

## 1. Bevezetés

A „Fémion-fémnanoklaszter” aktívhely együttesek. Képződésük, szerkezetük és katalitikus sajátságuk felderítése " elnevezésű T 043570 számú OTKA pályázat három éven keresztül biztosított szerény anyagi támogatást olyan heterogén katalitikus kutatásokra, melyek lehetőséget adtak egyrészt új típusú katalizátorok előállítására és vizsgálatára, másrészt bonyolultabb reakciómechanizmusok feltárására. Ezen túlmenően a "fémion-fémnanoklaszter (FIFNK) aktívhely együttesek" tanulmányozása során kapott ismeretekre támaszkodva lehetőség nyílt új katalizátorok tervezésére is, kihasználva a kombinatorikus katalízis és a nagyáteresztőképességű kísérleti technika adta lehetőségeket.

A projekt tervezésekor az alábbi tématerületek vizsgálatát terveztük:

1.  $Au^{\delta+}/Au^0$ ,  $Sn^{n+}/Pt^0$ ,  $Sn^{n+}/Ru^0$  és  $Re^{n+}/Pt$  "fémion-fémnanoklaszter" (FIFNK) aktívhely együtteseket tartalmazó egy- és többfémű katalizátorok tervezése és előállítása hagyományos, valamint kombinatorikus úton, nagy áteresztőképességű reaktorokban.
2. A FIFNK aktívhely együttest tartalmazó egy- és többfémű katalizátorok vizsgálata az alábbi modell reakciókban hagyományos és nagyáteresztőképességű reaktorokban.
  - CO alacsony hőmérsékletű oxidációja hidrogén jelenlétében és hidrogén jelenléte nélkül,
  - Különböző típusú karbonil vegyületek heterogén katalitikus aktiválása (pl. szelektív hidrogénezése).
3. Az aktív katalizátor kompozíciók spektroszkópiái (XRD, FTIR, UV-VIS, Mössbauer, ESR, XPS, SFG) vizsgálata, kiegészítve kemisorpciós vizsgálatokkal.

A projekt költségvetésének időközbeni további csökkentése nem tette lehetővé a folyadékfázisú reakciók vizsgálatát. Erre egyszerűen már nem maradt pénzügyi fedezet, mely szükséges lett volna mind a szubsztrátumok beszerzéséhez, mind a nagyszámú nemesfém katalizátor előállításához. Ezért a "Különböző típusú karbonil vegyületek heterogén katalitikus aktiválása (pl. szelektív hidrogénezése)" altémát csak elkezdni tudtuk, de befejezése a következő évekre marad.

Ugyanakkor nemzetközi együttműködés keretén belül lehetőség nyílt viszonylag nagyszámú XPS mérés elvégzésére, amelyekben a fő hangsúlyt a "PdO-Pd<sup>0</sup>" "FIFNK aktívhely együttesek" vizsgálatára helyeztük. Ugyancsak nem szerepelt az előzetes programban az Fe-MCM-41 katalizátor vizsgálata. Tekintettel ezen katalizátor sajátosságaira jó modellnek a bizonyult a "FIFNK aktívhely együttes" koncepció érvényesítésére és bizonyítására.

Ennek megfelelően az elvégzett munka az alábbi részfeladatokra terjedt ki:

1. Átfogó irodalmi összefoglalás a fémion-fémnanoklaszter aktívhely együttesek képződéséről, katalitikus aktivitásáról és a katalitikus reakciók szelektivitásának irányításában mutatott szerepéről.
2. Hordozós aranykatalizátorok előállítása és vizsgálata különös tekintettel az  $Au^{\delta+}-Au^0$  és az  $M^{n+}-Au^0$  (M = átmeneti fém) kölcsönhatások kialakítására.
3.  $Fe^{n+} - Fe^0$  aktívhely együttest tartalmazó katalizátorok vizsgálata.
4. A "PdO-Pd<sup>0</sup>" "FIFNK aktívhely együttesek" szerepe a metán teljes oxidációjában.

A fenti témák közül a hordozós aranykatalizátorok vizsgálatára fordítottuk a legtöbb figyelmet. Az előállított aranytartalmú katalizátorokat CO oxidációjában vizsgáltuk hidrogén jelenlétében és hidrogén jelenléte nélkül. Az eredmények jelentős része olyan új ismeret, amelyre szabadalmi oltalmat kérünk.

## 2. Vizsgálati módszerek

Vizsgálatinkban mind hagyományos, mind nagyáteresztőképességű vizsgálatokat alkalmaztunk. Ezek kiterjedtek a katalizátorok előállítására, tesztelésére és jellemzésére.

Az előállítás során különböző típusú katalizátorhordozókat alkalmaztunk. A hordozók jelentős részét is laboratóriumunkban állítottuk elő. A CO oxidációt különböző módszerekkel tanulmányoztuk. Ezen belül főként a hőmérséklet programozott reakciót alkalmaztuk. A vizsgált hőmérséklet tartomány -35 °C és 300 °C között volt. A felfűtési sebesség 5 °C /perc.

A katalizátorokat kemisorpcióval, fajlagos felületméréssel, röntgen diffrakcióval, transzmissziós elektronmikroszkópiával és FTIR spektroszkópiái módszerekkel vizsgáltuk.

### 3. Eredmények

#### 3.1. Átfogó irodalmi összefoglalás

Az irodalmi összefoglalást [1] az alábbi címen jelentettük meg : „*Role of metal ion-metal nanocluster ensemble sites in activity and selectivity control*”. Az összefoglaló cikkben a történelmi áttekintést követően az alábbi esettanulmányokkal foglalkoztunk: (i) hordozós Sn-Pt katalizátorok, (ii) CO oxidációja hordozós aranykatalizátorokon, (iii) hordozós Sn-Ru katalizátorok, (iv) Re-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok, (v) réztartamú katalizátorok, és (vi) egyéb katalizátor rendszerek.

Az összefoglaló terjedelme 104 oldal, 47 ábrát, 31 táblázatot és 282 irodalmi hivatkozást tartalmaz.

#### 3.2. Hordozós aranykatalizátorok előállítása és vizsgálata

Vizsgálatainkban mind hagyományos, mind kombinatorikus és nagyátersztő-képességű módszereket alkalmaztunk. A hagyományos megközelítésekben az alábbi rendszereket vizsgáltuk:

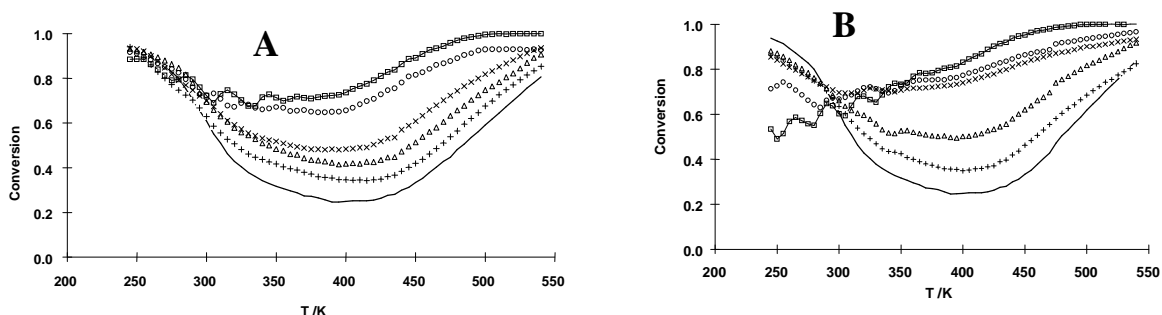
1. Redox fémekkel módosított Au/MgO katalizátorok
2. Redox fémekkel módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok
3. MgO-val módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok
4. Spinnel hordozós arany katalizátorok
5. SnO-val módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Au/SiO<sub>2</sub> katalizátorok

Az előállított katalizátorokat CO oxidációjában folyamatos átáramlásos reaktorban főként hőmérséklet programozott reakcióban tanulmányoztuk, de végeztünk reakció kinetikai méréseket is. A katalizátorok jellemzésére az alábbi módszereket alkalmaztuk:

- Fajlagos felületmérés
- Röntgen-diffrakció
- Transzmissziós elektron mikroszkópia
- CO kemiszorpció FTIR módszerrel követve

##### 3.2.1. Redox fémekkel módosított Au/MgO katalizátorok vizsgálata hagyományos megközelítéssel [2].

Az **1. Ábrán** mutatjuk be az Au/MgO katalizátorok aktivitás változását CO oxidációjában. Az oxidációt hőmérséklet programozott reakcióban (TPO) vizsgáltuk. Az Au/MgO katalizátorok jelegzetes U alakú TPO görbét adnak. Ennek oka feltehetően az oxidáció mechanizmusának megváltozása a reakció hőmérséklet függvényében. Mindkét redox típusú fémion a katalizátor redukív körülmények között végzett előkezelése után jelentős mértékű aktivitás növekedést mutatott a szobahőmérséklet fölötti tartományban. Az aktivitás növekedés arányos volt a bevitt Fe és Mn mennyiségével. Ugyanakkor az alacsony hőmérsékletű tartományban (szobahőmérséklet alatt) a vasnak nem volt kimutatható hatása, a mangán viszont jelentős mértékben lecsökkentette a katalizátor aktivitását a szobahőmérséklet alatti tartományban.



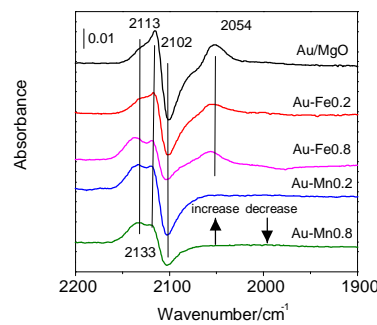
##### 1. ábra. CO hőmérséklet programozott oxidációja módosított Au/MgO katalizátorokon.

**A** – Fe-Au/MgO, - Au/MgO, + - Au-Fe-0.08, Δ - Au-Fe-0.2, x - Au-Fe-0.4, o - Au-Fe-0.8, □ - Au-Fe-1.6; **B** – Mn-Au/MgO - Au/MgO, + - Au-Mn-0.08, Δ - Au-Mn-0.2, x - Au-Mn-0.4, o - Au-Mn-0.8, □ - Au-Mn-1.6; P<sub>CO</sub> = 16 torr, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 16 torr.

Az arany nanoklaszter reakció közben végbemenő részleges oxidációjára az *in situ* FTIR eredményekből következtünk. Ezeket mutatjuk be a **2 ábrán**. Az ábra a különbségspektrumokat, azaz a CO oxidáció közben bekövetkezett változásokat szemlélteti. Ezen *in situ* FTIR vizsgálatok eredményeiből arra lehetett következtetni, hogy a módosító kihat a  $Au^{\delta+}-Au^0$  típusú aktívhely együttesek képződésére. Mint látható a Mn bevitele jelentős mértékben lecsökkentette a 2133 és a 2058  $cm^{-1}$  - nél jelentkező, az ionos aranyra jellemző sávok intenzitását. Ilyen módon értelmezni lehetett a Mn aktivitás csökkentő szerepét szobahőmérséklet alatt. Ugyanakkor a szobahőmérséklet felett megjelent aktivitás növekedést a  $Mn^+-Au^0$  és a  $Fe^+-Au^0$  új aktívhely együttesek képződésének tulajdonítottuk.

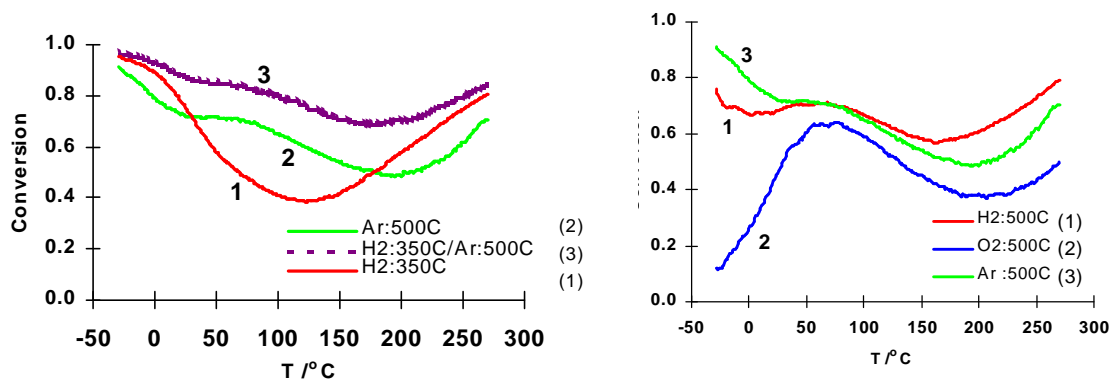
További redox módosítók alkalmazása során kimutattuk, hogy a módosító hatása jelentős mértékben attól függ, hogy a módosított Au/MgO katalizátort milyen körülmények között kezeljük elő a CO oxidáció előtt [3]. Ezen belül mind az alkalmazott gáznak, mind a hőmérsékletnek meghatározó szerepe volt a katalitikus aktivitás kialakításában. Ennek megfelelően az alábbi előkezeléseket alkalmaztuk:

- 1) redukzív előkezelés hidrogénben 350-500 °C között
- 2) redukzív előkezelés CO – ban 350-500 °C között
- 3) oxidatív előkezelés levegőben vagy oxigénben 350-500 °C között
- 4) előkezelés inert atmoszférában 350-500 °C között.

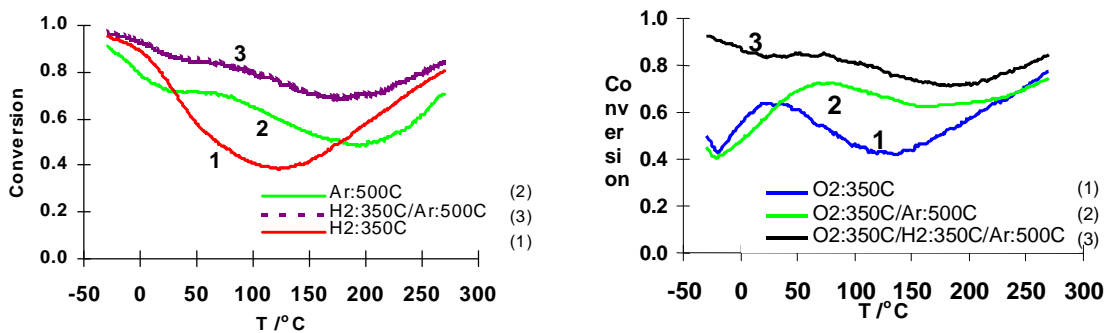


**2. ábra.** CO oxidációja Au/MgO, Fe-Au/MgO és Mn-Au/MgO katalizátorokon. In situ FTIR eredmények, különbség spektrumok.

Természetesen az előkezelések kombinációja is jelentős hatással volt a katalizátorok aktivitására. A 3-4 és az 5-6 ábrákon mutatjuk be az Au/MgO és a vanádiummal módosított Au/MgO katalizátor viselkedését CO hőmérséklet programozott oxidációjában különböző előkezeléseket követően.



**3. ábra.** Az Au/MgO katalizátor viselkedése CO hőmérséklet programozott oxidációjában különböző előkezeléseket követően.

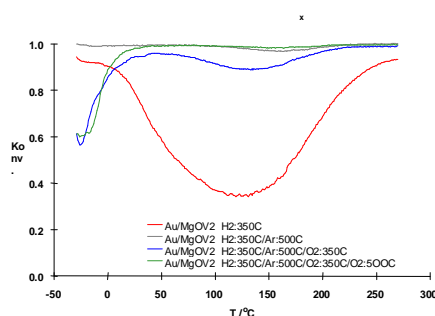


**4. ábra. Az Au/MgO katalizátor viselkedése CO hőmérséklet programozott oxidációjában. Az inert atmoszférában 500 °C hőmérsékleten történt kezelés hatása.**

Az Au/MgO katalizátor jellegzetes viselkedése, hogy oxigénes kezelés hatására jelentős mértékben lecsökken a katalizátor aktivitása a szobahőmérséklet alatti tartományban. Mint a 3B ábrán is látható ez a csökkenés 500 °C hőmérsékleten végzett kalcinálást követően igen jelentős mértékű és teljesen irreverzibilis. TEM mérésekkel kimutattuk, hogy az Au/MgO katalizátorban a magas hőmérsékletű oxidációt követően megnő a nanoméretű arany szemcsék mérete. A 350 °C redukciót követően mért 3.2 nm szemcseméret 4.2 nm-re növekedett. Az oxidált mintákban nem volt megfigyelhető az ionos aranyra, azaz a  $Au^{\delta+}$ -ra jellemző  $2133\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező CO sáv.

Ugyanakkor amennyiben az Au/MgO katalizátort 350 °C hőmérsékleten végzett redukciót követően inert atmoszférában 500 °C hőmérsékleten kezeltük elő az átlag szemcseméret 2.6 nm re való csökkenését tapasztaltuk. Ezzel párhuzamosan jelentős aktivitás növekedést figyeltünk meg (lásd 4A ábra). Feltehetően a szemcseméret változás és az aktivitás csökkenés/növekedés között szoros összefüggés van, amit bizonyítanak az *in situ* FTIR eredmények is.

A 4 B ábra azt is szemlélteti, hogy a magas hőmérsékletű kezelés inert gáz atmoszférában önmagában még nem elégséges az aktivitás növelése szempontjából. Mindenképpen szükséges az arany elsődleges redukciója hidrogénben, majd az azt követő 500 °C hőmérsékleten történő kezelés inert gázban. A 4.B ábra adataiból kitűnik, hogy a 350 °C hőmérsékleten oxigénben végzett előkezelés még nem eredményez irreverzibilis aktivitás csökkenést.



**5. ábra. A V-Au/MgO katalizátor viselkedése CO hőmérséklet programozott oxidációjában különböző előkezeléseket követően (V/Au= x).**

Az Au/MgO katalizátorral ellentétben a V-Au/MgO katalizátor jelentős aktivitás növekedést mutatott oxidatív előkezelést követően is. Ezt mutatja az 5. Ábra. A jelentős mértékű aktivitás növekedés a szobahőmérséklet feletti tartományban volt igen jelentős. Mindez a képződött  $VO_x$  felületi specieszek és az arany nanoklaszter közötti kölcsönhatás fontosságára utal. Feltehetően a redukzív atmoszférában kialakított

részlegesen redukált VO<sub>x</sub> specieszek nem fejtenek ki olyan kedvező hatást, mint az oxidatív atmoszférában képződött V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> forma. Mindkét forma képződését XPS mérésekkel bizonyítottuk.

További vizsgálatainkban kimutattuk a Co, Cr, Pb és V jelentős mértékű aktivitás növelő hatását, ugyanakkor az Sn a vizsgált koncentráció tartományban negatív hatást mutatott a CO oxidációban.

### 3.2.2. Redox fémekkel módosított Au/MgO katalizátorok vizsgálata kombinatorikus módszerekkel [4]

A hagyományos módszerekkel előállított módosított M-Au/MgO típusú (M = redox fémek) katalizátoron kapott igen újszerű és biztató eredmények indították a téma folytatását kombinatorikus és nagyátersztőképességű módszerekkel. A lehetséges módosítók az alábbi redox, átmeneti és ritkaföldfémek fémek közül kerültek ki: Ni, Mo, W, Fe, Mn, Co, Cr, Cu, V, Pb, Ce, Sn, Sb, La, Sm, Y. Ezen 16 elemből megfelelő szempontok szerint hat elemet választottunk ki. Ezen szempontok az alábbiak voltak: (i) a fémion - arany nanoklaszter kölcsönhatás kialakulásának biztosítása, (ii) a MgO hordozó módosítása, (iii) az arany lehetséges

Az előállított katalizátorokat szénmonoxid szelektív oxidációjában vizsgáltuk hidrogén jelenlétében 80 °C hőmérsékleten 1:2 CO/O<sub>2</sub> arány mellett. Mind a konverzió, mind a szelektivitás értékek figyelembe lettek véve az optimalizálás során. A szelektivitás súlya a kialakított célfüggvényben meghaladta a konverzió súlyát. Minden generáció 40-48 különböző összetételű katalizátor mintát tartalmazott. A könyvtár optimalizálására az általunk kidolgozott Holografikus Kísérleti Stratégiát (HKS) alkalmaztuk [5]. Az egyes generációk legjobb eredményeit a 2. Táblázatban foglaltuk össze. Az eredmények generációról generációra javultak. Meg kell említeni, hogy a hagyományos módon előállított legjobb katalizátor OF1 és OF2 értéke mindössze 120 és 45 volt.

Mint az a 3 táblázat eredményeiből is kitűnik az eredmények igen biztatóak. Kb. 150-160 mérést követően igen jelentős mértékű aktivitás és szelektivitás növekedést lehetett elérni. Az eredményeket információ bányászati módszerekkel [6,7] feldolgozva feltérképeztük a teljes kísérleti teret, amelyet a 5. Ábrán mutatunk be. Az 5. Ábra szemléletesen mutatja az egyes komponensek aktivitást és szelektivitást növelő hatását.

#### 1. Táblázat. A kombinatorikus könyvtár fő elemei és azok koncentráció szintjei az 1-2 katalizátor generációban

| Szintek | Összetétel            |     |     |     |     |     |     |
|---------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         | w/w % a MgO hordozóra |     |     |     |     |     |     |
|         | Au                    | A   | B   | C   | D   | E   | F   |
| 1       | 2.0                   | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2       | 3.0                   | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 3       | 4.0                   | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

#### 2. Táblázat. A kombinatorikus könyvtár fő elemei és azok koncentráció szintjei a 3-4 katalizátor generációban

| Szintek | Összetétel            |     |     |     |     |     |     |
|---------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         | w/w % a MgO hordozóra |     |     |     |     |     |     |
|         | Au                    | A   | B   | C   | D   | E   | F   |
| 1       | 3.0                   | 0.8 | 2.0 | 0.8 | 0.0 | 2.0 | 0.0 |
| 2       | 3.5                   | 1.2 | 2.5 | 1.4 | 0.2 | 2.3 | 0.2 |
| 3       | 4.0                   | 1.6 | 3.0 | 2.0 | 0.4 | 2.6 | 0.4 |
| 4       |                       | 2.0 | 3.5 | 2.6 |     | 3.0 |     |

A Mesterséges Neurális Hálókval végzett becslések és azok teszt eredményei között jó egyezést kaptunk. A 12 legjobb becsült kompozíció között 7 kompozíciónak volt jobb az OF2 értéke, mint a 4-ik

generáció legjobb eredménye. Mint a 3. Táblázatból is kitűnik a teszt eredmény jelentősen felülmúlta a negyedik generáció legjobb katalizátorát.

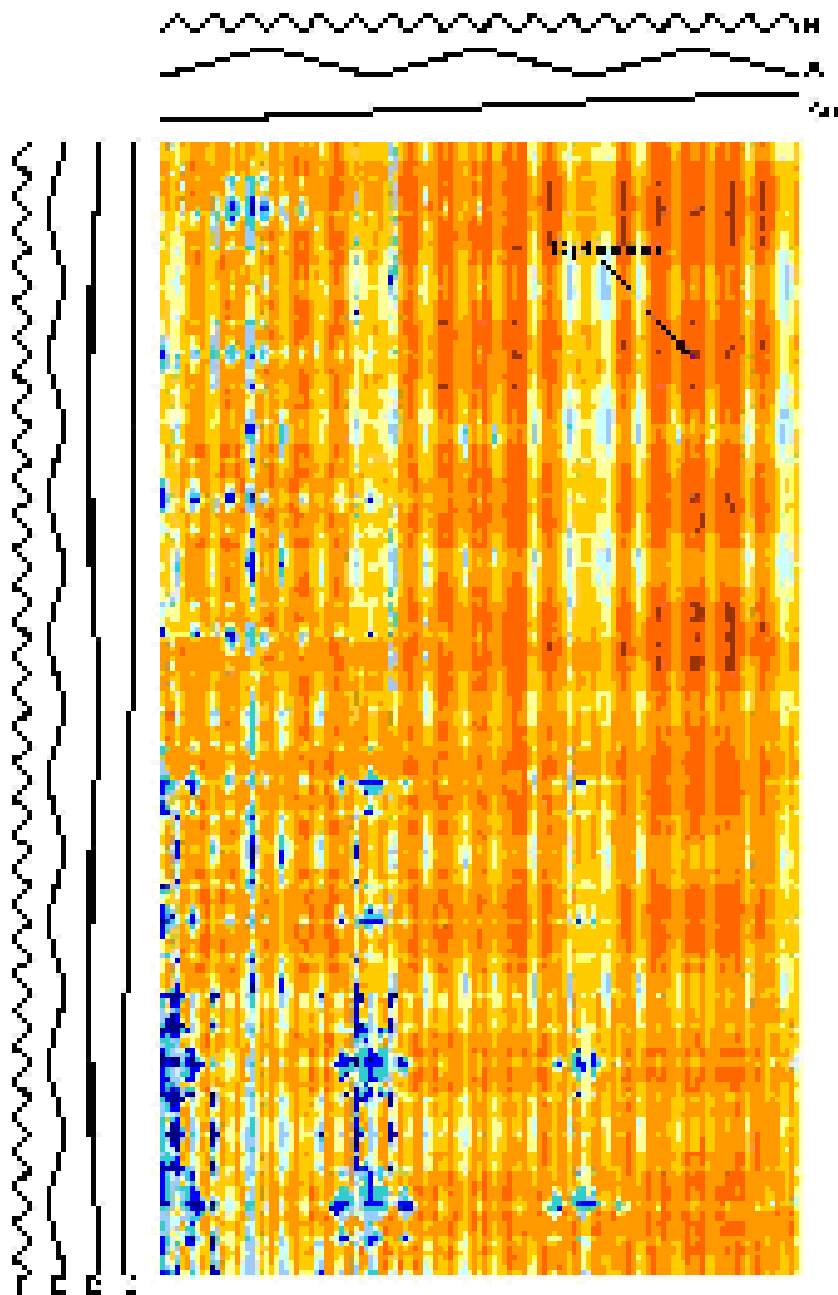
Terveink szerint még további 3 generáció vizsgálatát tervezzük. A cél az OF1 > 170 fölötti és a OF2 > 80 értékek elérése. Az idáig kapott eredmények egyértelműen mutatják, a kombinatorikus módszerek előnyeit és hatékonyságát.

### 3. Táblázat. Az egyes ka talizátor generációkban kapott legjobb eredmények

| Generáció | Összetétel            |     |     |     |     |     |     | Konverzió<br>% | Szelektivitás<br>% | OF1*  | OF2* |
|-----------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|--------------------|-------|------|
|           | w/w % a MgO hordozóra |     |     |     |     |     |     |                |                    |       |      |
|           | Au                    | A   | B   | C   | D   | E   | F   |                |                    |       |      |
| 1.        | 3.0                   | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 79.7           | 44.5               | 124.2 | 50.7 |
| 2.        | 3.0                   | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0 | 84.5           | 49.4               | 133.9 | 59.3 |
| 3.        | 4.0                   | 2.0 | 2.0 | 0.8 | 0.0 | 3.0 | 0.2 | 88.1           | 52.2               | 140.3 | 64.4 |
| 4.        | 4.0                   | 2.0 | 2.0 | 1.4 | 0.2 | 3.0 | 0.0 | 92.2           | 50.1               | 142.3 | 64.8 |
| Teszt**   | 3.8                   | 3.0 | 0.5 | 0.4 | 0.9 | 3.2 | 0.0 | 93.4           | 55.5               | 148.9 | 70.2 |

\*OF1 = konverzió + szelektivitás, OF2 = speciális célfüggvény

\*\* A Mesterséges Neurális Hálók alkalmazásával kapott becsült összetétel reprodukciója.



5. ábra. A CO szelektív oxidációja hétkomponensű kombinatorikus katalizátor könyvtárban. A kísérleti tér vizualizálása az OF2 célfüggvény értéke alapján.

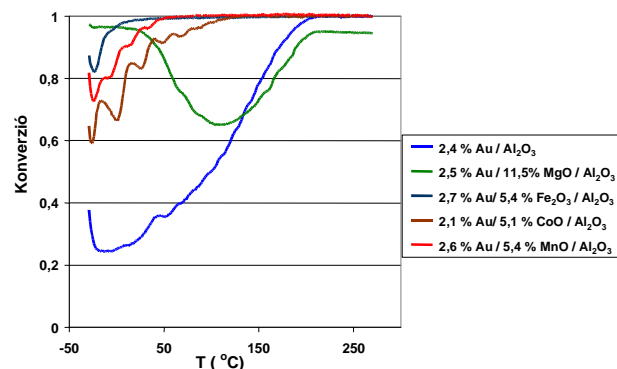
### 3.2.3. Redox fémekkel módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok [8,9]

Különböző aranytartalmú Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozós katalizátort állítottunk elő, amelyeket vassal, mangánnal és kobalttal módosítottunk. Ismeretes, hogy az Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor aktivitása elmarad az Au/MgO katalizátor aktivitásától. A módosítók hozzáadásának eredményeként azonban az aktivitás jelentősen megnő. Ilyen kiválasztott eredményt mutatunk be 6. Ábrán. Mint kitűnik, a redox fémek hozzáadása jelentős mértékben növelte a katalizátor aktivitását. Az aktivitás növekedés egy meghatározott módosító tartalomig arányos volt a bevitt módosító mennyiségével. Az in situ FTIR mérések egyértelműen bizonyították az ionos arany species képződését.

A 6. Ábra szemléletesen mutatja, hogy az alumínium-oxid MgO-val történő módosítása eltérő TPO viselkedést eredményez. Megjelenik a MgO-ra jellemző U-forma.

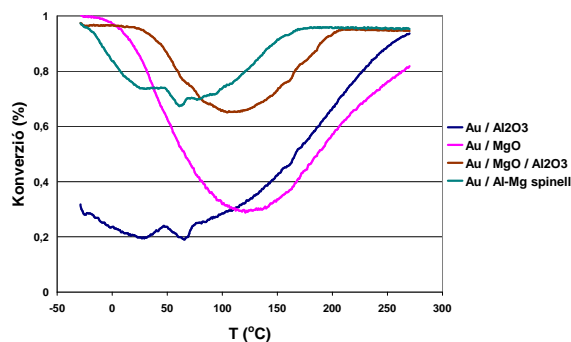
### 3.2.4. MgO-val módosított Au/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok [10,11]

Tekintettel az Au/MgO és Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorok hőmérséklet programozott reakcióban mutatott teljesen eltérő viselkedésére érdekesnek tűnt olyan Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokat előállítani, amelyek bizonyos mennyiségben MgO – t is tartalmaznak. Különböző Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóra különböző mennyiségben vittünk fel MgO-t. Az így előállított Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO hordozókon stabilizáltuk az arany nano-klasztert. Az Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalizátoron kapott eredményeket a 7 ábrán mutatjuk be. Az Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalizátoron a TPO jelleg hasonló volt az Au/MgO katalizátoron kapottakkal, azaz megjelent az Au/MgO katalizátorokra jellemző U típusú TPO görbe. Az Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalizátorok szobahőmérséklet alatt hasonlóan viselkedtek, mint az Au/MgO katalizátor.



6. ábra. CO oxidációja redox fémekkel és MgO- val módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokon. TPO eredmények.

Nagyfelbontású TEM felvételeken sikerült azonosítani a hordozón az MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel fázis képződését és azon az arany nanoklaszter stabilizálódását. Ezen eredmény alapján előállítottunk Au/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizátorokat is, amelyek ugyancsak aktívnak bizonyultak CO oxidációjában és TPO viselkedésük a jellegzetes U formát mutatta (lásd 7. ábra).

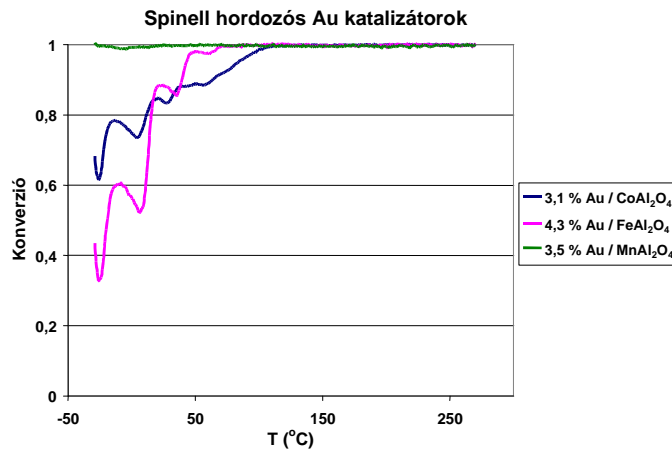


6. ábra. CO oxidációja Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Au/MgO és Au/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizátorokon. TPO eredmények.



### 3.2.5. Spinnel hordozós arany katalizátorok [9]

Az Au/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizátorokon kapott eredmények alapján célszerűnek tűnt különböző spinnel alapú hordozók előállítását és azokra arany felvitele. Ennek megfelelően előállítottunk Au/Fe Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Au/MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> és Au/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizátorokat is, amelyek mint az a 8. ábrán bemutatott eredményekből is kitűnik lényegesen aktívabbak voltak, mint az Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor.



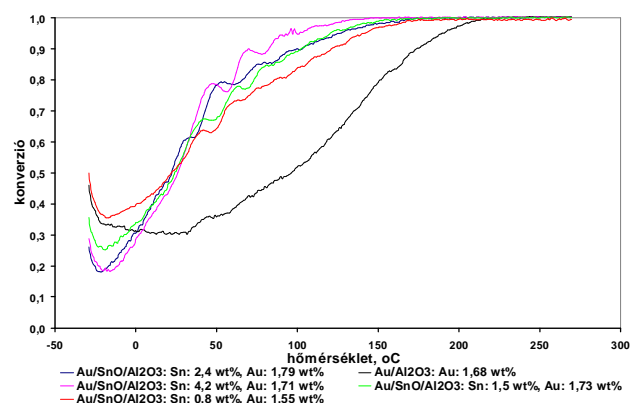
8. ábra. CO oxidációja különböző spinnel hordozóra felvitt arany katalizátoron. TPO eredmények.

### 3.2.6. SnO<sub>x</sub>-val módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Au/SiO<sub>2</sub> katalizátorok [12]

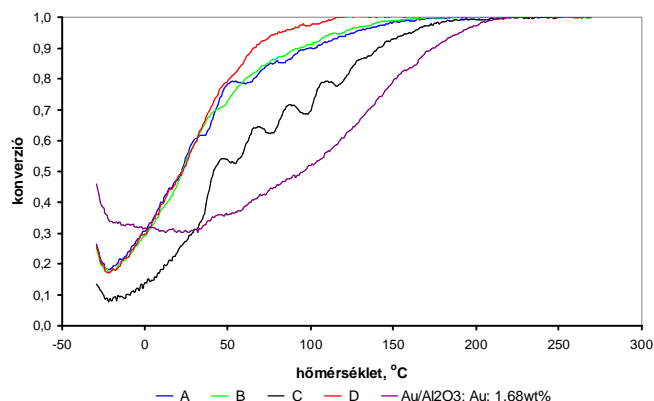
A katalizátorok hordozóit az ón tetraetil és a hordozó hidroxid csoportjai között végbemenő felületi reakciókban állítottuk elő változtatva felületi reakcióban történő ón felvételének mennyiségét. Az ón felvitel követően a képződött felületi fémorganikus speciesteket oxigénben bontottuk el. Az arany felvitele ezekre az óntartalmú hordozókra történt.

A 9. Ábrán mutatjuk be Au/SnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokon kapott eredményeket. Az ón bevitelével a 0 °C fölötti hőmérséklet tartományban jelentősen megnőtt a katalizátor aktivitása. Az aktivitás növekedése kismértékben függött az óntartalom mennyiségétől. Ezzel ellentétben a 0 °C alatti hőmérséklet tartományban az ón bevitele kismértékben ugyan, de csökkentette a katalizátorok aktivitását.

A 10. Ábrán mutatjuk be az előkezelés és az ismételt felhasználás utáni aktivitás változásokat egy SnO<sub>x</sub>-val módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron. Mint látható csak az oxigénben végzett előkezelés eredményezett aktivitás csökkenést



9. ábra. CO oxidációja SnO<sub>x</sub>-val módosított Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorokon. TPO eredmények.



**10. ábra.** Az előkezelés hatása az  $\text{SnO}_x$ -val módosított  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  aktivitására. Katalizátor: Au: 1.79 wt%, Sn: 2,4 wt%), A: redukció, 350 °C,  $\text{H}_2$ ; TPO, B: A után; redukció, 350 °C,  $\text{H}_2$ ; TPO, C: B után; oxidáció, 350 °C,  $\text{O}_2$ ; TPO, D: C után; redukció, 350 °C,  $\text{H}_2$ ; TPO.

### 3.2.7. Hordozós arany katalizátorok összefoglalás

Különböző inaktív hordozóra ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) felvitt aranykatalizátorokat módosítottunk redox, átmeneti és ritka föld-fémekkel. A módosítók általános jellemzője, hogy a katalizátorhordozón kizárólag ionos formában stabilizálódnak. Az előállított katalizátorokat szénmonoxid oxidációjában vizsgáltuk, különös tekintettel az alacsony hőmérsékleten (szobahőmérséklet alatt) mutatott aktivitásokra. A módosítás eredménye jelentős mértékű megnövekedett aktivitás. A megnövekedett aktivitás az arany nanokörnyezetének megváltozásához volt rendelhető. A nanokörnyezet adott esetben egy új "fém ion-fém nanoklaszter aktívhely együttes" képződését is jelenti. kölcsönhatás miatt

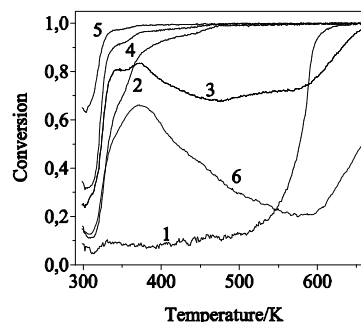
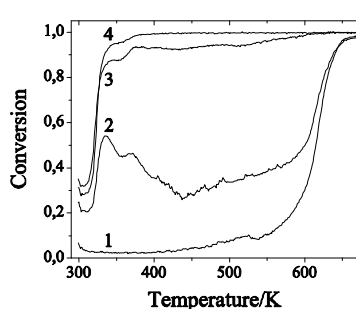
Kimutattuk továbbá, hogy az  $\text{Au}/\text{MgO}$  katalizátorok sajátos TPO viselkedést mutatnak. Az U típusú TPO görbe minden Mg tartalmú mintán megjelent, beleértve az  $\text{Au}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  katalizátort is. Az előkezelés atmoszférája és hőmérséklete jelentős mértékben torzította az U formát. Oxigénben végzett termikus kezelés minden esetben aktivitás csökkenést eredményezett. Ez az aktivitás csökkenés a szobahőmérséklet alatti tartományban volt igen jelentős. Az oxigén kezelést követően a CO oxidációja közben mért *in situ* spektrumban nem jelent meg a  $2133\text{ cm}^{-1}$ -nél más körülmények között megjelenő CO sáv. Következésképp, további bizonyítékot szolgáltatunk az " $\text{Au}^{\delta+}$  -  $\text{Au}^0$ " aktívhely együttes képződésére és szerepére a szobahőmérséklet alatt végbemenő CO oxidációban.

Kimutattuk, hogy az inaktív hordozókon stabilizált ionos felületi képződmények elősegítik a CO oxidálódását a szobahőmérséklet feletti tartományban.

### 3.3.1. $\text{Fe}^{n+}$ - $\text{Fe}^0$ aktívhely együttest tartalmazó katalizátorok [13].

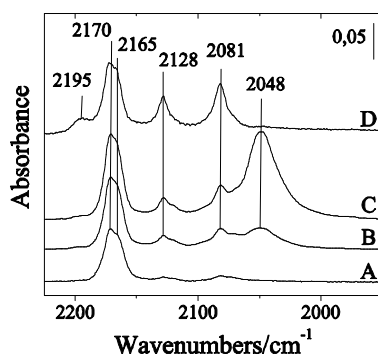
MCM-41 mezo-pórusos anyagban vas ionokat stabilizálva új típusú katalizátorokat állítottak elő az intézet Mezőpórusos Anyagok Osztályán. Ezen vastartalmú anyagok katalitikus aktivitását vizsgáltuk CO oxidációjában. Az eredmények azt mutatták, hogy a katalizátorok aktivitása csak magas hőmérsékleten végbemenő hidrogénes kezelés hatására alakul ki. Az 500 °C hőmérsékleten végzett katalizátor aktivitása azonban már igen jelentős. Ezt szemlélteti a 11 ábra. A katalizátor aktivitása tovább növelhető volt, amennyiben a hidrogénes redukciót követően a katalizátort inert atmoszférában 600 oC hőmérsékleten dehidroxileztük (lásd 12 ábra).

*In situ* FTIR mérésekkel igazoltuk a fémes állapotú  $\text{Fe}^0$  képződését, amit a 13 ábrán mutatunk be.



11. ábra. CO hőmérséklet programozott oxidációja Fe-MCM-41 katalizátoron. Termikus kezelések: 1 – O<sub>2</sub>, 2- H<sub>2</sub> 350 °C, 3 - H<sub>2</sub>400 °C, 4 – H<sub>2</sub> 500 °C. 1 – oxygen at 623 K, 2 – H<sub>2</sub> at 673 K, 3 – H<sub>2</sub> at 773 K, 4 – H<sub>2</sub> at 873 K.

12. ábra. CO hőmérséklet programozott oxidációja Fe-MCM-41 katalizátoron. Termikus kezelések: 1 – H<sub>2</sub>: 523K, 2 – H<sub>2</sub>: 523 K, He: 773 K; 3 – H<sub>2</sub>: 673 K, 4 – H<sub>2</sub>: 673K, He: 773K, 5 – H<sub>2</sub> 773 K, 6 - He 773 K.



13. Ábra. CO kemiszorpciója Fe-MCM-41 katalizátoron. FTIR eredmények.

A – p<sub>CO</sub> = 20 mbar , B – P<sub>CO</sub> = 50 mbar, C – P<sub>CO</sub> = 100 mbar, D – P<sub>CO</sub> = 100 mbar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 50 mbar, D – P<sub>CO</sub> = 100 mbar, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 50 mbar.

### 3.4.1. Pt-Pd-Au/CeO<sub>2</sub> katalizátorok jellemzése [14]

Korábbi munkánk során kombinatorikus megközelítést alkalmazva a metán teljes oxidációjában a Pt-Pd-Au/CeO<sub>2</sub> katalizátor rendszert találtuk igen aktívnek [7]. Kimutattuk, hogy a Pd/CeO<sub>2</sub> katalizátor önmagában is aktív, de aktivitását a Pt és az Au hozzáadása jelentős mértékben növeli. Az alábbi táblázatban mutatjuk be néhány katalizátor kompozíció aktivitását 300 és 350 °C hőmérsékleten.

| No | Pd, t % | Pt, t % | Au, t % | Konverzió, % |        |
|----|---------|---------|---------|--------------|--------|
|    |         |         |         | 300 °C       | 350 °C |
| 1  | 2,3     | 1,9     | 0,0     | 59,8         | 98,0   |
| 2  | 2,3     | 2,3     | 0,0     | 65,1         | 96,3   |
| 3  | 2,3     | 2,3     | 0,1     | 75,7         | 100,0  |
| 4  | 3,0     | 2,7     | 0,3     | 73,5         | 100,0  |
| 5  | 3,0     | 3,0     | 0,3     | 80,6         | 100,0  |
| 6  | 3,0     | 3,0     | 0,3     | 83,6         | 100,0  |

Mint a táblázat adataiból is kitűnik, szinergikus hatás figyelhető meg a három fém hatását illetően. A Pt mennyiségének növelése egyértelműen növelte a katalizátor aktivitását. Ezt a megnövekedett aktivitást kis mennyiségű arany bevitelével tovább lehetett növelni (lásd N<sup>o</sup> 3 minta).

A Pd/CeO<sub>2</sub> katalizátor működése tekintetében a PdO-Pd<sup>0</sup> együttes fázisképződést feltételezték (xx). Azaz a reakcióban *in situ* képződött és a Pd nanoklaszter környezetében lévő PdO- nak meghatározott szerepe van a metán aktiválásában. Ugyanakkor a hordozón ionos formában stabilizálódott Pd nem vesz részt a katalitikus lépésben. Ismert továbbá, hogy a Pd/CeO<sub>2</sub> és Pt/ CeO<sub>2</sub> rendszerekben a Pd, illetve a Pt redukciója csak részleges. Ez feltehetően a CeO<sub>2</sub> redox sajátosságának tulajdonítható. Mindezen irodalmi adatok alapján feltételeztük, hogy a Pt bevitelével egyrészt csökkenthető az ionos Pd aránya, másrészt az oxidáció körülményei között kialakul egy optimális PdO/Pt<sup>0</sup> arány, ami az oxidációs aktivitás szempontjából meghatározó lehet.

Ennek megfelelően XPS méréseket végeztünk redukált és a etán oxidációjában tesztelt katalizátorokon. Az utóbbi mintákat az XPS berendezés megfelelően kiképzett reaktor-kamrájában végeztük, oly módon, hogy a reakciót követően a minta nem érintkezett levegővel. Vizsgálatainkban három Pd és három Pt képződményt azonosítottunk. Megkülönböztettünk továbbá két cérium tartalmú speciest is. Tekintettel a bevitt arány igen kis mennyiségére az arany XPS elemzése nem volt megbízható. Eredményeinket az 4 és 5. Táblázatokban összegeztük.

Az 4 Táblázatból kitűnik, hogy a Pt bevitele jelentős mértékben növeli a redukált Pd arányát. Ezt az arányt szignifikánsan tovább növelte az arany bevitele. Ezzel párhuzamosan a Pd és az Au bevitele jelentősen lecsökkentette a Ce(III) arányát is.

A reakcióban tesztelt katalizátoron az oxidáció eredményeként jelentős mértékben megnőtt a PdO és az ionos Pd aránya. Ugyanakkor szembejövő, hogy a Pt mennyiségének növelésével az ionos Pd aránya 75 % -ról 30 % -ra csökkent. Érdekes megemlíteni, hogy a Pt redukciója 350 °C hőmérsékleten hidrogénben nem volt teljes., a PtO aránya meghaladta a 30 % -ot. A reakciót követően a fémes Pt főként PtO<sub>2</sub> -vá alakult át, a PtO aránya viszont csak igen kismértékben változott.

#### 4. Táblázat. XPS paraméterek hidrogénben történő 350 °C-os előkezelés után

| Pd 3d                              | A képződmények helye (eV) és előfordulása (%) |    |                |    |                |   |
|------------------------------------|---|----|----------------|----|----------------|---|
|                                    | Pd  |    | PdO            |    | ionos Pd(II)   |   |
|                                    | 334.8-335.5 eV                                |    | 336.5-337.2 eV |    | 337.9-338.4 eV |   |
| 1%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 335.5   | 29 | 336.8          | 64 | 338.4          | 7 |
| 2%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 335.2   | 68 | 336.9          | 32 | -              | 0 |
| 2%Pt,3%Pd,0.4% Au/CeO <sub>2</sub> | 334.8   | 95 | 336.8          | 5  | -              | 0 |

| Pt 4f                              | A képződmények helye (eV) és előfordulása (%) |    |              |    |                  |    |
|------------------------------------|---|----|--------------|----|------------------|----|
|                                    | Pt  |    | PtO          |    | PtO <sub>2</sub> |    |
|                                    | 70.8-71.3 eV                                  |    | 72.4-72.9 eV |    | 73.9-74.4 eV     |    |
| 1%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 71.3  | 35 | 72.6         | 50 | 74.1             | 15 |
| 2%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 71.0  | 69 | 72.7         | 31 | -                | 0  |
| 2%Pt,3%Pd,0.4% Au/CeO <sub>2</sub> | 71.1  | 62 | 72.8         | 38 | -                | 0  |

A Ce(III) koncentrációja

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| 1%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub> :         | 49 % |
| 2%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub> :         | 29 % |
| 2%Pt,3%Pd,0.4% Au/CeO <sub>2</sub> : | 29 % |

**5. Táblázat. XPS paraméterek 1%CH<sub>4</sub>/9%O<sub>2</sub>-ben 350 °C-on történő reakció után**

| Pd 3d                              | A képződmények helye (eV) és előfordulása (%) |    |                |    |                |    |
|------------------------------------|---|----|----------------|----|----------------|----|
|                                    | Pd  |    | PdO            |    | ionos Pd(II)   |    |
|                                    | 334.8-335.5 eV                                |    | 336.5-337.2 eV |    | 337.9-338.4 eV |    |
| 1%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 335.5   | 11 | 337.4          | 14 | 338.3          | 75 |
| 2%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 335.3   | 22 | 337.0          | 48 | 338.3          | 30 |
| 2%Pt,3%Pd,0.4% Au/CeO <sub>2</sub> | 335.3   | 20 | 337.2          | 50 | 337.9          | 30 |

| Pt 4f                              | A képződmények helye (eV) és előfordulása (%) |    |              |    |                  |    |
|------------------------------------|---|----|--------------|----|------------------|----|
|                                    | Pt  |    | PtO          |    | PtO <sub>2</sub> |    |
|                                    | 70.8-71.3 eV                                  |    | 72.4-72.9 eV |    | 73.9-74.4 eV     |    |
| 1%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 71.2  | 25 | 72.8         | 41 | 74.2             | 34 |
| 2%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub>         | 70.9  | 62 | 72.6         | 29 | 74.1             | 8  |
| 2%Pt,3%Pd,0.4% Au/CeO <sub>2</sub> | 71.3  | 57 | 72.9         | 32 | 74.2             | 11 |

A Ce(III) koncentrációja

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 1%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub> :         | 8 % |
| 2%Pt,3%Pd/CeO <sub>2</sub> :         | 5 % |
| 2%Pt,3%Pd,0.4% Au/CeO <sub>2</sub> : | 7 % |

## Összefoglalás

A három éves kutatásunk során további bizonyítékokat kaptunk a „Fémion-fémnanoklaszter” aktívhely együttesek képződéséről, szerkezetükről és katalitikus sajátosságukról. Kimutattuk, hogy a hordozós aranykatalizátorok alacsony hőmérsékletű CO oxidációban mutatott aktivitása csak részben tulajdonítható a kisméretű arany nanoklaszterek képződéséhez. További fontos tényező az arany nano-klaszterek nano-környezete. A nano-környezet megfelelő kialakításával olyan katalizátorok is aktívnak mutatkoznak, amelyek aktívítása hordozó módosítása nélkül ige kismértékű volt.

## Irodalom

- [1] J.L. Margitfalvi and S. Gőbölös: *Role of “Metal Ion-Metal Nanocluster” Ensemble Sites in Activity and Selectivity Control in "Catalysis"*, Royal Chemical Society, 2004, pp. 1-104.
- [2] J.L. Margitfalvi, H. Hegedűs and Á. Szegedi: *Modification of Au/MgO catalysts used in low temperature CO oxidation with Mn and Fe*. Appl. Catal. A: General, 272 (2004) 87.
- [3] J.L. Margitfalvi and H. Hegedűs: *The role of pretreatment procedures in the activity control of Au/MgO catalysts*, (előkészületben).
- [4] J.L. Margitfalvi and A. Tompos: *Preparation of multicomponent Au/MgO catalysts for preferential CO oxidation using combinatorial approaches* (előkészületben), hasonló témában szabadalmi bejelentés, előkészületben.
- [5] L. Végvári, A. Tompos, S. Gőbölös, J. Margitfalvi: *Holographic research strategy for catalyst library design. Description of a new powerful optimization method*. Catalysis Today, 2003, 81, 517
- [6] A. Tompos, J. L. Margitfalvi, E. Tfirst, L. Végvári: *Information mining using artificial neural networks and “holographic research strategy”*. Applied Catalysis A-General, 2003, 254, 161
- [7] Tompos A., Margitfalvi, J.L., Tfirst E., Végvári L., Jaloull M.A., Khalfalla H.A., Elgarni M.M., *Development of catalyst libraries for total oxidation of methane. A case study for combined application of "holographic research strategy and artificial neural networks" in catalyst library design*, Appl. Catal. A, 285, 65-78 (2005).

- [8] E. Gy. Szabó, J.L. Margitfalvi, A. Tompos and M. Hegedűs: *Modification of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by redox type modifiers, (előkészületben)*
- [9] E. Gy. Szabó, J.L. Margitfalvi, A. Tompos and M. Hegedűs: *Preparation and testing of Au/FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts (előkészületben).*
- [10] E. Gy. Szabó, J.L. Margitfalvi, A. Tompos and M. Hegedűs: *CO oxidation over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified by MgO, Rect. Kinet. Catal. Lett., 86, (2005) 339-345.*
- [11] E. Gy. Szabó, J.L. Margitfalvi, A. Tompos and M. Hegedűs: *Modification of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by MgO (előkészületben).*
- [12] F. Somodi, A. Tompos, M. Hegedűs, J.L. Margitfalvi: *Modification of Au/SiO<sub>2</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by SnO<sub>x</sub> (előkészületben).*
- [13] **Á. Szegedi, M. Hegedűs, J. L. Margitfalvi and I. Kiricsi: Low temperature CO oxidation over iron-containing MCM-41 catalysts, Chemical Communications, 2005, 1441-1443.**
- [14] A. Tompos, J. Fiero. S. Royas and J.L. Margitfalvi: *XPS characterization of Pd-Pt-Au/CeO<sub>2</sub> catalysts used in methane total oxidation, (előkészületben).*

**A vastagon szedett hivatkozásokban tüntettük fel az OTKA támogatást.**