



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Nanocatalysts: Properties and applications

Gaikwad, A.V.

Publication date
2009

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Gaikwad, A. V. (2009). *Nanocatalysts: Properties and applications*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Samenvatting

Het **eerste hoofdstuk** geeft de algemene achtergrond van nanochemie en de optische eigenschappen van metaal-nanodeeltjes (NDs). Dit hoofdstuk is opgesplitst in drie delen: 1) De vormingskinetiek van metaal-NDs, hun optische eigenschappen en verschillende morfologiën. 2) Zelfassemblage van NDs in fasen van oppervlakactieve stoffen. 3) Toepassing van NDs in katalyse. In dit hoofdstuk bespreken wij eerst de optische eigenschappen van de metaal-NDs, te weten de oppervlakte plasmon resonantie (SPR) en de Mie theorie. Vervolgens wordt de theoretische benadering en een gedetailleerd kinetische model voor het NDs vormingsproces besproken. Een methode om de grootte van metaal-NDs te bepalen door gebruik te maken van hun optische eigenschappen, en de afhankelijkheid van optische eigenschappen op diverse parameters van NDs wordt gepresenteerd. Diverse studies voor het inbrengen van NDs in verschillende zachte samenstellingen van oppervlakactieve stoffen worden ook besproken. Uiteindelijk bespreken wij het uitloeg mechanisme van de door palladium NDs gekatalyseerde C-C koppelingsreactie en verschillende methodes om de homogene katalysator in te vangen.

In het **tweede hoofdstuk**, sectie A wordt een gedetailleerde bestudering gegeven van palladium nanoclusters die gevormd worden in oplossing. Dit systeem bestaat uit twee verschillende licht absorberende onderdelen: palladium ionen, die licht absorberen via elektronenovergangen, en palladium clusters en aggregaten die licht absorberen via valentie-conductie overgangen en daarnaast ook licht verstrooien vanwege hun extreem kleine dimensies. De dynamische veranderingen kunnen worden waargenomen door *in situ* UV-vis spectroscopie. De profielen van de concentratie afhankelijkheid van het reduceren en het clusteren van de aggregaten kunnen worden afgeleid uit de onbewerkte data. Hierbij worden twee methodes gecombineerd: het netto analyse signaal (NAS) en de principal component analyse (PCA). Palladiumchloride, palladiumacetaat en palladiumnitraat worden gebruikt als uitgangsmateriaal, en verschillende tetra-*n*-octylamonium carboxylaten worden toegepast als reducerende en stabiliserende middelen. Door gebruik te maken van *in situ* metingen wordt hiermee de weg opengemaakt voor de quantificatie van zowel de reductie van de Pd ionen als het groeien van de Pd clusters. Kinetische modellen die rekening houden met zowel de reductie van ionen als het groeien van de clusters en aggregatie worden gepresenteerd en de invloed van de tegenionen en de reductiemiddelen wordt besproken. In sectie B wordt het verband gelegd tussen het

quantum grootte effect en de oppervlakte “plasmon” resonantie van de metaal nanoclusters. Daarnaast worden de voor- en nadelen besproken van *in situ* en *ex situ* cluster analyse. Ook wordt er een nieuwe manier voor het schatten van de grootte van nanoclusters geïntroduceerd. Deze methode combineert de kern/schil cluster analyse, UV-Vis spectroscopie en de theorie van Mie. Deze benadering maakt het mogelijk de cluster grootte direct uit de UV-vis spectra af te schatten. Zelfs overgangsmetal nanoclusters, zoals Pd die geen specifieke oppervlakte plasmon resonantie vertonen kunnen worden aangetoond met deze techniek. Pd/Au en Au/Pd kern/schil en Au-Pd legering clusters worden gesynthetiseerd en gebruikt als test voor simulaties en spectroscopische metingen. De resultaten van de simulaties en UV-vis spectroscopische metingen worden gevalideerd door middel van transmissie electronenmicroscopie.

In **hoofdstuk drie** hebben we de invloed van de oxidatiestaat van goud ionen op de groeisnelheid van nanokristallen in DMF onderzocht. Terwijl aan de ene kant in verse oplossingen van AuCl₃ sferische nanokristallen worden gevormd, worden in verouderde oplossingen vanwege de aanwezigheid van Au⁺ ionen and Au⁰ atomen vertakte nanokristallen gevormd. Daarnaast laten we zien dat de hoeveelheid van het reducerende en stabiliserende tetra-*n*-octylammonium formaat (TOAF) een belangrijke rol speelt in de formatie van de nanokristallen, waardoor het mogelijk is om zowel driehoekige als kubische nanokristallen te maken.

Recentelijk is er veel aandacht in de wereld van zachte materialen voor de uit oppervlakactieve stoffen samengestelde sponsfase (L₃). In het **vierde hoofdstuk** beschrijven wij de bereiding van een dergelijke sponsfase gebruik makend van (SDS/H₂O)/pentanol/cyclohexaan. Wij doteren deze fasen met hydrosols en organosols van diverse metaal-nanodeeltjes en karakteriseren ze door middel van kleine hoek röntgenverstrooiing (SAXS) en confocale microscopie. Vervolgens hebben we de invloed van temperatuur en externe schuifspanning op de stabiliteit van deze gedoteerde fase bestudeerd en werd een gedeeltelijk fasediagram van met palladium nanodeeltjes gedoteerde sponzen ontwikkeld.

In het **vijfde hoofdstuk** wordt aan de hand van twee C-C koppelingsreacties (Heck en Suzuki) bewezen dat er verlies is van palladium uit de palladiumclusters, waarbij gebruik wordt gemaakt van speciale membraanreactoren. Het membraan laat wel palladiumatomen en ionen door, maar geen deeltjes die groter zijn dan 5 nm. Hierdoor zijn er drie mogelijke mechanismen te bedenken voor het verlies, waardoor het misschien mogelijk is om de werkelijke katalytische route van deze twee reacties te beschrijven. Ten

eerste, hebben we gekeken of er een mogelijkheid bestaat dat Pd⁰ onder niet-oxiderende omstandigheden kan lekken uit de clusters. Door gebruik te maken van genoemde membranen, is dit inderdaad aangetoond. Daarna hebben we gekeken of er een mogelijkheid bestaat dat er kleinere clusters van Pd⁰ worden gevormd en of dit misschien het actieve onderdeel is. Analyse met TEM noch ICP van het reactiemengsel en de Pd deeltjes die door het membraan diffunderen onderschrijven dit verschijnsel. Als laatste hebben we gekeken of er palladium(II) ionen kunnen lekken in de aanwezigheid van PhI, door middel van oxidatieve additie en vorming van Ar-Pd-I complexen. We hebben dit bestudeerd door middel van UV-vis, ¹³C NMR en massaspectroscopie. Door deze laatste studies zijn we tot de conclusie gekomen dat zowel de eerste als de laatste optie tot de mogelijkheden behoren, en misschien zelfs gelijktijdig plaatsvinden. Door deze conclusies blijven wij erbij dat palladium nanodeeltjes niet de echte katalysatoren van de reactie zijn. In plaats daarvan wordt de reactie of door Pd⁰ atomen en/of door Pd^{II} ionen gekatalyseerd.

In **hoofdstuk zes** presenteren we een simpel en praktisch concept, waarmee homogene katalysatoren eenvoudig kunnen worden gescheiden van het reactie product. Het betreft een tweelagige keramische membraencilinder, waarbij de diffusie van het reactant en het product tussen de twee lagen mogelijk blijft, terwijl de katalysator er in blijft. Dit concept is gebruikt in de enantioselectieve waterstof overdracht van acetophenon naar (*s*)-fenethyl alcohol. Hierbij wordt een grote moleculaire katalysator gebruikt, gebonden aan Fréchet-type dendrimeren. De lage kosten, stevigheid en de zeer hoge nauwkeurigheid van keramische membranen, maken ze zeer geschikt voor praktisch gebruik.

Ik hoop dat dit proefschrift heeft bijgedragen aan de nanochemie, maar in ieder geval in deze drie gebieden. Ten eerste heeft het laten zien dat er een makkelijke methode bestaat om een kinetisch model te vinden voor de synthese van nanomaterialen, door gebruik te maken van relatief goedkope middelen als een UV-vis spectrometer. Ten tweede is aangetoond dat nanomaterialen samenklonteren wanneer er een surfactant aanwezig is. En als laatste hebben we aangetoond wat de mogelijke verbindingen zijn die verantwoordelijk zijn voor katalyse in aanwezigheid van nanodeeltjes.