nikkelnanorészecskék szintézisének kristálygóc képződési és növekedési szakaszaira és így a nanorészecskék szerkezeti, felületi, termikus és katalitikus tulajdonságaira.

NiI₂-sót használva, a röntgendiffraktometriás és infravörös spektroszkópiás mérések azt mutatták, hogy az ultrahangos kezelések során fellépő különleges körülmények (magas hőmérséklet és nyomás, nagy mozgási energia) hatására az oldatban keletkező nikkelnanorészecskék hidrazin-jodid komplex szerkezeti és összetételi változáson ment keresztül. Mindez hatással volt a Ni(OH)₂ átmeneti termék keletkezésére, és így befolyásolta a keletkező nikkelnanorészecskék kialakulását és tulajdonságait.

T3. Szolvotermális módszerrel, magas hőmérsékleten lapcentrált kockarácsú (fcc) nikkelnanorészecskékből részlegesen hexagonális szorosan illeszkedő (hcp) kristályrácsú nanorészecskéket tartalmazó rendszereket hoztunk létre felületaktív anyag hozzáadása nélkül.

Kimutattuk, hogy a 24 órán át visszafolytatási hőmérsékleten dimetil-szulfidban kezelt részecskék teljes mértékben nikkelnanorészecskévé alakultak. *N,N*-dimetil-formamidban az fcc részecskék részben hcp kristályrácsúvá alakultak nikkelnanorészecskék jelenlétében. Ugyanezt a kísérletet etanolban is elvégezve azt tapasztaltuk, hogy az fcc részecskék 50%-a hcp szerkezetűvé alakult.

T4. Elsőként szintetizáltunk fázisztiszta alumíniumban gazdag CuAl-réteges kettős hidroxidokat mechanokémiai úton gibbsit interkalációs technikával.

Fázisztiszta NiCuAl-, NiCoAl-, NiZnAl-, CuCoAl- és CuZnAl-réteges hármashidroxidok előállításával sikerült kiegészítenünk a Cu^{2+} -ionokkal a korábban ismert fémion beépülési affinitási sort: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+}$. Az energiadiszipatív röntgenanalitikai vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a Cu^{2+} -ionok a Ni^{2+} -ionokhoz képest negyedakkora moláris mennyiségben épülnek be az alumíniumban gazdag réteges hármashidroxidokba, és kilencszer akkora moláris mennyiségben, mint a Co^{2+} - és Zn^{2+} -ionok.

T5. Mi alkalmaztunk elsőként alumíniumban gazdag Ni-tartalmú réteges kettős Ni nanorészecskék hordozóiként CO_2 hidrogénezési reakció során.

A sikeresen előállított alumíniumban gazdag NiAl-LDH felületére impregnálással 1, 3, 5, 10 és 15 m/m%-ban vittünk fel Ni nanorészecskéket. A kompozitok katalitikus tulajdonságát CO_2 hidrogénezési reakcióban vizsgáltuk.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A dolgozatban bemutatott eredményeink alapvető jellegűek, ugyanakkor a keresztkapcsolási reakciókban eddig gyakran használt Pd- és Pt-katalizátorokat sikerült lecserélnünk az általunk előállított Ni nanokatalizátorokra. Ezzel a költséghatékonyság és a zöld kémia alapelveit is figyelembe vettük a kísérletek során, amely ipari szempontból is fontos. Továbbá a CO_2 hidrogénezési reakciók során biztató eredményekkel szolgáltak az általunk előállított Ni/NiAl-LDH kompozitok. A reakció további optimalizálásával a légkörben található üvegházhatást okozó gázok, a vegyiparban hasznos anyagokká (pl. metanol, hangyasav) alakíthatók.

5. Közlemények

5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

[1] **Ádám A.A.**, Szabados M., Polyákovics Á., Musza K., Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I.:

The synthesis and use of nano nickel catalysts,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology **19**, 453–458 (2019)

Impakt faktor: 1,093₂₀₁₈

[2] **Ádám A.A.**, Szabados M., Musza K., Béltéky P., Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I.:

Effect of medium and nickel salt source in the synthesis and catalytic performance of nanosized nickel in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction,

Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis **126**, 841–855 (2019)

Impakt faktor: 1,428₂₀₁₈

[3] **Ádám A.A.**, Szabados M., Varga G., Papp Á., Musza K., Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I.:

Ultrasound-assisted hydrazine reduction method for the preparation of nickel nanoparticles, physicochemical characterization and catalytic application in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction,

Nanomaterials **10**, 632:1–18 (2020)

Impakt faktor: 4,034₂₀₁₈

5.2. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

[1] Polyákovics Á., **Ádám A.A.**, Szabados M., Musza K., Peintler G., Sipos P., Pálinkó I.:

Méretkontrollált Ni nanorészecskék előállítása és jellemzése,

XL. Kémiai Előadói Napok Program és Előadásösszefoglalók, ISBN: 978-963-9970-83-0, Szeged, 2017, pp. 243–247.

[2] **Ádám A.A.**, Musza K., Szabados M., Sipos P., Pálinkó I.:

Synthesis and characterization of nickel nanoparticles,

Modern Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Szlovákia, Slovak Chemical Society, 2017, pp. 7–13.

[3] Papp Á., **Ádám A.A.**, Szabados M., Sipos P., Pálinkó I.:

Alumíniumban gazdag réteges kettős és hármas hidroxidok előállítása, szerkezetük jellemzése, *XLII. Kémiai Előadói Napok Előadásösszefoglalók*, ISBN: 978-615-6018-01-4, Szeged, 2019, pp. 111–116.

5.3. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

[1] Sipiczki M., **Ádám A.A.**, Anitics T., Csendes Z., Peintler G., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálinkó I.:

The catalytic epoxidation of 2-cyclohexene-1-one over uncalcined layered double hydroxides using various solvents,

Catalysis Today **241**, 231–236 (2015)

Impakt faktor: 4,02

[2] Truong N.H., **Ádám A.A.**, Varga G., Dudás Cs., Kele Z., Sipos P., Pálinkó I.:

Thionation of cyanoxime derivative to form the sulphur-containing derivative, a novel ligand for complexation with transitional metal ions,
Structural Chemistry **28**, 475–478 (2017)

Impakt faktor: 1,957

[3] Szabados M., **Ádám A.A.**, Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I.:
Effect of ultrasonic irradiation on the synthesis, crystallization, thermal and dissolution behaviour of chloride-intercalated, co-precipitated CaFe-layered double hydroxide,
Ultrasonics Sonochemistry **55**, 165–173 (2019)

Impakt faktor: 7,279₂₀₁₈

[4] Musza K., Szabados M., **Ádám A.A.**, Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I.:
Ball milling of copper powder under dry and surfactant-assisted conditions – on the way towards Cu/Cu₂O nanocatalyst,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology **19**, 389–394 (2019)

Impakt faktor: 1,093₂₀₁₈

[5] Musza K., Szabados M., **Ádám A.A.**, Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I.:
Mechanochemically modified hydrazine reduction method for the synthesis of nickel nanoparticles and their catalytic activities in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction,
Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis **126**, 857–868 (2019)

Impakt faktor: 1,428₂₀₁₈

5.4. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

[1] Musza K., Ádám A.A., Szabados M., Sipos P., Pálinkó I.:
The effect of the experimental parameters on the formation of Cu/Cu₂O nanoparticles,
Modern Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Szlovákia, Slovak Chemical Society, 2017, pp. 93–97.

[2] Lantos Sz., Musza K., Szabados M., Ádám A.A., Pásztor T., Sipos P., Pálinkó I.:
Ni(OH)₂ hidrazinos redukciójával előállított nanorészecskék jellemzése és katalitikus aktivitása,
XLI. Kémiai Előadói Napok Előadásösszefoglalók, ISBN: 978-963-9970-96-3, Szeged, 2018, pp. 87–90.

[3] Musza K., Szabados M., Ádám A.A., Sipos P., Pálinkó I.:
Preparation Cu-Sn bimetallic nanoparticles via ball milling – the effect of various additives on the structure,
Modern Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Szlovákia, Slovak Chemical Society, 2019 pp. 50–57.

közlemények folyóiratban

a dolgozathoz kapcsolódóan: 3

összesen: 8

halmozott impakt faktor

a dolgozathoz kapcsolódóan: 6,555

összesen: 22,332