B 3692

ÖSSZEFÜGGÉS ARANY NANORÉSZECSKÉK ELEKTRONSZERKEZETE, MORFOLÓGIÁJA ÉS KATALITIKUS AKTIVITÁSA KÖZÖTT

Ph.D. értekezés

Témavezető: Dr. Guczi László

HORVÁTH DÉNES

Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék;
MTA KK, IKI Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztály

2000

Munkámat...

... Szüleimnek és barátnőmnek, Mónikának...

... ajánlom.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton mondok köszönetet mindazoknak, akik munkám elvégzésében segítségemre voltak:

- A MTA KK IKI FKKO munkatársainak, kollégáimnak, különös tekintettel témavezetőmnek, *Dr. Guczi Lászlónak*;
- A párizsi Pierre & Marie Curie Egyetem Felületkémiai Osztály munkatársainak, ahol munkám egy részét végeztem *Jaque Fraissard* professzor irányításával;
- A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék dolgozóinak, akik a munkámhoz szükséges elméleti tudás elsajátításában segítettek, különösen *Dr. Halász Jánosnak* és *Dr. Kiricsi Imre* tanszékvezetőnek;
- *Pászti Zoltánnak* és *Pető Gábornak* a modell minták készítésében nyújtott segítségért, *Tóth Lajosnak* a TEM felvételek-, *Horváth Zsoltnak* az XRD vizsgálatok elvégzéséért;

Köszönöm szüleimnek és barátnőmnek, Mónikának a kitartó türelmet és támogatást, melyet munkám végzése során tanúsítottak, és köszönöm a nehezebb pillanatokban nyújtott bátorításukat.

Munkám elvégzéséhez anyagi támogatást nyújtott:

- Az F 025890 számú Akadémiai Kutatási Pályázat;
- A francia C.I.E.S. és a Magyar Ösztöndíj Bizottság párizsi ösztöndíja;

Az értekezés anyaga a COST D15/0016/00 (Interfacial Chemistry and Catalysis) európai programhoz kapcsolódik.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS 1

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK 3

2.1. A nano méret szerepe a fémkatalízisben 3

2.2. Az arany katalitikus reakciói 5

2.2.1. A nitrogén-oxidok (NO_x) redukciója 5

2.2.2. A szénhidrogének teljes oxidációja 6

2.2.3. A CO és CO_2 hidrogénezése 7

2.2.4. Szén-monoxid konverziós reakció 7

2.2.5. Halogén tartalmú vegyületek reakciói 8

2.2.6. Parciális oxidáció 8

2.2.7. Telítetlen szénhidrogének és karbonil csoportok hidrogénezése 8

2.2.8. A szén-monoxid oxidációja 9

3. CÉLKITŰZÉS 14

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK 15

4.1. A minták készítése 15

4.1.1. Modell katalizátor készítése impulzuslézeres párologtatás (PLD) módszerrel 15

4.1.2. Az 1%Au/Fe_2O_3 katalizátor készítése koprecipitációval 17

4.1.3. Az Au-Fe/HY katalizátor készítése arany etiléndiamin autoredukciós módszerével 18

4.2. Vizsgálati módszerek és berendezések 20

4.2.1. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) 20

4.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és elektron diffrakció 20

4.2.3. Röntgen diffraktometria (XRD) 21

4.2.4. Röntgen fluoreszcencia (XRF) és promt-γ spektroszkópia 21

4.2.5. Xe adszorpció és ^{129}Xe NMR 21

4.2.6. CO oxidáció 22

4.3. Az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ modell katalizátor vizsgálata 24
4.3.1. Elővizsgálatok 24
4.3.2. Az előkezelések hatása az arany nanorészecskéken 26
4.3.3. Katalitikus eredmények 37
4.3.4. A modell katalizátor vizsgálatából kapott eredmények összefoglalása 42
4.4. Az $1\%Au/Fe_2O_3$ katalizátor vizsgálata 43
4.4.1. XPS eredmények 43
4.4.2. TEM eredmények 46
4.4.3. XRD eredmények 50
4.4.4. A CO oxidáció eredményei 51
4.4.5. Az eredmények tárgyalása 53
4.4.5.1. Az oxidációs kezelés hatása az $1\%Au/Fe_2O_3$ katalizátoron 56
4.4.6. Az 1% Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatából kapott eredmények összefoglalása... 61
4.5. Az 1%Au-0,5%Fe/HY katalizátor vizsgálata 63
4.5.1. Eredmények és értékelésük 64
4.5.2. Az 1%Au-0,5%Fe/HY katalizátor vizsgálatából kapott eredmények összefoglalása 72

5. AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA 73
5.1. A modell katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények 73
5.2. Az 1% Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények 74
5.3. Az Au-Fe/HY katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények 74

PUBLIKÁCIÓK 76

FELHASZNÁLT IRODALOM 80

AZ ÉRTEKEZÉS ÖSSZEFOGLALÁSA 85
1. Előzmények, célkitűzés 85
2. Kísérleti rész 86
3. Az új tudományos eredmények összefoglalása 87
3.1. A modell katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények 87

3.2. Az 1% Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények ...88
3.3. Az Au-Fe/HY katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények 88
4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása 89

SUMMARY 90
1. Introduction 90
2. Experimental 91
3. New scientific results 92
3.1. Model catalysts 92
3.2. 1%Au/Fe_2O_3 catalyst 92
3.3. Au-Fe/HY catalyst 93
4. Application of the results 94

1. BEVEZETÉS

Az élet minden területén fellelhetőek azok a dolgok, amelyek létrehozásához egy jól megtervezett katalitikus rendszer szükséges, ennek ellenére a katalízis jelentősége talán fel sem tűnik mindennapi életünkben. A háztartásokban, az iparban mindig tökéletesebb, és gazdaságosabban előállítható termékekre van szükség. Ezek nagy részéhez elengedhetetlenek a folyamatosan megújuló katalitikus eljárások, és így a katalizátorok fejlesztése. A szigorodó környezetvédelmi előírások szintén arra késztetik a kutatókat, hogy egyre hatékonyabban működő és egyre olcsóbb katalizátorokat fejlesszenek ki. A korábbi évek adatai alapján a 2000. évben felhasználásra kerülő katalizátorok várható értéke 6,5 milliárd dollár lesz. A petrolkémiában az összes katalizátormennyiség 37,5 %-t használják fel, amellyel csak ebben az iparágban 2400 milliárd dollár értékű terméket állítanak elő. Az óriási számok tükrében látható, hogy akár csak néhány százalék megtakarítás is jelentős költség- és egyben árcsökkentő tényező lehet.

A fokozott elvárások miatt a már jól bevált katalizátorok esetleges módosítása helyett az eddig nem, vagy csak kevéssé ismert katalitikus tulajdonságú anyagokra is ki kell terjeszteni a kutatásokat. Ilyen, katalitikus tulajdonságaiban még kevéssé ismert anyag az arany is.

Az arany az egyik legrégebben ismert fém. Az emberiség évszázadok óta használja értékmérőként, mint az egyik legértékesebb fémet. Értéke talán éppen az inertsége miatt kialakult tartósságában rejlik. Katalizátorként történő alkalmazása nem nagy múltra tekint vissza, egészen az 1970-es évekig a leginaktívabb fémnek tartották. Az inertségét a betöltött d-pályáknak, valamint a viszonylag nagy első ionizációs energiájának (9,22 eV) tulajdonították. Az arany az átmeneti fémek közé tartozik, az IB csoportban található. Elektronkonfigurációja:[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^6$ $4f^{14}5d^{10}$ $6s^1$. Látható a 4f pálya beékelődése, ami az első ionizációs energia eltolódását okozza. Az arany harmadik ionizációs energiája azonban viszonylag kis érték, ami az Au^{3+} gyakoriságát magyarázza [1].

Érdekességként említem meg Puddephattnak a hetvenes évek elején az elemek reakcióképességéről napvilágot látott véleményét. Szerinte általában a kis kötési energiájú elemek a legreakcióképesebbek, kivéve a nemesgázokat, amelyek nulla kötési energiájúak, de a legstabilisabbak. Az általa felállított skálán az arany az egyik legkisebb kötési energiával rendelkező átmeneti fém (Cu ~ Au < Pt), vagyis ennek megfelelően aktívnak tekintendő [2].

Puddephattnak az aranyról alkotott véleménye ellenére az arany aktivitását kevés kutató vizsgálta, inkább csak a jól ismert katalitikus aktivitású Pt, Ir, és Pd „higítására" használták éppen amiatt, mert teljesen inertnek tekintették [3,4,5,6,7].

Galvagno és Parravano voltak az elsők, akik az aranyat széles körben vizsgálták katalitikus reakciókban. Azt állították, hogy az arany aktívnak tekinthető a heterogén katalitikus folyamatokban, ha megfelelően kicsi a mérete. Az ő kutatásaik alapvető jelentőségűek az aranyról alkotott kép megváltozásában [8,9,10]. Az általuk előállított katalizátorokban a legkisebb átlagos Au részecskeméret 15 nm volt. Megállapították, hogy a hordozó és a katalizátor előállítási módjának egyes kombinációi erősen befolyásolják a katalizátor belső kémiai tulajdonságait. A megfelelő kombináció esetén az arany aktivitása akár négy nagyságrenddel is nagyobb lehet a jól ismert Pt vagy Ru katalizátorokénál adott reakcióban. Nagy gondot jelentett számukra azonban, hogy még nem ismertek megfelelő módszert a stabilis arany nanorészecskék szintetizálására. Az arany esetében ugyanis, a Pt-hoz (1769 °C) és a Pd-hoz (1550 °C) képest alacsony olvadáspont miatt (1063 °C), az egyébként a nanorészecskék előállítására használt impregnálás módszere nem volt megfelelő a kis részecskék preparálásához. Csak nagyon kicsi (0,2 m/m%) arany tartalom esetén kaptak 10 nm alatti részecskeméretet, ám ekkor a kis fémtartalom miatt a katalitikus aktivitás jelentősen lecsökkent.

Ma már rendelkezünk azokkal a módszerekkel, amelyekkel stabilis arany nanorészecskéket tudunk előállítani, és ezáltal lehetőségünk nyílik azok pontosabb, szélesebb körű vizsgálatára. Galvagno és Parravano kutatásai mindazonáltal az arany kutatás mérföldkövei voltak. Megállapításaik összhangban vannak a fémek azon jól ismert tulajdonságával, hogy a tömbi fémes sajátságok a méretcsökkenés következtében jelentősen megváltoznak egy bizonyos mérettartományban. A fémes tulajdonságok megváltozása a nanorészecskék esetében a katalitikus aktivitás változását is eredményezik. Ezek a változások az arany esetében kiemelkedően fontosak, hiszen ellentétben a tömbi arany teljes inaktivitásával, a nano méretű arany részecskék nagy aktivitást mutatnak egyes heterogén katalitikus reakcióban. Az aktív arany részecskék állapotáról azonban eltérőek a vélemények, és számos kérdés merül fel azzal kapcsolatban, hogy mi okozza az arany aktivitás növekedését.

Munkámban választ keresek arra, hogy mi a mechanizmusa az elektronszerkezeti és morfológiai változásokból eredő aktivitás változásnak.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

Az irodalmi előzmények fejezetben összefoglalom az arany kutatásában eddig elért legfontosabb eredményeket. A nano méret szerepének bemutatása után az arany katalizátorok alkalmazási lehetőségeit összegzem. A szén-monoxid oxidációjában mutatott aktivitás alapján felvázolom az egyes szerzők által a katalizátorok aktív állapotára vonatkozó, sok esetben egymásnak ellentmondó eredményeket.

2.1. A nano méret szerepe a fémkatalízisben

Általában fontos kérdés, hogy mi az a méret, amikor egy fémrészecske elveszíti fémes tulajdonságait. Che és Benett szerint [11] egy nagy fémrészecske esetén a fém elektronszintjei olyan közel esnek egymáshoz, hogy tulajdonképpen pályákat alkotnak. A távolság, amely a megfelelő szintek között van, hozzávetőlegesen a

$$\delta \approx \varepsilon_F / N$$

kifejezéssel adható meg, ahol ε_F a Fermi szint energiája, és N az atomok száma a részecskében. Ahogy az elektronszintek közötti távolság meghaladja a kT energiát, a szintek viselkedése egymástól független lesz, és így a részecske elveszíti a fémes tulajdonságait. Szobahőmérsékleten $\delta = 2{,}5 \times 10^{-2}$ eV, és ha ε_F-et 10 eV nagyságrendűnek tekintjük, akkor az N megközelítőleg 400-nak adódik, ami körülbelül 2 nm nagyságú részecskeátmérőnek felel meg. Ez a becslés természetesen nagyon hozzávetőleges, de számos kísérleti adat támasztja alá, hogy a fizikai és katalitikus tulajdonságok ebben a mérettartományban kezdenek megváltozni. Ezen tulajdonságok változását legérzékenyebben katalitikus reakciók vizsgálatával lehet követni.

A katalitikus reakciókban a fém nanorészecskék jelenléte számos előnnyel jár. (i) A katalízis szempontjából alapvető fontosságú fém-hordozó határfelület a részecskeméret csökkenésével jelentősen megnő, ezzel biztosítva a reakciók lejátszódásához szükséges aktív felületet. (ii) Ugyancsak jelentős növekedés következik be a méretcsökkenés során a fém nanorészecske felületén kialakuló, és a környezettel kölcsönhatásban lévő szabad kötések számában is, ami fokozza a kölcsönhatás erősségét. (iii) Az elektronszerkezetben bekövetkező

változások a kötő pályák elektronstruktúrájának sokféleségét eredményezik, ezzel befolyásolva a katalitikus aktivitást. (iv) Kemiszorpció vagy katalitikus reakció közben a fém nanorészecskék szerkezetében átalakulás mehet végbe, melynek során az adott reakció számára kevésbé előnyös részecske geometriából a legoptimálisabb struktúra jön létre.

2.2. Az arany katalitikus reakciói

Az aranytartalmú katalizátorok reakciókészségét számos katalitikus reakcióban vizsgálták és vizsgálják ma is. Ebben a fejezetben röviden, az egyes reakciókra külön-külön csoportosítva foglalom össze az elmúlt évek eredményeit. Ezek a reakciók: a nitrogén-oxidok (NO_x) redukciója, a szénhidrogének teljes oxidációja, a CO_2 és a CO hidrogénezése, szén-monoxid konverziós reakció, halogén tartalmú vegyületek reakciói, parciális oxidáció, telítetlen szénhidrogének és karbonil csoportok hidrogénezése, valamint CO oxidációs reakció. A szén-monoxid oxidációjának tárgyalása során a katalizátorok aktivitásához kapcsolódóan részletesebben mutatom be az arany katalizátorokon eddig elvégzett szerkezeti vizsgálatok eredményeit is.

2.2.1. A nitrogén-oxidok (NO_x) redukciója

Parravano korábban említett munkáiban bemutatta, hogy az oxigén- és hidrogéntranszfer reakciókat a hordozott arany katalizátorok jól katalizálják. Kézenfekvőnek tűnt az NO hidrogénnel történő redukciójának a vizsgálata [12].

Változtatva a katalizátorkészítés módját és a felhasznált prekurzorokat változást figyeltek meg a reakciósebességben is. A reakció szelektivitását N_2-re (S_N) a hordozó hatása befolyásolta. A SiO_2 hordozós katalizátor mutatta a legkisebb, míg az Al_2O_3 a legnagyobb N_2 szelektivitást. Az Au/Al_2O_3 és Au/MgO esetében csökkenést figyeltek meg a szelektivitásban az Au részecskeméret növelésével, míg Au/SiO_2 esetében ez a hatás nem volt egyértelműen kimutatható. A szerzők szerint a kisebb Au részecskeméret esetén az erősebb fém-hordozó kölcsönhatás felelős az S_N nagyobb értékéért.

Lee és Schwank a Galvagno és Parravano által vizsgált katalizátorok adszorpciós tulajdonságait vizsgálták "in situ" FTIR spektroszkópiával [13]. Az eredmények egyrészt azt mutatják, hogy az Au/SiO_2 és az Au/MgO katalizátor is, amely CO adszorpciót megelőzően NO adszorpciónak volt kitéve elvesztette a CO adszorpciós képességét. Másrészről pedig a CO preadszorpcióját követően a NO hozzáadása a spektrumban azonnal az aranyon adszorbeált NO sávjai megjelenését eredményezte. Következésképpen az arany affinitása a NO-hoz erősebb, mint a CO-hoz.

Haruta és Ueda a NO propénnel történő redukcióját vizsgálta először tiszta Au/Al_2O_3 katalizátoron, majd Mn_2O_3-al promoveálva [14]. Már a tiszta Au/Al_2O_3 is jó aktivitást mutatott

a NO nitrogén-dioxiddá történő oxidációjában, majd ezt követően a NO_2 nitrogénné történő redukciójában propénnel. Az Mn_2O_3 és Au/Al_2O_3 mechanikai keveréke esetén (1:19 arányban) jelentősen megnőtt a NO konverziója N_2-vé.

Az arany katalizátort napjainkban egyre többet vizsgálják zeolit hordozón. Mivel néhány ioncserélt zeolit, mint például a Cu-ZSM-5 igen jó aktivitást mutat az NO_x redukciójában nitrogénné [15], ígéretesnek tűnt az Au/zeolit rendszer vizsgálata is az NO_x redukciójában.

Ichikawa és munkatársai a NaY zeolit és az $AuCl_3$ só szilárdfázisú ioncseréjével szintetizálták az Au/zeolit rendszert és vizsgálták az NO redukcióját először CO-val [16], majd H_2-vel [17]. A szén-monoxiddal történő redukció esetén a keletkezett AuCl/NaY katalizátor sztöchiometrikusan kemiszorbeálja a CO-t 200-300 K-en. Az IR eredmények azt mutatják, hogy arany-karbonil részecskék keletkeznek a nagy diszperzitású $AuCl_3$ reduktív karbonizációs folyamata során a NaY pórusaiban, és ezek stabilizálódnak a zeolit belső üregeiben. Miután a mintára NO-t engedtek, új sáv jelent meg a spektrumban, amelyet az $NO^{\delta-}$ részecskének tulajdonítottak, ami az Au(I) ionhoz kötődik a zeolit üregében.

Az NO redukcióját H_2-vel Ichikawa Au^0 és Au(I) tartalmú NaY zeoliton vizsgálta. A katalizátort szilárd fázisú ioncserével készítették. Az Au(I)/NaY minta aktívabb volt a reakcióban, mint az Au^0 tartalmú, valamint aktívnak mutatkozott az NO és CO kemiszorpciójában és meglepően jól katalizálta az NO közvetlen lebontását nitrogénné és oxigénné.

2.2.2. A szénhidrogének teljes oxidációja

A metanol és a lebontásából származó anyagok könnyen égethetők el heterogén katalitikus reakciókban. A CH_3OH, HCHO és HCOOH vegyületek elégetésére az $Au/\alpha\text{-}Fe_2O_3$ katalizátor mutatja a legjobb aktivitást 373 K alatt, és olyan aktív, mint az 1m/m% alatti fémtartalommal rendelkező $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ és $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizátorok [18].

Általában a szénhidrogének elégetéséhez a Co_3O_4 alapú katalizátorok a legalkalmasabbak, mivel ez az egyik legaktívabb oxidációs katalizátor. Így a kobalt-oxid hordozós arany katalizátor mutatja a legnagyobb aktivitást ezekben a reakciókban [19]. Az Au/Co_3O_4 olyan aktív a CH_4 oxidációjában, mint a jól ismert aktivitású Pd/Al_2O_3, és aktívabb a

C_3H_8 égetésében. A telítetlen szénhidrogének, mint például a C_3H_6 oxidációjában viszont a legkisebb a hordozott arany aktivitása.

A trimetil-aminnak, a kellemetlen szagok tipikus alkotórészének oxidatív lebontásában az Au/α-Fe_2O_3 és az Au/$NiFe_2O_4$ a legaktívabbak valószínű annak köszönhetően, hogy a vasnak igen erős az affinitása a nitrogén vegyületekhez. Ezen katalizátorok előnye a Pd és Pt katalizátorokkal szemben, hogy nagyobb szelektivitással keletkezik rajtuk az N_2, mint az NO_x.

2.2.3. A CO és CO_2 hidrogénezése

A CO és CO_2 átalakulása és a hidrogénezési reakció szelektivitása nagy mértékben függ a fém-oxid hordozótól. A CO_2 konverzió növekszik a hordozóban lévő fém kationok elektronegativitásának növekedésével, míg a metanol képződés szelektivitása csökken [20, 21]. Másrészről pedig a bázikus fém-oxidok, mint például a ZnO a legjobb a metanol keletkezése szempontjából, míg a savas fém-oxidok, mint a TiO_2 nagyrészt CO-t termel egy fordított vízgáz reakcióban. A ZnO hordozós arany azonos fémtartalomnál olyan aktív, mint a Cu/ZnO katalizátor és szelektívebb metanolra a CO_2 hidrogénezésekor, ugyanakkor kisebb az aktivitása, mint az iparilag metanol szintézisre használt Cu/ZnO-Al_2O_3 katalizátornak. Megállapítható még továbbá, hogy az arany egységnyi felületére vonatkoztatott aktivitás növekszik az Au részecske átmérőjének csökkenésével.

Az Au/ZnO minta szelektivitása metanolra nagyobb a CO hidrogénezésekor (70 % 150 °C-on), mint a CO_2 hidrogénezésében (50% 150 °C-on) [22].

2.2.4. Szén-monoxid konverziós reakció

A kis hőmérsékletű szén-monoxid konverziót jó hatékonysággal katalizálja az arany. Az aktivitás ez esetben is észrevehetően függ az oxid hordozótól, és ez a $TiO_2 > Fe_2O_3 >> ZnO$ sorrendben csökken.

Andreev és munkatársai munkájukban azt közölték, hogy az Au/Fe_2O_3 katalizátor aktívabb volt ebben a reakcióban, mint az iparban használatos Cu/ZnO/Al_2O_3 katalizátor [23,24].

Haruta is vizsgálta ezt a reakciót 5 at% [Au/(Au+Me)] arany tartalmú katalizátorral. A TiO_2 hordozós arany minta valamivel kevésbé volt reakcióképes a vizsgált 100-250 °C hőmérséklet tartományban, mint az ipari Cu/ZnO/Al_2O_3 katalizátor, igaz ez utóbbi 42 at% Cu-t

tartalmazott. Ha ezt figyelembe vesszük, akkor a felületi fématomra vonatkoztatott átalakulások száma viszont kisebb 100 °C-on, mint az arany tartalmú katalizátoron [25].

2.2.5. Halogén tartalmú vegyületek reakciói

Niiyama és munkatársai a klormetánok katalitikus oxidációját vizsgálta és megállapította, hogy a Co_3O_4 és Al_2O_3 hordozós arany olyan aktív ezekben a reakciókban, mint a használatos Pt tartalmú katalizátorok [26]. A két vizsgált minta közül az Au/Co_3O_4 volt az aktívabb.

Takita vizsgálataiból kiderül, hogy az Au/LaF_3 katalizátor olyan aktív a HCN fluorozott szénhidrogénen keresztül ammóniával történő előállításában, mint a Pt/LaF_3 [27].

Az arany tartalmú katalizátorok lényeges előnye ezekben a reakciókban, hogy sokkal stabilisabbak, mint a platina tartalmúak.

2.2.6. Parciális oxidáció

Niiyama és munkatársai $Bi_2Mo_3O_{12}$ hordozóra szintetizáltak arany nanorészecskéket. Ez a hordozó maga is aktív a propilén akroleinné történő parciális oxidációjában, de az arany jelenléte háromszorosra növelte az akrolein hozamát változatlan szelektivitás mellett [28]. Ezzel ellentétben Pd és Pt depozíciója megnövelte a szén-dioxiddá történő teljes oxidációt.

A parciális oxidáció legnagyobb szelektivitású TiO_2 hordozós arany esetében [29]. Hidrogén jelenlétében 90% szelektivitással keletkezik propilén-oxid propilénből és 50% szelektivitással aceton propánból. A C3, C4 szénhidrogének szelektív parciális oxidációja hidrogén jelenlétében 50-120 °C-os tartományban játszódik le, míg hidrogén hiányában csak 200 °C fölött. Ekkor azonban már majdnem csak CO_2 keletkezik és a hidrogén oxidációja is késleltetett. Ez azt jelenti, hogy a hidrogén jelenléte nem csak javítja a szénhidrogének parciális oxidációját, de jelentősen megnöveli az oxigenátok képződésének szelektivitását.

2.2.7. Telítetlen szénhidrogének és karbonil csoportok hidrogénezése

Az Au/Al_2O_3 katalizátor hidrogénezési reakciókban történő aktivitás vizsgálata során kiderült, hogy a butadiént 100% szelektivitással buténné hidrogénezi. A szelektivitás azonban

nagyon érzékenyen változik a katalizátor készítésének módjával. A depozíciós lecsapatás eredményezi a legaktívabb mintát [30].

Telítetlen szénhidrogének karbonil csoportjának alkohollá történő szelektív hidrogénezésében az amorf Au-Zr ötvözetből kialakult Au/ZrO_2 katalizátor előnyösen alkalmazható [31]. Amíg például Pd katalizátoron a reakció spontán megáll a szénhidrogének telítésénél, addig a C=O csoport hidrogénezése az Au/ZrO_2 katalizátor egyedülálló tulajdonsága.

2.2.8. A szén-monoxid oxidációja

A hordozott arany katalizátoron a legtöbbet vizsgált reakció a szén-monoxid oxidációja. Ez a reakció igen fontos akár a háztartásokban, akár az iparban és a környezetvédelemben. A kis hőmérsékletű CO oxidáció elengedhetetlen a lakások belső levegőjének tisztántartásához, a füstgázok szennyeződésének eltávolításához, valamint napjainkban a CO_2 lézerek működéséhez is. Ezt a reakciót széles körben alkalmazzák teszt reakcióként is a különböző arany katalizátorok összehasonlítására. Az egyes minták CO oxidációjában mutatott aktivitásához kapcsolódva bemutatom azokat az ellentmondásos irodalmi adatokat, amelyek az aktív arany oxidációs-, és szerkezeti állapotára vonatkoznak, és amelyek gyakorlati munkánk kiindulópontját jelentik.

Galvagno és Parravano voltak az elsők, akik még az 1970-es években felismerték, hogy a hordozott arany katalizátor jó aktivitással oxidálja a CO-t [8]. A reakció vizsgálata azonban csak az 1990-es években szélesedett ki.

Haruta és munkatársai vizsgálataikban a 3d átmenetifémek oxidjait választották hordozónak. A fém nanorészecskék előállításához általánosan használt eljárások alkalmazása mellett kifejlesztették az együttlecsapás módszerét, amely a por alakú, nagy diszperzitású arany katalizátorok szintetizálására hasznos módszer, különösen az Au/Fe_2O_3, Au/Co_3O_4 és Au/NiO rendszerek előállítására [32]. Aktív Au/TiO_2 katalizátor is előállítható ezzel a módszerrel, de csak a citromsav Mg sója jelenlétében. Általánosan elmondható, hogy a szintézis során az arany só vizes oldatának és a megfelelő fém-nitrát vizes oldatának elegyéből Na_2CO_3 oldat hozzáadásával csapatják ki az Au/fém-oxid csapadékot.

A vizsgált katalizátorok közül a legnagyobb aktivitást az együttlecsapás módszerével készített α-Fe_2O_3, Co_3O_4 és NiO hordozóval előállított mintákon mérték [33]. Ezek a katalizátorok akár 200 K-en is képesek oxidálni a CO-t, és kiemelkedően nagy aktivitást

mutattak a sima arany por, vagy az üres hordozókkal szemben. Ezen katalizátorok nem egyszerűen sokkal aktívabbak, mint az általánosan használt hopcalite (kevert oxid, amely főleg Mn-t és Cu-t tartalmaz), hanem sokkal stabilabbak még nedvesség jelenlétében is. A minták nagy aktivitását azzal magyarázták, hogy a hordozó oxidban változó vegyértékű fém található. Az arany nanorészecskék és a hordozó között kialakult kölcsönhatás következtében megváltozik a hordozóban lévő fém oxidációs állapota, amely az arany részecskék aktivitás növekedését eredményezi. Az XRD vizsgálatok alapján a csúcsok félszélességéből becsült átlagos arany részecskeméret az Au/α-Fe_2O_3 katalizátor esetében 5 nm-nek adódott. Az impregnálással és depozíciós lecsapatással (deposition precipitation) készített minták sokkal nagyobb átlagos Au részecskeméretet mutattak, ugyanakkor sokkal kisebb volt az aktivitásuk.

A depozíciós lecsapatás nagy diszperzitású arany katalizátor készítésére csak MgO, TiO_2 és és Al_2O_3 hordozón alkalmas [19]. A módszer előnye, hogy bármilyen szerkezetű hordozóvázra felvihető így a katalizátor, legyen az katalizátorágy, méhkas-struktúra vagy vékony film réteg. Az egyetlen fontos megkötés, hogy a hordozóváz anyaga nagy, lehetőleg minimálisan 50 m^2/g fajlagos felülettel rendelkezzen. Az eljárást az egyszerű impregnálástól az különbözteti meg, hogy itt az aktív prekurzorok között kémiai kölcsönhatások alakulnak ki a preparálás során, amíg impregnálásnál csak fizikai kapcsolat alakul ki.

Haruta későbbi vizsgálatai során más, együttlecsapással előállított átmenetifém-oxidok, mint például a ZnO és alkáli földfém oxidok, mint a BeO, MgO (hidroxid formában) hasonlóan nagy aktivitást mutattak, mint a korábban említett minták [34]. Ezek az oxidok az előzőekkel ellentétben nem tartalmaznak vegyértékváltó fémet és mégis aktívak. Az arany nanorészecskék aktivitáshoz tehát nem szükséges a hordozóban lévő fém vegyértékváltása. A koprecipitációs preparálás során kialakult oxidált állapotban lévő arany részecskék, amelyek Au(III)-oxidot is tartalmaznak, beépülnek a fém-oxid hordozóba, és a kalcinálás során kivándorolnak a felületre, ahol apró arany kristályok alakulnak ki. Ez a folyamat okozhatja azt, hogy az Au részecskék igen erősen kötöttek a hordozó oxid által a felületen, így megelőzve a koagulációs folyamatokat. Az Au/α-Fe_2O_3 és Au/BeO esetében jó katalitikus aktivitás csak akkor volt megfigyelhető, ha a mintában fémes arany volt jelen. Az XPS vizsgálatok viszont azt mutatták, hogy az aktív arany katalizátorban a fémes arany elektronhiányos állapotban volt, vagyis elektronszerkezetében a Pt-hoz vált hasonlóvá. Mint egyéb más reakcióban, úgy itt is, a hordozó oxid könnyen befolyásolhatja az arany részecskék külső felületén lévő arany atomok elektronállapotát.

A koprecipitációval előállított Au/α-Fe_2O_3, Au/Co_3O_4 és Au/NiO katalizátorokról nagyfelbontású elektronmikroszkóppal (TEM) készített képekről megállapítható, hogy az arany részecskék nagyon éles méreteloszlással rendelkeznek. A legjellemzőbb részecskeméret 4,1 nm [35]. Ez a méret jó egyezést mutat a korábban már említett XRD vizsgálatokból számított értékkel. A TiO_2, α-Fe_2O_3 és Co_3O_4 hordozós arany katalizátorok esetében a felületi arany atomokra számított átalakulások száma majdnem független a hordozótól, és a 4 nm alatti átmérővel rendelkező arany részecskék esetében erősen növekszik a méret csökkenésével[36]. E három minta közül az Au/TiO_2 katalizátornak van a legkisebb aktivitása és az egységnyi felületre vonatkoztatott átalakulások száma a legkisebb.

Amint azt már láttuk, a CO oxidációs reakcióban nagy aktivitást mutató katalizátorok esetében sarkalatos kérdés a szintetizálás módja. A korábban már felsorolt preparálási módoknál az egyik legfontosabb kérdés a megfelelő pH értéke [37], amely a részecske méretét és stabilitását is meghatározza.

Fraissard és munkatársai az általuk kifejlesztett arany etilén-diamin autoredukciós módszerével zeolit szuperüregébe készítettek stabilis arany nanorészecskéket. A szintézis során az arany etilén-diamin komplex oldatát összekeverik a kívánt hordozó oldatával, és ioncserét hajtanak végre, majd a szárított mintát He áram alatt redukálják. Tipikusan ezt a módszert alkalmazzák az Au/NaY és Au/HY zeolit rendszerek készítésénél [38]. A katalizátorok vizsgálata során azt találták, hogy NaY zeoliton a kapott arany részecskék átlagos mérete kisebb, mint HY zeoliton, ugyanakkor a részecskék stabilitása is kisebbnek adódott [39,40]. Az Au/HY katalizátor ^{129}Xe NMR és DRIFT vizsgálata során megállapították, hogy a CO legerősebben a zeolit szuperüregében lévő $Au^{\delta+}$ részecskéhez kötődik [38].

Zeolit és $AuCl_3$, vagy $HAuCl_4$ keverékének hevítésével szilárdfázisú ioncsere játszódik le [41]. Ichikawa az így előállított NaY zeolit hordozós arany katalizátorban pozitívan töltött arany részecskéket azonosított, és nagyobb aktivitást figyelt meg ez esetben, mint fémes arany jelenlétében [17]. Au/$Mg(OH)_2$ katalizátoron is részlegesen pozitívan töltött arany részecskét mutattak ki Mössbauer spektroszkópiával [42]. Galvagno és munkatársai is hasonló következtetésre jutottak az Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatakor, és hangsúlyozzák az Au^+ és az Au^{3+} részecske fontosságát a katalitikus aktivitás kialakulásában [43, 44].

Haruta egyik legújabb tanulmányában kimutatta, hogy az arany részecskék szimmetriája $Mg(OH)_2$ hordozón függ a részecske méretétől. Az 1 nm alatti átmérő esetén az arany

ikozaéderes, míg 1 nm feletti átmérővel rendelkező részecskénél fcc köbös szimmetriát mutat [45].

Az eddigi eredményekből is látható, hogy az arany részecske mérete elsődleges fontosságú a katalitikus aktivitásban, azonban a kritikus méret erősen függ a hordozótól. MgO esetében például 1nm átmérő alatti részecske a legaktívabb, ami a szimmetria fontosságát is jelzi. Fe_2O_3 hordozónál nincs ilyen éles határ az aktivitás változásában, itt a 10 nm alatti részecskék a legaktívabbak. Goodman és munkatársai az Au/TiO_2 katalizátor vizsgálata során megállapították, hogy a legnagyobb aktivitást a 4 nm átmérőjű arany részecskék mutatták [46]. A 4 nm-es méret alatt az elektronszintek közötti távolság hirtelen megnövekszik, és az arany elveszíti fémes tulajdonságait. Ez egyben az aktivitás csökkenését is eredményezi. Goodman megállapítása jó összhangban van a Che és Benett által korábban felállított [11], a nanorészecskék elektronszerkezetére vonatkozó elmélettel.

A katalitikus kísérleteket megelőzően a hordozott arany katalizátorokat előkezeléseknek vetették alá. A legtöbb esetben a különböző hőmérsékleten végrehajtott kalcinálást választották. A nagyobb kalcinálási hőmérséklet növelte a katalitikus aktivitást. Az effektust azzal magyarázták, hogy a részecske gömb alakja félgömb alakúvá változott [47]. Park és Lee éppen az ellenkezőjét tapasztalta Au/TiO_2 és Au/Fe_2O_3 katalizátoron [48]. XPS és XAFS méréseik azt mutatták, hogy a kalcinálási hőmérséklet emelése a fémes arany megjelenését idézte elő az $Au(OH)_3$-ból Au_2O_3 fázison keresztül. Minthogy korábban azt javasolták, hogy a CO oxidációjában az Au^+ részecske az aktív, ezért a fémes arany megjelenésének tulajdonították a kalcináláskor kialakuló kisebb aktivitást.

Lin és munkatársai szerint még a szárítási körülmények is befolyásolják az arany oxidációs állapotát és morfológiáját [47]. Az általuk végzett előkezelések közül a nagy hőmérsékletű redukciót követő kalcinálás, és az azt követő kis hőmérsékletű redukció eredményezte a legaktívabb katalizátort. Ezt azzal magyarázták, hogy a kezelések során megnőtt a fémes arany mennyisége a mintában. Ezzel ellentétben Gupta és munkatársai az Au/Fe_2O_3 hidrogénes kezelése közben az Au/Fe_3O_4 megjelenését figyelték meg, miközben a katalitikus aktivitás lecsökkent akkor is, ha az arany fémes állapota változatlan maradt [49, 50]. Ehhez hasonló effektust kapott Haruta is olyan Au/TiO_2 mintán, amelyet előzőleg oxidált [51]. Baiker viszont kolloidos lecsapást követően, melynek során az arany szol és a különböző fém-oxidok, mint például a Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, TiO_2 és ZrO_2 vizes szuszpenziójának összeöntésekor kialakul az Au/fém-oxid rendszer, fémes aranyat mutatott ki TiO_2 és ZrO_2

hordozón, ami kalcinálással aktiválható volt. Az aktiválás után FTIR-rel viszont pozitívan polarizált aranyat azonosított [52, 53].

Arany katalizátoron lejátszódó CO oxidációs reakcióra általánosan elfogadott, hogy a reakció Langmuir-Hinselwood kinetikát követ, mely szerint a CO az aranyon adszorbeálódik reverzibilisen, az O_2 pedig a hordozón. A reaktánsokra vonatkozó reakciórend a hordozó függvényében változó. Szén-monoxidra Fe_2O_3 hordozón a reakciórend 0, oxigénre 0,05, míg TiO_2 és Co_3O_4 esetén ugyanezek az értékek 0,05 és 0,27 [54, 36, 19].

A kis arany részecskék a CO oxidációs reakcióban nem csak a szén-monoxid reverzibilis adszorpciós helyeit jelentik, de jelentős növekedés figyelhető meg a hordozó felületén adszorbeált oxigén mennyiségében is az arany méretcsökkenésével. Az Au részecske és a fém-oxid közötti határfelületek gyenge kölcsönhatása figyelhető meg, ami speciális kristályorientációt eredményez. A 3-4 nm nagyságú arany részecskék kb. 1000 atomból épülnek fel, aminek kb. a 40%-a van jelen az arany-hordozó határfelületen. Ez azt a feltevést sugallja, hogy a felületi atomoknak a tömbi atomokétól eltérő elektronszerkezetük lehetséges.

Arany katalizátor felületén a szén-monoxid oxidációjára javasolt lehetséges reakciómechanizmus a következő:

$$CO_{(g)} + S_{Au} \rightarrow CO_{ads} - S_{Au}$$

$$O_{2(g)} + S_{ox} + e^- \rightarrow O_2^-{}_{ads} - S_{ox}$$

$$CO_{ads} - S_{Au} + O_2^-{}_{ads} - S_{ox} \rightarrow \begin{array}{ccc} & O & \\ / & & \backslash \\ S_{ox} & & C = O + S_{Au} + e^- \\ \backslash & & / \\ & O & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ / & & \backslash \\ S_{ox} & & C = O \rightarrow CO_{2(g)} + O_{ads} - S_{ox} \\ \backslash & & / \\ & O & \end{array}$$

ahol S_{Au} az arany felülete, S_{ox} a hordozó oxid felülete, CO_{ads} és O_{ads} a felületeken adszorbeált szén-monoxid és oxigén.

SZTE Egyetemi Könyvtár SZEGED 13.

3. CÉLKITŰZÉS

Az arany katalizátoron végzett kutatások szakirodalomban megjelent eredményei alapján azt állíthatjuk, hogy az arany katalitikus aktivitása alapvetően két tényezőtől függ: az arany részecske méretétől és a hordozó tulajdonságaitól [55]. Az irodalmi adatokból azonban kitűnik, hogy az arany széles körű kutatása ellenére még mindig számos nyitott kérdés adódik. Eltérő adatok találhatók az aktív arany vegyértékállapotáról, valamint a hordozó és az előkezelések hatásáról, ezért pillanatnyilag nem lehet egyértelműen megfogalmazni, hogy a tömbi fázisban egyébként teljesen inert arany miért válik aktívvá egyes katalitikus reakciókban.

Munkánkban összefüggéseket keresünk az arany CO oxidációjában mutatott aktivitása, valamint elektronszerkezete és morfológiája között. Ennek érdekében az arany nanorészecske és a hordozó közötti kölcsönhatás mélyebb megértésére törekszünk, valamint ennek megváltozását követjük nyomon a különböző minták előkezelésének (oxidáció, redukció) változtatásával.

Ehhez modell katalizátort használunk, majd az ezen kapott következtetések felhasználásával koprecipitációs módszerrel készült mintán folytatunk további vizsgálatokat, amely szerkezetében és összetételében közel áll a modell tulajdonságaihoz, aktivitása viszont hozzámérhető nagyságú az irodalomban eddig leírt legaktívabb arany katalizátoréhoz. A részecskeméret stabilizálásához HY zeolit szuperüregébe szintetizálunk arany nanorészecskéket, amelyeket azokkal a fémionokkal veszünk körül, melyek a korábbi vizsgálatok eredményei alapján a hordozóban a katalitikus aktivitás kialakulásáért felelősek voltak.

Gyakorlati munkámat az MTA Kémiai Kutatóközpont Izotóp- és Felületkémiai Intézet Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztályán végeztem.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

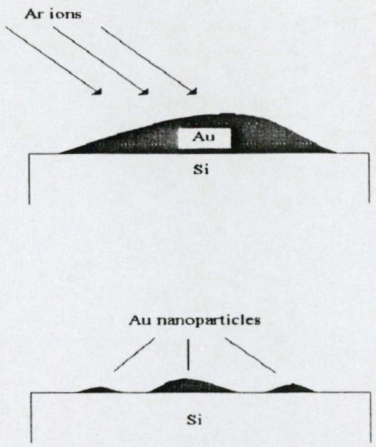
Munkám során három különböző módon preparált katalizátoron végeztem el kísérleteket: 1., modell katalizátor; 2., 1%Au/Fe_2O_3 katalizátor; 3., Au-Fe/HY katalizátor. A modell katalizátort Si(100) egykristály felületén hozzuk létre impulzuslézeres párologtatással, és a vizsgálatából kapott eredményeket összevetjük a koprecipitációval készített 1%Au/Fe_2O_3 katalizátor tulajdonságaival. Végül a HY zeolit szuperüregébe az arany etiléndiamin autoredukciós módszerével szintetizált stabilis arany nanorészecskéket tanulmányozom. Mindhárom katalizátoron vizsgálom az arany nanorészecskék elektronszerkezetét, morfológiáját és katalitikus aktivitását CO oxidációjában.

4.1. A minták készítése

4.1.1. Modell katalizátor készítése impulzuslézeres párologtatás (PLD) módszerrel

Az Au/SiO_2/Si(100) és Au/FeO_x/SiO_2/Si(100) modell katalizátor mintákat a MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (azelőtt KFKI Anyagtudományi Kutatóintézet) Vékonyréteg Laboratóriumában az elmúlt évek folyamán kifejlesztett eljárás segítségével állítottuk elő [56, 57]. A prearálást Pászti Zoltán és Pető Gábor végezte, köszönöm munkájukat.

A folyamat lényege, hogy megfelelő hordozóra leválasztott szigetes vékonyréteget kisenergiájú (1-2 keV) ionbombázásnak teszünk ki. Az ionbombázás hatására a sziget minden mérete csökken, így a tömbi tulajdonságokat mutató szigetek folyamatos leporlasztásával el lehet érni azt a mérettartományt, amikor méretcsökkenés által indukált elektronszerkezeti változások következnek be. A folyamat in situ mérésekkel - pl. fotoemissziós vizsgálattal - ellenőrizhető. Az eljárás vázlata a 4.1.1. ábrán látható:



4.1.1. ábra

Nanorészecskék kialakítása szigetes réteg leporlasztásával

Mivel a szigetes réteg kialakításánál igen fontos szempont a kismennyiségű fém kontrollált leválasztása, mintáinkat impulzuslézeres párologtatással állítottuk elő, ahol a névleges rétegvastagság nagy pontossággal szabályozható a lövésszám célszerű megválasztásával. Erre a célra KVANT-3 típusú szovjet gyártmányú nagyteljesítményű impulzusüzemű lézert használtunk. A lézerforrás Nd-üveg aktív elemeket tartalmazó, Q-kapcsolt oszcillátorból és egyfokozatú optikai erősítőből álló berendezés, amely 2 J maximális energiát képes 35 ns félértékszélességű impulzusok formájában leadni az 1064 nm-es hullámhosszon 1 Hz ismétlési idővel. A lézersugárzást egy lencse segítségével fókuszáljuk az elpárologtatandó "target" 2 mm^2 felületére, aminek köszönhetően 10 J/cm^2 lézer fluxust tudunk elérni. A leválasztás folyamatára krioszorpciós, titánszublimációs és iongetter szivattyúval ellátott, olajmentesen üzemelő vákuumrendszerben kerül sor, amellyel 10^{-7} mbar végvákuumot rutinszerűen el lehet érni. A berendezés konstrukciója lehetővé teszi különféle gázoknak a munkatérbe való beeresztését a rétegleválasztás folyamán, biztosítva a meghatározott összetételű és nyomású háttératmoszférában való párologtatás lehetőségét a 0-10 mbar nyomástartományban. A párologtatás kontrollálását kvarc kristály oszcillátor segítségével végeztük.

A minták preparálásánál 100 nm vastagságú SiO_2-vel borított Si(100) lemez szubsztrátot acetonos tisztítás után szobahőmérsékleten vákuum kamrába helyeztünk. Az arany "target" és a Si lemez közötti távolság 7 cm volt úgy, hogy az arany target felületének normálisa éppen a szubsztrát közepébe mutatott, míg a targetre becsapódó lézersugár becsapódási szöge 30° volt a normálishoz képest.

Az impulzuslézeres párologtatással készített nanorészecskék korábbi vizsgálatakor bebizonyosodott, hogy amikor a részecske képződése a szubsztrát felületén játszódik le, akkor lapos, közel kétdimenziós szigetek alakulnak ki [58]. Másrészről, ha a párologtatás háttérgáz jelenlétében történik, akkor gáz fázisú, homogén részecskeképződés érhető el többé-kevésbé gömb alakú részecskék kialakulásával [59]. Ennek megfelelően, a részecskegeometria katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálatára, két különböző mintát preparáltunk. Az egyikben az arany szigetek a vas-oxid réteg felületén alakultak ki (PLD I), a másik esetben a katalizátor a vas-oxid mátrixba ágyazottan tartalmazza a gömb alakú arany részecskéket (PLD II).

A PLD I készítéséhez 10 nm vas-oxid réteget párologtattunk a SiO_2 felületére 0,2 mbar oxigén jelenlétében. Ezután a kamrát evakuáltuk $1x10^{-6}$ nyomásra, és vákuumban párologtattuk az 1 nm vastagságú aranyat az FeO_x rétegre. Ennél a kísérletnél egy amorf szénnel bevont réz mikroháló is jelen volt a kamrában, hogy TEM vizsgálatra alkalmas mintát is készítsünk.

A PLD II minta preparálásánál először egy 40 nm vastagságú vas referencia réteget növesztettünk a SiO_2 felületére vákuumban. Ezután 0,2 mbar oxigént engedtünk a kamrába, hogy biztosítsuk a vas-oxid képződését. Az arany tartalmú FeO_x réteget a vas és az arany "target" ciklikusan egymást követő párologtatásával alakítottuk ki a 0,2 mbar oxigén nyomás alatt úgy, hogy 20 lézerpulzust adtunk a vas felületére, és 5 pulzust az arany felületére annyiszor megismételve a ciklust, amíg a kívánt vastagságot elértük. A PLD II mintában az Au/FeO_x réteg teljes vastagsága 260 nm volt.

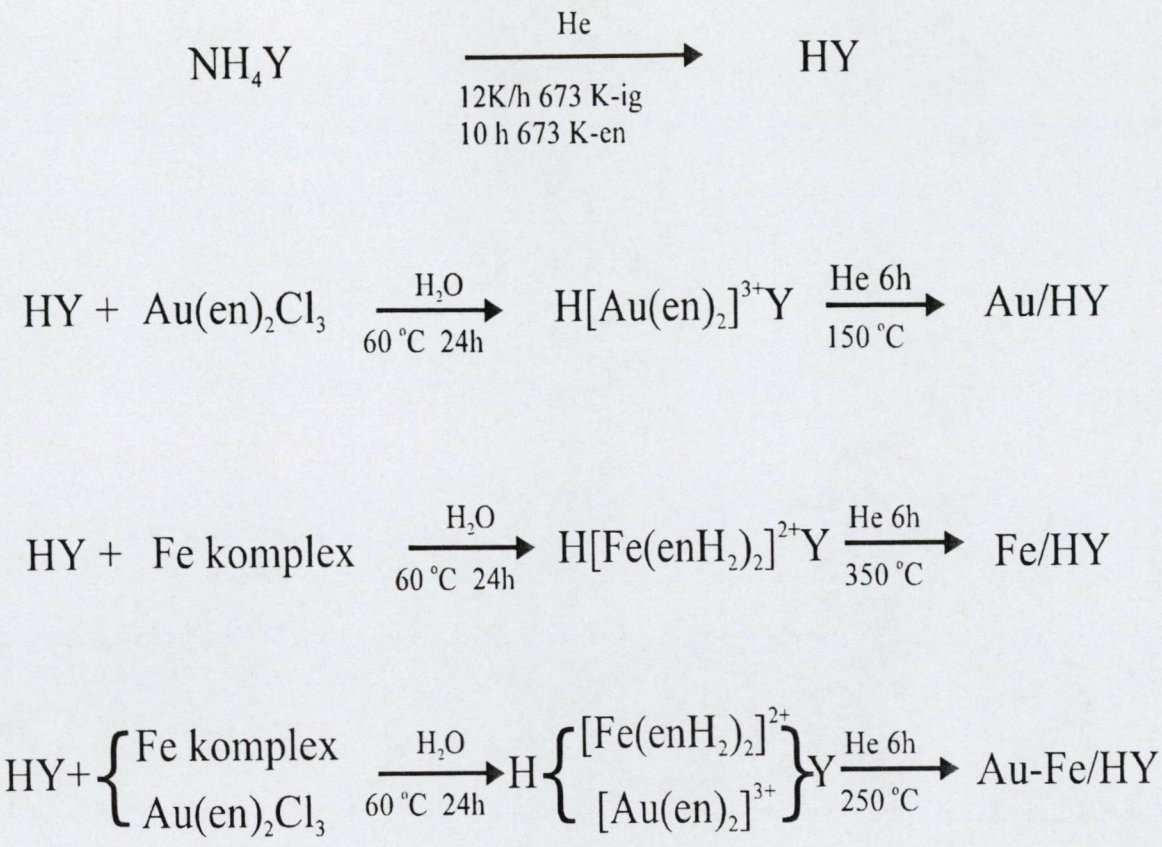
4.1.2. Az $1\%Au/Fe_2O_3$ katalizátor készítése koprecipitációval

A katalizátort $HAuCl_4$ (Aldrich) és $Fe(NO_3)_3x9H_2O$ (Merck) együtlecsapásával állítottam elő. A komponensek 60 ml vizes oldatát 400 ml, 1 mólos Na_2CO_3 vizes oldatába csepegtettem 7,5 ml/perc sebességgel 75 °C hőmérsékleten erős keverés közben [47]. Az együttlecsapott csapadék 18 órán át 77 °C-on az anyalúgban öregedett, majd forró vízzel

többször alaposan átmostam, szűrtem és három napig 80 °C hőmérsékleten szárítottam. A száraz katalizátort megőröltem és a 0,1-0,3 mm nagyságú szitafrakciót különítettem el a kísérletek elvégzésére.

4.1.3. Az Au-Fe/HY katalizátor készítése arany etiléndiamin autoredukciós módszerével

Az Au/HY katalizátort Fraissard leírásai alapján az arany-etiléndiamin komplex autoredukciós módszerével állítottuk elő [40, 60]. Az arany etiléndiamin komplexet Block receptje alapján készítettük [61]. A HY-nak nevezett $H_{0,8}Na_{0,2}Y$ zeolit hordozót az $NH_4(Na)Y$ (UOP LZY-64, Si/Al=2,7) zeolitból állítottam elő 30 órás, 12 °C/óra sebességű, 400 °C-ra történő felfűtéssel, majd 10 órás további, 400 °C-os melegítéssel. Az Au-Fe/HY preparálása során a HY zeolit megfelelő mennyiségét az $Au(en)_2Cl_3$ [en: etiléndiamin] és a $(-CH_2-NH_3)_2SO_4FeSO_4 \cdot 4H_2O$ 250 ml vizes oldatához adtuk. A keveréket 60 °C-on 24 órán keresztül 300 rpm sebességgel kevertettük. A minta autoredukcióját szűrés, és egy napos, szobahőmérsékleten történt szárítás után U-csöves reaktorban 6 l/óra nagyságú He áramban végeztem. Közben 60 °C/óra felfűtési sebességgel 250 °C-ra emeltem a hőmérsékletet, majd további két órán át ezen a hőmérsékleten tartottam a katalizátort. Az egyfémes Fe/HY katalizátort ugyanezzel a módszerrel készítettem azzal a különbséggel, hogy az autoredukciós kezelést 350 °C-on végeztem el. Az elkészült mintákat a maradék szennyeződés eliminálása miatt 24 °C/óra felfűtési sebességgel 300 °C-ra fütöttem 6 l/óra O_2 áramban, majd ezt követően 1 órás, 6 l/óra H_2 áramban ugyanezen a hőmérsékleten végrehajtott fűtéssel kezeltem. A preparálás folyamatait a 4.1.2. ábra mutatja.



4.1.2. ábra. A HY hordozós katalizátorok előállításának lépései.

4.2. Vizsgálati módszerek és berendezések

A gyakorlati eredmények részletes tárgyalása előtt bemutatom a munkám során felhasznált vizsgálati módszereket és berendezéseket.

4.2.1. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A minták összetételét, a komponensek kémiai illetve elektronállapotát fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk. A modell katalizátorok kémiai analíziséhez KRATOS ES 300 tipusú spektrométerben az atomi nívókat röntgen (Al Kα) gerjesztéssel, míg a valenciasávokat ultraibolya (He I és He II), valamint röntgen (Al Kα) gerjesztéssel is megmértük. A spektrumot FRR módban vettük fel, és referenciának a réz mintatartót használtuk. Az $FeO_x/SiO_2/Si(100)$ hordozó és az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ (PLD I, PLD II) katalizátorokat friss állapotban 2 keV energiájú Ar^+ ionbombázás után vizsgáltuk XPS-szel. A katalitikus reakcióban használt minta felületi összetételét is megmértük. A PLD I katalizátor termikus stabilitását in situ 600 °C-ra fűtéssel külön kísérletben vizsgáltuk.

Mindhárom katalizátor esetében az oxidációs és redukciós kezelések hatását egy KRATOS XSAM 800 XPS berendezéshez kapcsolt „ in situ " reakció cellában vizsgáltuk. Minden egyes esetben ugyanazokat a kezeléseket használtuk, mint a katalitikus mérések előtt. A minták friss, oxidált és redukált állapotaiban is felvettük a spektrumokat. A felvételeket Al Kα gerjesztéssel, FAT operációs módban készítettük és referenciának a szén csúcsot használtuk. A kapott csúcsok elemzését Gauss görbék illesztésével végeztük az Fe 2p csúcsra Shirley háttér levonása után, míg a többi csúcs esetében lineáris háttérkorrekció alkalmazása után. Az oxidáció és a redukció hatását mindegyik katalizátor esetében az Fe $2p_{3/2}$, az O 1s és az Au $4f_{7/2}$ csúcsok változásával követtük figyelemmel.

4.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és elektron diffrakció

A kezeletlen és az előkezelt katalizátorok mikrostruktúráját és morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. A méréshez Philips CM-20, valamint JEOL JEM CX II típusú mikroszkópokat használtunk. A kristályszerkezet meghatározására elektron diffrakciós felvételeket is készítettünk a minták különböző módon kezelt állapotaiban.

A PLD II katalizátor egy darabjáról ionmaratás után keresztmetszeti felvétel készült friss állapotban, valamint katalitikus reakciót követően. A PLD I minta esetében a preparálás során a kamrában jelen lévő réz mikrohálóra párologtatott réteget vizsgáltuk friss, oxidált és redukált állapotban. Zeolit hordozós katalizátor esetében mikrotom technikával azt vizsgáltuk, hogy az arany részecskék a zeolit üregeiben foglalnak-e helyet, vagy a külső falán.

4.2.3. Röntgen diffraktometria (XRD)

A rácsszerkezet vizsgálatára egy Guinier kamerával felszerelt Philips röntgen-diffraktométert használtunk, amely Cu Kα forrással volt szerelve. Az együttlecsapással készített mintákról kezeletlen és kezelt állapotban is diffraktogramokat készítettünk, és az aranyat nem tartalmazó, tiszta hordozót is megvizsgáltuk.

4.2.4. Röntgen fluoreszcencia (XRF) és promt-γ spektroszkópia

A katalizátorok fémtartalmát röntgen fluoreszcencia és promt-γ spektroszkópiás analízissel határoztuk meg. Promt-γ spektroszkópiában az atommag a besugárzó neutronok hatására gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztett állapotból a mag egy, az atommagra karakterisztikus γ foton kisugárzásával dezaktiválódik. E jelenség miatt a módszer alkalmas a mennyiségi analízisre [62].

4.2.5. Xe adszorpció és ^{129}Xe NMR

A ^{129}Xe NMR mérések előtt elkészítettük a minták Xe adszorpciós izotermáit. A vizsgálatokat egy konvencionális térfogati adszorpciós berendezésben 26 °C hőmérsékleten végeztük el a 20-1000 mbar Xe nyomástartományban. A mérési eredmények alapján ábrázoltuk az adszorbeált Xe atomok mennyiségét az alkalmazott egyensúlyi nyomás függvényében. Ez a mérési módszer a ^{129}Xe NMR mérésekkel együtt a porózus szilárd anyagok vizsgálatára alkalmazott módszer [63]. Abban az esetben, ha a zeolit ürege elég nagy ahhoz, hogy a Xe atom be tudjon jutni, akkor megállapítható, hogy az üregeiben van-e valami, vagy üres. Az általam készített HY hordozós minták esetében az Y zeolit szuperürege megfelelő méretű ahhoz, hogy a Xe atom beleférjen, ezért a módszer az Y szuperüregének

vizsgálatára alkalmas. Segítségével megállapítható, hogy az arany részecskék a zeolit külső felszínén, vagy a szuprüregben vannak-e. A ^{129}Xe NMR vizsgálatokat a 2-700 mbar Xe egyensúlyi nyomástartományban egy 400 MHz MSL Bruker spektrométeren végeztem 26 °C-on, a ^{129}Xe eltolódásait 110,64 MHz-en, 1s relaxációval és 0,5 ismétlési idővel mérve. Referenciának a nulla sűrűségre extrapolált tömbi xenon gáz eltolódását használtuk. A kapott eltolódásokat ábrázoltuk az adszorpciós izotermák alapján meghatározott, az adott egyensúlyi nyomáshoz tartozó Xe atomok mennyiségének függvényében.

4.2.6. CO oxidáció

A katalitikus aktivitás mérésére a szén-monoxid oxigénnel történő oxidációját választottuk teszt reakcióként. Ez a reakció jól ismert mechanizmusú különböző hordozott fémkatalizátorokon, mint pl. a platinán [64] és a palládiumon [65], és az utóbbi években egyre többet vizsgálják hordozott arany katalizátoron is [66, 28-31].

A méréseket statikus cirkulációs berendezésben tömegspektrometriás analízissel végeztük. A különböző katalizátorok jelenlétében követtük az azonos összetételű kiindulási gázkeverékben a CO és a CO_2 gázok koncentrációinak változását az idő függvényében. A képződött szén-dioxidot állandó nyomáson az intenzitás alapján mértük az m/e=44 csúcs alapján. A kiindulási gázkeverék minden alkalommal: 10 mbar CO + 10 mbar O_2 + 180 mbar He volt. A mérések során a tömegspektrumban a CO_2 44-es tömegszámnál megjelenő csúcsát, és a 28-as tömegszámnál a CO és CO_2 együttes hatására megjelenő csúcs intenzitását követtük figyelemmel. A kapott spektrumok kiértékeléséhez szükség volt a tömegspektrométer előzetes kalibrálására az előbb említett csúcsokra. A kalibrációs mérésekből kapott kalibrációs egyenesekből és az aktuálisan mért csúcsintenzitásokból számítottuk a gázelegyben adott időben jelen levő szén-dioxid és szén-monoxid mennyiségét. A szén-monoxid mennyiségét a 28-as csúcs intenzitásából számoltuk a szén-dioxid 28-as tömegszámnál megjelenő fragmentuma által okozott intenzitás figyelembe vételével. A csúcsintenzitásokból minden esetben kivontuk a tömegspektrométer fűtőszálán háttérként keletkező CO_2 intenzitását, amelyet külön méréssel határoztunk meg.

Az Au katalitikus hatásának bizonyítására, elvégeztük az aranyat nem tartalmazó, tiszta hordozók vizsgálatait is, ugyanolyan körülmények között mint az Au tartalmú mintáknál.

A katalizátorok és hordozók aktivitásának összehasonlítása miatt, minden esetben kiszámítottuk a szén-dioxid keletkezésének diagramja alapján a reakció kezdeti sebességét (r_o),

ami az n_{CO2}-idő grafikonok első néhány pontjára illesztett és a nulla pontba húzott egyeneseinek a meredeksége.

Modell katalizátorok esetében a CO oxidációs reakciót elvégeztük a minták friss, oxidált és redukált formáján is minden esetben 250 °C-on. A magas reakcióhőmérsékletet a minták kis aktív felülete magyarázza. A mintakészítésből adódóan a szilícium hordozó mérete 0,5-1 cm^2 nagyságúra limitált, azon kívül a szilícium lapnak csak az egyik oldalára lehet párologtatni a kívánt fémeket. Ezen a kis felületen csak néhány aktív hely alakulhat ki, ezért a reakció körülményeket ennek megfelelően kell megválasztanunk, hogy követhető mennyiségű reakciótermék alakuljon ki a gáztérben. Mivel a 250 °C hőmérsékleten már a sima hordozónak is lehet aktivitása a CO oxidációjában, ezért az aranyat nem tartalmazó mintákat is megvizsgáltuk ugyanilyen körülmények között.

Koprecipitációval készített 1%Au/Fe_2O_3 katalizátoron a reakciót 50 °C-on végeztem a minta friss, és kezelt állapotaiban is. Az előkísérletek során a tiszta hordozón is elvégeztük a tesztreakciót, de ekkor még magasabb hőmérsékleten, 100 °C-on.

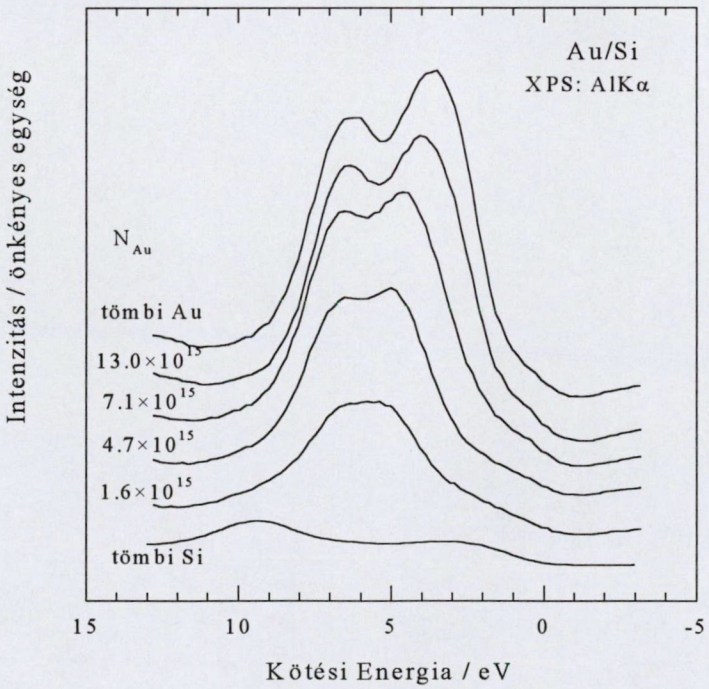
Zeolit hordozós arany mintáknál a katalitikus méréseket 300 °C-on végeztük. A friss, oxidált és redukált mintákon elvégzett mérések során és az eredmények analizálásakor minden esetben a megszokott módon jártunk el.

4.3. Az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ modell katalizátor vizsgálata

Impulzuslézeres párologtatással (PLD) készített $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ modellkatalizátor morfológiáját, elektronszerkezetét és katalitikus aktivitását vizsgáltuk XPS, TEM és CO oxidációs mérésekkel. Kétféle mintát szintetizáltunk, melyeket PLD I-nek és PLD II-nek neveztünk el. Mindkét mintát vizsgáltuk friss, oxidált-, és redukált állapotban. A friss megjelölés a minták preparálás utáni állapotára vonatkozik, míg az oxidáció 200 °C-os, 1 órás 'in situ' oxigénes kezelést, a redukció 200 °C-os, 1 órás 'in situ' hidrogénes kezelést jelent.

4.3.1. Elővizsgálatok

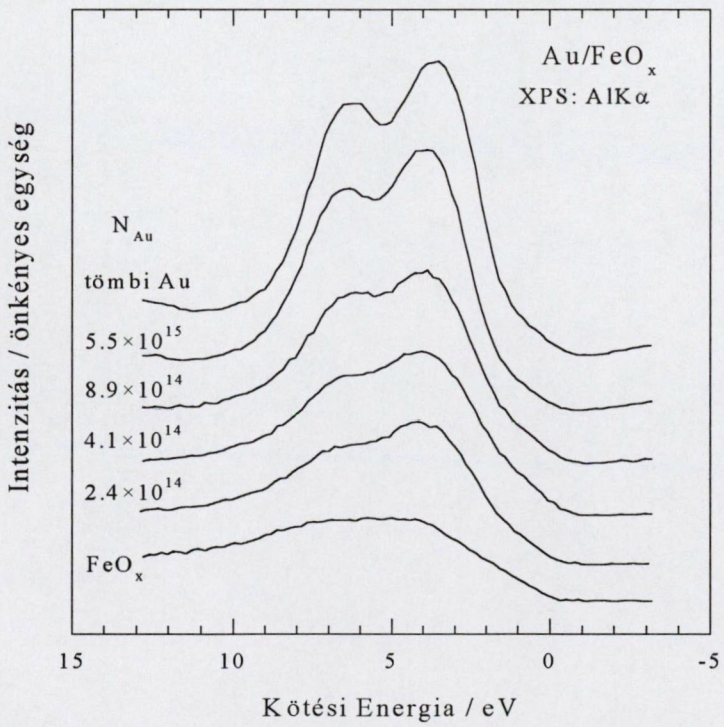
Annak érdekében, hogy egy egyszerű, jól definiálható, aktív aranyat tartalmazó modell katalizátort hozzunk létre, előzetes vizsgálatokra volt szükségünk. Szigetszerű arany réteget párologtattunk natív oxiddal borított Si(100) felületre. Az arany méretének hatását az elektron szerkezetre a minta 2 keV energiájú Ar^+ ionnal történő bombázása közben követtük úgy, hogy a bombázás különböző állapotaiban XPS felvételeket készítettünk (4.3.1. ábra).



4.3.1. ábra. Arany valenciasáv XPS spektrumai a visszaporlasztás különböző stádiumaiban SiO_2 felületen. N_{Au}: az arany felületi koncentrációja (db atom).

Az ionbombázás során az arany 5d vegyértékvonala a magasabb kötési energiák felé tolódik, ami azt jelzi, hogy a párologtatás után a felületen lévő, tömbi aranyat tartalmazó film átalakul atomosan diszpergált arany részecskékké, miközben az arany megtartja fémes állapotát. Az elektronsáv eltolódása ellenére a katalitikus aktivitásban nem volt növekedés sem a kiindulási állapothoz képest, sem pedig a sima SiO_2/Si(100) hordozó aktivitásához képest. Ez a tény azt jelzi, hogy nem csak a részecskeméret és a hozzá kapcsolódó elektronszerkezeti változások a fontosak ahhoz, hogy az arany aktív fémmé alakuljon, vagy legalábbis nem ebben a mérettartományban. Haruta és munkatársai ugyan kimutatták a részecskeméret hatását olyan nem redox hordozón, mint például az $Mg(OH)_2$, azonban az arany részecskék mérete sokkal kisebb, 1nm körüli volt [45].

A hordozó hatásának vizsgálata érdekében vas-oxidot tartalmazó szilícium hordozót, FeO_x/SiO_2/Si(100), és aranyat tartalmazó Au/FeO_x/SiO_2/Si(100) katalizátort preparáltunk ugyanazzal a technikával és arany tartalommal, ahogyan később a PLD I mintát készítettük. A 4.3.2. ábrán látható, hogy az ionbombázás sokkal kisebb eltolódást okozott az Au 5d



4.3.2. ábra. Arany valenciasáv XPS spektrumai a visszaporlasztás különböző stádiumaiban FeO_x felületen. N_{Au}: az arany felületi koncentrációja (db atom).

vegyértéksávban, mint korábban a vas-oxidot nem tartalmazó minta esetében. Csak a dublett alacsonyabb kötési energiájú csúcsa tolódott el kis mértékben a nagyobb kötési energiák felé, ami az 5d állapotok valamiféle átrendeződését jelzi. A katalitikus aktivitásban viszont jelentős növekedés történt mind a kiindulási állapothoz képest, mind pedig az aranyat nem tartalmazó hordozó aktivitásához képest. A kezdeti reakciósebességek értékei $0{,}9x10^{-3}$, $1x10^{-3}$, $2{,}2x10^{-3}$ és $3{,}4x10^{-3}$ μmol mg_{kat}^{-1} min^{-1} a $SiO_2/Si(100)$, $Au/SiO_2/Si(100)$, $FeO_x/SiO_2/Si(100)$ és az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ mintákra külön-külön.

4.3.2. Az előkezelések hatása az arany nanorészecskéken

Az előkísérletek során megállapítottuk, hogy a CO oxidációs reakcióban a legaktívabb az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ katalizátor. Az előkezelések hatását az ilyen összetételű PLD I és PLD II katalizátorokon vizsgáltuk. Először a friss mintákon végrehajtott XPS és TEM mérések eredményeit mutatom be.

Mivel a minták preparálása "ex situ" történt, ezért várható, hogy a felületük szénhidrogén-, és víztartalmú réteggel fedett, így minden egyes eredmény értékelésénél felületi korrekciót kell figyelembe vennünk. A PLD II minták analizálásakor a Zalm által leírt módszert alkalmaztuk [67], míg a PLD I katalizátor esetében ettől eltérő megközelítésre volt szükség.

A 4.3.1. és a 4.3.2. táblázatokban az Au 4f és az Fe 2p tömbi szintek adatai találhatók az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ összetételű, friss PLD I és a PLD II mintákra külön-külön.

4.3.1. táblázat
A friss PLD I minta FeO_x rétegének felületi összetétele és az összetevők jellemzése XPS alapján.

Kezelés	Összetétel (at%)	Kötési Energia (eV)	Lehetséges kémiai állapot
2 perc 2 keV Ar^+ ion bombázás	[Fe]: 39.3 [O]: 45.8 [C]: 14.8	Fe $2p_{3/2}$: 710.6 O 1s: 530.1 O 1s: 531.5 C 1s: 285.1	Fe^{3+}+Fe^{2+} Fe-O -OH szénhidrogének
10 perc 2 keV Ar^+ ion bombázás	[Fe]: 44.3 [O]: 49.8 [C]: 5.9	Fe $2p_{3/2}$: 710.6 O 1s: 530.2 O 1s: 531.6 C 1s: 285.1	Fe^{3+}+Fe^{2+} Fe-O -OH szénhidrogének

A 4.3.1. táblázat adatai a PLD I katalizátoron a felületi szén csökkenését mutatják az Ar^+ ionbombázás során, ami azt is jelzi, hogy a szén alapvetően jelen van a felületen. A felületi vas-oxid összetétel megközelítőleg $Fe_{0,46}O_{0,54}$, ami a FeO és Fe_3O_4 közötti sztöchiometrikus összetételnek felel meg jelezve a Fe^{2+} és Fe^{3+} jelenlétét. Ez jó egyezést mutat a Fe $2p_{3/2}$ kötési energia értékkel. A további ionbombázás csak kis mértékben változtatta meg az összetételt. A mérések során nem tapasztaltunk helyi töltődési effektust, ami abban nyilvánult meg, hogy az általunk a C 1s csúcsra kapott kötési energia értéke jó egyezést mutatott az irodalomban megadott értékkel. A csúcs alakja jól fittelhető volt egyetlen Gauss görbével. Az O 1s csúcs fitteléséhez azonban mindig legalább két komponensre volt szükségünk. A nagyobbik komponens 530,0 eV környékén jelent meg, ami karakterisztikus az Fe-O kötésekre, míg a kisebbik komponens 531,7 eV környékén volt jelezve az O-H kötéseket még ionbombázás után is. Ezen felül még egy harmadik komponens létezését is feltételezni kellett a kielégítő közelítéshez 533,0 eV környékén, ami a felületen adszorbeált vizet jelzi.

A 4.3.2. táblázatban a friss PLD II katalizátorra vonatkozó XPS adatok találhatók.

4.3.2. táblázat
A friss PLD II minta összetétele és az öszetevők jellemzése XPS mérés alapján.

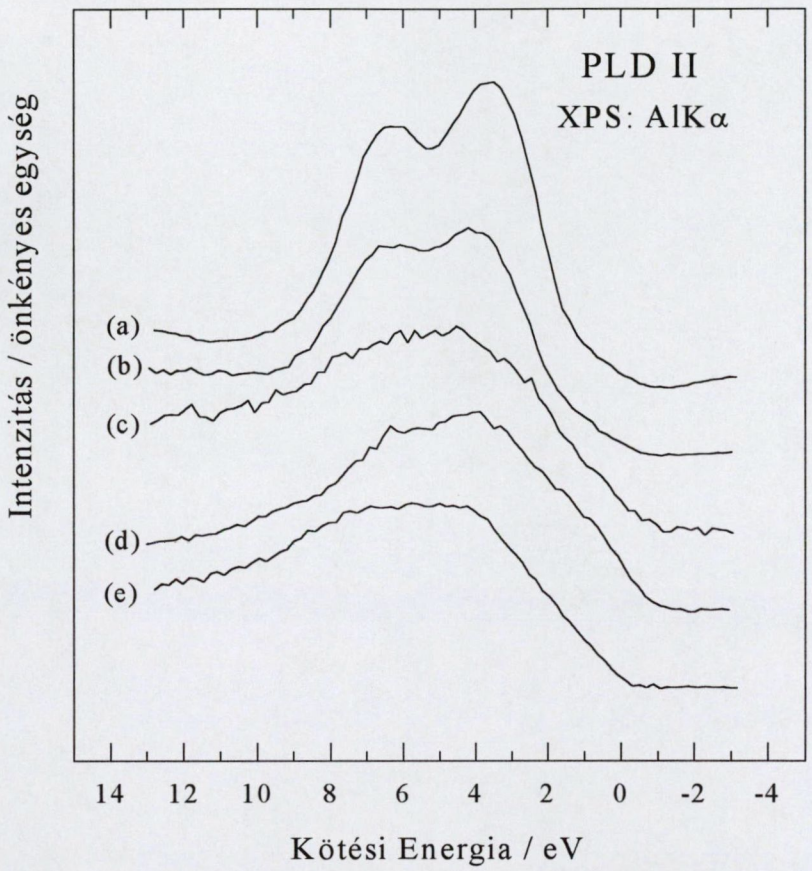
Kezelés	Összetétel (at%)[a] mért	számított[b]	Kötési Energia (eV)	Kémiai állapot	Au sűrűség (atom/cm^3)
friss	[Au]: 5.7 [Fe]: 34.6 [O]: 38.5 [C]: 21.2	[Au]: 6.6 [Fe]: 45.4 [O]: 47.9 $D_C \approx 0.4$ nm	Au $4f_{7/2}$: 84.3 Fe $2p_{3/2}$: 710.8 O 1s: 530.2 O 1s: 532.0 C 1s: 284.9	Fe^{3+}+Fe^{2+} Fe-O -OH szénhidrogének	
5 perc 2 keV Ar^+ ion bombázás	[Au]: 6.1 [Fe]: 37.8 [O]: 42.8 [C]: 13.3		Au $4f_{7/2}$: 84.3 Fe $2p_{3/2}$:710.6 O 1s: 530.0 O 1s: 531.5 C 1s: 285.0	Fe^{3+}+Fe^{2+} Fe-O -OH szénhidrogének	$7\pm1.5\times10^{21}$

[a] feltételezve, hogy az Au homogén eloszlású a FeO_x mátrixban
[b] figyelembe véve a szén-, és oxigen tartalmú fedőréteget [67]

Mivel a széntartalom viszonylag magas érték, egy felületi korrekciós algoritmust használtunk 0,4 nm vastagságú fedőréteget feltételezve. Az FeO_x mátrix tulajdonságai hasonlóak voltak az aranyat nem tartalmazó minta tulajdonságaihoz. A minta arany tartalmának meghatározásához azt feltételeztük, hogy az arany atomi szinten diszpergált. Ez az egyszerűsítés a valódi arany

tartalom alulbecslését eredményezi, hiszen az arany olyan nagyságú részecskékké kondenzálódott, amelyeknek a mérete összehasonlítható az Au mátrixból származó Au $4f_{7/2}$ elektronok szabad úthosszával. Az Au $4f_{7/2}$ csúcs kötési energiája egyébként nagyobb, mint a tömbi fázisban.

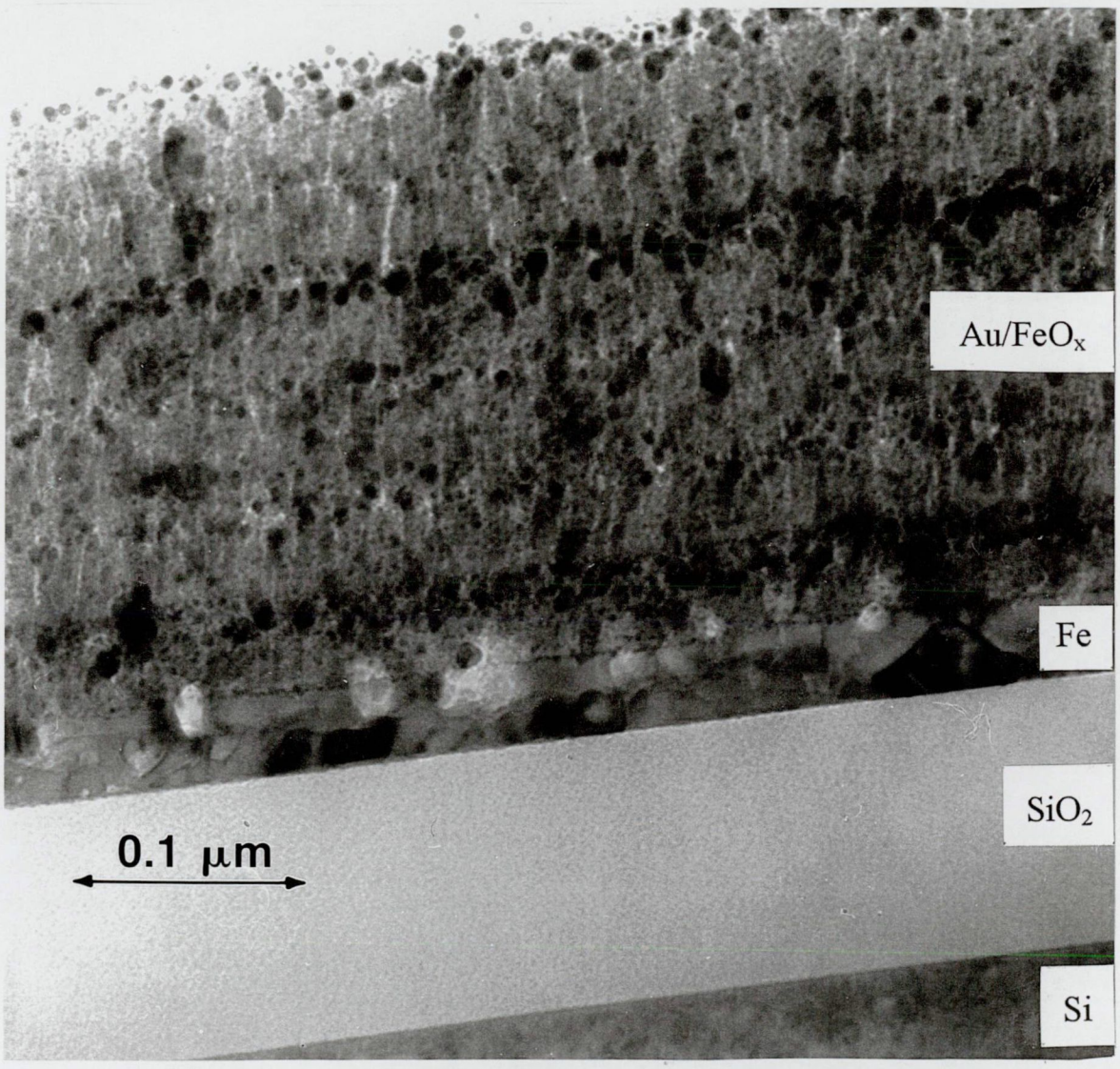
A 4.3.3. ábrán a PLD II kötési sávjainak vizsgálata a különböző állapotú katalizátor esetén felfed néhány változást.



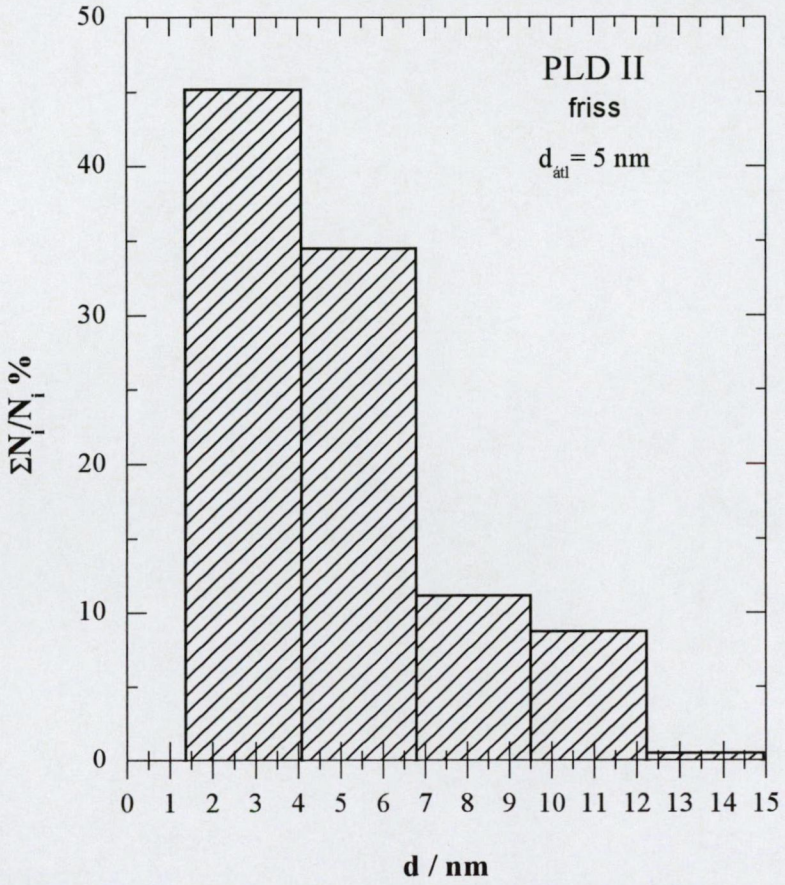
4.3.3. ábra. PLD II katalizátor XPS valenciasáv spektrumai: (a)tömbi Au, (b) friss, (c) katalitikus mérés után, (d) a c minta ionbombázás után, (e) FeO_x referencia.

Elsősorban egy kis mértékű eltolódás figyelhető meg az 5d állapot alacsonyabb kötési energiájú komponensében, ami nagyon hasonlít az ionbombázás által kiváltott méretcsökkenés hatásához (4.3.2. ábra). Az eredmények azt sugallják, hogy az aranytartalom egy része nagyon kis részecskék formájában, esetleg atomosan diszpergáltan lehet a FeO_x mátrixban. Ez tulajdonképpen természetes következménye a nemegyensúlyi preparálási eljárásnak, és jó egyezést mutat a TEM eredményekkel.

A PLD II minta mikrostruktúráját keresztmetszeti TEM felvételekkel vizsgáltuk. A 4.3.4. ábrán egy tipikus felvétel látható, ahol a minta felépítésén kívül a mikrostruktúrája is jól látható. A Si(100) szubsztrát egy 100 nm vastagságú amorf SiO_2 réteggel borított, amelyen 40 nm vastag polikristályos Fe film látható. A vas filmet borító 260 nm vastagságú Au/FeO_x rétegben, és a réteg tetején jól láthatóak a sötét, többé-kevésbé gömb alakú nagyobb arany részecskék, amelyek sávokban helyezkednek el. A sávok között kisebb részecskék is megfigyelhetők, ezért azt feltételezzük, hogy a nagyobb részecskék a kis részecskék koagulásával alakulhattak ki valószínűleg a párologtatás aktuális szüneteltetésekor létrejött felületen. Az ilyen sáv kialakulása a minta végleges felületén alátámasztja ezt a feltevést. A felvétel alapján a felülethez közel eső réteget figyelembe véve készített méreteloszlás diagram, az előzőekben tárgyaltak miatt, természetesen teljesen aszimmetrikus (4.3.5. ábra).



4.3.4. ábra. A friss PLD II minta keresztmetszeti TEM felvétele.



4.3.5. ábra. Arany részecskeméret eloszlás friss PLD II mintán.

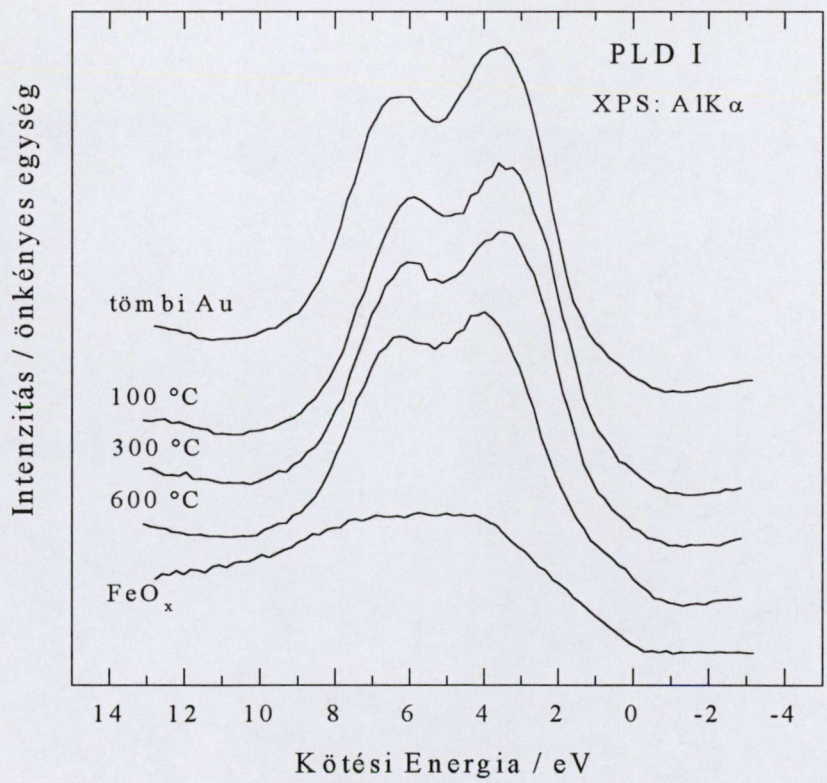
A FeO_x mátrix amorf struktúrájú, ami a szobahőmérsékleten végzett preparálás eredménye. Magasabb hőmérsékleten ugyanis kristályos vas-oxid réteg keletkezik [68, 69]. Az elektrondiffrakciós felvételeken a fémes arany és a különböző vas-oxid fázisokból származó jelek láthatók. Mivel az egyes FeO_x fázisok rácstávolságai közel esnek egymáshoz és az arany értékeihez is, ezért a diffrakciós adatok alapján a fázisok pontos azonosítása nem lehetséges.

A PLD I minta esetében az XPS eredmények sokkal nehezebben értékelhetőek, mint a PLD II katalizátoron. A friss katalizátoron mért intenzitás értékek, valamint a felület ionbombázással történő tisztítása egyértelműen bebizonyította a szennyező felületi réteg jelenlétét, azonban a felületi korrekciós algoritmus közvetlen alkalmazásakor elfogadhatatlanul nagy arany mennyiség adódik a katalizátor körülbelül 2 nm vastagnak tekintett felső részében. Ráadásul UPS vizsgálatok azt mutatták, hogy az arany csak mintegy néhány tized nanométeres vastagságban létezik, ami összehasonlítható a felületi rétegen keresztül UV-val gerjesztett

elektronok átlagos szabad úthosszával. Ennek alapján az intenzitás értékeket annak feltételezésével számoltuk, hogy a FeO_x hordozó egy része (TEM felvétel alapján meghatározott) tiszta arany részecskékkel borított, míg a fentmaradó része egy szénhidrogén-, és víztartalmú réteg alatt van takarva. Ez a modell, bár még mindig túlegyszerűsített, azonban jól egybevág a kapott intenzitás adatokkal, és fizikailag elfogadható arany mennyiséget és hordozó összetételt eredményez a számítás.

A friss PLD I minta összetételét és tömbi jellemzését a 4.3.3. táblázat első sora tartalmazza. Az arany szigetek vastagsága az említett modell alapján számítva 2 nm körüli, ami szintén elfogadható, a várakozásoknak megfelelő érték.

Külön kísérletben vizsgáltuk a PLD I minta termikus stabilitását. Az elektronstruktúrát és a felületi összetételt lépésenként 30 percnyi, szobahőmérséklettől 600 °C-ig terjedő intervallumban, vákuum alatt történő melegítés után XPS-szel mértük. Az adatokat a 4.3.3. táblázat tartalmazza, a kötési sáv spektrumai pedig a 4.3.6. ábrán láthatóak.



4.3.6. ábra. Vákuumban hőkezelt PLD I minta XPS valenciasáv spektrumai a kezelés hőmérsékletét jelezve.

4.3.3. táblázat

A PLD I minta összetétele és az öszetevők jellemzése XPS mérés alapján

Hőkezelés	Összetétel (at%) mért[a]	Összetétel (at%) számított[b]	Kötési Energia (eV)	Kémiai állapot	Au felületi koncentráció (atom/cm^2)
friss	[Au]: 18.3 [Fe]: 6.3 [O]: 17.6 [C]: 57.6	szubsztrát: [Fe]: 38.5 [O]: 61.5	Au $4f_{7/2}$: 84.0 Fe $2p_{3/2}$: 710.9 O 1s: 529.9 O 1s: 531.5 O 1s: 533.1 C 1s: 285.0	Au^0 Fe^{3+} Fe-O -OH víz szénhidrogének	$4.0\pm0.5\times10^{15}$
30 perc 100°C-on	[Au]: 18.8 [Fe]: 7.3 [O]: 18.2 [C]: 55.6	szubsztrát: [Fe]: 40.0 [O]: 60.0	Au $4f_{7/2}$: 83.9 Fe $2p_{3/2}$: 710.9 O 1s: 529.9 O 1s: 532.6 C 1s: 284.7	Au^0 Fe^{3+} Fe-O -OH + víz szénhidrogének	$3.6\pm0.5\times10^{15}$
további 30 perc 200°C-on	[Au]: 15.5 [Fe]: 10.7 [O]: 21.1 [C]: 52.7	szubsztrát: [Fe]: 40.0 [O]: 60.0	Au $4f_{7/2}$: 83.9 Fe $2p_{3/2}$: 710.9 O 1s: 529.9 O 1s: 532.1 C 1s: 284.7	Au^0 Fe^{3+} Fe-O -OH szénhidrogének	
további 30 perc 300°C-on	[Au]: 15.2 [Fe]: 14.2 [O]: 23.0 [C]: 47.6	szubsztrát: [Fe]: 39.0 [O]: 61.0	Au $4f_{7/2}$: 84.0 Fe $2p_{3/2}$: 710.7 O 1s: 530.0 O 1s: 532.7 C 1s: 284.7	Au^0 $Fe^{3+}(+Fe^{2+})$ Fe-O -OH szénhidrogének	
további 30 min 400°C-on	[Au]: 12.7 [Fe]: 16.6 [O]: 22.2 [C]: 48.5	szubsztrát: [Fe]: 45.0 [O]: 55.0	Au $4f_{7/2}$: 84.0 Fe $2p_{3/2}$: 710.6 O 1s: 530.1 O 1s: 532.1 C 1s: 284.9	Au^0 $Fe^{3+}(+Fe^{2+})$ Fe-O -OH szénhidrogének	
további 30 min 600°C-on	[Au]: 10.4 [Fe]: 23.0 [O]: 22.0 [C]: 44.6	szubsztrát: [Fe]: 45.0 [O]: 55.0	Au $4f_{7/2}$: 84.3 Fe $2p_{3/2}$: 710.1 Fe $2p_{3/2}$: 706.9 O 1s: 530.3 C 1s: 284.5	Au^0 Fe^{2+} Fe^0 Fe-O grafit	

[a] feltételezve, hogy a minta az összetevők homogén keveréke

[b] a szövegben részletezve

Egészen 300 °C-ig az említett modell alapján meghatározott szubsztrát összetétel közel áll a Fe_2O_3-hoz. A mért Fe $2p_{3/2}$ értékek is ezt sugallják. A kötési sáv spektrumaiban az 5d és 6s sávokhoz kapcsolódó struktúrák tisztán megkülönböztethetőek a hordozó járulékától és tulajdonképpen megegyeznek a tömbi arany értékeivel ugyanúgy, mint ahogy az a $4f_{7/2}$ sáv értékeinél is megfigyelhető. Magasabb hőmérsékleteken a vas-oxid redukciója jelentőssé válik, és 500 °C felett már a fémes vas megjelenése is detektálható, ami a Fermi szintnél növekvő intenzitású fotoemissziós hozzájárulást eredményez. A magas hőmérsékletű redukció hatására csökkenés volt megfigyelhető a felületi arany tartalomban.

A jelenség magyarázata lehet, hogy a részlegesen redukálódott vas-oxid részecskék az arany felületére migrálnak, és azok hordozóval határos részét befedik. Ez a migráció okozhatja a felületi arany tartalom csökkenését. A kis eltolódás az Au 4f kötési energiában, valamint a kisebb kötési energiájú Au 5d állapotok és a kötő pályák csökkenő félértékszélességei egyértelműen változásokat mutatnak az arany közvetlen környezetében, ami öszhangban van az arany felületén megjelenő vas-oxid réteggel. Mindamellett a termikus kezelés során tapasztalt struktúrális változások a minta CO oxidációs reakcióban mutatott katalitikus aktivitásának a csökkenését is eredményezik - ahogy azt később látni fogjuk - még akkor is, ha a minta még mindig jelentős mennyiségű aranyat tartalmaz.

Az oxidációs kezelés után a PLD I és a PLD II minták XPS spektrumai nagyon hasonló elektronállapotokat mutatnak mind az FeO_x, mind pedig az Au esetében, amit a 4.3.4. táblázatban foglaltam össze.

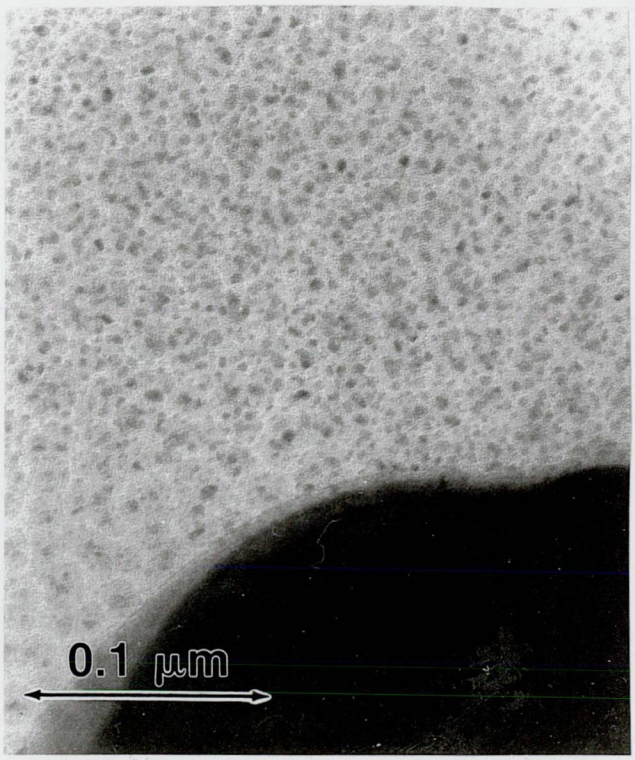
4.3.4. táblázat
Az in situ kezelt PLD I és PLD II katalizátorok XPS jellemzése

	PLD I			PLD II		
Kezelés	Megfigyelt csúcsok	K.E. (eV)	Felületi Au/mg	Megfigyelt csúcsok	K. E. (eV)	Felületi Au/mg
friss	Au 4f Fe 2p	84.2 710.7	$7.88*10^{-4}$	Au 4f Fe 2p	84.3 710.8	$15.23*10^{-4}$
oxidált	Au 4f Fe 2p	84.5 711.3	$6.30*10^{-4}$	Au 4f Fe 2p	84.5 711.3	$6.34*10^{-4}$
redukált	Au 4f Fe 2p	84.5 710.4	$5.25*10^{-4}$	Au 4f Fe 2p	84.6 710.7	$2.53*10^{-4}$

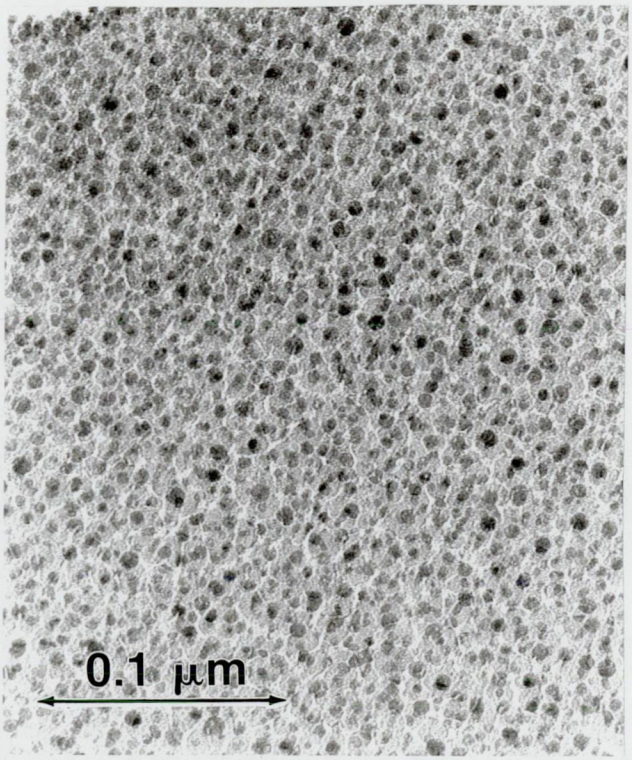
Mindkét mintának hasonló az aranytartalma, ha csak néhány atomrétegnyi mélységet vizsgálunk. Ez nagyon fontos a katalitikus eredmények értékelésénél. Az Au 4f csúcsok pozíciója nem változott jelentősen sem az oxidáció, sem pedig a redukció hatására egyik mintán sem, ugyanakkor a redukciót követően a felületi aranytartalom lecsökkent.

A friss állapotban az Fe 2p csúcs 710,7-710,8 eV kötési energia értéke az Fe_{3+} állapotnak felel meg Fe_2O_3 vagy FeO(OH) formában (4.3.4. táblázat). Mindamellett jelentős, mintegy 1 eV eltolódás figyelhető meg az Fe 2p csúcsok pozíciójában mindkét mintában az oxidációs és redukciós kezeléseket figyelembe véve. Az XPS spektrumokban az oxidációt és redukciót követően az arany csúcsok változatlan helyzete valószínűleg a FeO_x rétegnek az arany elektronállapotaira ható stabilizáló hatásának tulajdonítható, ami együtt jár az arany detektált felületi csökkenésével is. Az Fe 2p kötési energia értékei a kezelések során a várt irányba tolódtak el: vákuumban és hidrogén alatti melegítéskor a vas-oxid réteg kis mértékben redukálódott, míg oxigénes kezeléskor növekedett az oxidációs állapota.

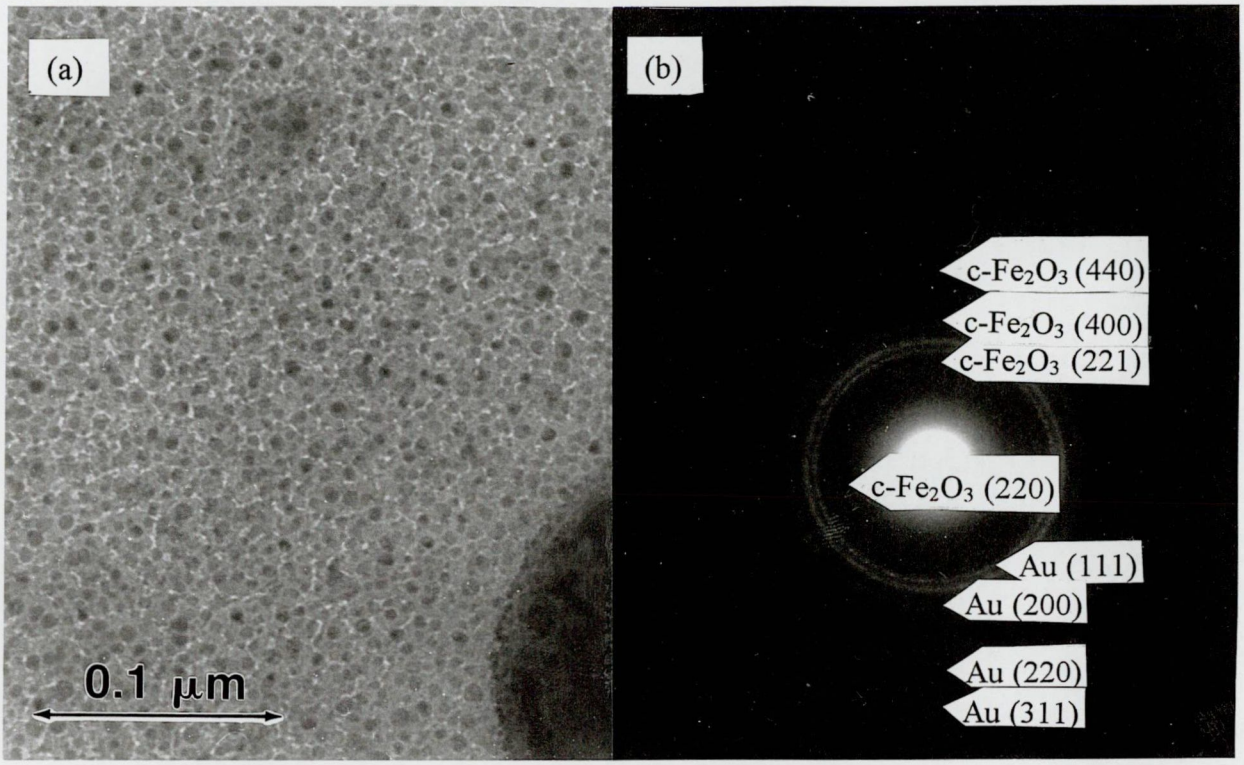
A PLD I mintáról készült TEM felvételek a 4.3.7.-4.3.9. ábrákon láthatóak.



4.3.7. ábra. Friss PLD I minta TEM képe.



4.3.8. ábra. Oxidált PLD I minta TEM képe.

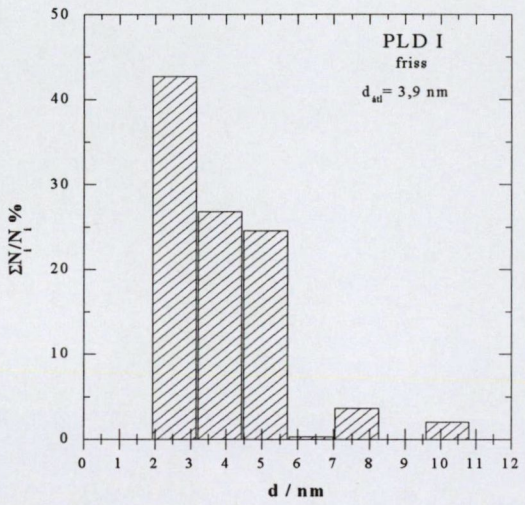


4.3.9. ábra. Redukált PLD I minta: (a) TEM képe, (b) elektrondiffrakciós képe jelezve az arany, és az újonnan megjelenő vas oxid fázisait.

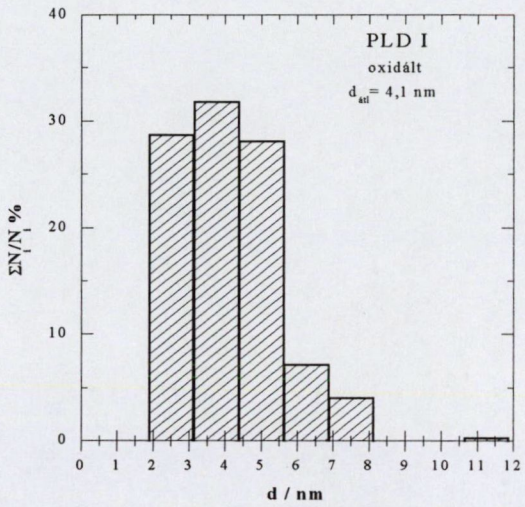
A minta kezelésekor ugyanazokat a körülményeket használtuk, mint korábban is. A kezelések során a legérdekesebb változást a hordozó vas-oxid rétegben figyelhetjük meg. Míg a friss állapotban (4.3.7. ábra) a hordozó csak gyenge kontrasztot ad, addig a kezelések hatására sötétebbé válik. Ezzel egyidőben a friss és oxidált minta elektron diffrakciós képein csak a polikristályos arany vonalai azonosíthatók, ugyanakkor redukciót követően az FeO_x hordozó új, kristályos állapotát bizonyító vonalak jelennek meg (4.3.9b ábra). Ez az új fázis a maghemite-c fázis, amely az Fe_2O_3 köbös formája ellentétben a hematit romboéderes formájával. A TEM képek alapján készült méreteloszlás diagramok, melyek a 4.3.10.-4.3.12. ábrán láthatóak, folyamatos átalakulást mutatnak egy sok kis részecskét tartalmazó aszimmetrikus eloszlástól egy sokkal szimmetrikusabb, ám nagyobb részecskéket tartalmazó eloszlásig.

Fontos megjegyezni, hogy a friss minta FeO_x rétege többé-kevésbé amorf kontrasztot ad számos, széles mérettartományba eső sötét ponttal. Ezeket a pontokat arany részecskéknek

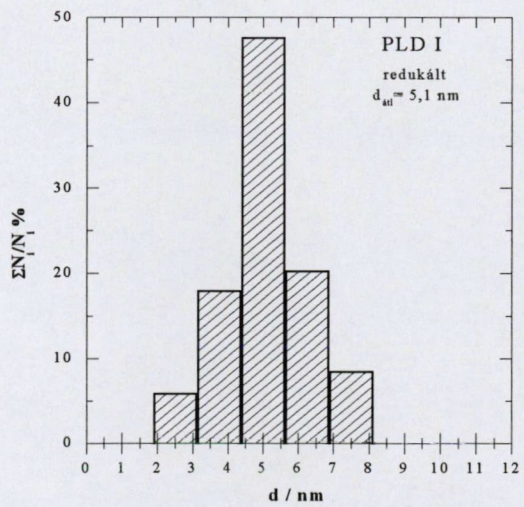
azonosítottuk, és az átlagos részecskeméret 3,8 nm-nek adódott. Ugyanennek a mintának az elektrondiffrakciós felvételében a polikristályos arany vonalai egyértelműen kimutathatóak. A vas-oxid különböző kristályos állapotaira vonatkozó diffrakciós vonalakat nem lehet azonosítani, mert azok ráadásul még fedésben is lehetnek az arany vonalaival, különösen az Fe_2O_3 esetében. Az oxidációs és redukciós kezelésekkel kapcsolatban elmondható, hogy oxidáció után a részecskeméret kis mértékben megnövekedett (4,1 nm) és a méreteloszlás homogénebb lett, valamint az elektron diffrakciós képeken továbbra is csak az arany vonalai láthatóak. Redukciót követően az arany részecskék mérete tovább nőtt (5 nm) és az arany vonalai mellett megjelent a FeO_x egy kristályos fázisa.



4.3.10. ábra. Friss-,



4.3.11. ábra. Oxidált-,



4.3.12. ábra. Redukált-

PLD I minták TEM felvételek alapján készült arany méreteloszlás diagramjai.

Az XPS és TEM eredmények rövid összefoglalásaként elmondható, hogy a PLD I és PLD II rendszerek között szoros hasonlóság figyelhető meg. Az impulzuslézeres párologtatással előállított hordozó amorf struktúrát mutat függetlenül az aktuális összetételétől. Az alkalmazott kezelések során azután ez az amorf réteg átalakul egy kompaktabb, mindkét esetben legalább részlegesen kristályos redukált fázissá. Az átalakulás során a felületi arany koncentrációban jelentős csökkenés figyelhető meg.

4.3.3. Katalitikus eredmények

A katalitikus mérések során a különböző mintákon végzett CO oxidációs reakció kezdeti reakciósebességét határoztuk meg. Az előkísérletek során a gáztérben keletkezett CO_2 mennyiségét (n_{CO2}) a katalizátor 1 mg mennyiségére vonatkoztatva adtuk meg azért, hogy az értékek összehasonlíthatóak legyenek az aranyat nem tartalmazó minták kezdeti reakciósebesség értékeivel. A PLD I és a PLD II katalizátoroknál a keletkezett CO_2 mennyiséget viszont a felületi arany mennyiségre vonatkoztattuk. A kezdeti reakciósebesség (r_0) értékeit az n_{CO2}-idő grafikonok alapján számítottuk. Az előkísérletekben vizsgált minták katalitikus aktivitása az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ > $FeO_x/SiO_2/Si(100)$ > $Au/SiO_2/Si(100)$ > $SiO_2/Si(100)$ sorrendben csökkent.

A vizsgált katalizátorok közül az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ mintának van a legnagyobb kezdeti aktivitása. Ez az eredmény az XPS és TEM vizsgálatok eredményeivel együtt azt mutatja, hogy az arany nanorészecskék és a vas-oxid között kialakult kölcsönhatás stabilizálja az arany fémes jellegét, aminek köszönhetően az Au/FeO_x katalizátornak megnövekedett a katalitikus aktivitása a CO oxidációs reakcióban a többi mintához képest.

Az irodalomban eltérő adatok találhatók arra vonatkozólag, hogy a különböző előkezelések milyen hatással vannak az arany katalizátor struktúrájára. Az Au/TiO_2 katalizátor növekvő hőmérséklet mellett oxigénben vagy hidrogénben történt kalcinálása külön-külön növelte, vagy csökkentette a részecske méretet [37]. Ennek megfelelően a minta katalitikus aktivitása a CO oxidációs reakcióban növekedett a kalcinálási hőmérséklet emelkedésével, amit a szerzők annak tulajdonítanak, hogy a kezelés során a mintában kezdetben jelenlévő $Au(OH)_3$ redukálódott és kialakult az Au/TiO_2 határfelületi réteg. Ezzel ellentétben mások az aktivitás csökkenését figyelték a CO oxidációjában a kalcinálási hőmérséklet emelésével Au/Fe_2O_3 katalizátor esetében, amit XPS mérések alapján azzal magyaráztak, hogy az arany vegyérték állapota az $Au(OH)_3$-ból kiindulva az Au_2O_3 állapoton keresztül a fémes aranyra jellemző

állapotba kerül [48]. A felsorolás tovább bonyolódik, ha az Au/TiO_2 és az Au/ZrO_2 katalizátorokat hasonlítjuk össze [53]. Az első esetben csak kalcinálás után kaptak megfigyelhető katalitikus aktivitást, miközben a fentiekkel összhangban, redukált arany volt jelen a mintában. Az utóbbi esetben viszont a CO oxidációban mutatott katalitikus aktivitást pozitívan polarizált arany atomok jelenlétének tulajdonították.

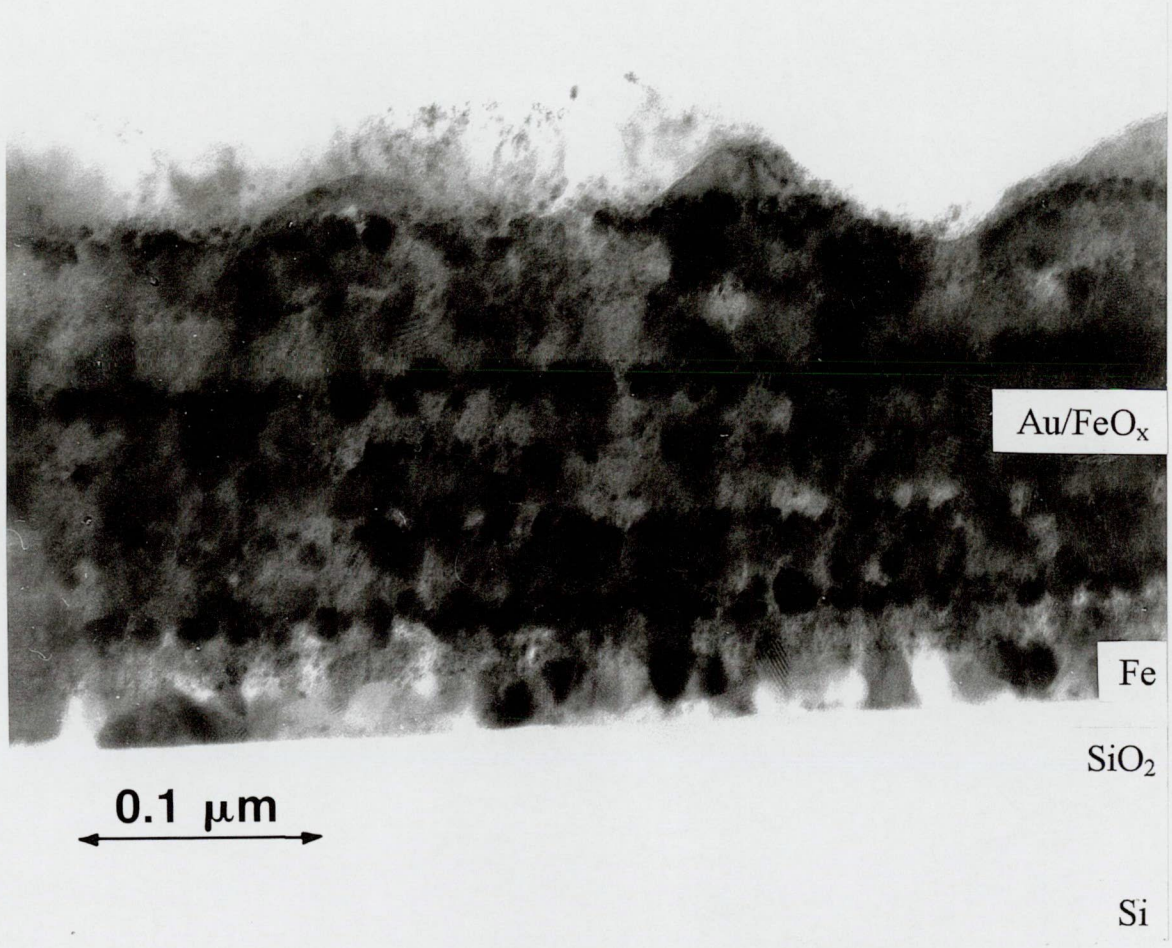
Egykristályon végzett kísérletek mindamellett azt bizonyították [46], hogy amikor fém aranyat párologtattak a TiO_2 egykristály felületére (vagyis nem arany ion volt a kiindulási anyag), akkor a katalitikus aktivitásnak maximuma mutatkozott abban a pontban, ahol az arany elektronstruktúrája éppen a fémes és ionos állapot közötti átmenet határán volt. A katalitikus aktivitás kialakulásához valóban a fémes arany jelenléte szükséges, de ezen felül még nagyon fontos a hordozó és a fém között, a határfelületi rétegében kialakult erős kölcsönhatás.

Mindezek ismeretében most már vállalkozhatunk a PLD I és PLD II katalizátorokon a különböző előkezelések után végzett XPS, TEM és katalitikus mérésekből kapott eredmények közötti összefüggések tárgyalására. A két típusú katalizátor nagyon hasonló viselkedést mutat az azonos kezeléseket követően. Mindkét esetben az oxidált állapotban lévő minta mutatta a legjobb katalitikus aktivitást a CO oxidációs reakcióban. Ennek két oka van. Az egyik, hogy az oxidáció eltávolítja a szennyező réteg egy részét, a másik, hogy az amorf, erősen oxidált állapotban lévő vas-oxid stabilizálódhat. Hidrogénes redukció ugyanakkor jelentősen csökkentette az aktivitást mindkét esetben, amely részben a vas redukciójának (XPS), részben pedig a részlegesen kristályos forma (TEM) megjelenésének köszönhető. Mindemellett a PLD II mintánál kisebb csökkenés figyelhető meg a katalitikus aktivitásban redukció után, ami jól egyezik az XPS adatokkal: a vas ezen a mintán a PLD I mintához viszonyítva kevésbé redukálódik, vagyis oxidáltabb állapotban marad, amely állapot az előzőek szerint szükséges a katalitikus aktivitás kialakulásához. A katalitikus mérések eredményeit a 4.3.5. táblázatban mutatom be.

4.3.5. táblázat
A PLD I és PLD II katalizátorok r_0 kezdeti reakciósebesség értékei 250 °C-on.

Kezelés	PLD I aktivitása (μmol CO_2/mg_{Au}•min)	PLD II aktivitása (μmol CO_2/mg_{Au}•min)
friss	13.71	2.08
oxidált	35.24	34.18
redukált	2.15	10.05

A katalitikus mérés alatt, különösen redukciót követően, a minta elveszíti aktivitását. Ahogy azt a PLD II mintáról a redukciót és a katalitikus mérést követően készült TEM kép mutatja, az aktivitás csökkenése drámai struktúraváltozással jár együtt (4.3.13. ábra). Az eredetileg sima felület egyenetlenné válik, és körülbelül 50-100 nm nagyságú kiemelkedések és völgyek jelennek meg rajta. A kidudorodások az eredeti felületre nőnek rá, de az arany által alkotott sávok még így is tisztán láthatóak, ráadásul az eredetileg amorf mikrostruktúra átalakul egy sokkal kompaktabb stuktúrává. Sötét látómezős TEM képek azt mutatják, hogy az említett kiemelkedések kristályosak, és hasonlóan a PLD I minta elektrondiffrakciós felvételéhez (4.3.9b. ábra) a maghemit-c fázist lehet azonosítani.



4.3.13. ábra. PLD II minta keresztmetszeti TEM felvétele a katalitikus reakciót követően.

A katalitikus aktivitás redukciót követő csökkenésének harmadik oka, hogy az arany egy része eltűnik a felületről. Elektronspektroszkópiás vizsgálatok bizonyítják, hogy mindkét redukált minta felületi aranytartalma jelentősen csökkent a friss minta felületi aranytartalmához

képest (4.3.4. táblázat). Mindkét minta Au 4f csúcsa egy kicsit a magasabb kötési energiák felé tolódik, ami azt mutatja, hogy az arany környezete a friss mintában eltérő ahhoz képest, mint ami a redukált mintában körülveszi.

A katalitikus reakcióban használt PLD II mintáról XPS mérésekkel 2 keV energiájú Ar^+ ionbombázás felhasználásával mélységi profilt készítettünk, ami alapján a minta aranytartalmának mélységi eloszlását határoztuk meg. Az arany koncentráció fokozatosan növekedett, ahogy a felületről leborotváltuk a kidudorodásokat, és végül olyan értéket ért el, ami ugyan nem egyezik meg teljesen a friss mintában található arany koncentrációjával, de összemérhető nagyságú azzal (4.3.6. táblázat).

4.3.6. táblázat
A PLD II minta összetétele és az összetevők jellemzése XPS méréssel a katalitikus reakciót követően[a]

Kezelés	Összetétel (at%)[b] mért	számított[c]	Kötési Energia (eV)	Kémiai állapot	Au sűrűség (at/cm^3)
katalitikus ciklust követő állapot	[Au]: 0.05 [Fe]: 7.0 [O]: 19.5 [C]: 73.4	[Au]: 0.2 [Fe]: 46.3 [O]: 53.5 $D_C \approx 2.1$ nm	Au $4f_{7/2}$: 83.7 Fe $2p_{3/2}$: 710.7 O 1s: 529.8 O 1s: 531.9 C 1s: 284.9	$Fe^{3+}+Fe^{2+}$ Fe-O -OH szénhidrogének	
2 perc 2 keV Ar^+ ion bombázás	[Au]: 0.2 [Fe]: 28.7 [O]: 34.3 [C]: 36.9	[Au]: 0.2 [Fe]: 47.8 [O]: 52.0 $D_C \approx 0.7$ nm	Au $4f_{7/2}$: 83.8 Fe $2p_{3/2}$: 710.2 O 1s: 529.9 C 1s: 284.8	mostly Fe^{2+} Fe-O szénhidrogének	$2.0\pm1.0\times10^{20}$
80 perc 2 keV Ar^+ ion bombázás	[Au]: 1.8 [Fe]: 50.5 [O]: 36.4 [C]: 11.3		Au $4f_{7/2}$: 84.3 Fe $2p_{3/2}$: 709.9 Fe $2p_{3/2}$: 707.2 O 1s: 530.1 C 1s: 284.5	Fe^{2+} Fe^0 Fe-O grafit	$2.0\pm1.0\times10^{21}$

[a] a katalitikus mérések magukba foglalják a teljes aktivitás mérés-oxidáció-aktivitás mérés-redukció-aktivitás mérés ciklust
[b] feltételezve, hogy az Au homogén eloszlású a FeO_x mátrixban FeO matrix
[c] figyelembe véve a szén-, és oxigen tartalmú fedőréteget [67]

Az Au 4f csúcs kötési energia értéke, mely a szennyező réteg leborotválása előtt a friss minta Au 4f csúcsának kötési energia értékénél kisebb volt, a kidudorodások eltávolításával a redukció utáni értékre nőtt. Másrészről, az FeO_x mátrix vas tartalma tisztán megállapíthatóan

redukálódott, és a mintában az Fe 2p csúcsok kötési energia értékei alapján még kis mennyiségű Fe^0 is kimutatható a nagyobb mennyiségű Fe^{2+} mellett. Ez az eredmény az ionbombázás hatása is lehet, de nem zárhatjuk ki, hogy a kezelések és a katalitikus reakció alatt az egész vas-oxid mátrix részlegesen redukálódott.

A PLD I mintát is megvizsgáltuk egy teljes katalitikus ciklus után. Szoros egyezésben a PLD II mintán kapott és az előzőekben tárgyalt eredményekkel az arany itt sem volt detektálható a katalizátor felszínén (4.3.7. táblázat). Itt kell megjegyeznünk, hogy a teljes katalitikus ciklust követően, amikor is a minta alacsony reaktivitással rendelkezett, az ismételt oxidációs kezelés visszaállította az eredeti, az első oxidációt követő legjobb aktivitást.

4.3.7. táblázat

A PLD I minta összetétele és az öszetevők jellemzése XPS méréssel a katalitikus reakció után[a]

Kezelés	Összetétel (at%) mért[b]	számított[c]	Kötési Energia (eV)	Kémiai állapot	Au felületi sűrűség (at/cm^2)
katalitikus ciklust követő állapot	[Au]: 0.0 [Fe]: 24.8 [O]: 41.9 [C]: 33.4	[Au]: 0.0 [Fe]: 42.8 [O]: 57.2 Dc≈ 0.7 nm	Au $4f_{7/2}$: - Fe $2p_{3/2}$: 711.0 O 1s: 529.9 O 1s: 531.7 O 1s: 533.0 C 1s: 285.0	Fe^{3+}(+Fe^{2+}) Fe-O -OH víz szénhidrogén	nem detektálható
1 perc 2 keV Ar^+ ion bombázás	[Au]: 0.0 [Fe]: 34.4 [O]: 43.5 [C]: 22.1	[Au]: 0.0 [Fe]: 47.7 [O]: 52.3	Au $4f_{7/2}$: - Fe $2p_{3/2}$: 710.5 O 1s: 529.8 O 1s: 531.6 O 1s: 533.3 C 1s: 284.6	Fe^{3+}+Fe^{2+} Fe-O -OH víz szénhidrogén	nem detektálható

[a] a katalitikus mérések magukba foglalják a teljes aktivitás mérés-oxidáció-aktivitás mérés-redukció-aktivitás mérés ciklust

[b] feltételezve, hogy az Au homogén eloszlású a FeO_x mátrixban FeO matrix

[c] figyelembe véve a szén-, és oxigen tartalmú fedőréteget [67]

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy a magas katalitikus aktivitáshoz három feltétel egyidejű megvalósulására van szükségünk. Az egyik, a 3-4 nm nagyságú fémes arany részecskék jelenléte. A másik, egy amorf, az arany részecskékkel a határfelületi rétegben szoros kölcsönhatásban lévő, oxidált állapotú vas-oxid hordozó. A harmadik, enyhén redukált vas-oxid oxigénhiányos helyekkel. E három feltétel egyidejű teljesülése az Au-hordozó határfelületen alapvető fontosságú az arany tartalmú katalizátor CO oxidációs reakciójában mutatott magas katalitikus aktivitásáért.

A legaktívabb minták XPS spektrumaiban a Fe 2p csúcsok azonos oxidációs állapotot tükröznek, ami lehet akár vas-hidroxid, vagy akár Fe_2O_3 is. Az oxidált PLD I mintáról készült TEM felvétel amorf vas-oxid réteget mutat. Mindkét redukált minta vasra jellemző XPS csúcsai is hasonló pozícióban vannak, amelyek az elektrondiffrakcióban is megjelenő Fe_2O_3, vagy az FeO fázisnak tulajdoníthatók. A maghemit-c új vonalai is megjelennek a diffrakciós felvételeken. A redukciós kezelés egyértelmű aktivitás csökkenést okoz, ami az amorf vas-oxid réteg részleges kristályosodása és a vas redukciója miatt következik be.

A PLD I minta 600 °C-ra történt melegítése után az aktivitás hiánya egyértelműen annak tulajdonítható, hogy az arany részecskék és a hordozó között megszűnt az erős kölcsönhatás. A melegítés továbbá a vas redukcióját is okozta, sőt az arany mennyisége is csökkent a felületen. Ezek az eredmények teljesen megegyeznek azzal, amit hidrogénes redukció után mértünk a mintán.

4.3.4. A modell katalizátor vizsgálatából kapott eredmények összefoglalása

(i) Impulzuslézeres párologtatással elsőként állítottunk elő arany nanorészecskéket.

(ii) Megállapítottuk, hogy az $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ modell rendszerben az arany megtartja oxidációs állapotát még az ionbombázás hatására történt méretcsökkenés során is. Az arany fémes jellege megmarad a különböző kezeléseket követően is, bár a vas-oxid réteg morfológiája és a vas oxidációs állapota függ a kezelésektől.

(iii) A PLD I katalizátor TEM vizsgálata felfedte, hogy a friss és az oxidált mintában az arany részecskék mérete nem különbözik jelentősen, és azonos amorf vas-oxid hordozó réteg van jelen, bár a vas oxidációs állapotai különböznek. XPS mérések alapján az állíthatjuk, hogy a magas katalitikus aktivitás kialakulásához a fémes arany részecskék mellett a velük a határfelületi rétegben szoros kölcsönhatásban lévő, oxidált állapotú vas-oxid hordozó, valamint enyhén redukált vas-oxid együttes jelenléte szükséges.

(iv) Az eredmények alapján mindkét típusú katalizátor esetében az oxidált állapotú minta a legaktívabb a CO oxidációs reakciójában. Az eltérő preparálásból adódó különböző részecske geometria esetünkben tehát nem befolyásolta a katalitikus aktivitást.

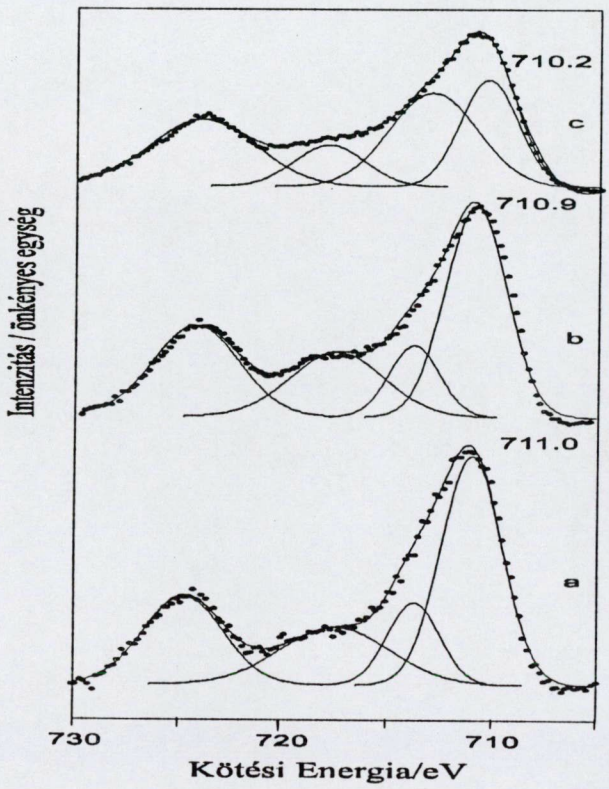
(v) A redukciós kezelések hatására a hordozó és az Au részecskék gyenge migrációja figyelhető meg, aminek következtében lecsökken a felületi arany koncentrációja. Redukáláskor az amorf vas-oxid réteg részlegesen kristályosodik és a Fe^{3+} állapot Fe^{2+} és Fe^0 állapotúvá redukálódik.

4.4. Az 1%Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálata

Modell katalizátoron végzett kísérletek alapján megállapítottuk, hogy az arany nanorészecskék CO oxidációban mutatott katalitikus aktivitása erősen függ a hordozó tulajdonságaitól. A vas-oxid jelenlétében az arany aktivitása megnövekedett, ezért kutatásaink következő lépéseként elhatároztuk az Au-FeO_x rendszer további vizsgálatát. A katalizátor szintetizálására az együttlecsapás módszerét választottuk, mivel az irodalomban található szintézismódszerek közül ez a legjobb a CO oxidációra használt Au katalizátor előállítására. A szintetizált friss mintákat vizsgáltuk XPS, TEM, XRD és prompt-γ spektroszkópiás módszerrel, valamint katalitikus reakcióban. A katalizátoron 200 °C-os, 1 órás oxidációs, és 200 °C-os, 1 órás redukciós kezeléseket végeztünk oxigén, illetve hidrogén jelenlétében, és követtük az elektronszerkezet, a struktúra és a katalitikus aktivitás változásait. Aranyat nem tartalmazó Fe_2O_3 hordozót is szintetizáltunk, és ugyanazokat a kísérleteket végeztük el rajta, mint az arany tartalmú mintán. A minta promt-γ spektroszkópiával meghatározott aranytartalma 0,94 m/m%-nak adódott.

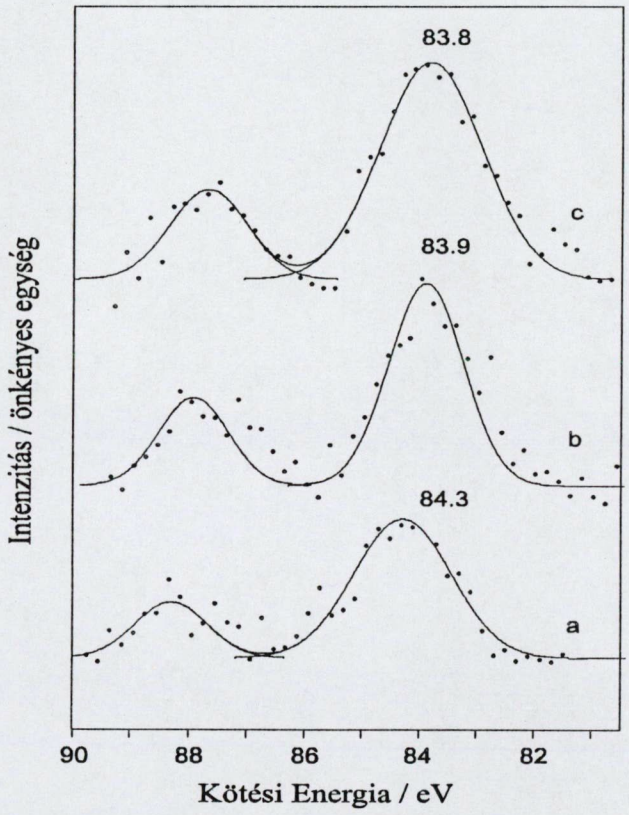
4.4.1. XPS eredmények

A friss és előkezelt minták Fe 2p tömbi szintjének spektrumai a 4.4.1. ábrán láthatóak. A friss és az oxidált minták 711 eV és 710,9 eV kötési energiái az Fe_2O_3-ra és az FeO(OH)-ra jellemző értékek. Redukció után az Fe 2p csúcs pozíciója eltolódott 710,2 eV értékre, amely már a FeO vagy az Fe_3O_4 jelenlétét jelzi. A megegyező kezelések hatására a tiszta hordozó Fe 2p csúcspozíciójában nem volt megfigyelhető változás, és a kötési energia értékei mindvégig a Fe_2O_3-ra és az FeO(OH)-ra jellemző 711,4-711,2 eV körül voltak.



4.4.1. ábra. Fe 2p csúcs tömbi szintjének XPS spektrumai.

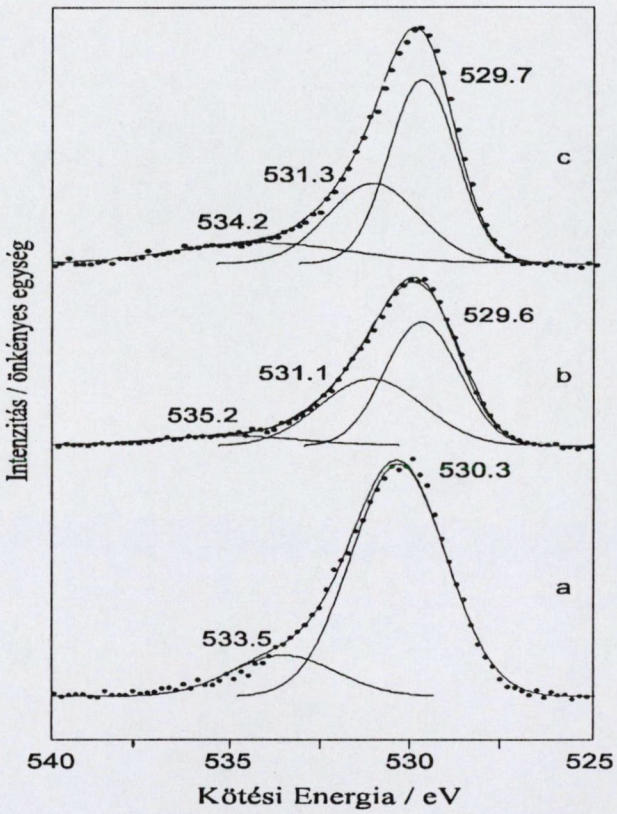
Az Au 4f csúcs különböző előkezelések utáni elektronspektrumai a 4.4.2. ábrán láthatóak. A friss minta 84,3 eV kötési energia értéke a fémes aranyra jellemző. Az oxidációt követően a csúcs pozíciójában egy gyenge eltolódás figyelhető meg 83,9 eV értékre az alacsonyabb kötési energiák felé. Redukció után ez az érték nem változik jelentősen, 83,8 eV kötési energiát mértünk. Ezek az értékek mind a fémes arany jelenlétét bizonyítják még az oxidációs kezelést követően is.



4.4.2. ábra. Au 4f csúcs tömbi szintjének XPS spektrumai.

A 4.4.3. ábrán az O 1s csúcsra kapott spektrumok láthatóak. A csúcsoknak a magasabb kötési energiák felé aszimmetrikus alakjából rögtön látható, hogy a mintában többféle oxigén található. A friss mintában a fő komponens 530,3 eV-nál jelentkezik, ami az Fe_2O_3 fázisnak felel meg. Ez az érték a kezeléseket követően a FeO-ra jellemző 529,6-529,7 eV-ra változik. A friss minta spektrumában a második komponens 533,5 eV-nál jelenkezik, ami nagy valószínűséggel a felületen adszorbeálódott víznek tudható be. Oxidációt követően ez a csúcs

eltűnik, és két új jelenik meg helyette 531,1 eV és 535,2 eV pozícióknál. A redukció után az elsőnek említett csúcs az OH kötésre jellemző 531,3 eV-al gyakorlatilag megtartja pozícióját, míg a második csúcs eltolódott 534,1 eV-ra, ami a felületen adszorbeálódott vízre jellemző. Az oxidációt követően az O 1s csúcsban 535,2 kötési energiánál megjelenő komponenst nagyon nehéz azonosítani. A kapcsolódó irodalmakban nagyon kevés adat található arra vonatkozóan, hogy az oxigénnek melyik lehet az a formája, aminek ilyen erősen kötött 1s elektronja van. Egy valószínű magyarázat az O_2^- molekula létezése a katalizátorunk felületén.

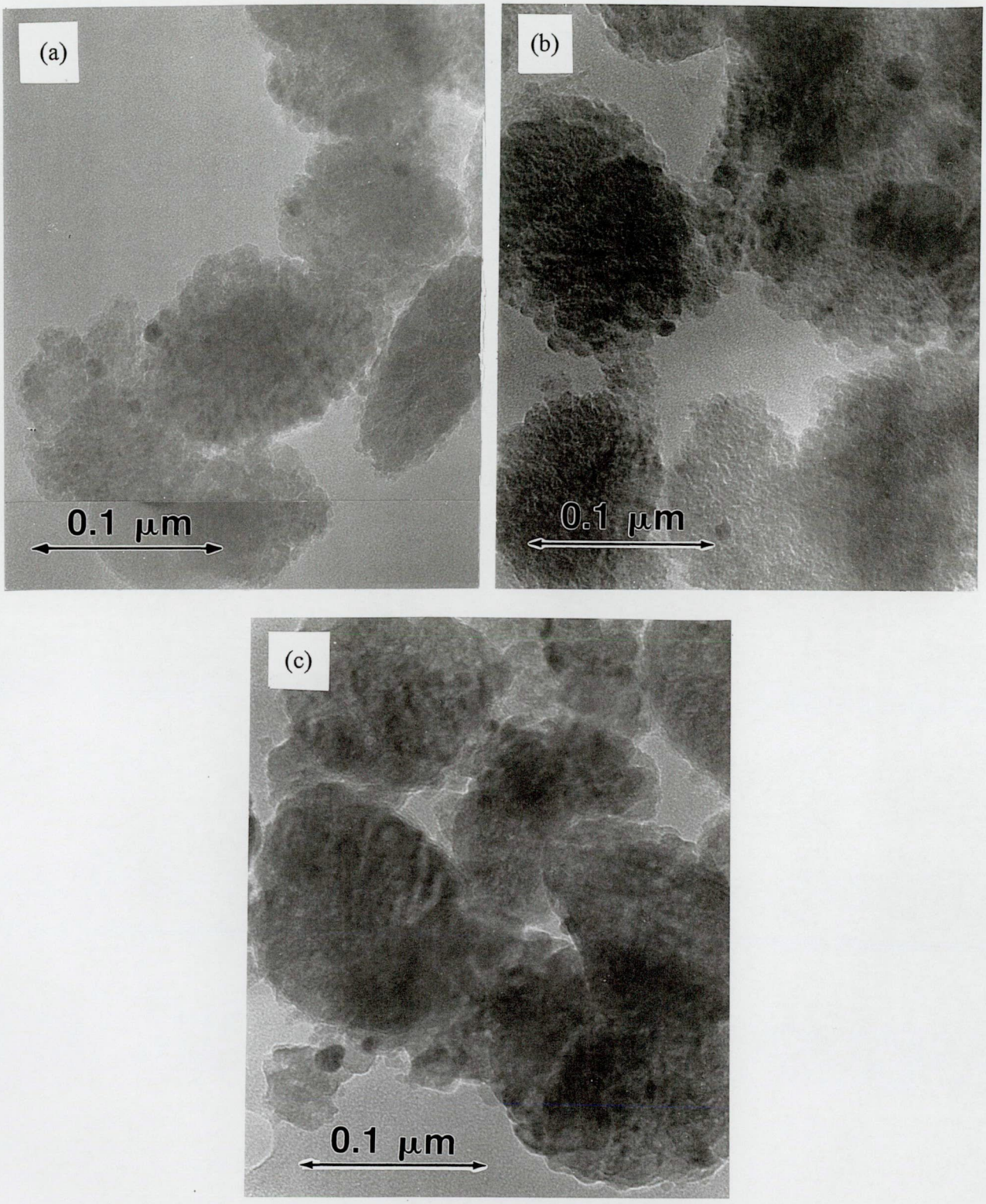


4.4.3. ábra. O 1s csúcs tömbi szintjének XPS spektrumai.

4.4.2. TEM eredmények

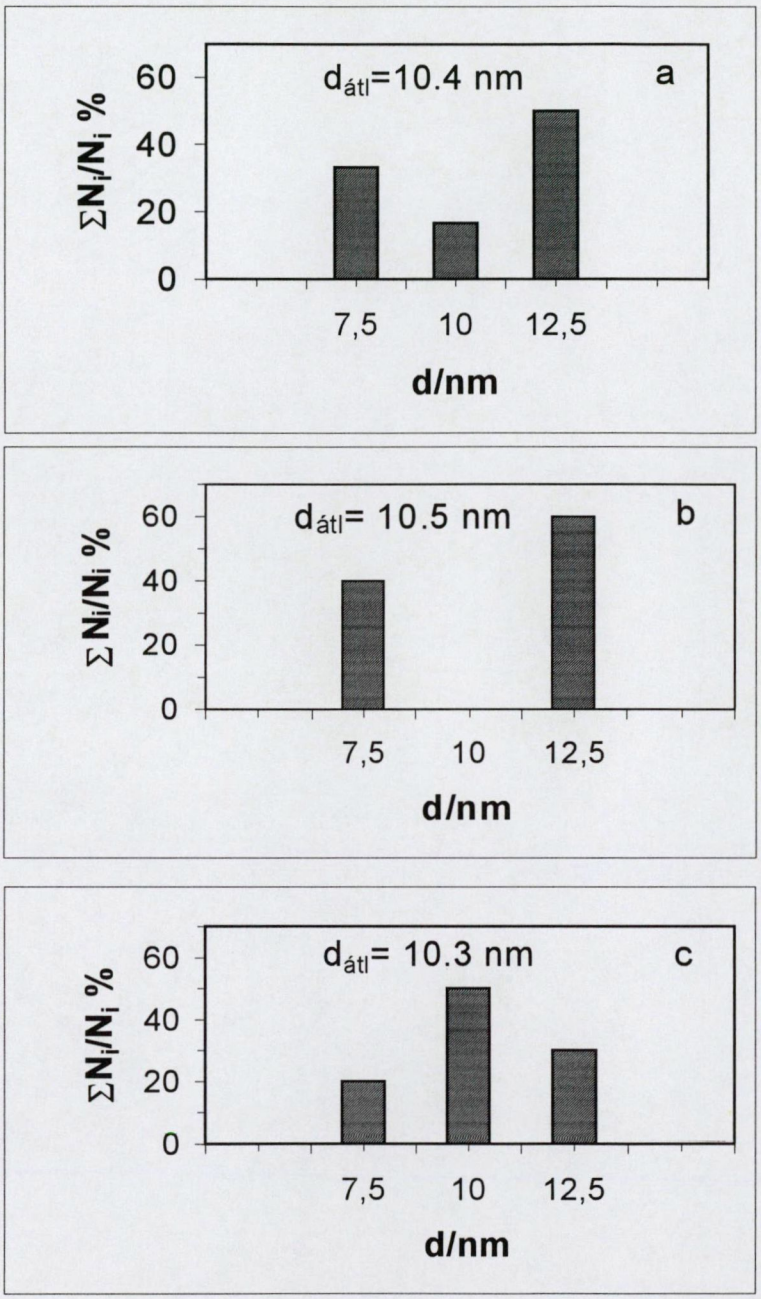
A kis aranykoncentráció miatt a TEM felvételek készítése nehézkesnek bizonyult, hiszen megfelelő nagyításban időigényes volt olyan helyet találni, ahol elegendő mennyiségű arany részecske volt látható a mintában. Mindamellett a 4.4.4. ábrán a különböző módon kezelt minták felvételei láthatóak. Az arany részecskék mérete a 7,5-12,5 nm mérettartományba esik.

SZTE Egyetemi Könyvtár SZEGED 13



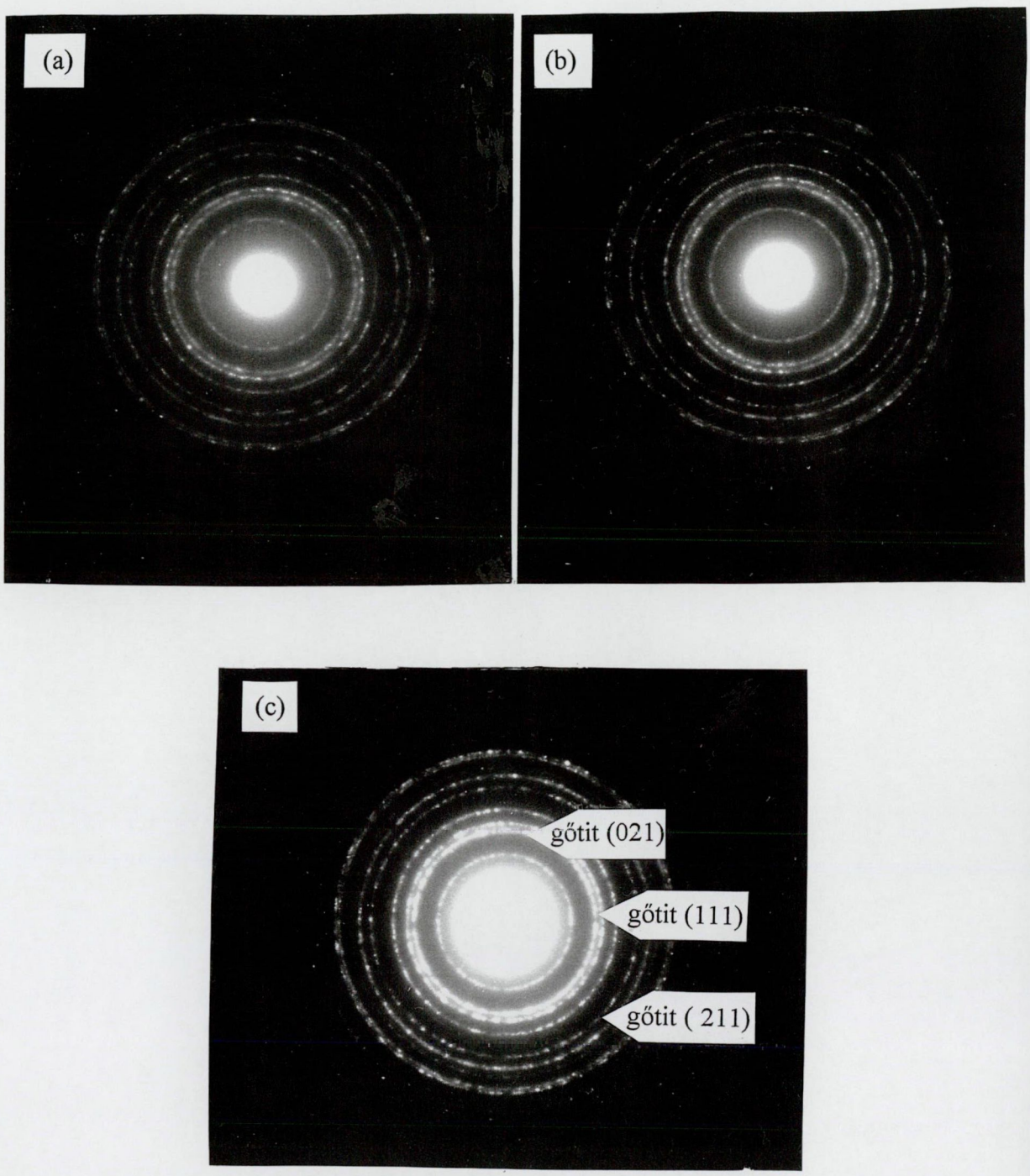
4.4.4. ábra. A különböző módon kezelt 1%Au/Fe_2O_3 katalizátor TEM felvételei: (a) friss, (b) oxidált, (c) redukált.

A kezelések hatására nem változott jelentősen az átlagos részecskeméret, amit a 4.4.5. ábrán látható méreteloszlás diagramok szemléltetnek.



4.4.5. ábra. Arany részecskék TEM felvétel alapján készült méreteloszlása a különböző módon kezelt mintákon: (a) friss, (b) oxidált, (c) redukált.

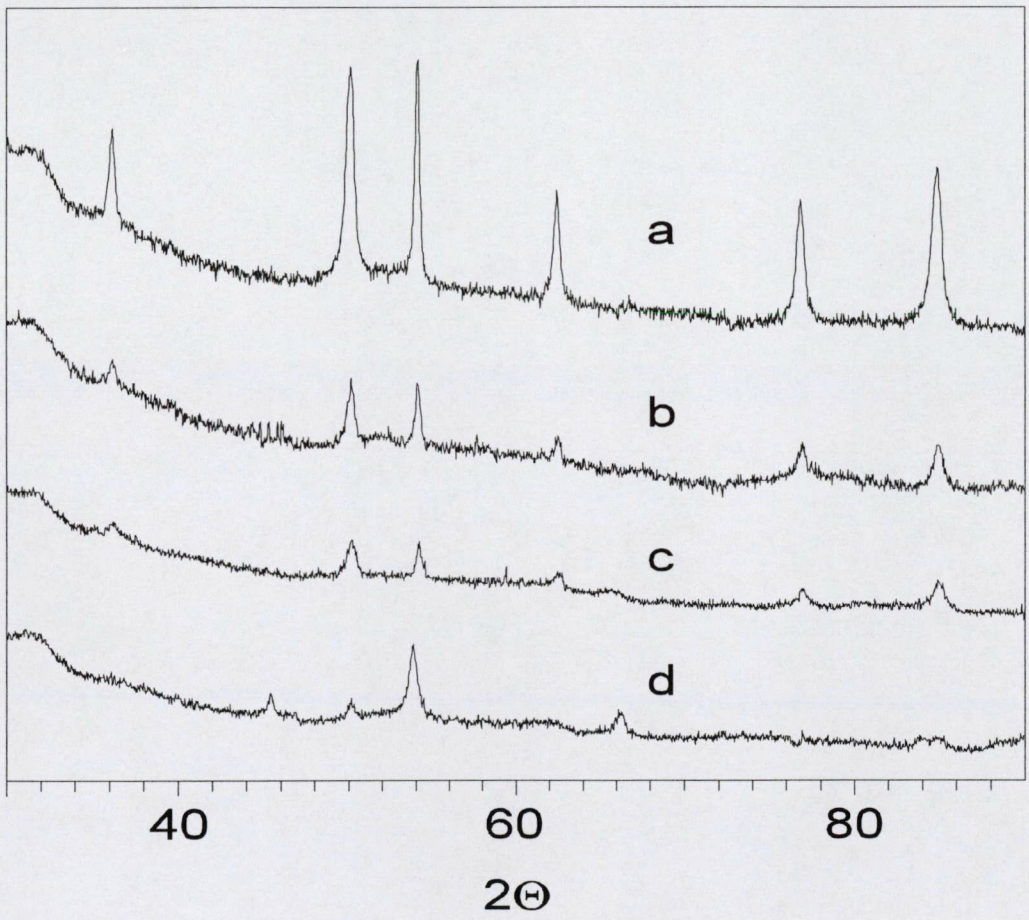
A 4.4.6. ábra elektrondiffrakciós képei azt mutatják, hogy friss és redukált állapotban a hordozóban csak az Fe_2O_3 fázis van jelen, míg az oxidált állapotú mintában egy ettől eltérő, FeO(OH) új fázis is azonosítható. Az új vonalak d = 2,585; 2,453 és 1,805 Å értéknél jelentek meg, míg a gőtit (021), (111) és (211) irodalomban található reflexiói d = 2,583; 2,450 és 1,802 Å.



4.4.6. ábra. A különböző módon kezelt minták elektrondiffrakciós felvételei: (a) friss minta az Fe_2O_3 vonalaival, (b) redukált minta az Fe_2O_3 vonalaival, (c) oxidált minta a gőtit vonalaival.

4.4.3. XRD eredmények

A 4.4.7. ábrán látható XRD spektrumok a kezelések hatására a vas-oxid hordozóban bekövetkező fázisátalakulásokat mutatják. Az aranyat nem tartalmazó tiszta hordozó spektrumában csak a Fe_2O_3 hematit fázisra jellemző csúcsok találhatók. Az arany tartalmú friss minta spektrumában ugyanezek a csúcsok láthatók azzal a különbséggel, hogy az intenzitásuk kisebb. Az oxidált mintában is csak a hematit fázis azonosítható, bár a csúcsok intenzitása jelentősen lecsökkent a friss mintához képest. A redukált mintában a hematit mellett megjelent a maghemite-c fázis, melyet a 2θ = 45,5; 66,4; 77 és 84 értékeknél látható csúcsok bizonyítanak.

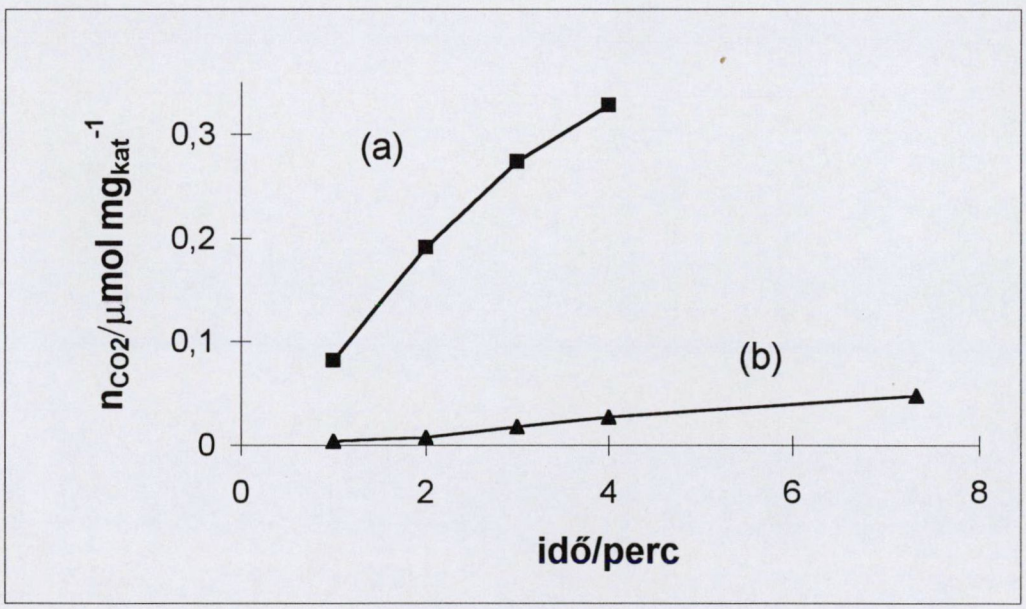


4.4.7. ábra. Az 1%Au/Fe_2O_3 katalizátor és a vas-oxid hordozó XRD spektrumai: (a) Fe_2O_3 hordozó, (b) friss 1%Au/Fe_2O_3, (c) oxidált 1%Au/Fe_2O_3, (d) redukált 1%Au/Fe_2O_3.

Az aranyra jellemző csúcsok meglepetésre nem láthatók egyik mintában sem annak ellenére, hogy a TEM alapján megállpított 7,5-12,5 nm nagyságú részecskéket egyéb esetben rutinszerűen detektálni lehet XRD-vel is. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a kis arany koncentráció miatt a felvételek készítésekor a röntgen-sugár által átvilágított felületen nem volt jelen a minimálisan szükséges 4-5% fáziskoncentrációjú arany.

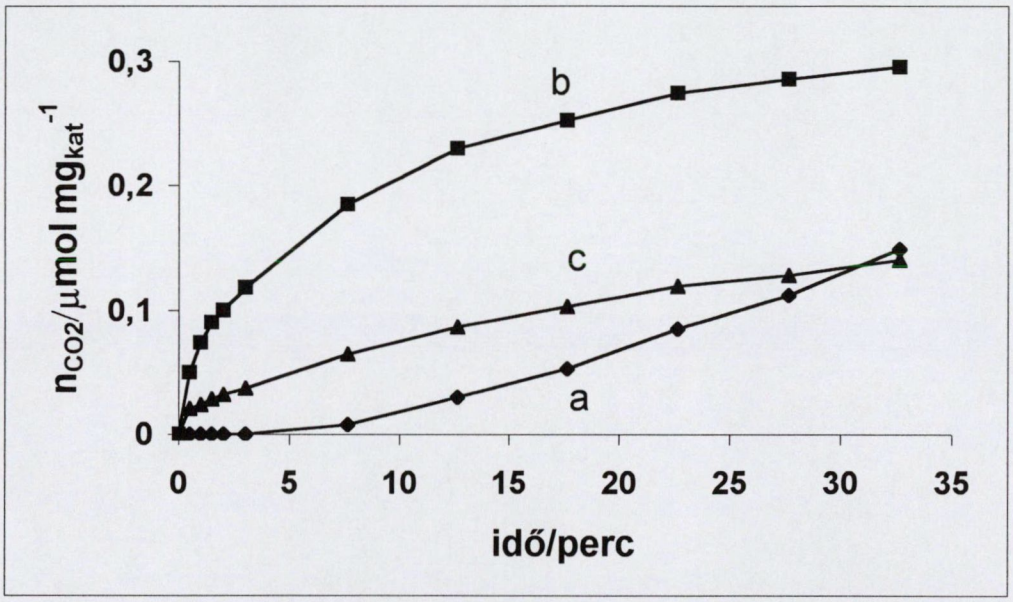
4.4.4. A CO oxidáció eredményei

Előkísérletek során együttlecsapás módszerével 0,3%Au/Fe_2O_3 katalizátort állítottunk elő. A preparálásnál és az előkezeléseknél ugyanolyan körülményeket alkalmaztunk, mint később az 1m/m% arany tartalmú mintánál. Megmértük a katalizátor aktivitását 100 °C-on CO oxidációs reakcióban, és összehasonlítottuk a tiszta hordozó katalitikus aktivitásával. A 4.4.8. ábrán a CO_2 keletkezése látható 100 °C hőmérsékleten az idő függvényében. Hasonlóan a modell katalizátoron kapott eredményekhez, a kezdeti reakciósebbesség értéke jelentősen nagyobb volt az aranyat tartalmazó katalizátoron (r_0=0,1 μmol mg_{kat}^{-1} min^{-1}), mint a tiszta hordozón (r_0=5,1x 10^{-3} μmol mg_{kat}^{-1} min^{-1}).



4.4.8. ábra. CO_2 keletkezése az előkísérletek során 100 °C-on:
(a) 0,3%Au/Fe_2O_3, (b) Fe_2O_3 hordozó.

Az előkezelések hatását az $1\%Au/Fe_2O_3$ katalizátor aktivitásán 50 °C hőmérsékleten elvégezett CO oxidációs reakcióban ellenőriztük. A 4.4.9.ábrán a CO_2 keletkezésének grafikonjai láthatóak a különböző módon előkezelt katalizátorokon. Az alkalmazott körülmények között 0,3 μmol CO_2 megjelenése a gáztérben a 100 %-os CO átalakulásnak felel meg. A friss minta elhanyagolható aktivitást mutat a másik két mintához képest ($r_0=9x10^{-4}$μmol mg_{kat}^{-1} min^{-1}). Az oxidáció két nagyságrenddel megnövelte a minta kezdeti reakciósebességét a friss mintához képest ($r_0=0,11$μmol mg_{kat}^{-1} min^{-1}), aminek következtében ez a minta mutatta a legnagyobb aktivitást az összes vizsgált közül. A redukció ugyanis lecsökkentette az aktivitást az oxidált mintához képest ($r_0=7,1x10^{-2}$μmol mg_{kat}^{-1} min^{-1}), bár reakció kezdeti sebessége a friss mintához hasonlítva nagyobb maradt.



4.4.9. ábra. CO_2 keletkezése 50 °C-on az $1\%Fe_2O_3$ katalizátoron: (a) friss, (b) oxidált, (c) redukált.

A tiszta hordozón is elvégeztük ugyanazokat a kezeléseket és méréseket, mint az aranyat tartalmazó katalizátoron. A vas-oxid hordozón nem változik a katalitikus aktivitás a kezeléseket követően, és egy nagyságrenddel kisebb kezdeti reakció sebességet mértünk, mint az Au/Fe_2O_3 rendszer legkevésbé aktív, friss mintáján.

4.4.5. Az eredmények tárgyalása

A bemutatott eredmények jó egyezést mutatnak a modell katalizátoron elvégzett kísérletek eredményeivel, miszerint a nanoméretű arany részecskék aktívak a CO oxidációs reakcióban, és az arany megtartja fémes állapotát még az előkezelések során is. Másrészről pedig a jó katalitikus aktivitás kialakulásához az Fe_2O_3 hordozó struktúrájának változására van szükség. Korábbi vizsgálataink alapján megállapíthatttuk, hogy a vas-oxid jelenléte megnöveli az arany nanorészecskék katalitikus aktivitását, és stabilizálja azok fémes állapotát még alacsony aranytartalom és nagyon kis részecskék esetén is. Amikor a vas-oxid amorf, kölcsönhatás alakulhat ki közte és az arany részecskék között. Ez a kölcsönhatás, melynek során a vas-oxid struktúrája és oxidációs állapota is változik, elengedhetetlen fontosságú a katalitikus aktivitás kialakulásához.

Az $1\%Au/Fe_2O_3$ rendszer esetében, a tiszta vas-oxid vizsgálatakor az XPS mérések nem mutattak ki változást a hordozó struktúrájában a 200 °C-os kezelések hatására. Az Fe 2p csúcsok 711,2-711,4 eV kötési energiánál jelentek meg, ami mindvégig az Fe_2O_3 vagy FeO(OH) jelenlétét mutatja. Termogravimetriás mérések során csak víz képződést figyelhettünk meg mindegy hogy He, vagy pedig O_2 atmoszférában történt a hordozó felfűtése.

Az arany tartalmú katalizátor friss állapotának tanulmányozásakor az Fe 2p csúcs teljesen hasonló tulajdonságokat mutatott, mint a sima hordozónál. Ez a vas-oxid azonos kiindulási összetételét mutatja mindkét esetben. Más szerzők vas-oxid vizsgálataiból kapott eredményeit figyelembe véve [70, 71], a friss minta Fe 2p csúcsára általunk kapott 711 eV kötési energia érték származhat vagy az Fe_2O_3 vagy az FeO(OH) fázisból is, hiszen mindkét forma kötési energia értékei nagyon közel esnek egymáshoz. A 719 eV kötési energia körüli szatellit csúcs viszont egyértelműen az Fe^{3+} létezését bizonyítja. Az O 1s csúcs 530,3 K.E. értéke is az Fe_2O_3 létezését tükrözi, míg az 533,5 eV-nál megjelenő második komponens a felületen adszorbeált vízre jellemző értéket mutat.

Az oxidáció után mind az Fe 2p, mind pedig a szatellit csúcs nagyjából ugyanabban a pozícióban maradt (710,9 és 719 eV), mint a friss mintában. Az O 1s csúcs fő komponense viszont eltolódott az FeO-ra jellemző 529,6 eV K.E. értékre, míg a második komponense 531,1 eV értékkel az OH kötést jelzi , ami a mintában még mindig jelen lévő FeO(OH) fázisnak tulajdonítható [71]. Egy harmadik komponenst is azonosítottunk az O 1s csúcs spektrumában. Bár igaz, hogy az intenzitása nagyon kicsinek adódott, de a Gauss görbék illesztésekor, melyet többször, különböző paraméterekkel is elvégeztünk, minden esetben szükség volt e csúcs

figyelembe vételére ahhoz, hogy kielégítő illeszkedést kapjunk. Meglepetésre ez a csúcs szokatlanul magas, 535,2 eV K.E. értéknél jelent meg. Mivel az irodalomban nagyon kevés említést tesznek ilyen magas O 1s K.E. értékről, ezért a komponens pontos beazonosítása nagyon nehéz. Csak néhány adat található hasonló kötési energiákra vonatkozóan, ezek alapján azonban mi is feltételezéseket tehetünk.

Az adott vegyületek esetében szokatlanul magas O 1s csúcsokat mértek P_2O_5, B_2O_3 és SiO_2 esetében is, valamint $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ amorf ötvözeten. Ez utóbbin az 532 eV K.E. értéket a bór-oxidnak tulajdonították [72]. Ezen felül még 531,5 eV-nál is megjelent egy csúcs, amelyet a vas-bór határfelületen gyengén kötött oxigén jelenlétével magyaráztak. Palládium felületén szintén magas, 534,6 eV értéket mértek. A csúcs megjelenését egy, az m-xilol teljes oxidációjában különösen aktív oxigén részecskének tulajdonították [73]. Sanderson elektronegativitási számításai [74], és Nefedov XPS mérései alapján [75] Bielanski megállapította [76], hogy minél nagyobb az O 1s csúcs kötési energiája, annál kisebb az elektronsűrűség az oxigénen. Azokban az oxidokban, amelyeket munkájában felsorolt, az oxigén nagyon kis negatív töltéssel rendelkezik (-0,13; -0,23), ami valóban magyarázza a magas kötési energiákat.

A felsorolt adatokból következően, és az XPS mérésünk alapján most már azt állíthatjuk, hogy a katalizátorunkon az oxidációt követően egy olyan oxigén található, amelynek kicsi az elektronsűrűsége.

Redukció után az Fe 2p csúcs jelentős eltolódást mutat az alacsonyabb kötési energák felé. A 710,2 eV K.E. az Fe_3O_4 jelenlétét bizonyítja. Ugyanakkor az O 1s csúcs 529,7 eV-nál megjelenő fő komponense az FeO-ra jellemző érték, az 531,3 eV pedig az OH kötésre. Az Fe^{3+} ionra jellemző szatellit csúcs, és a gyenge 535,2 eV kötési energiánál lévő O 1s csúcs teljesen eltűntek, viszont egy új csúcs jelent meg a felületen adszorbeált víz oxigénjére jellemző 534,1 eV-nál.

A 4.4.1. táblázatban az XPS mérések eredményeit foglalom össze. Itt bemutatom az arany XPS mérések alapján számított felületi koncentrációját és a számított felületi Au/Fe arányt is. A vas és az oxigén beazonosított formáit már korábban tárgyaltam. A táblázatban látható, hogy az arany elektronállapotában egy nagyon kis változás következik be, de ennek ellenére a fémes jellegét megtartja. Az oxidáció után kicsi, ám határozott csökkenés áll be az Au $4f_{7/2}$ csúcs kötési energiájában, ugyanakkor az Au/Fe arány is csökken. TEM vizsgálatokból tudjuk, hogy az arany részecskék mérete nem változik jelentősen a különböző kezelések során, ezért feltételezzük, hogy az oxidációt követően az Au/Fe arány csökkenésének az oka az FeO_x

migrációja az arany felületére, aminek következtében részlegesen eltakarja azt. Itt kell megjegyeznünk, hogy az XPS-szel a felületen látott arany mennyiség körülbelül az egyharmada a valódi arany tartalomnak.

4.4.1. táblázat Az 1%Au/FeO_x katalizátor kötési energia értékei (eV) és lehetséges állapotai, valamint az arany felületi koncentrációja

	Fe 2p (eV)	O 1s (eV)	Au 4f (eV)	Au (wt%)	(Au/Fe)*100
Friss	711: FeO(OH) Fe_2O_3	530.3 :Fe_2O_3 533.5 : H_2O	84.3:Au^0	0.31	1.16
Oxidált	710.9: FeO(OH) Fe_2O_3	529.6: FeO 531.1: OH 535.2 : O_2^- ?	83.9: Au^0	0.34	0.98
Redukált	710.2: Fe_3O_4 FeO	529.7: FeO 531.3: OH 534.16: H_2O	83.8: Au^0	0.28	0.86

A TEM felvételeken a kis aranytartalom miatt csak néhány részecske látható. Méretükben nem figyelhető meg fokozott átmenet, a részecskék éles mérethatárokkal rendelkeznek, és nagyságuk vagy 7,5, vagy 10, vagy 12,5 nm. Mindamellet az átlagos méretük nem változott jelentősen a kezeléseket követően, ami a részecskeméret másodlagos hatását mutatja a magas katalitikus aktivitás kialakulásában.

Az elektron diffrakciós képeken szép számú diffrakciós vonal látható. Mivel azonban a különböző FeO_x vonalak egymást átfedhetik, ezért ezen felvételek alapján nehéz pontos kiértékelést végezni. Mindamellett az oxidált mintában egyértelműen azonosítható a többi mintától eltérő, három különböző vonal, ami ahordozó struktúrájának a változását tükrözi. Az új vonalak az FeO(OH) ortorombos fázisának, a gőtit jelenlétének bizonyítékai.

A hordozó kezelések hatására bekövetkező struktúrális változásait bizonyították az XRD mérések is. Míg a friss minta csak hematitot tartalmazott, ami az Fe_2O_3 romboéderes formája, addig a redukált minta spektrumában megjelentek a maghemite-c vonalai is, ami az Fe_2O_3 köbös változata. Az oxidált minta diffraktogamja ugyanúgy a hematit vonalait tartalmazza, mint a friss katalizátor, de a csúcsok intenzitása jelentősen lecsökkent ahhoz

képest, amilyen intenzitású volt a kezelést megelőzően. A csúcsok intenzitásának változása is egyfajta struktúra átalakulást jelez.

A bemutatott eredmények alapján azt állíthatjuk, hogy a hordozó felületén fázisátalakulás megy végbe a kezelések során a csak Fe^{3+} iont tartalmazó mintából kiindulva egy amorf, Fe^{2+} és Fe^{3+} ionokat, és gőtitet is tartalmazó fázison keresztül a maghemite-c fázist tartalmazó mintáig. Ezek az eredmények rendkívül jó egyezést mutatnak a korábbi, modell katalizátoron elvégzett kísérleteink eredményeivel.

A katalizátor aktivitása a CO oxidációs reakcióban jelentős változásokat mutatott az alkalmazott előkezelések függvényében. A minták közül az oxidált volt a legaktívabb (TOF = 0,35 s^{-1}), és aktivitása másfélszer akkora volt, mint a redukált mintáé (TOF = 0,22 s^{-1}), valamint két nagyságrenddel nagyobb, mint a friss mintáé volt (TOF = 0,003 s^{-1}). Az aktivitásban látható különbségek nem tulajdoníthatóak csak a felületi szénkoncentráció változásának, hiszen egyrészt mindig található szén a felületen, másrészt az oxidáció után a felületen lévő szénből a redukcióval további mennyiséget eliminántunk, és az aktivitás mégis jelentősen csökkent. Mindazonáltal nem zárhatjuk ki a szennyező szénréteg csökkenésének szerepét a katalitikus aktivitás megnövekedésében, azonban mégsem ez a faktor játssza a legfontosabb szerepet.

A friss minta alacsony kezdeti reakciósebessége ellenére mintegy 30 perc reakcióidő után a keletkezett CO_2 mennyisége elérte a redukált minta értékét. Ez azt mutatja, hogy a reakció során a mintában egyfajta önátrendeződés történhet.

A friss, oxidált és a redukált mintán elvégzett teljes katalitikus ciklust követő újabb oxidáció viszaállította a katalizátor aktivitását arra a szintre, ahol az első oxidáció után volt. Ez az effektus megfigyelhető volt számos katalitikus ciklust követő reoxidácó után is, ami egyrészt újból a felületi szénszennyezés jelentéktelenségét bizonyítja, másrészt olyan aktív helyek létezését, amelyek oxidációs kezeléssel újra aktiválódnak.

4.4.5.1. Az oxidációs kezelés hatása az 1%Au/Fe_2O_3 katalizátoron

A modell katalizátoron kapott eredményeket is felhasználva, a jelen eredmények tükrében egy lehetséges mechanizmust javasolunk arra vonatkozólag, hogy az oxidációs kezelés során milyen változások okozzák a minta kiemelkedő katalitikus aktivitását. Leírásunk magyarázza a vas-oxid hordozó és az arany nanorészecskék között kialakult kölcsönhatás

típusát is, aminek köszönhetően az arany megtartja fémes állapotát, és növekszik katalitikus aktivitása.

Modell katalizátoron végzett kísérletek során kimutattunk egy körülbelül 1 eV nagyságú eltolódást az Au 5d valencia sávjában Si(100) felületen, ami a méretcsökkenés által kialakult $Au^{\delta+}$ részecskéknek köszönhető. Ugyanezt az effektust korábban már Cu és Ag nanorészecskék esetében is leírták [77], ami a nanorészecskék és a hordozó közötti erős kölcsönhatásra utal. Kimutattuk továbbá, hogy a vas-oxid réteg stabilizálja az Au valencia sávjának struktúráját, miáltal az arany fémes állapotban marad még kis Au/Fe aránynál is. Az együttlecsapással készített katalizátorunkon elvégzett mérések eredményei is a vas-oxid hasonló hatását tükrözik az arany nanorészecskéken, azon túl, hogy a vas-oxid struktúrájában és a vas oxidációs állapotában változásokat mutattunk ki az előkezeléseket követően.

Mielőtt még az oxidációs kezelés hatásának tárgyalásába kezdenék, még néhány nagyon fontos kísérleti tényre hívom fel a figyelmet. (i) Ha önmagában az aranyat nem tartalmazó hordozót kezeltem, akkor nem volt változás sem az Fe_2O_3 Fe 2p elektron kötési energiájában, sem pedig a minta elhanyagolhatóan kicsi katalitikus aktivitásában. (ii) Amikor héliumot használtunk az oxigén helyett az Au/ Fe_2O_3 katalizátor előkezelésénél, akkor nem tapasztaltunk semmilyen katalitikus aktivitás növekedést a CO oxidációs reakcióban, bár mindkét esetben vízkilépést detektáltunk az FeO(OH) fázisból, aminek köszönhetően oxigén hibahelyek maradtak vissza a katalizátor felületén. Ezáltal mindkét esetben kialakult ugyan a fémes arany-oxigén hibahely környezet, azonban a héliumos kezelés mégsem okozott aktivitás növekedést. (iii) Az arany részecskék mérete nem elsődleges fontosságú a katalitikus aktivitás kialakulásában, hiszen a részecskék átmérője nem változott párhuzamosan az aktivitással a kezelések során.

A vas-oxid hordozó szerkezetében és az Fe 2p elektron tulajdonságaiban bekövetkező változások egyértelműen az arany jelenlétének köszönhetőek, hiszen, mint azt már említettem, az aranyat nem tartalmazó mintán nem tapasztaltuk ugyanezeket a változásokat. Az aranynak ez a hatása annak a következménye, hogy a kezelések során az Au-Fe_2O_3 közötti felületen kialakul az aranyat körülvevő gyűrűszerű határfelületi réteg. A határfelületek jelentőségét más, változó vegyértékű fém-oxid hordozós nemes fém katalizátorok esetében már korábban kimutatták [78]. Megállapították, hogy a hordozó oxid bizonyos körülmények között részlegesen befedi a nagy diszperzitású fémrészecskéket. Ezáltal nem csak, hogy stabilizálja azokat, de sajátos, egyéb esetben nem tapasztalható reakciólépések megjelenését is eredményezheti. A határfelületi réteg jelenlétét már Au/TiO_2 katalizátor esetében is kimutatták

[54], és megállapították, hogy a TiO_x részecskék részlegesen befedik az aranyat. Ez a folyamat fontos az aktivitás kialakulásában.

Eredményeink azt mutatják, hogy a friss katalizátorunkban fémes arany és Fe_2O_3 valamint FeO(OH) tartalmú hordozó van jelen. Oxidáció után az arany részecskét körülvevő gyűrű alakú határfelületi rétegben Fe^{2+} iont és egy új, 535,2 eV-nál megjelenő O 1s csúcsot azonosítottunk. Ez a csúcs nem egy rácsoxigéntől származó csúcs, hanem a felületen, az oxigén hibahelyeken adszorbeált és nagy pozitív töltés környezetében lévő O_2 molekula 1s elektronjától származik.

Az általunk javasolt mechanizmus ezek alapján most már a következő. Az oxidáció során az arany/vas-oxid határfelületen jelen lévő FeO(OH) fázis vízvesztés során átalakul a következő egyenleteknek megfelelően:

$$4\ FeO(OH) \rightarrow 4\ FeO + \square + 2\ H_2O_{(g)} + O_{2(g)} \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + \square + O_{2(g)} \leftrightarrow Fe^{3+} + O_2^-{}_{(s)} \quad (2)$$

ahol $\square$ jelzi az oxigén hiányos hibahelyeket a felületen. Tulajdonképpen elképzelhető lenne, hogy az (1)-es reakció lejátszódásához nem szükséges az oxigén jelenléte, mert a vízvesztéshez elegendő a minta hőkezelése is. Azonban korábban, He atmoszférában elvégzett kísérleteink eredményei alapján azt állíthatjuk, hogy ugyan gyenge vízvesztés valóban lejátszódik, de ekkor nem tapasztaltunk fázisátalakulást. Ezek alapján valóban szükség van az O_2 jelenlétére a kezelés során.

A (2) egyenletben leírt O_2^- részecskét Au/TiO_2 katalizátor felületén CO oxidációs reakcióban izotópcsere reakcióval már azonosították [79,80]. Ugyanezt a részecskét mutatták ki CeO_2 tartalmú hordozó esetében ESR mérésekkel is [81].

Mivel az XPS eredményeink azt mutatják, hogy az FeO fázis akkor képződik a felületen, amikor az oxidáció következtében a hordozó részlegesen befedi az arany részecskéket, ezért azt állítjuk, hogy az (1) és a (2) reakció csak az arany-hordozó közötti határfelületi rétegben játszódik le. A szakirodalomból tudjuk, hogy az arany tartalmú katalizátorokon a CO adszorpció csak az arany felületén fordul elő. Ennek megfelelően a mi katalizátorunk esetében a tiszta hordozón nem is tapasztaltunk aktivitást. A CO oxidációjához viszont szükség van a környezetében tartózkodó aktív oxigénre is. Az aktivitás növekedésének

lehetséges magyarázata tehát, hogy az aktív oxigén éppen az aranyat körülvevő felületi rétegben keletkezik, ezáltal elérhető közelségben van a CO molekula számára, és lejátszódhat az oxidációs reakció.

Sarkalatos kérdés a CO aktiválása is. Általánosan elfogadott dolog, hogy a CO oxidációs reakciók nagy problémája az, hogy a CO nagyon erősen kötődik az aktív helyekhez, ezáltal megakadályozza az oxigén felületi adszorpcióját, és egyben aktiválódását. Ezeken a katalizátorokon a magas katalitikus aktivitás érdekében csökkenteni kell a CO adszorpciós képességét. Az arany esetében ennek éppen az ellenkezője fordul elő: a CO adszorpciója nagyon gyenge, és reverzibilis [54]. A mi katalizátorunk esetében ráadásul az arany nanorészecskék elektronhiányos állapotban vannak [57], így önmagukban még kevésbé alkalmasak a CO erős kemiszorpciójára, vagyis növelnünk kell az adszorpciós képességüket.

Az arany körül az oxigén hiányos hibahelyek miatt kialakult erősen pozitív környezet a (2) egyenlet szerint elősegíti az O_2 kemiszorpcióját és ezáltal az aktív O_2^- szuperoxid kialakulását. Mivel a szuperoxid molekula az arany környezetében alakult ki, ezért, mobilitásából adódóan, képes a hordozó vas tartalmából származó elektron átszállítására az arany felületére a (3) egyenlet szerint:

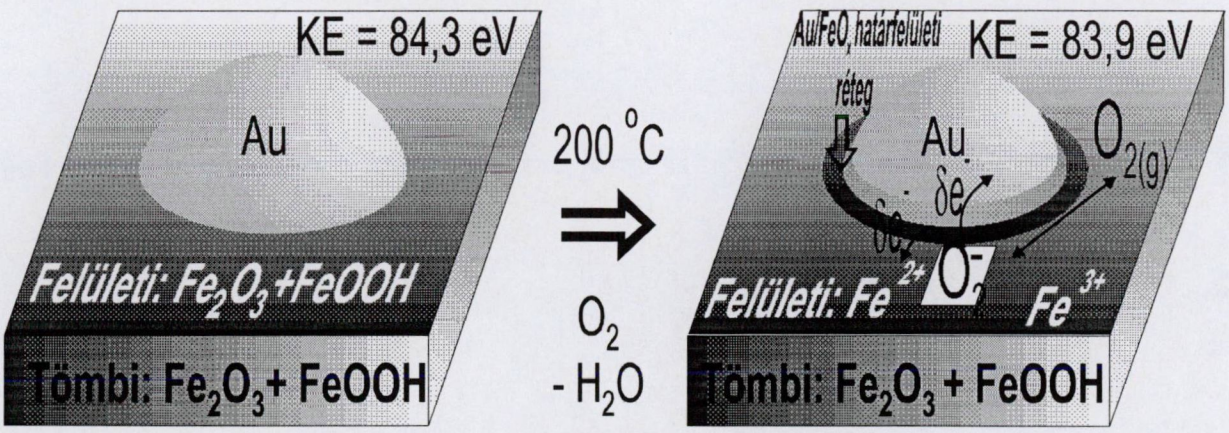
$$Au^{\delta+} \overset{\delta e^-}{\leftrightarrow} O_{2(s)}^- \overset{\delta e^-}{\leftrightarrow} \square \qquad (3)$$

Ez a folyamat növeli az arany fémes jellegét, ami az Au $4f_{7/2}$ csúcs kicsi, ám határozott, 0,4 eV nagyságú eltolódásában is megnyilvánul (4.4.1. táblázat). A töltésnövekedés az $Au^{\delta-}$ részecske kialakulásához vezet, amely létezését már Boccuzzi és munkatársai is kimutatták [82]. A fémes arany részecskék felületén oxigén jelenlétében a megnövekedett elektronsűrűség szükséges ahhoz, hogy a CO molekulák aktiválódjanak. A megnövekedett elektronsűrűség következtében a Blyholder mechanizmus szerint [83] az arany d pályáiról visszadonálhat elektronokat a CO molekula 2 π^* pályájára, és így erősebbé teszi annak adszorpcióját. A visszadonálás következtében viszont gyengül a C-O kötés, ami a szén-monoxid molekula aktiválódását eredményezi. Ennek köszönhetően az aranyon aktivált CO molekula és az arany közelében kialakult aktív O_2^- szuperoxid molekula könnyedén reagálnak egymással, aminek a nagyobb katalitikus aktivitás lesz az eredménye.

A következőkben néhány magyarázatot szeretnék adni arra vonatkozólag, hogy miért is feltételezzük az O_2^- szuperoxid kialakulását az oxidációs kezelés során. (i) Kell lennie valamilyen közegnek ahhoz, hogy az elektrontranszfer lejátszódhasson a hordozó és az arany nanorészecskék között, hiszen ha közvetlenül játszódna le, akkor már a friss állapotban is

megfigyelhető lenne a hatása. Ekkor azonban még nem látható semmilyen erre utaló jel. (ii) Az olyan változó vegyértékű hordozókon, mint a vas-oxid az oxigén többnyire szuperoxid formájában adszorbeálódik [76] ami a $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ átalakulást eredményezi. (iii) Iwasawa nemrég megjelent munkáiban [79, 80] megállapította, hogy a CO oxidációjában a szuperoxid molekulának jelentős szerepe van. Ahogy azt már korábban említettem, az oxidációs kezelés folyamán kialakuló O_2^- molekula, amely közvetetten segít a CO molekula aktiválásában, Iwasawa eredményeit figyelembe véve, egyben reakciópartnere is lehet annak, és így alakulhat ki a nagy katalitikus aktivitás. (iv) NiO vizsgálatakor megállapították, hogy a legnagyobb kötési energiával rendelkező O 1s elektron olyan felületi, többlet oxigéntől származik, amely képes koordinálódni több Ni^{2+} és Ni^{3+} részecskéhez is [84]. Ennek megfelelően, ha figyelembe vesszük az oxidáció során az arany közelében kialakult oxigén hibahelyeket, és a Fe^{2+}, Fe^{3+} részecskék együttes jelenlétét, akkor feltételezhetjük, hogy a mi katalizátorunkon is létezik egy ilyen felületi, egyszerre több pozitív részecskéhez is kapcsolódó többlet oxigén. Az O 1s elektron magas, 535,2 eV kötési energia értéke ezt a pozitív környezetet jelzi. (v) A pozitív környezet miatt az oxigénen kialakult kis elektronsűrűség és a magas O 1s kötési energia érték összhangban van a Bielanski által felállított hipotézissel [76], miszerint minél alacsonyabb az elektronsűrűség az oxigénen, annál nagyobb az O 1s elektron kötési energiája.

Az oxidáció hatását bemutató reakciómechanizmus a 4.4.10. ábrán látható.



4.4.10. ábra. Az oxidáció hatása az 1%Au/Fe_2O_3 katalizátoron.

Redukciót követően az FeO(OH) csúcsa eltűnik az XPS spektrumból és a gőtit jelenlétét sem lehet már detektálni az elektrondiffrakciós felvételen. Ennek megfelelően, figyelembe véve az adszorbeált víz és a FeO megjelenését jelző új csúcsokat az XPS spektrumban feltételezzük, hogy az FeO(OH) csaknem teljesen mértékben átalakul a kezelés során:

$$2\ FeO(OH) + H_2 \rightarrow 2\ FeO + \square + 2\ H_2O \qquad (4)$$

A (4) reakcióban kialakult hibahelyek tulajdonképpen teljesen egyformák azokkal a hibahelyekkel, amelyek oxidáció során keletkeztek. Ezen a mintán azonban nem detektáltuk az 535,2 eV kötési energiájú O1s elektron XPS csúcsát, és nem volt akkora a minta katalitikus aktivitása sem, mint az oxidálté. Ezek a tények a szuperoxid hiányát jelzik a katalizátor felületén, ami természetes következménye annak, hogy nem oxigén atmoszférában történt a kezelés. A hibahelyek jelenléte önmagában tehát nem elegendő a katalitikus aktivitás kialakulásához, viszont nélkülük sem alakul ki az aktivitás. A redukált mintán a hibahelyek aktiválják a reakciókeverékben jelenlévő oxigént, ezért nagyobb az aktivitása, mint a friss mintáé, ahol ugyan a reakció keverékben ugyanúgy jelen van az oxigén, de még nem alakultak ki az aktiváláshoz szükséges hibahelyek.

Fontos megemlíteni azonban, hogy a friss minta kezdetben elhanyagolható katalitikus aktivitása körülbelül 30 perc eltelte után eléri a a redukált minta aktivitását (4.4.9. ábra). Ez a jelenség pontosan beleillik az általunk felállított képbe. A reakció során ugyanis a friss minta hordozójában lévő FeO(OH) fázisból kialakulhat néhány hibahely, ami azután már, a redukált mintához hasonlóan, aktiválni képes a jelenlévő oxigént, és kialakulhat a megnövekedett aktivitás.

4.4.6. Az 1% Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatából kapott eredmények összefoglalása

Az együttlecsapással készített Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatából kapott eredmények megnyugtató összefüggést mutatnak a modell katalizátoron végzett kísérletek eredményeivel. A jelen vizsgálatok alapján a következő összefoglalást tehetjük:

(i) A CO oxidációs reakcióban mutatott nagy aktivitás kialakulásához nem szükséges változás az arany részecske méretében és oxidációs állapotában, viszont alapvető fontosságú a hordozó és a részecske között kialakuló elektronos kölcsönhatás.

(ii) A kölcsönhatás kialakulásához elengedhetetlen az arany/hordozó határfelületi rétegben megjelenő oxigén hibahely, és ugyanezen a határfelületi rétegen szuperoxid formájában aktiválódó oxigén.

(iii) A legaktívabb az oxidált minta, ahol az arany fémes állapotú, a vas-oxid hordozó pedig az Fe_2O_3 hematit fázisa mellett még FeO-t és az FeO(OH) gőtit fázisát is tartalmazza.

(iv) A redukciót követően csökkent a minta aktivitása, és a hordozóban megjelent az Fe_2O_3 maghemite-c fázisa is.

(v) Az oxidáció hatására javasolt mechanizmus jól tükrözi a minták különböző állapotaiban azonosított összetételét, és megmagyarázza az általunk kapott eredmények közötti összefüggéseket. Ugyanakkor az egyes részeredményeink jó egyezést mutatnak az idekapcsolódó irodalmi adatokkal.

4.5. Az 1%Au-0,5%Fe/HY katalizátor vizsgálata

Az együttlecsapással készített, és a szakirodalom által a legjobb CO oxidációs katalizátornak tartott Au/Fe_2O_3 katalizátor számos előnyével szemben meg kell említenünk egy óriási hátrányát is. Nevezetesen, a preparálás során az arany nagy része a hordozó belsejében elzártan marad, így a katalitikus folyamatokban ezek a részecskék nem tudnak részt venni. Ezért szükségünk van egy olyan új preparálási módszerre, ahol az arany részecskék nagyobb része elérhető a katalitikus folyamat reaktánsai számára. Korábbi vizsgálatainkkal kimutattuk, hogy az arany aktivitását erősen befolyásolja a környezetében jelen lévő vas-oxid állapota, és az arany-hordozó határfelületi rétegben kialakuló aktív helyek [85].

Az arany/vas-oxid kölcsönhatás további vizsgálatára zeolit hordozó vázára szintetizáltuk az 1%Au-0,5%Fe tartalmú rendszert. Munkánknak ebben a részében az volt a célunk, hogy egy olyan katalizátort szintetizáljunk, ahol az arany részecskék bizonyítottan a HY zeolit szuperüregében vannak, és azok környezetében egymás mellett találhatóak a Fe^{2+}, és Fe^{3+} részecskék. A szintetizálás módjára a Fraissard által kifejlesztett [40, 60] autoredukciós módszert alkalmaztuk, mivel ezzel az eljárással a 3-4 nm átmérőjű stabilis arany részecskék biztosan a zeolit szuperüregébe kerülnek. A módszer kétfémes katalizátorok szintetizálására is akalmas. Pd-Au tartalmú katalizátor esetében is bizonyítottan a zeolit szuperüregében voltak a 3 nm nagyságú kétfémes klaszterek [39].

Az arany-zeolit rendszert vizsgálta Ichikawa és munkatársai NaY [16, 17, 86] és ZSM-5 zeolitokon [87]. A katalizátorokat az $AuCl_3$ és a zeolit szilárd fázisú ioncseréjével állították elő. Az arany részecskék méretéről azonban nem közölnek adatokat, így nehéz eldönteni, hogy azok valójában a zeolit üregében, vagy külső falán foglalnak-e helyet.

Arany-vas/zeolit rendszert eddig csak a $HAuCl_4$ prekurzorból kiinduló, konvencionális ioncserével állítottak elő NaY zeoliton [88,89,90]. Az így preparált katalizátorokon az arany részecskék mérete az egyfémes Au/NaY estében 10-40 nm volt, míg a kétfémes Au-Fe/NaY mintán 5-8 nm. Látható, hogy a vas jelenléte megakadályozza az arany részecskék szintereződését, aminek a kisebb részecskeméret a következménye. Ezek az 5-8 nm nagyságú részecskék azonban még mindig túl nagyok ahhoz, hogy a zeolit üregeiben helyezkedjenek el. A maximális részecskeméret, ami még a zeolit szuperüregének átrendeződésével az üreg belsejében előfordulhat 5 nm körül van [91], vagyis a konvencionális ioncserével preparált részecskék túlnyomó többsége a zeolit külső falán fordul elő.

Munkámnak ebben a részében bemutatom az Au-Fe/HY katalizátor szintetizálására először általunk akalmazott eljárást. A Fraissard által korábban az arany nanorészacskék szintetizálására használt módszert kiegészítettük annak megfelelően, hogy egy lépésben megkapjuk az arany-,és az azt körülvevő Fe^{2+} és Fe^{3+} tartalmú részecskéket. A vas tartalmú zeolitok szintézisénél általában használt, normál atmoszférán végrehajtott szintézisek esetén az egyedüli termék minden esetben a Fe^{3+}. A keletkezett Fe^{3+} részecskét azután magas hőmérsékleten vákuumban történt kezeléssel Fe^{2+} részecskévé alakíthatnánk [92], de számunkra az alacsony forráspontú arany nanorészecskék miatt a magas hőmérséklet alkalmazása nem kívánatos. Ennek érdekében a vas prekurzoraként a vas(II) etiléndiammónium szulfát tetrahidrát komplexet használtuk. A komplex használata miatt kizárhatjuk, hogy a preparálás során csak Fe^{3+} részecske keletkezzen az arany etiléndiamin komplexszel együtt végrehajtott autoredukció során. Egyfémes arany és vas tartalmú katalizátorokat is szintetizáltunk ugyanezzel a módszerrel. A katalizátorokat vizsgáltuk Xe adszorpció, ^{129}Xe NMR, TEM, XRF és XPS módszerekkel, valamint CO oxidációjában.

A katalizátorokat a felületen adszorbeálódó víz eltávolítása miatt szükség esetén a mérések előtt 300 °C-on 6 órán keresztül vákuumban in situ kezeltük. Az így kapott friss mintán elvégzett méréseket követően 350 °C-os, 1 órás, oxigénben végrehajtott, majd 350 °C-os, 1 órás hidrogénben történt kezeléseket végeztünk. Az oxidáció és a redukció után is elvégeztük ugyanezeket a méréseket.

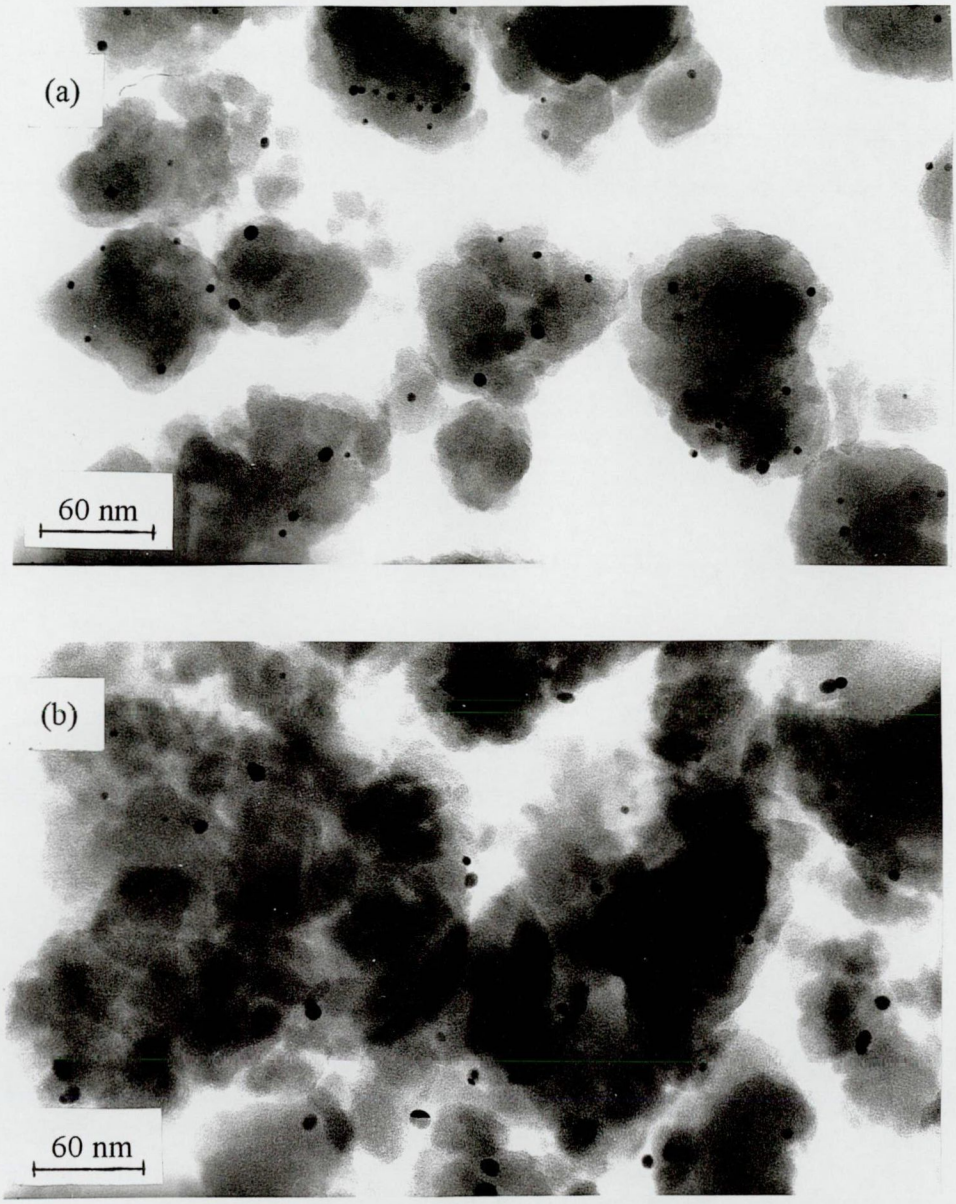
A minták szintézisét és a Xe adszorpciós valamint ^{129}Xe NMR méréseket a párizsi P. & M. Curie Egyetem Felületkémiai Osztályán ösztöndíj keretein belül végeztem.

4.5.1. Eredmények és értékelésük

Az XRF mérések alapján az egyfémes minták arany illetve vas tartalma külön-külön 0,89 és 0,5 m/m%-nak adódott. A két fémet egyszerre tartalmazó minta esetében ugyanezek az értékek 0,89 és 0,46 m/m%.

Az XRF eredmények azt bizonyították, hogy a katalizátorokban mindkét fém az XPS technikával rutinszerűen detektálható koncentráció limit fölött van jelen. Ennek ellenére nem sikerült sem az Au 4f sem az Fe 2p csúcsok detektálása egyik minta esetében sem, még a 350 °C-os kezeléseket követően sem. Ez a tény azt sugallja, hogy mind az arany, mind pedig a vas részecskék a zeolit üregeiben foglalnak helyet olyan mélységben, ami az XPS számára már nem elérhető.

A 4.5.1. ábrán a friss Au/HY és Au-Fe/HY katalizátorok TEM felvételei láthatóak.

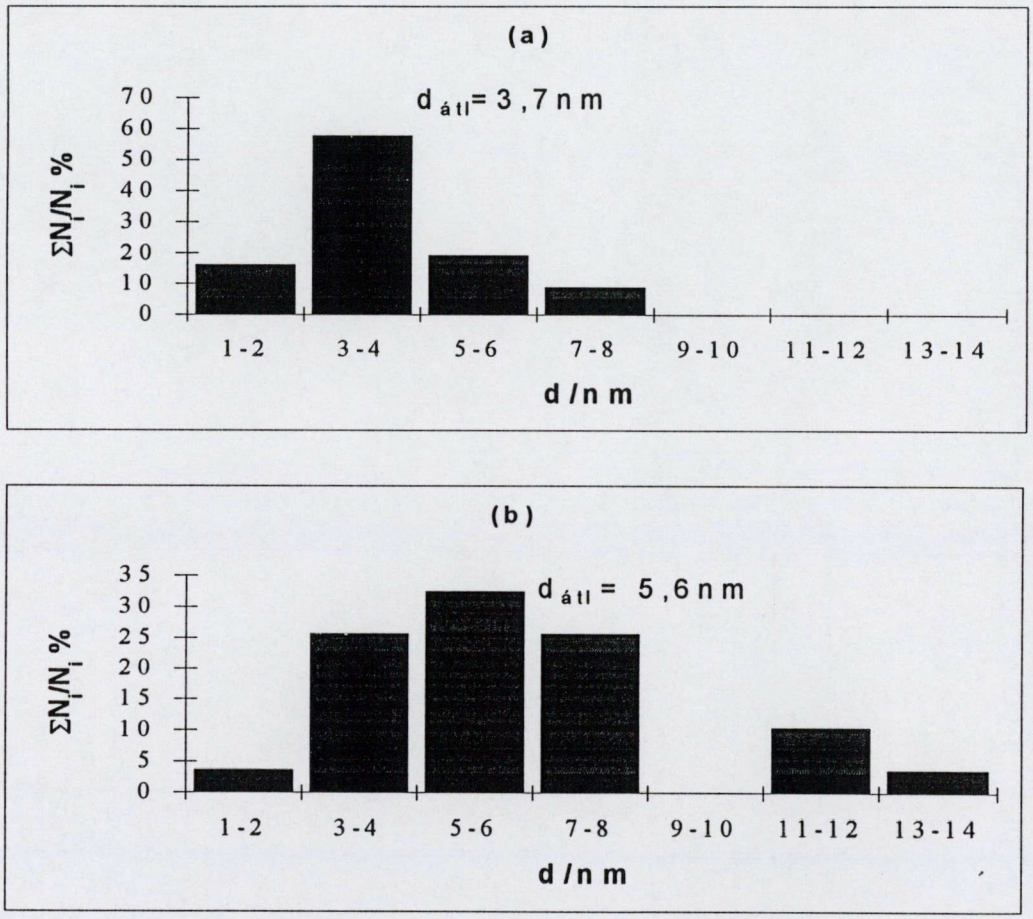


4.5.1. ábra. A friss (a) Au/HY és (b) Au-Fe/HY katalizátorok TEM felvételei.

A nagyobb elnyelést mutató sötét pontok mindkét esetben csak az arany részecskéket jelzik. A vas ugyanis nem redukálódott az alkalmazott körülmények hatására, amit az Fe/HY mintáról készült, és fémrészecskéket nem mutató TEM kép bizonyít. A részecskék mérete nem változott a 350 °C-os kezelések hatására sem, ami a stabilitásukat tükrözi. A TEM felvételek

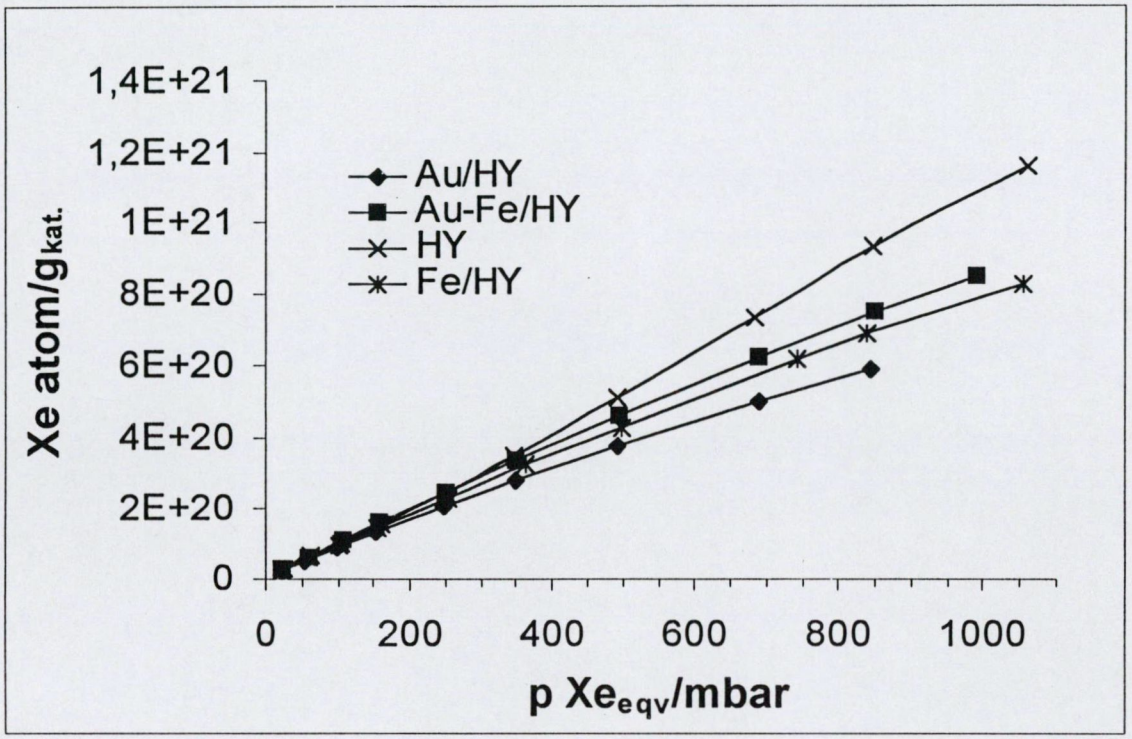
SZTE Egyetemi Könyvtár SZEGED 13.

alapján készült méreteloszlás diagramokat a 4.5.2. ábra mutatja. Az Au/HY katalizátoron az arany részecskék átlagos mérete 3,7 nm. Vas jelenlétében a részecskék átmérője 5,6 nm nagyságúra növekedett, ami éppen a vas ellenkező hatását mutatja, mint ahogy azt Kang és munkatársai korábban megállapították [88-90]. Az ellenkező eredmény nagy valószínűséggel az eltérő preparálási mód miatt adódott. Mindazonáltal TEM mikrotom mérések mindkét esetben azt bizonyították, hogy a fém részecskék a zeolit üregeiben találhatók. Az Au-Fe/HY katalizátoron látható néhány nagyobb, 11-13 nm átmérőjű részecske azonban feltételezhetően a zeolit külső falán foglal helyet.



4.5.2. ábra. A TEM felvételek alapján készült aranyrészecske méreteloszlások: (a) Au/HY, (b) Au-Fe/HY.

Az adszorpciós izotermák nem mutattak jelentős változást sem az oxidációs sem a redukciós kezeléseket követően, ezért a 4.5.3. ábrán csak a friss minták Xe adszorpciós izotermáit mutatom be.



4.5.3. ábra. A különböző minták Xe adszorpciós izotermái.

Az adszorbeált Xe mennyisége jelentősen kisebb az Au/HY katalizátoron, mint a sima HY hordozón, ahol természetesen ez az érték a legnagyobb a jelen minták közül. Az Au-Fe/HY és a Fe/HY katalizátorok izotermái viszont csaknem megegyeznek, és a két előbb említett minta izotermái között helyezkednek el. Az eredmény azt mutatja, hogy a vizsgált minták közül az egyfémes arany katalizátor pórustérfogata a legkisebb. Mivel a Xe csak a zeolit szuperüregébe képes bejutni, ennek alapján azt állíthatjuk, hogy ebben az esetben arany részecskék vannak a zeolit szuperüregeiben. Az Au-Fe/HY katalizátor vizsgálatakor detektált nagyobb Xe adszorpció a minta nagyobb pórustérfogatát jelzi, ami egyúttal azt is jelenti, hogy kevesebb szuperüregben van arany részecske, mint az Au/HY minta esetében. Mivel azonban tudjuk, hogy a két katalizátor aranytartalma gyakorlatilag megegyezik, és azt is tudjuk, hogy mindkét minta fémtartalma a zeolit üregeiben található, ezért a TEM felvételekkel összhangban azt állíthatjuk, hogy az Au-Fe/HY katalizátor szuperüregében lévő arany részecskék nagyobbak, mint az Au/HY katalizátor szuperüregében lévők. Meglepetésünkre a Fe/HY

katalizátoron mért adszorpciós izoterma nagyon hasonló az Au-Fe/HY minta izotermájához. Feltételezésünk szerint ennek az lehet az oka, hogy más nemes fém-átmeneti fém, például Pt-Co tartalmú zeolithoz hasonlóan [93], a katalizátor átmeneti fém tartalma képes a zeolit üregein belül egyik helyről a másikra vándorolni annak megfelelően, hogy az adott körülmény hatására milyen méretű üregben tudja kialakítani a termodinamikailag legstabilisabb formáját. Esetünkben az arany nélkül szintetizált Fe/HY katalizátor vas tartalma a szintetizálást követően nagy valószínűséggel a zeolit szuperüregében foglal helyet, míg az arany jelenlétében a szuperüreget körülvevő hexagonális, vagy szodalit egységekbe vándorol. Ez a jelenség magyarázhatja a két esetben tapasztalt, csaknem egyforma szuperüreg térfogatot, és a mért hasonló izotermákat.

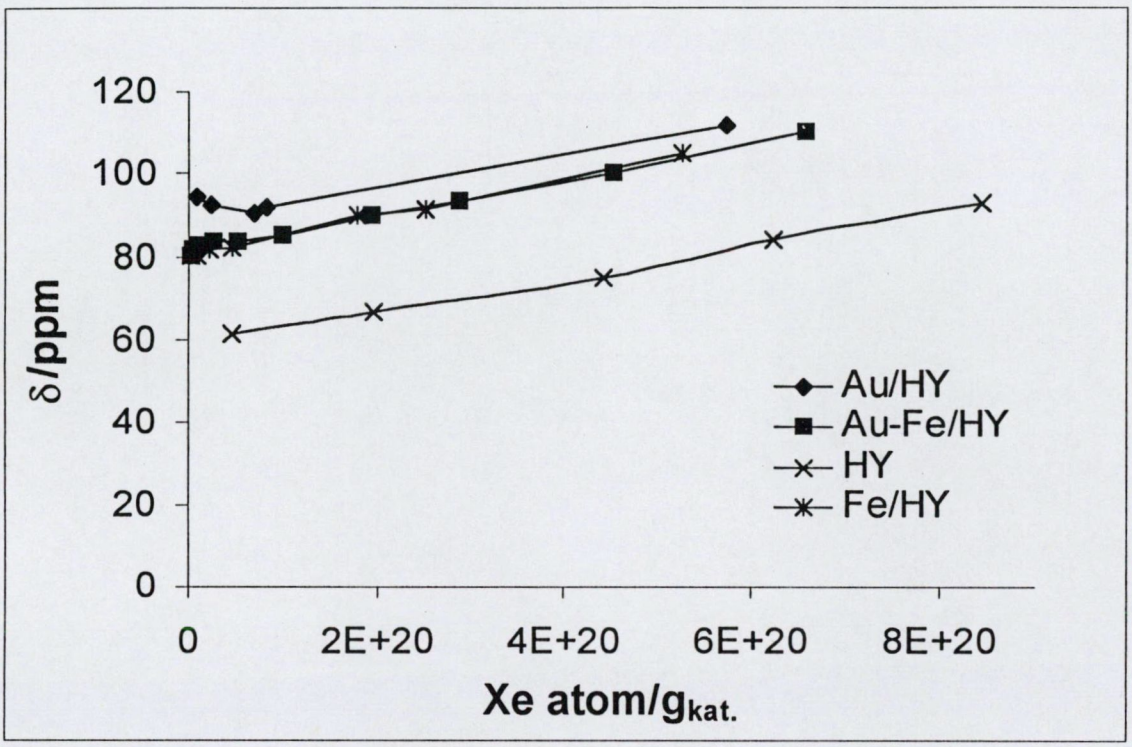
Az NMR mérés során minden esetben egy eredő eltolódást mérünk, ami több különböző hatásból adódó egyedi eltolódások összege [63]:

$$\delta = \delta_{ref} + \delta_s + \delta_{Xe} + \delta_{SAS} + \delta_E + \delta_M$$

A δ_{ref} referencia eltolódás, ami a gáz állapotú xenon nulla nyomásra extrapolált eltolódása. Esetünkben: $\delta_{ref} = \delta_0 = 0$. A δ_s: a Xe és a zeolit pórusainak kölcsönhatásából eredő eltolódás azt feltételezve, hogy a minta nem tartalmaz semmilyen elektromos töltést. Ebben az esetben δ_s értéke a xenon atom átlagos szabad úthosszától függ, ami természetesen annál kisebb, minél jobban kitölti valami a szuperüreg belsejét, ezzel megakadályozva a Xe mozgását. Minél kisebb helye van a xenon atomnak a mozgásra, annál többször ütközik, ezáltal annál nagyobb lesz δ_s értéke. A δ_{Xe} a Xe-Xe kölcsönhatás miatt bekövetkező eltolódás, ami arányos a helyi xenon sűrűséggel (ρ_{Xe}) , vagyis fordítottan arányos a belső szabad térfogattal. $\delta_{Xe} = \delta_{Xe\text{-}Xe} \cdot \rho_{Xe}$, ami természetesen nagy Xe nyomásokon válik meghatározóvá, és az ábrázolás során a grafikonok meredekségét határozza meg. A δ_{SAS} a szuperüregben lévő, erős adszorpciós hely miatt bekövetkező eltolódás. Az ilyen erős adszorpciós helyekkel a Xe erősebb kölcsönhatásban áll, mint a zeolit falával, és ez által relatívan több időt tölt itt, mint a falakon. Ez a hatás csak kis xenon koncentrációnál érzékelhető, és az eltolódások növekedésében nyilvánul meg. A δ_E és δ_M az elektromos, illetve a mágneses kölcsönhatásból eredő járulék, ami esetünkben nem játszik szerepet az eredő eltolódás kialakulásában.

A 4.5.4. ábrán a friss minták ^{129}Xe NMR eltolódásait ábrázoltam a katalizátor egy gramjára vonatkozó adszorbeált Xe atomok mennyiségének a függvényében. Az oxidációs és

redukciós kezelések nem okoztak változást az eltolódásokban. A grafikonok értelmezésénél esetünkben a δ_s és a δ_{SAS} járulékokat kell figyelembe vennünk. Mivel a grafikonok meredekségét a δ_{Xe} határozza meg, és esetünkben mindegyik grafikon meredeksége megegyezik, ezért $\delta_{Xe} \approx$ konstans mindegyik esetben. Ez azt jelenti, hogy a Xe-Xe kölcsönhatásban nincs különbség a katalizátorokon.



4.5.4. ábra. ^{129}Xe NMR eltolódások a különböző katalizátorokon.

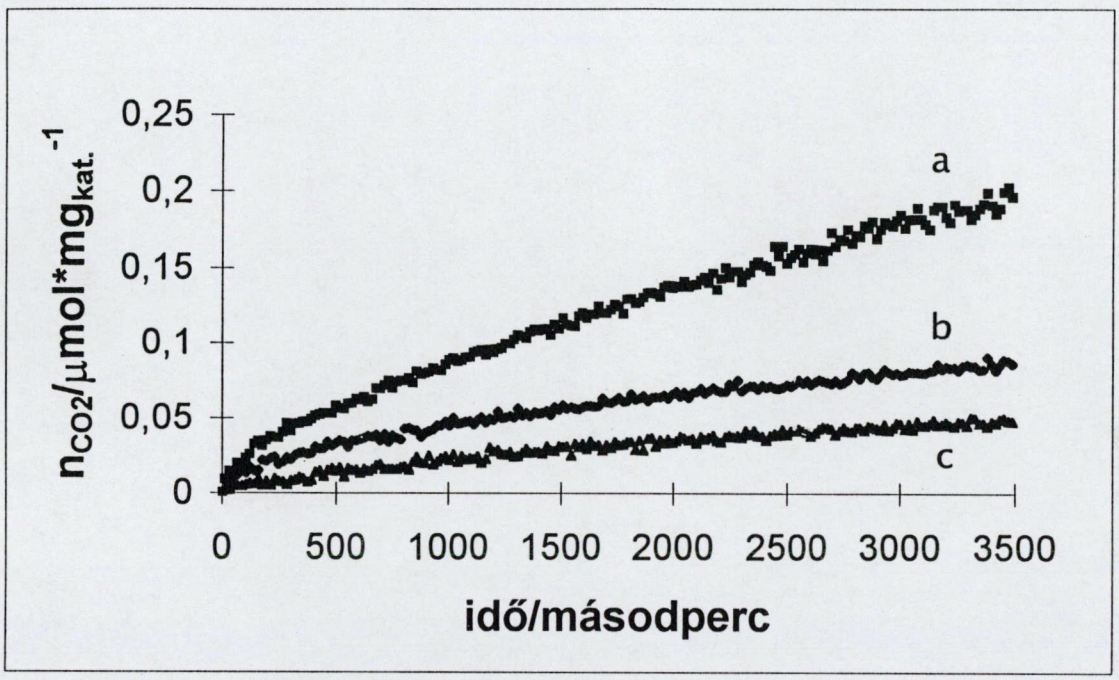
A HY, a Fe/HY és az Au-Fe/HY minták grafikonjai lineárisak, ami azt jelzi, hogy a Xe-Xe ütközések eloszlása izotropikus, és a xenon számára nincs erős adszorpciós hely a szuperüregen belül. A legkisebb eltolódást a tiszta zeolit grafikonja mutatja, ahol a xenon csak az üres szuperüreg falával ütközik. A Fe/HY és az Au-Fe/HY grafikonjai teljesen egyformák, és a HY zeolittól eltérően nagyobb eltolódást mutatnak, ami annak a következménye, hogy ezeken a mintákon a xenon fallal való ütközésén kívül még a szuperüregben található, de a xenon számára erős adszorpciós helyet nem jelentő részecskékkel is ütközik. Más szavakkal, a grafikon nagyobb eltolódása annak a következménye, hogy valamilyen részecske található a szuperüregben mindkét katalizátor esetében. Ez az eredmény egyben bizonyítéka is annak a korábbi, xenon adszorpció alapján felállított elképzelésünknek, hogy a Fe/HY katalizátor vas tartalma a zeolit szuperüregében foglal helyet. Mivel azonban az Au-Fe/HY katalizátoron az

Au részecskék bizonyítottan a szuperüregben vannak, és az eltolódás nem növekedett a két fém együttes jelenléte miatt, ezért azt feltételezzük, hogy az arany jelenlétekor a vas már nem a szuperüregben foglal helyet, hanem valahol annak környezetében, az aranyrészecskéket körülvéve. A legnagyobb eltolódás az Au/HY katalizátor esetében tapasztalható, ami annak a jele, hogy több arany részecske található a szuperüregekben, mint a két fémet együttesen tartalmazó mintában. Tudjuk, hogy az arany koncentrációja csaknem azonos mindkét esetben, így ez az eredmény egybevág azzal a TEM mérésekből megállapított ténnyel, hogy az átlagos részecskeméret kisebb ezen a mintán. A grafikon alakja, eltérően a többi mintáétól, kis xenon koncentrációknál nem lineáris, hanem minimuma van. A megnövekedett eltolódások kis Xe koncentrációknál azt jelzik, hogy a xenon számára erős adszorpciós hely található a szuperüregben. Ezek az adszorpciós helyek a fém arany nanorészecskék, amelyek Fraissard korábbi, infravörös spektroszkópiás vizsgálatai alapján [60] elektronhiányos, $Au^{\delta+}$ állapotban vannak.

Ez az eredmény újabb bizonyíték arra vonatkozólag, hogy a fém nanorészecskék elektronszerkezete a tömbi fázistól eltérő. A modell katalizátoron végzett kísérleteink során, a mostani eredményünkkel megegyezően, mi is az $Au^{\delta+}$ állapotát azonosítottuk, amikor szilícium hordozó felületén a méretcsökkenés következtében elérte a nanométeres méretet. Vas tartalmú modell katalizátoron viszont megtartotta fémes állapotát az arany még nanométeres nagyság esetében is. Az Au/HY és az Au-Fe/HY katalizátoroknál az NMR eltolódásokat ábrázoló grafikonok különbsége jól látható. A vas jelenléte nemcsak a részecskék méretét változtatta meg, de megváltoztatta azok adszorpciós képességét is. Ekkor ugyanis, ellentétben az egyfémes arany katalizátorral, az arany részecskék nem viselkedtek erős adszorpciós helyként a xenonnal szemben. Ez a tény jelzi, hogy az arany részecskék felületén a vas hatására változás történt. Feltételezzük, hogy az egyfémes katalizátorban jelen lévő $Au^{\delta+}$ részecskék, a modell katalizátorokon kapott eredményekhez hasonlóan, a vas jelenlétében nem alakulnak ki, hanem az arany nanorészecskék megtartják fémes vegyértékállapotukat. Mivel korábbi eredményeink szerint a katalitikus aktivitás kialakulásához az arany fémes állapota szükséges, ezért jelen megállapításunk szoros kapcsolatban lehet a különböző mintákon kialakuló aktivitással.

A katalizátorok CO oxidációjában mutatott aktivitása a 4.5.5. ábrán látható. Mivel minden esetben az oxidációt követő redukciós kezelés hatásra alakult ki a minták legnagyobb aktivitása, ezért csak az ilyen állapotú katalizátorokon kapott eredményeket mutatom be. A katalitikus ciklust követő, többször megismételt kezelések visszaállították az eredeti, az oxidált

illetve a redukált mintára jellemző aktivitás értékeket. Ez alapján kizárhatjuk a szennyezés hatását a katalitikus aktivitásban. Munkánknak mindazonáltal nem célja a különböző kezelések hatásának vizsgálata a katalitikus aktivitás kialakulásában, a kezelések hatásának vizsgálata későbbi terveink között szerepel. Számunkra a különböző fémtartalom okozta különbségek a fontosak a vas aranyra gyakorolt hatásának vizsgálata miatt.



4.5.5. ábra. CO_2 keletkezése a különböző katalizátorokon: (a) Au-Fe/HY, (b) Au/HY, (c) Fe/HY.

A katalizátoraink közül az Au-Fe/HY minta a legaktívabb. Kezdeti reakciósebessége (r_0= $2*10^{-4}$µmol mg_{kat}^{-1} sec^{-1}) kétszer akkora, mint az Au/HY katalizátoré (r_0=$1*10^{-4}$µmol mg_{kat}^{-1} sec^{-1}), és egy nagyságrenddel nagyobb, mint a Fe/HY mintáé (r_0 = $4*10^{-5}$µmol mg_{kat}^{-1} sec^{-1}). Az eredmények az arany nanorészecskék jelenlétének a fontosságát, és a vas aranyra gyakorolt promóciós hatását mutatják a katalitikus aktivitás kialakulásában.

4.5.2. Az 1%Au-0,5%Fe/HY katalizátor vizsgálatából kapott eredmények összefoglalása

(i) Az általunk alkalmazott új preparálási módszerrel sikeresen készítettük el a fémes aranyat és a vasat a zeolit rácsában egymás mellett tartalmazó Au-Fe/HY katalizátort.

(ii) Az arany részecskék bizonyítottan a zeolit szuperüregében foglalnak helyet.

(iii) Az oxidációs és redukciós kezelések nem okoztak változást sem a katalizátor szerkezetében, sem az arany részecskék méretében. A katalitikus aktivitásban bekövetkezett változás okainak feltárása további vizsgálatokat igényel.

(iv) A legnagyobb aktivitást az Au-Fe/HY katalizátor mutatta. A katalitikus teszt reakciók az arany tartalmú zeoliton a vas jelenlétének fontosságát mutatják a magas aktivitás kialakulásában. Korábbi vizsgálatunkkal kimutattuk, hogy ehhez az Fe^{2+} és az Fe^{3+} együttes jelenléte szükséges, ezért azt feltételezzük, hogy a kezelések során a mintában megváltozik Fe^{2+}/Fe^{3+} arány, és ezzel az aktivitás is.

(v) A vas jelenléte megnövelte a katalizátorban található arany nanorészecskék átlagos méretét, és megváltoztatta az arany adszorpciós képességét a xenonnal szemben.

5. AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

5.1. A modell katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

5.1.1. Impulzuslézeres párologtatás (PLD) módszerével elsőként állítottunk elő hordozott arany nanorészecskéket SiO_2/Si(100) és FeO_x/SiO_2/Si(100) felületen. Az előkísérleteket követően kétféle $Au/FeO_x/SiO_2$/Si(100) mintát preparáltunk. A PLD I-nek nevezett mintát az arany egyszeri, a vas-oxid felületére történő párologtatásával készítettük, míg a PLD II-nek nevezett katalizátort az arany és a vas SiO_2/Si(100) felületre történő többszöri, egymás utáni párologtatásával.

5.1.2. Előkísérletekben megállapítottuk, hogy az $Au/FeO_x/SiO_2$/Si(100) modell rendszerben az arany megtartja Au^0 oxidációs állapotát még az ionbombázás hatására történt méretcsökkenés során is. Az arany fémes jellege megmarad a különböző oxidációs és redukciós kezeléseket követően is, bár a vas-oxid réteg morfológiája és a vas oxidációs állapota függ a kezelésektől.

5.1.3. A PLD I katalizátor TEM vizsgálata felfedte, hogy a friss és az oxidált mintában az arany részecskék mérete nem különbözik jelentősen, és azonos amorf vas-oxid hordozó réteg van jelen, bár a vas oxidációs állapotai különböznek. XPS mérések alapján az állíthatjuk, hogy nagy katalitikus aktivitás kialakulásához a fémes arany részecskék mellett a velük a határfelületi rétegben szoros kölcsönhatásban lévő, oxidált állapotú vas-oxid hordozó, valamint enyhén redukált vas-oxid együttes jelenléte szükséges.

5.1.4. Az eredmények alapján mindkét típusú katalizátor esetében az oxidált állapotú minta a legaktívabb a CO oxidációjában. Az eltérő preparálásból adódó különböző részecske geometria esetünkben nem befolyásolta a katalitikus aktivitást.

5.1.5. A hidrogénes kezelések hatására a hordozó és az Au részecskék kis mértékű migrációja figyelhető meg, aminek következtében lecsökken a felületi arany koncentrációja. Redukáláskor az amorf vas-oxid réteg részlegesen kristályosodik és a Fe^{3+} állapot Fe^{2+} és Fe^0 állapotúvá redukálódik.

5.2. Az 1% Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

5.2.1. A CO oxidációs reakcióban mutatott nagy aktivitás kialakulásához nem szükséges változás az arany részecske méretében és oxidációs állapotában, viszont alapvető fontosságú a hordozó és a részecske között kialakuló elektronos kölcsönhatás.

5.2.2. A kölcsönhatás kialakulásához elengedhetetlen az arany/hordozó határfelületi rétegben megjelenő oxigén hibahely, és ugyanezen a határfelületi rétegen szuperoxid formájában aktiválódó oxigén.

5.2.3. A legaktívabb az oxidált minta, ahol az arany fémes állapotú, a vas-oxid hordozó pedig az Fe_2O_3 hematit fázisa mellett még FeO-t és az FeO(OH) gőtit fázisát is tartalmazza.

5.2.4. A redukciót követően csökkent a minta aktivitása, és a hordozóban megjelent az Fe_2O_3 maghemite-c fázisa is.

5.2.5. Összhangban a modell kísérletek eredményeivel az oxidáció hatására mechanizmust javasoltunk, amelyben jelentős szerepe van a fém-hordozó határfelületi rétegben kialakuló O_2^- képződménynek, és amely megmagyarázza az általunk kapott eredmények közötti összefüggéseket. Ugyanakkor az egyes részeredményeink jó egyezést mutatnak az idekapcsolódó irodalmi adatokkal.

5.3. Az Au-Fe/HY katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

5.3.1. Az általunk alkalmazott új preparálási módszerrel sikeresen készítettük el a fémes aranyat és a vasat a zeolit üregeiben egymás mellett tartalmazó Au-Fe/HY katalizátort. A szintézishez először mi használtuk együtt a vas(II) etiléndiammónium szulfát tetrahidrát komplexet és az arany etiléndiamin komplexet az autoredukciós módszer során. A vas komplex alkalmazása lehetővé tette, hogy megakadályozzuk a mintában az Fe^{3+} ion egyébként kizárólagos kialakulását.

5.3.2. A vas jelenléte a katalizátorban megnövelte a mintában található arany nanorészecskék átlagos méretét, amelyet TEM vizsgálatokkal bizonyítottunk.

5.3.3. ^{129}Xe NMR vizsgálatok felfedték az Au/HY és az Au-Fe/HY mintákban az arany nanorészecskék Xe atommal szemben tanúsított adszorpciós képességbeli különbségeit. Az Au/HY mintában a kis Xe koncentrációnál megjelenő növekvő eltolódások az erős adszorpciós hely jelenlétét jelzik. A vas hozzáadásakor ez a jelenség nem figyelhető meg a mintában, vagyis a vas jelenléte megváltoztatja az arany adszorpciós képességét a Xe atommal szemben.

5.3.4. Korábbi, az irodalomban található vizsgálatok azt bizonyították, hogy arany tartalmú Y zeolit esetében az erős adszorpciós helyeket az elektronhiányos állapotban lévő $Au^{\delta+}$ arany nanorészecskék jelentik. A vas hatására ezek az $Au^{\delta+}$ részecskék Au^0 állapotban stabilizálódnak, és így már megszűnik az erős adszorpciós képességük a xenonnal szemben.

5.3.5. CO oxidációs reakcióban az Au-Fe/HY katalizátor mutatta a legnagyobb aktivitást. Ez szoros összefüggésben van a vas hatására stabilizálódott Au^0 részecskék jelenlétével, ami jó egyezést mutat azzal a korábbi eredményünkkel, miszerint a magas katalitikus aktivitás kialakulásához a fémes arany jelenléte szükséges. A vas tehát promótorként hat a HY zeolit üregeiben lévő arany nanorészecskék katalitikus aktivitására.

5.3.6. Az oxidációs és redukciós kezelések nem okoztak változást sem a katalizátor szerkezetében, sem az arany részecskék méretében. A katalitikus aktivitás azonban a redukciót követően volt a legnagyobb. Ennek az az oka, hogy az arany környezetében lévő Fe^{3+} és Fe^{2+} ionok aránya megváltozhat a kezelések során. A korábbi eredményeinket figyelembe véve, miszerint mindkét ion együttes jelenlétére szükség van az aktivitás kialakulásában, azt állíthatjuk, hogy az ionok arányának megváltozása a katalitikus aktivitás változását vonhatja maga után. A kezelések hatásának pontos megállapítására azonban még további vizsgálatok szükségesek.

PUBLIKÁCIÓK

Az értekezés anyagához kapcsolódó tudományos publikációk jegyzéke

Tudományos cikk:

1. **Modeling Gold Nanoparticles: Morphology, Electron Structure and Catalytic Activity in CO Oxidation**
   L. Guczi, **D. Horváth**, Z. Pászti, L. Tóth, Z. E. Horváth, A. Karacs and G. Pető
   J. Phys. Chem. B **104** (2000) 3183

2. **Gold nanoparticles: effect of treatment on structure and catalytic activity of Au/Fe_2O_3 catalyst prepared by coprecipitation**
   D. Horváth, L. Tóth and L. Guczi
   Catal. Letters **67** (2000) 117

3. **Novel Preparation Method and Characterization of Au-Fe/HY Zeolite Containing Highly Stable Gold Nanoparticles Inside Zeolite Supercages**
   D. Horváth, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard and L. Guczi
   Solide State Ionics, elfogadva

Poszter:

1. **Modeling Gold Nanoparticles: Morphology, Electron Structure and Catalytic Activity in CO Oxidation**
   Dénes Horváth, Zoltán Pászti, Gábor Pető and László Guczi,
   4th Pannonian International Symposium on Catalysis,
   11-14 June 1998, Smolenice, Slovak Republic, **P24**

Előadások:

1. **Nano-size particles in catalysis**
   L. Guczi, **D. Horváth**, Z. Pászti, G. Pető
   4th Pannonian International Symposium on Catalysis,
   11-14 June 1998, Smolenice, Slovak Republic, **P24**

2. **Nanoméretű arany-részecskék atomi szintű tanulmányozása**
   Horváth Dénes
   MTA IKI Tudományos Tanács, 1998. október 17.

3. **Összefüggés az arany-részecske elektronszerkezete, morfológiája és katalitikus aktivitása között**
   Horváth Dénes, Pászti Zoltán, Tóth Lajos, Guczi László
   JATE, Szeged, 1998. november 14.

4. **Modeling nanoparticles: elektronic structure, morphology and catalytic activity of gold nanoparticles**
   Dénes Horváth
   Pierre & Marie Curie University, Párizs, 1999. december 7.

5. **Investigation of gold nanoparticles on Au/Fe_2O_3 catalyst prepared by coprecipitation**
   L. Guczi and **D. Horváth**
   ACS Meeting, San Francisco, 2000. márc. 26-31.

6. **Arany nanorészecskék modellezése: morfológia, elektronszerkezet és katalitikus aktivitás a CO oxidációs reakcióban**
   Horváth Dénes
   III. Doktori Iskola, Mátraháza, 2000. Április

7. **Arany nanorészecskék vizsgálata: morfológia, elektronszerkezet és katalitikus aktivitás CO oxidációs reakcióban**
   Horváth Dénes
   MTA Katalízis Munkabizottségi Ülés
   Balatonalmádi, 2000. május 18.

8. **Arany nanorészecskék vizsgálata $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ modell katalizátoron és együttlecsapással készített Au/Fe_2O_3 katalizátoron**
   Horváth Dénes
   MTA KK, Tudományos Napok, Budapest, május 25.

9. **Novel preparation method and characterization of Au-Fe/HY Zeolit Containing Highly Stable Gold Nanoparticles Inside Zeolite Supercages**
   D. Horváth, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard and L. Guczi
   International Symposium on the Reactivity of Solids
   2000, Budapest, 2000. augusztus 27-31.

Egyéb, nem a témával kapcsolatos közlemények

Tudományos cikk:

1. **Study of copper and iron containing ZSM-5 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO**
   J. Varga, J. Halász, **D. Horváth**, D. Méhn, J.B. Nagy, Gy. Schőbel and I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **116** (1998) 367

2. **Nitrogén-oxidok ZSM-5 alapú zeolitkatalizátorokon történő bomlásának vizsgálata**
   Méhn Dóra, **Horváth Dénes**, Halász János, Schőbel György és Kiricsi Imre, *3.Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás*, 1997.május 26-28., **565-574**

3. **Catalytic CO oxidation over pumice supported Pd-Ag catalysts**
   A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, **D. Horváth** and L. Guczi *Appl. Catal.*, submitted

Poszter:

1. **Study of copper and iron containing ZSM-5 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO**
   J. Varga, J. Halász, **D. Horváth**, D. Méhn, J.B. Nagy, Gy. Schőbel and I. Kiricsi, *Fourth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC 4)*, April 9-11, 1997, Brussels, Belgium, **P22**

2. **The structure and catalytic properties of monodisperse Pd/SiO_2 prepared by Controlled Colloidal Synthesis (CCS)**
   A. Beck, A. Horváth, **D. Horváth**, Zs. Koppány, Z. Schay, L. Guczi, A.Szűcs, L. Turi, I.Dékány, Zs. Horváth and Z. Zsoldos
   9th International Synposium on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 20-24 July 1998, Southampton, England, **P119**

FELHASZNÁLT IRODALOM

[1] J. C. Bailar, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1973

[2] R. J. Puddephatt, *The periodic table of the elements*, Oxford, 1972

[3] D. I. Hagen and G. A. Somorjai, *J.Catal.* **41**, 466-481(1976)

[4] P. Biloen, F. M. Dautzenberg and W. H. M. Sahtler, *J.Catal.* **50**, 77-86(1977)

[5] A. Van der Burg, J. Doornbos, N. J. Kos, W. J. Ultee and V. Ponec, *J.Catal.* **54**, 243-253(1978)

[6] J. K. A. Clarke, I. Manninger and T. Baird, *J.Catal.* **54**, 230-241(1978)

[7] Y. L. Lam and M. Boudart, *J.Catal.* **50**, 530-540(1977)

[8] D. Y. Cha and G. Parravano, *J.Catal.* **18**, 200-211(1970)

[9] G. Parravano, *J.Catal.* **18**, 320-328(1970)

[10] J. Schwank, S. Galvagno and G. Parravano, *J.Catal.* **63**, 415-424(1980)

[11] M. Che and C. O. Benett, *Advanced in Catal.*, vol.**36**, 55

[12] S. Galvagno and G. Parravano, *J.Catal.* **55**, (1978) 178-190

[13] J. Y. Lee and J. Schwank, *J.Catal.* **102**, (1986) 207-215

[14] A. Ueda, M. Haruta, *Applied Catal.B:Enviromental* **18** (1998) 115-121

[15] Horváth Dénes, *Diplomadolgozat*, JATE, 1996

[16] S. Qui, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*,1992, 1425

[17] T. M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido and M. Ichikawa, *J.Catal.* **162**, (1996) 169-178

[18] M. Haruta, H. Ueda, A. Tsubota and R. M. Torres Sanches, *Catal.Today* **29** (1996) 443

[19] M. Haruta, *Catal.Surveys of Japan*, **1** (1997) 61-73

[20] H. Sakurai, T. Tsubota and M. Haruta, *Appl.Catal.A:General* **102** (1993) 125

[21] H. Sakurai and M. Haruta, *Catal.Today* **29** (1996) 361

[22] H. Sakurai and M. Haruta, *Appl.Catal.A:General* **127** (1995) 93

[23] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova and A. Andreev, *J.Catal.* **158**, (1996) 93

[24] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova and A. Andreev and R. Giovanoli, *Appl.Catal.A: General* **134** (1996) 275

[25] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi and M. Haruta, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 1997,271

[26] T. Aida, R. Higuchi and N. Niiyama, *Chem.Lett.* (1990) 2247

[27] Y. Takita, T. Imamura, Y. Mizuhara, Y. Abe and T. Ishihara, *Appl.Catal.B:Enviromental* **1** (1992) 79

[28] R. Nakamura, S. Suzuki, R. Aida and H. Niiyama, *Proc. 24th Meeting of the Chem. Eng. Soc. Jpn., I*, 1991, p. 166

[29] T. Hayashi, K. Tanaka and M. Haruta, *Preprints for Symposia on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation, New Orleans, 1996, ACS*, vol. **41** (1996), p. 71

[30] H. G. Ahn, Y. Sieun, K Imamura, R. Nakamura and H. Niiyama, *Proc. 57th Annual Meeting of the Chem. Eng. Soc. Jpn.* 1992, p.300

[31] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto and H. Kimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 154

[32] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iiyima, *J.Catal.* **115**, 301-309(1989)

[33] M.Haruta, T.Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem.Lett.* 405-408, 1987

[34] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi and F. Delannay, *Succesful Design of Catalysis* 1988, 33

[35] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iiyima, *J.Catal.* **115**, (1989) 301-309

[36] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *J.Catal.* **144**, (1993) 175-192

[37] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando and M. Haruta, in: *Preparation of Catalysts 6*, eds. G. Poncelet, P. Grange and B. Delmon (Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1995) p. 22

[38] D. Guillemot, V.Yu. Borovkov, V.B. Kazansky, M. Polisset-Thofin and J.Fraissard *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.*, 1997, **93**(19), 3587-3591

[39] D. Guillemot, M. Polisset-Thofin, D. Bonnin, V. Yu. Borovkov and J. Fraissard, *Proceedings. of the 12th International Zeolite Conference*, Vol. 3, (Material Research Society, 1999) p. 2079

[40] D. Guillemot, M. Polisset-Thofin and J. Fraissard, *Catal. Lett.* **41** (1996) 143

[41] S. Qui, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J.Phys.Chem.*, vol.**98**, **11** (1994)

[42] M. Haruta, in: Report of the Osaka National Research Institute, No.393, p. 36, August 1999

[43] S. Minico, S. Sciere, C. Crisafulli, A. M. Visco and S. Galvagno, *Catal. Lett.* **47** (1997) 273

[44] F. E. Wagner, S. Galvagno, C. Milone, A. M. Visco, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** (1997) 3403

[45] D. A. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Catal.* **177** (1998) 1

[46] M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman, *Science* **281** (1998) 1647

[47] Y-S. Su, M-Y. Lee and A. D. Lin, *Catal. Lett.* **57** (1999) 49

[48] E. D. Park and J. S. Lee, *J. Catal.* **186** (1999) 1

[49] N. M. Gupta and A. K. Tripathi, *J. Catal.* **187** (1999) 343

[50] A. K. Tripathi, V. S. Kamble and N. M. Gupta, *J. Catal.* **187** (1999) 332

[51] Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Catal.* **187** (1999) 50

[52] J. D. Grunwald, C. Keiner, C. Wögerbauer and A. Baiker, *J.Catal.* **181**, 223-232(1999)

[53] J-D. Grunwaldt, M. Maciejewki, O. S. Becker, P. Fabrizioli and A. Baiker, *J. Catal.* **186** (1999) 458

[54] M. A. Bollinger and M. A. Vannice, *Appl. Catal. B.*, **8** (1996) 417

[55] G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal. Rev. Eng. Sci.* **41** (1999) 319

[56] G.Pető, G.Molnár, G.Bogdányi and L.Guczi, *Catal.Lett.* 1994, **26**, 383

[57] L. Guczi, D. Horváth, Z. Pászti, L. Tóth, Z. E. Horváth, A. Karacs and G. Pető, *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 3183

[58] R. Serna, T. Missana, C. N. Afonso, J. M. Ballesteros, A. K. Petford-Long and R. C. Doole, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 43

[59] Z. Pászti, Z. E. Horváth, G. Pető, A. Karacs and L. Guczi, *Appl. Surf. Sci.* **109/110** (1997) 67

[60] D. Guillemot, V. Yu. Borovkov, V. B. Kazansky, M. Polisset-Thfoin and J. Fraissard, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**(19) (1997) 3587

[61] B. P. Block and J.C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., **73** (1951) 4722

[62] G. Molnár, T. Belgya, L. Dabolczi, B. Fazekas, Zs. Révay, Á. Veres, I. Bikit, Z. Kiss,"The new prompt gamma-activation analysis facility at Budapest", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (1997) p. 111

[63] M. A. Springuel-Huet, *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications*, NATO ASI Series, Series C, Vol. 491, p 331, Kluever Academic Publishers, 1997

[64] N.A.Boldyreva and V.K.Yatsiminsky, *Proc. of the 10th Int. Cong. on Catalysis*, Part C,2621, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993

[65] B.T. Upchurch, E.J.Kielin and D.R.Schryer, *Catal. Lett*, **31** (1995) 133-141

[66] S.D. Lin, M. Bollinger and M.A. Vannice, *Catal. Lett.* **17** (1993) 245-262

[67] P. C. Zalm, *Surface Interface Anal.* **26** (1998) 352

[68] R. J. Kennedy, *IEEE Trans. Magn.* **31** (1995) 3829

[69] C. A. Kleint, H. C. Semmelhack, M. Lorenz and M. K. Krause, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-44** (1995) 725

[70] A.M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone and S. Galvagno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 2869

[71] W.S. Epling, G.B. Hoflund, J.F. Weaver, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Phys. Chem B.* **100** (1996) 9929

[72] Z. Zsoldos, Z. Schay and L. Guczi, *Surface and Interface Analysys*, **12** (1988) 257

[73] L. Borkó, I. Nagy, Z. Schay and L. Guczi, *Appl. Catal. A* **147** (1996) 95

[74] R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity* (Reinhold, New York, 1960)

[75] V. I. Nefedov, D. Gati, B.F. Dzhurinskii, N.P. Sergurhin and V.Ia. Salyn, *Zhur. Neorg. Chim.*, **20** (1975) 2307

[76] A. Bielanski and J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, (Marcell Dekker, New York, 1991)

[77] A. S. Eppler, G. Rupprechter, L. Guczi, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 9973

[78] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, *Appl. Catal. A: General* **162** (1997) 1

[79] H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 2852

[80] H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **185** (1999) 252

[81] A. Martinez-Arias, J. M. Coronado, R. Cataluna, J. C. Conesa and J. Soria, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4357

[82] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva and T. Tabakova, *J. Catal.*, **188** (1999) 176

[83] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68** (1964)

[84] J. Finster, P. Lorenz, F. Fievet, and M. Figlarz, in: *Proc. 9th Symposium on the Reactivity of Solids* , 1980, Vol.1., (Elsevier, New York, 1981) p.391

[85] D. Horváth, L. Tóth and L. Guczi, *Catal. Lett.*, in press

[86] T. M. Salama, T. Shido, H. Minagawa and M. Ichikawa, *J. Catal.* **152** (1995) 322

[87] S. Qui, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* vol. **98** (11) (1997) 2719

[88] Y-M. Kang and B-Z. Wan, *Appl. Catal. A: General* **128** (1995) 53

[89] Y-M. Kang and B-Z. Wan, *Catal. Today* **26** (1995) 59

[90] Y-M. Kang and B-Z. Wan, *Catal. Today* **35** (1997) 379

[91] N. I. Jaeger, P. Ryder and G. Schulz-Ekloff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **18** (1984) 299

[92] K. Lázár, G. Pál-Borbély, H. K. Beyer and H. G. Karge, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**(9) (1994) 1329

[93] L. Guczi, A. Sárkány, Zs. Kopány, *Applied Catal. A: General* **120** (1994) 1

AZ ÉRTEKEZÉS ÖSSZEFOGLALÁSA

1. Előzmények, célkitűzés

Az élet minden területén fellelhetőek azok a dolgok, amelyek létrehozásához egy jól megtervezett katalitikus rendszer szükséges, ennek ellenére a katalízis jelentősége talán fel sem tűnik mindennapi életünkben. A háztartásokban, az iparban mindig tökéletesebb, és gazdaságosabban előállítható termékekre van szükség. Ezek nagy részéhez elengedhetetlenek a folyamatosan megújuló katalitikus eljárások, és így a katalizátorok fejlesztése. A szigorodó környezetvédelmi előírások szintén arra késztetik a kutatókat, hogy egyre hatékonyabban működő és egyre olcsóbb katalizátorokat fejlesszenek ki. A korábbi évek adatai alapján a 2000. évben felhasználásra kerülő katalizátorok várható értéke 6,5 milliárd dollár lesz. A petrolkémiában az összes katalizátormennyiség 37,5 %-t használják fel, amellyel csak ebben az iparágban 2400 milliárd dollár értékű terméket állítanak elő. Az óriási számok tükrében látható, hogy akár csak néhány százalék megtakarítás is jelentős költség- és egyben árcsökkentő tényező lehet.

Az arany katalizátoron végzett kutatások szakirodalomban megjelent eredményei alapján azt állíthatjuk, hogy az arany katalitikus aktivitása alapvetően két tényezőtől függ: az arany részecske méretétől és a hordozó tulajdonságaitól. Az irodalmi adatokból azonban kitűnik, hogy az arany széles körű kutatása ellenére még mindig számos nyitott kérdés adódik. Eltérő adatok találhatók az aktív arany vegyértékállapotáról, valamint a hordozó és az előkezelések hatásáról, ezért pillanatnyilag nem lehet egyértelműen megfogalmazni, hogy a tömbi fázisban egyébként teljesen inert arany miért válik aktívvá egyes katalitikus reakciókban.

Kutatásainkban célul tűztük ki az arany és a hordozó közötti kapcsolat feltárását, valamint vizsgáljuk a kölcsönhatás változását az alkalmazott előkezelések hatására. Modell katalizátoron végzett kísérletek után, a kapott eredmények tükrében, olyan katalizátort szintetizálunk, amely szerkezetében és összetételében közel áll a modell tulajdonságaihoz, aktivitása viszont megközelíti az irodalomban eddig leírt legaktívabb arany katalizátorét. Az arany és a hordozó között kialakult kölcsönhatás feltárása után HY zeolit szuperüregébe olyan arany nanorészecskéket szintetizálunk, amelyeket azokkal a fémionokkal veszünk körül, melyek a korábbi vizsgálatok eredményei alapján a hordozóban a katalitikus aktivitás kialakulásáért felelősek voltak. Vizsgálataink alapján összefüggéseket keresünk az arany aktivitása, elektronszerkezete és morfológiája között.

2. Kísérleti rész

Munkám során három különböző katalizátoron végeztem el kísérleteket. Impulzuslézeres párologtatással (PLD) készített modell katalizátorok vizsgálatából szerzett ismeretek alapján együttlecsapás módszerével 1%Au/Fe_2O_3 katalizátort szintetizáltam, végül arany nanorészecskéket preparáltam HY zeolit szuperüregében. A mások által az Au/HY katalizátor előállítására kifejlesztett autoredukciós módszert kiegészítettük azzal, hogy az arany komplex mellett a vas prekurzoraként a vas(II) etiléndiammónium komplexét alkalmaztuk az Au-Fe/HY katalizátor szintetizálása során. A mintákon vizsgáltam az arany nanorészecskék elektronszerkezetét, morfológiáját és katalitikus aktivitását.

A komponensek elektronállapotát fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk. A modell katalizátorok analízisét KRATOS ES 300 tipusú spektrométerben Al Kα gerjesztéssel hajtottuk végre. A spektrumot FRR módban vettük fel, és referenciának a réz mintatartót használtuk. Mindhárom katalizátor esetében a kezelések hatását egy KRATOS XSAM 800 XPS berendezéshez kapcsolt „ in situ " reakció cellában vizsgáltuk. A felvételeket Al Kα gerjesztéssel, FAT operációs módban készítettük és referenciának a szén csúcsot használtuk.

Transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltuk a katalizátorok mikrostruktúráját és morfológiáját. A méréshez Philips CM-20, valamint JEOL JEM CX II típusú mikroszkópokat használtunk. A kristályszerkezet meghatározására elektron diffrakciós felvételeket is készítettünk. Zeolit hordozós katalizátor esetében mikrotom technikával azt vizsgáltuk, hogy az arany részecskék a zeolit üregeiben foglalnak-e helyet, vagy a külső falán.

A rácsszerkezet vizsgálatára egy Guinier kamerával felszerelt Philips röntgen-diffraktométert használtunk, amely Cu Kα forrással volt szerelve. A katalizátorok fémtartalmát röntgen fluoreszcencia és promt-γ spektroszkópiás analízissel határoztuk meg. Xe adszorpciót egy konvencionális térfogati adszorpciós berendezésben hajtottam végre. A módszert a ^{129}Xe NMR mérésekkel együtt a porózus szilárd anyagok vizsgálatára alkalmazzák. Segítségével megállapítható, hogy az arany részecskék az Y zeolit külső felszínén, vagy a szuprüregben vannak-e. A ^{129}Xe NMR vizsgálatokat egy 400 MHz MSL Bruker spektrométeren végeztem 26 °C-on, a ^{129}Xe eltolódásait 110,64 MHz-en, 1s relaxációval és 0,5 ismétlési idővel mérve. Referenciának a nulla sűrűségre extrapolált tömbi Xe gáz eltolódását használtuk. A katalitikus aktivitás mérésére a CO oxidációját választottuk teszt reakcióként. A méréseket statikus cirkulációs berendezésben tömegspektrometriás analízissel végeztük.

3. Az új tudományos eredmények összefoglalása

3.1. A modell katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

3.1.1. Impulzuslézeres párologtatás (PLD) módszerével elsőként állítottunk elő hordozott arany nanorészecskéket SiO_2/Si(100) és FeO_x/SiO_2/Si(100) felületen. Az előkísérleteket követően kétféle Au/FeO_x/SiO_2/Si(100) mintát preparáltunk. A PLD I-nek nevezett mintát az arany egyszeri, a vas-oxid felületére történő párologtatásával készítettük, míg a PLD II-nek nevezett katalizátort az arany és a vas SiO_2/Si(100) felületre történő többszöri, egymás utáni párologtatásával.

3.1.2. Előkísérletek során megállapítottuk, hogy az Au/FeO_x/SiO_2/Si(100) modell rendszerben az arany megtartja Au^0 oxidációs állapotát még az ionbombázás hatására történt méretcsökkenés során is. Az arany fémes jellege megmarad a különböző oxidációs és redukciós kezeléseket követően is, bár a vas-oxid réteg morfológiája és a vas oxidációs állapota változik.

3.1.3. A PLD I katalizátor TEM vizsgálata felfedte, hogy a friss és az oxidált mintában az arany részecskék mérete nem különbözik jelentősen, és azonos amorf vas-oxid hordozó réteg van jelen, bár a vas oxidációs állapotai különböznek. XPS mérések alapján az állíthatjuk, hogy nagy katalitikus aktivitás kialakulásához a fémes arany részecskék mellett a velük a határfelületi rétegben szoros kölcsönhatásban lévő, oxidált állapotú vas-oxid hordozó, valamint enyhén redukált vas-oxid együttes jelenléte szükséges.

3.1.4. Az eredmények alapján a PLD I és PLD II típusú katalizátorok esetében az oxidált állapotú minta a legaktívabb a CO oxidációjában. Az eltérő preparálásból adódó különböző részecske geometria esetünkben nem befolyásolta az aktivitást.

3.1.5. A hidrogénes kezelések hatására a hordozó és az Au részecskék kis mértékű migrációja figyelhető meg, aminek következtében lecsökken a felületi arany koncentrációja. Redukáláskor az amorf vas-oxid réteg részlegesen kristályosodik, és a Fe^{3+} állapot Fe^{2+} és Fe^0 állapotúvá redukálódik.

3.2. Az 1% Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

3.2.1. A CO oxidációs reakcióban mutatott nagy aktivitás kialakulásához nem szükséges változás az arany részecske méretében és oxidációs állapotában, viszont alapvető fontosságú a hordozó és a részecske között kialakuló elektronos kölcsönhatás.

3.2.2. A kölcsönhatás kialakulásához elengedhetetlen az arany/hordozó határfelületi rétegben megjelenő oxigén hibahely, és ugyanezen a határfelületi rétegen szuperoxid formájában aktiválódó oxigén.

3.2.3. A legaktívabb az oxidált minta, ahol az arany fémes állapotú, a vas-oxid hordozó pedig az Fe_2O_3 hematit fázisa mellett még FeO-t és az FeO(OH) gőtit fázisát is tartalmazza.

3.2.4. A redukciót követően csökkent a minta aktivitása, és a hordozóban megjelent az Fe_2O_3 maghemite-c fázisa is.

3.2.5. Összhangban a modell kísérletek eredményeivel az oxidáció hatására mechanizmust javasoltunk, amelyben jelentős szerepe van a fém-hordozó határfelületi rétegben kialakuló O_2^- képződménynek, és amely megmagyarázza az általunk kapott eredmények közötti összefüggéseket. Ugyanakkor az egyes részeredményeink jó egyezést mutatnak az idekapcsolódó irodalmi adatokkal.

3.3. Az Au-Fe/HY katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

3.3.1. Az általunk alkalmazott új preparálási módszerrel sikeresen készítettük el a fémes aranyat és a vasat a zeolit üregeiben egymás mellett tartalmazó Au-Fe/HY katalizátort. A szintézishez először mi használtuk együtt a vas(II) etiléndiammónium szulfát tetrahidrát komplexet és az arany etiléndiamin komplexet az autoredukciós módszer során. A vas komplex alkalmazása lehetővé tette, hogy megakadályozzuk a mintában az Fe^{3+} ion egyébként kizárólagos kialakulását.

3.3.2. A vas jelenléte a katalizátorban megnövelte a mintában található arany nanorészecskék átlagos méretét, amelyet TEM vizsgálatokkal bizonyítottunk.

3.3.3. ^{129}Xe NMR vizsgálatok felfedték az Au/HY és az Au-Fe/HY mintákban az arany nanorészecskék Xe atommal szemben tanúsított adszorpciós képességbeli különbségeit. Az Au/HY mintában a kis Xe koncentrációnál megjelenő növekvő eltolódások az erős adszorpciós hely jelenlétét jelzik. A vas hozzáadásakor ez a jelenség nem figyelhető

meg a mintában, vagyis a vas jelenléte megváltoztatja az arany adszorpciós képességét a Xe atommal szemben.

3.3.4. Korábbi, az irodalomban található vizsgálatok azt bizonyították, hogy arany tartalmú Y zeolit esetében az erős adszorpciós helyeket az elektronhiányos állapotban lévő $Au^{\delta+}$ arany nanorészecskék jelentik. A vas hatására ezek az $Au^{\delta+}$ részecskék Au^0 állapotban stabilizálódnak, és így már megszűnik az erős Xe adszorpciós képességük.

3.3.5. CO oxidációs reakcióban az Au-Fe/HY katalizátor mutatta a legnagyobb aktivitást. Ez szoros összefüggésben van a vas hatására stabilizálódott Au^0 részecskék jelenlétével, ami jó egyezést mutat azzal a korábbi eredményünkkel, miszerint a magas katalitikus aktivitás kialakulásához a fémes arany jelenléte szükséges. A vas tehát promótorként hat a HY zeolit üregeiben lévő arany nanorészecskék katalitikus aktivitására.

3.3.6. Az oxidációs és redukciós kezelések nem okoztak változást sem a katalizátor szerkezetében, sem az arany részecskék méretében. A katalitikus aktivitás azonban a redukciót követően volt a legnagyobb. Ennek az az oka, hogy az arany környezetében lévő Fe^{3+} és Fe^{2+} ionok aránya megváltozhat a kezelések során. Korábbi eredményeinket figyelembe véve, miszerint mindkét ion együttes jelenlétére szükség van az aktivitás kialakulásában, azt állíthatjuk, hogy az ionok arányának megváltozása a katalitikus aktivitás változását vonhatja maga után. A kezelések hatásának pontos megállapítására azonban még további vizsgálatok szükségesek.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A disszertációban összefoglalt munka alapkutatás jellegű, ugyanakkor az irodalmi áttekintés rámutat néhány alkalmazási területre, ahol az arany katalizátorok ígéretes eredményeket produkálnak összehasonlítva az általánosan használt katalizátorok teljesítményével.

Japánban már használnak arany tartalmú katalizátorokat egyes eljárásokban. Háztartások levegőjének tisztítására például éppen az általam vizsgált Au/Fe_2O_3 katalizátort alkalmazzák, melynek pontos összetétele természetesen nem ismerhető.

Az arany kutatása pillanatnyilag több szempontból is nagyon fontos. Azon túlmenően, hogy katalitikus tulajdonságai még kevéssé ismertek, az arany felhasználásával a széles körben használt Pt, Pd és Rh katalizátoroktól olcsóbb, és tömbi inertségéből adódóan stabilisabb katalizátorok előállítására nyílik lehetőség.

SUMMARY

1. Introduction

In everyday life one can easily find several things produced by catalysis. In households as well as in the industry everyone needs always improved and economically better products. For the production of most of these things we need always improved catalytic processes, indeed, we need novel catalysts. The more and more strict enviromental regulation makes also the scientist to develop even more efficient and more economical catalysts. Based on the data of previous years the predicted value of catalysts consumption for year 2000 is supposed to be 6.5 billions of dollars. Only the 37.5 % of the total amount of catalyst is being used in petrolchemistry this year resulting products with a value of 2400 billions USD. Based on this enormous cost it is clear that even a few percent of saving may cause decreasing expences and consequently may cause a decrease also in the price of the products.

Recently the investigation of gold as a catalyst has been widened. Based on the results available in the literature we claim that the catalytic activity of gold is depends on two things: the size of the gold particles and the nature of support. It is clear, however, that despite the widening research of gold still plenty of opened questions are to be answered. Conflicting data are available concerning the oxidation state of active gold particle as well as the effect of support and pretreatments, therefore, one cannot be sure why gold nanoparticles become active in certain catalytic reactions.

Our main goal is to reveal the connection between the gold nanoparticles and the suport as well as the investigation of the effect of pretreatments on the interaction. After the experiments on model sample we prepare a catalyst which is similar to model in its composition and structure, however its activity is comperable to one of the most active gold catalysts. After revealing the type of interaction that exists between the gold and the support we prepare gold nanoparticles in the supercages of HY zeolite which are surrounded by ions which having been suggested to be responsible for the catalytic activity in the support. Based on our results we give an explanation for the connection between the activity, electronic structure and morphology of gold nanparticles.

2. Experimental

Three kind of catalyst were examined: 1., Model catalyst prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD); 2., 1%Au/Fe_2O_3 prepared by coprecipitation; 3., Au-Fe/HY preared by autoreduction of gold ethylenediamine and iron (II) ethylenediammonium complexes introduced to the solution of the components simultaneously for the first time. Investigations on the electronic structure, morphology and catalytic activity of gold nanoparticles were performed.

The binding energies of Au $4f_{7/2}$, O 1s and Fe $2p_{3/2}$ peaks were measured by X-ray photoelecton spectroscopy. The analysis of model catalyst was performed using a KRATOS ES 300 type photoelectron spectrometer operating with Al K_α excitation at FRR mode with Cu sample holder as reference. The effect of pretreatments was investigated in an in situ reaction chamber attached to KRATOS XSAM 800 type machine operating with Al K_α excitation. The spectra were taken at FAT mode and the C 1s peak was used as reference value.

TEM measurements were performed on a Philips CM 20 and a JEOL JEM CX II machine to determine the size distribution and the corresponding average diameter of the particles. Electron diffraction pattern were also done. Microtomy technique was used in case of zeolite samples to determine the gold particles whether they are in the supercages or not.

For structural investigation we used a Philips diffractometer equipped with Cu Kα source using Quinier camera. The metal content of the samples was determined by X-ray fluorescence and promt-γ spectroscopy. The xenon adsorption isotherms were measured using a conventional volumetric gas adsorption apparatus. This method applied together with ^{129}Xe NMR is suitable for the investigation of porous solides, like zeolites. ^{129}Xe NMR specra were recorded at the xenon equilibrium pressure range between 2 and 700 mbar at 26°C using a 400 MHz MSL Bruker spectrometer operating at 110.64 MHz for ^{129}Xe. The relaxation delay was 1s and the repetition time was 0.5 s. The extrapolated shift of the bulk xenon at zero density was used as a reference. CO oxidation was measured at 300°C in an all glass made circulation reactor linked to a mass spectrometer via capillary leak. The change in the CO_2 concentration as a function of time was followed using always identical gas composition and 180 mbar total pressure.

3. New scientific results

3.1. Model catalysts

3.1.1. By PLD method we prepared for the first time gold nanoparticles supported on SiO_2/Si(100) and on FeO_x/SiO_2/Si(100) surfaces. After preliminary experiments we prepared two kind of $Au/FeO_x/SiO_2$/Si(100) catalyst. The sample denoted PLD I was prepared by evaporation of gold onto FeO_x layer, while the sample denoted PLD II was prepared by simulteneous ablation of iron and gold onto SiO_2/Si(100) surface.

3.1.2. In preliminary experiments it was established that in a $Au/FeO_x/SiO_2$/Si(100) model system the gold maintains its zero valence state even during size reduction induced by Ar^+ ion bombardment. This is valid also for the different treatments as well. However, the morphology of iron oxide layer and the valence state of iron in it depends on the various treatments.

3.1.3. TEM investigations revealed that in the PLD I sample in the "as prepared" and oxidized samples the same amorpous iron oxide layer and similar particle size exist, but the valence state of iron varies. XPS measurements revealed the importance of the Fe^{3+} and Au^0 state in the oxidation reaction of CO as well as the copresence of slightly reduced iron.

3.1.4. Both PLD I and PLD II catalyst has the best activity towards CO oxidation after oxidative treatment. Concerning the catalytic activity there is no difference between the two catalysts, therefore the different preparation does not affect the activity.

3.1.5. During reductive treatment (heating in vacuum or in hydrogen) slight migration of both the support and the gold particles can be observed which resulted in a decrease of gold concentration at the outer surface. Furthermore, during reductive treatment the amorphous iron oxide was slightly crystallized and reduced into Fe^{2+} or Fe^0 species.

3.2. 1%Au/Fe_2O_3 catalyst

3.2.1. To reach high activity in the CO oxidation a change in the size and in the oxidation state of the metallic gold particles are not needed, but an electronic interaction between the gold particles and the support is required.

3.2.2. To obtain high activity we need the formation of oxygen vacancies at the metal/support interface and there we need the activation of O_2 with the formation of O_2^- molecule.

3.2.3. The most active sample is the oxidized one in which the gold is in metallic state and the FeO_x support contains Fe_2O_3 in hematite phase, and also contains FeO and FeO(OH). The electron diffraction pattern of this sample revealed the presence of goethite which is the orthorhombic form of the FeO(OH).

3.2.4. After reducing the sample the maghemite-c phase of Fe_2O_3 appeared, furthermore, there is a significant decrease in activity.

3.2.5. According to the results obtained on model catalyst we suggest a mechanism for the effect of oxidation treatment where the O_2^- formed at the interface has crutial role. The mechanism give explanation for the connection between our results, furthermore it fits well with relevant literature data.

3.3. Au-Fe/HY catalyst

3.3.1. The novel preparation method we applied is succesfully used for the preparation of Au-Fe/HY catalyst containing metallic gold and the iron side by side in zeolite cavities. During preparation we applied first time the copresence of iron (II) ethylenediammonium and gold ethylenediamine complexes. The presence of iron complex exludes the formation of only Fe^{3+} ions in the zeolite.

3.3.2. Due to the presence of iron the gold nanoparticles have increased diameters compared to the monometallic Au/HY sample. This was proved by TEM investigations.

3.3.3. ^{129}Xe NMR studies revealed the difference in Xe adsorption capacity of gold nanoparticles in Au-Fe/HY and Au/HY samples. The increased shifts at low Xe density in case of Au/HY indicate the presence of strong adsorption sites. This effect however couldn't be observed after addition of iron to the sample, which suggest the effect of iron on the Xe adsorption capacity of gold.

3.3.4. Previous investigations found in the literature proved, that in case of gold containing Y zeolite the strong adsorption sites for Xe are the $Au^{\delta+}$ electron deficient gold particles. The effect of iron lies in the stabilization of $Au^{\delta+}$ gold particles in Au^0 state resulting the decreased Xe adsorption capacity.

3.3.5. In CO oxidation the Au-Fe/HY catalyst showed the highest catalytic activity. This is in close connection with the presence of Au^0 particles stabilized by iron. This result fits well with our previous finding, where we suggested the importance of metallic gold obtaining high catalitic activity. Consequently, the iron promote the catalytic activity of gold naoparticles located inside HY zeolite supercages.

3.3.6. Treatments under oxygen and under hydrogen did not alter the structure of samples, neither the size of gold nanoparticles, however the catalytic activity had the highest value after reduction. Based on our previous results where we suggest the importance of the copresence of both Fe^{3+} and Fe^{2+} the reason for the altered activity could be the changing in the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio in the vicinity of gold particles. Estabilishing the effect of treatments is a subject of further investigation.

4. Application of the results

The work summarised previously is a kind of basic research, although the data available in literature are suggest some fields of application where gold catalysts may produce better results than the conventional catalysts.

In Japan there are already some gold catalysts be used in catalytic processes. For the purification of households air for example the Au/Fe_2O_3 catalyst, which was also investigated in our experiments, is used, however its exact composition couldn't be known.

The research of gold has special importance from different point of views. Besides its unknown catalytic properties the use of gold catalyst except Pt, Pd and Rh results cheaper and based on the stability of bulk gold more stable catalyst.