

ZÁRÓBESZÁMOLÓ

a „*Molekuláris klaszter és fémszol prekursorokból előállított nanorészecskék mezopórusos hordozóban: kialakulásuk, szerkezetük, stabilitásuk és katalitikus jellemzőik vizsgálata*” című, T 049564 számú OTKA által támogatott kutatásról

1. Bevezetés

A pályázat lényegében nanostrukturált fémkatalizátorok mezopórusos hordozóban történő kialakításának vizsgálatát célozta meg.

Fémrészecskék méretét csökkentve az 1-3 nanométeres mérettartományban megjelenő elektronszerkezeti és morfológiai változások a kémiai kölcsönhatásokban is kifejeződnek és a fémrészecskék különleges katalitikus hatását vonják maguk után. A nanoméretű részecskék szerkezetének és tulajdonságainak, katalitikus jellemzőinek vizsgálata és kihasználása egyre szélesebb körű. Az Izotópkutató Intézet Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztályán évtizedek óta folynak kutatások nagy diszperzitású (nanoszerkezetű), nagy aktivitású fémkatalizátorok kialakítására. Korábban a fém-karbonil-klasztereket, mint preformált néhány atomos 0 oxidációs állapotú fémklaszter „építőköveket” kínáló katalizátor prekursorokat tanulmányozták, majd zeolithordozós rendszerekben vizsgálták egyebek között a pórusrendszer szerkezeti méretkorlátozó, diszperzításstabilizáló hatását. A 1997-től megkezdtük fémszolg katalizátor prekursoroként történő alkalmazásának vizsgálatát Pd kolloidokkal. (A nanoszerkezetű fémkatalizátor kialakításában végzett, előbb említett kutatásoknak egy rövid összefoglalóját adja az 1. szám alatt hivatkozott dolgozatunk¹.) Ezzel egyidőben kapcsolódott be a kutatócsoport az aranykatalízis-kutatásokba, előbb kétdimenziós modell rendszerek, majd co-precipitációval leválasztott Au/Fe₂O₃ katalizátorok vizsgálatával.

A pályázatban megjelölt cél nanorészecskék kialakítása és stabilizálása volt mezopórusos hordozókban (pl. MCM-41, MCM-48) molekuláris fémkarbonil-klaszterek ill. fémszolg mint prekursorok alkalmazásával. Terveztük a prekursor fémrészecskékké alakulásának követését, és azok szerkezetének és katalitikus tulajdonságainak jellemzését. Kutatásaink várható eredményeként azt jelöltük meg, hogy mind a részecskék méretét, mind stabilitását illetően jobban definiált és jobban “hangolható” szerkezetű, így kedvezőbb katalitikus tulajdonságú rendszert alakítunk ki.

A projekt során kapcsolódva az osztály aranykatalízis kutatási irányához a hangsúlyt Au-fémoxid nanoszerkezetek stabilizására helyeztük mezopórusos szilícium-oxid hordozón történő rögzítéssel. A kutatásainkat végül az aranyszolg alkalmazásának vizsgálatára korlátoztuk, molekuláris klasztereket nem használtunk. Az Au nanorészecskék átmeneti fémoxidokkal

történő módosításának lehetőségeit tanulmányoztuk. Mezopórusos hordozóként a pályázatban eredetileg megjelölt MCM-típusú rendszerek helyett a nagyobb hidrotermális stabilitású és nagyobb pórusméretet biztosító, hexagonális elrendeződésű csatornarendszerű SBA-15² típusú szilícium-dioxidot alkalmaztuk.

A CO oxidációban kiemelkedő aktivitást mutató aranykatalizátorokban a szakirodalom szerint kulcsfontosságú az Au részecskék mérete és megfelelő, jellemzően redukálható oxidokkal képezett határfelülete, amelynek a gázfázissal alkotott hármass határfelületén („Au-oxid periméter”) helyezkednek el a legaktívabb centrumok.³ Az arany felületen O₂ aktiválást elméleti számítások szerint csak kb. 2 nm-nél kisebb Au részecskéken várhatunk. Az „aktív-oxid” szerepe általánosan elfogadottan az O₂ aktiválásban van, feltehetően az Au-oxid határfelület közelében megnövekedett számú oxigén vakanciákon. Az arany, modell rendszerekben kimutatott, promoteáló hatása a FeO_x fedőréteg katalitikus CO oxidációs aktivitására (amikor az Au a gázfázis számára hozzáférhetetlen) szintén megerősíti ezt a feltevést.⁴ Az aktivált O₂ az Au-n gyengén kötött CO-val reagál.

Az Au mérethatásával sok vizsgálat foglalkozott az irodalomban, az aktív centrumok fontos részét képező „aktív oxid” szerkezetének, morfológiájának hatásával kevesebb. A projekt első részében először azt vizsgáltuk, hogy mi a hatása, ha az arannyal jól ismert nagy aktivitást mutató titán-oxidot nem az Au hordozójaként alkalmazzuk, hanem módosítóként, promotorként inert SiO₂ hordozós Au katalizátorban. Nagy felületű amorf SiO₂ hordozóval kezdtük a kutatásokat^{5, 6, 7}. A továbbiakban SBA-15 hordozóra vittük fel az aktív komponenseket, Au nanorészecskéket és Ti-, Ce- és Mn-oxidot. Vizsgáltuk a preparálási módszer hatását az Au-aktív oxid határfelület preferált kialakulására^{8, 9, 10}. Összehasonlítottuk a rendezett mezopórusos SBA-15 és rendezetlen pórusos SiO₂ hordozó hatását az Au diszperzitás stabilitására⁸. SiO₂ hordozón stabilizált nanostrukturált fém és fém-oxid nanokompozit katalizátorok előállításában és vizsgálatában végzett kutatásaink eredményét egy könyvfejezetben foglaltuk össze.¹¹

Az előállított különböző aranykatalizátorokat több O₂-nel végzett katalitikus oxidációs folyamatban tanulmányoztuk, mint CO oxidáció, CO preferenciális oxidációja hidrogénben (PROX), propén teljes oxidációja, és egy folyadékfázisú folyamatban, a glükóz glükonsavvá történő szelektív oxidációjában¹². Széntetraklorid hidrodeklórozásában is végeztünk vizsgálatot¹³.

A projekt folyamán hordozós kétfémes AuPd^{14, 15} és AuPt rendszereket is előállítottunk kétfémes kolloidok létrehozásával és hordozón rögzítésével. Az egyfémes arany rendszerben nyert tapasztalatok alapján a kétfémes rendszerek esetén is várható a méretstabilitás növekedése mezopórusos hordozók alkalmazásával, azonkívül ezekben a rendszerekben a mezopórusos

hordozó hatással lehet a kétfémes részecskék struktúrájának a stabilitására. Ezek vizsgálatára a projekt futamideje alatt már nem került sor.

2. A kutatások ismertetése

2.1. Fémkolloidok előállítása és jellemzői

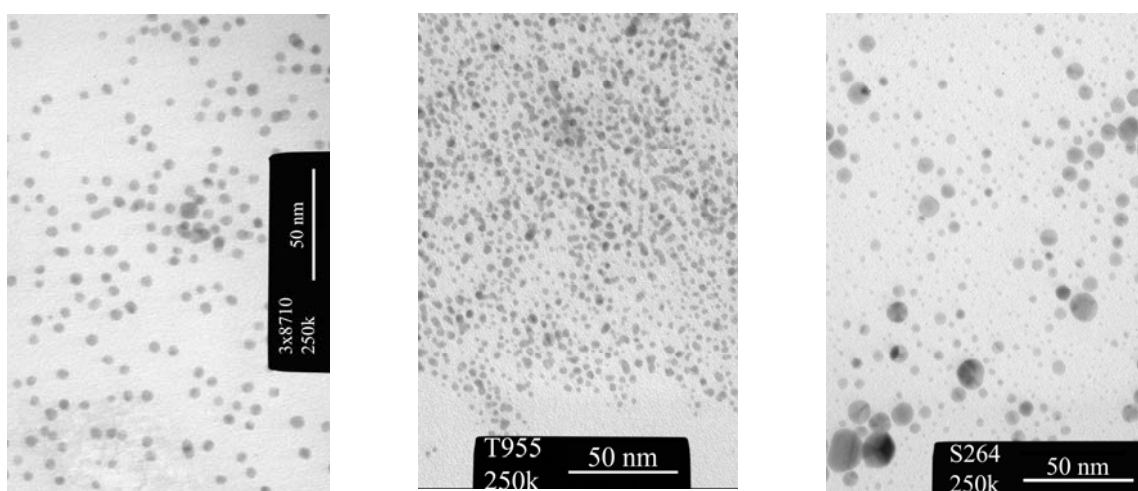
A katalizátorok előállításához 3 típusú arany kolloidot használtunk prekursorként. Valamennyit HAuCl₄ stabilizátor jelenlétében végzett redukciójával állítottuk elő (ld. 1. táblázat és 1. ábra). A szoleóállítás jól reprodukálható volt. Na-citráttal és csersavval (CT) redukált és stabilizált szolban 6-7 nm, a NaBH₄-del redukált polyvinilalkohollal (PVA) stabilizált szolban 2-3 nm a jellemző átlagos Au részecskeátmérő. NaBH₄-des redukció poli-dialildimetilammónium-klorid (PDDA) stabilizátorral 3-5 nm átlagos átmérőt biztosított az előző 2 szoltípushoz képest szélesebb részecskeméreteloszlással.

1. táblázat Az alkalmazott Au szolok néhány jellemzője

| | Szolok | Készítés | Au átmérő (TEM), nm | Au átmérő (DLS), nm | Zétapotenciál, mV |
|----|---------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 | <i>SAuCT1</i> ^{5,14} | HAuCl ₄ +Na-citrát+tannin | 7.3±2.6 | 8.1±1.9 | -18 (75%), - 72 (25%) |
| 2 | <i>SAuCT2</i> ³ | | - | | |
| 3 | <i>SAuCT3</i> | | 6.4±1.4 | | |
| 4 | <i>SAuPVA1</i> ⁸ | (HAuCl ₄ +PVA)+NaBH ₄ | 2.5±0.8 | 3.8±0.8 | -57 (80%), 4 (20%) |
| 5 | <i>SAuPVA2</i> ⁸ | | 2.7±0.9 | | |
| 6 | <i>SAuPDDA1</i> | (HAuCl ₄ +PDDA)+NaBH ₄ | 3.7±2.0 | 28.2±8.1 | 55 (60%), 2(40%) |
| 7 | <i>SAuPDDA2</i> | | 3.5±2.6 | | |
| 8 | <i>SAuPDDA3</i> | | 4.4±3.4 | | |
| 9 | <i>SAuPDDA4</i> | | 4.7±3.7 | | |
| 10 | <i>SPdT</i> ¹⁴ | H ₂ PdCl ₄ +tannin | 4.2±1.2 | | |
| 11 | <i>S(Au+Pd)CT</i> ¹⁴ | HAuCl ₄ +H ₂ PdCl ₄ +Na-citrát+tannin | 4.3±0.9 | | |
| 12 | <i>S(Au→Pd)CT</i> ¹⁴ | SPdT+Na-citrát+tannin+ HAuCl ₄ | 6.0±2.2 | | |
| 13 | <i>S(Pd→Au)CT</i> ¹⁴ | SAuCT+tannin+ H ₂ PdCl ₄ | 6.8±1.8 | | |
| 14 | <i>S(Pd→Au)iP</i> ¹⁵ | SAuCT+izo-propanol+ H ₂ PdCl ₄ | 5,1±1,0(46at%Pd) 7,5±1,3(80at%Pd) | | |
| 15 | <i>SPtCT</i> | H ₂ PtCl ₆ +Na-citrát+tannin | 3,2±1,4 | | |
| 16 | <i>S(Au+Pt)CT</i> | HAuCl ₄ +H ₂ PtCl ₆ +Na-citrát+tannin | 5-8 | | |
| 17 | <i>S(Au→Pt)CT</i> | SPtCT+Na-citrát+tannin+ HAuCl ₄ | 3-4 | | |

A 3 szol 2 lényegesen különböző részecskeméret vizsgálatára adott lehetőséget. A 4-5 nm-es részecskeátmérő Haruta vizsgálatait alapján az a határ, amely alatt a CO oxidációs aktivitás (turn

over frequency, TOF) részecskeméretehatása jelentősen megnő, e méret felett is csökken az aktivitás a részecskeméret növekedéssel, de sokkal kisebb mértékben.¹⁶ A nagyobb méretű szol használata alkalmasabb volt a módosító oxid morfológiája hatásának vizsgálatában, mivel a különböző hordozós katalizátormintákban általában elkerülhetetlen eltérő mértékű szinterelődés végső soron valamelyest eltérő Au részecskeméretet eredményezett. A kisebb méretű szolokat a mezopórusos hordozó esetében alkalmaztuk, mivel csak a pórusméretnél kisebb részecskék juttathatók be a pórusrendszerbe, másrészt a kisebb Au részecskékkel tudunk aktívabb rendszereket létrehozni. A két kisebb méretű szolban a stabilizátor jellege élesen különböző, mivel a PVA az alkoholos OH-k részleges disszociációja miatt negatív, a PDDA polikation pozitív töltésű stabilizációs burokkal veszi körül az Au részecskéket. A kétféle szol alkalmazása lehetőséget adott az elektrosztatikus kölcsönhatások vizsgálatára.



1. ábra A különböző Au szolok egy-egy jellemző TEM képe.
(a) *SAuCT3*, (b) *SAuPVA2*, (c) *SAuPDDA4*

Különböző szerkezetű kétfémes AuPd és AuPt szolokat is készítettünk csersav+citrátos redukálással-stabilizálással együttes redukcióval illetve Pd, Pt szolban Au leválasztással és Au szolban Pd leválasztással (csersav-citráttal ill. hozzáadott izopropanollal redukálva). XRD és XPS vizsgálatok szerint minden esetben megjelent az ötvözetfázis, a részecskék felületi összetétele azonban változó volt a redukció módjától függően.¹⁴ SAuCT típusú szol Au nanorészecskéire izopropanollal segített Pd leválasztás esetén 80 Pd:20 Au atomaránynál sikerült mag/héj szerkezetet előállítani.¹⁵

2.2. Hordozós fémkatalizátorok előállítása és szerkezeti jellemzői

A szilícium-oxid (amorf, illetve rendezett mezopórusos) hordozós Au-TiO₂ nanoszerkezeteket az 1. séma szerinti módokon állítottuk elő, vizsgálva az aktív komponensek

beviteli sorrendjének hatását. Amorf SiO₂ esetén SAuCT, a mezopórusos SBA-15 hordozó esetén kisebb méretű SAuPVA illetve SAuPDDA szolokat használtunk az arany bevitelére.

| |
|--|
| <p>1. módszer: (SiO₂+Ti-izopropoxid) →kalcinálás 600°C-on→ (TiO₂/SiO₂+Au szol) → kalcinálás 400°C-on → SAu_xTiSiO₂^{5,8}</p> <p>2. módszer: (Au szol+TALH) → (Au-TiO_x(OH)_y+SiO₂) → kalcinálás 450°C-on → SAu_xTi_ySiO₂⁶</p> <p>3. módszer: (Au szol+SiO₂) → (Au/SiO₂+TALH) → kalcinálás 400°C-on → SAu_xSiO₂Ti_y^{6,7}</p> |
|--|

1. séma A TiO₂-vel promóveált Au/SiO₂ katalizátorok (Au-TiO₂/SiO₂) előállítási módjai

A 3. módszerrel TALH (Ti(IV) bis(ammóniumlaktát)dihidroxid) helyett Ce(NO₃)₃ és Mn(NO₃)₂ prekursorokat alkalmazva CeO₂-vel ill. MnO₂-vel módosított katalizátort állítottunk elő. Az oxid fázist kalcinálással alakítottuk ki. A kalcinálás során a szoladszorpcióból visszamaradt stabilizátor maradványokat is eltávolítottuk.

2. táblázat Aktív oxiddal promóveált szilícium-oxid hordozós Au katalizátorok

| Minták | Előállítás | Au wt % | d _{Au} (TEM) as prep. nm | d _{Au} (TEM) kat. teszt után nm | d _{Au} (XRD) kat. teszt után nm | d _{oxid} (XRD) kat. teszt után nm |
|--|---|---------|-----------------------------------|--|--|--|
| 1 SAuCT_2.5TiSiO ₂ ⁵ | 2.5%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT | | 6.5 | 7.9±2.0 | | < 1 |
| 2 SAuCT_5TiSiO ₂ ⁵ | 5%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT | 2.4 | 6.5 | 8.5±2.8 | | < 1 |
| 3 SAuCT_10TiSiO ₂ ⁵ | 10%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT | 2.5 | 6.5 | | | 7 (anatáz) |
| 4 SAuCT_20TiSiO ₂ ⁵ | 20%TiO ₂ /SiO ₂ +SAuCT | 2.1 | 6.5 | 8.9±3.2 | | 7, 150 (anatáz) |
| 5 SAuCT_4Ti_SiO ₂ ⁵ | (SAuCT+TALH)+SiO ₂ | 1.9 | 6.5 | 6.6±2.0 | | |
| 6 SAuCT_SiO ₂ _4Ti ⁶ | (SAuCT+SiO ₂)+TALH | 1.8 | 6.5 | 6.9±1.5 | | |
| 7 Au5TiSiO ₂ _DP ⁸ | (SiO ₂ +Ti-izopropoxid) +kalc.+HAuCl ₄ _DP | 1.5 | 2.1±0.5 | 16±3.4 | | < 1 |
| 8 Au5TiSBA_DP ⁸ | TiSBA+HAuCl ₄ _DP | 0.6 | 5.1±2.9 | 4.8±1.8 | | < 1 |
| 9 SAuPVA_5TiSBA ⁸ | TiSBA+ SAuPVA (pH=2) | 2.5 | 2.7 | 2.9±1.0 | 3.6 | < 1 |
| 10 SAuPVA_SBA_5Ti ⁸ | SAuPVA_SBA+TALH_imp. | 1.8 | 2.7 | | 5.8 | 2.2 (anatáz) |
| 11 SAuPVA_SBA_10Ce ⁸ | SAuPVA_SBA +Ce(NO ₃) ₃ _imp. | 1.8 | 2.7 | 5.0±1.8 | 5.2 | 4.8 (CeO ₂) |
| 12 SAuPVA_SBA_5Mn | SAuPVA_SBA +Mn(NO ₃) ₃ _imp | 1.8 | 2.7 | | | |
| 13 SAuPDDA_SBA_5Ti | SAuPDDA_SBA+TALH_imp. | 2 | 4.6±3.7 | 4.6±1.8 | | |
| 14 SAuPDDA_SBA_10Ce | SAuPDDA_SBA+Ce(NO ₃) ₃ _imp. | 2 | 4.6±3.7 | | | |
| 15 SAuPDDA_SBA*_5Ti | SAuPDDA_SBA*+TALH_imp. | 2 | 4.6±3.7 | | | |
| 16 SAuPDDA_SBA*_10Ce | SAuPDDA_SBA*+Ce(NO ₃) ₃ _imp. | 2 | 4.6±3.7 | | | |
| 17 Au_5TiSBA_PDDA ⁸ | (TiSBA+PDDA+HAuCl ₄)+NaBH ₄ | 1.5 | 5.7±2.1 | 6.7±3.6 | | < 1 (TiO ₂) |

Összehasonlításként a TiO₂-vel módosított szilícium-oxidra (TiO₂/SiO₂ és TiO₂/SBA-15) NaOH-val deposition-precipitation (DP) módszerrel is leválasztottunk Au nanorészecskéket, illetve SBA-15 és TiO₂/SBA-15-re a hordozó szuszpenziójában PDDA polikation jelenlétében

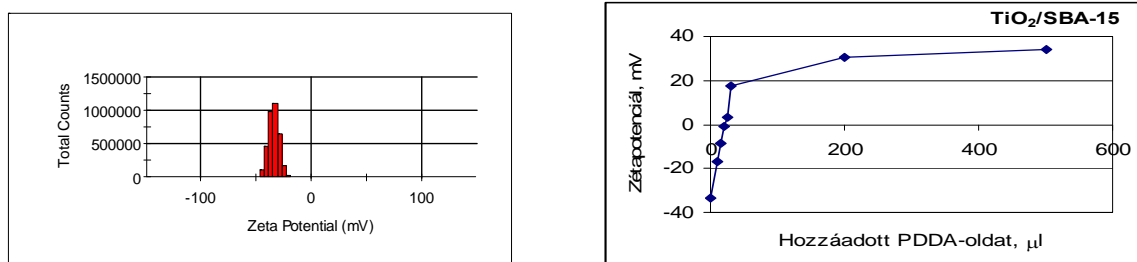
redukáltuk Na-borohidriddel a HAuCl_4 -et (ld. 2. táblázat 7., 8., 17., és 3. táblázat 14. minta)⁸. A szilícium-oxid hordozós aktív oxiddal promoteált katalizátorok mellett referenciaként a megfelelő Au szolok adszorpciójával előállítottuk és vizsgáltuk az Au/SiO_2 és az aktív oxidot hordozóként tartalmazó Au/TiO_2 , Au/CeO_2 , Au/MnO_2 aranykatalizátorokat (ld. 3. táblázat). A 4. táblázat tartalmazza az alkalmazott hordozók néhány jellemzőjét. Az *SBA** jelű SBA-15 hordozó készítésénél alumínium, ezzel savas centrumok beépítését terveztük az SBA-15 szerkezetbe szakirodalomban közölt módszer szerint¹⁷, azonban az Al nem volt kimutatható a mintában sem XPS-szel, sem a TEM vizsgálatok során EDS-sel, és savcentrumok kialakulását sem tudtunk kimutatni NH_3 adszorpcióval. Az *SBA* jelű SBA-15 mintánál valamelyest nagyobb fajlagos felületű és pórusméretű csatornarendszerű hordozót kaptunk (ld. 4. táblázat 1 és 3. sora).

3. táblázat Referencia SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 és MnO_2 hordozós Au, Pt, Pd katalizátorok

| | Minták | Előállítás | Au wt% | d_{Au} (TEM) nm | d_{Au} (TEM) kat. teszt után nm | d_{oxid} (XRD) nm |
|----|--|--|--------|--------------------------|--|----------------------------|
| 1 | <i>SAuCT_SiO₂</i> ⁵ | SiO_2 (Aldrich)+SAuCT+PDDA | 2.1 | 6.5 | 9.5±4.4 | |
| 2 | <i>SAuCT_SiO₂*</i> 6 | SiO_2 (A200)+SAuCT+PDDA | 2 | 6.5 | 6.7±1.8 | |
| 3 | <i>SAuCT_TiO₂</i> ¹⁴ | TiO_2 (P25)+SAuCT (pH=2) | 2.0 | 6.9±2.8 | 12.9±5.9 | 34 (anatáz) 52 (rutil) |
| 4 | <i>SAuCT_TiO₂(2)</i> | TiO_2 (P25)+SAuCT+PDDA | 2 | 6.4±1.4 | 10.0±5.3 | 34 (anatáz) 52 (rutil) |
| 5 | <i>SAuCT_TiO₂*</i> 8 | TiO_2 (Eurotitania)+SAuCT+PDDA | 2.3 | 6.5 | 13.0±5.6 | 8 (anatáz) |
| 6 | <i>AuTiAuSi</i> ⁷ | SAuCT_SiO ₂ + SAuCT_TiO ₂ */kalc. | 2 | 6.5 | 10.2±7.5 | |
| 7 | <i>AuTiAuSiV</i> ⁷ | SAuCT_SiO ₂ +SAuCT_TiO ₂ */víz/kalc. | 2 | 6.5 | 8.4±5.5 | |
| 8 | <i>K_AuTiAuSi_V</i> ⁷ | SAuCT_SiO ₂ (kalc.)+SAuCT_TiO ₂ *(kalc.)/víz/kalc. | 2 | 6.5 | | |
| 9 | <i>SAuCT_CeO₂</i> | CeO_2 +SAuCT (pH=2) | 2 | 6.5 | 8.0±3.8 | |
| 10 | <i>SAuPVA_SiO₂*</i> 8,12 | SiO_2 (Davisil)+SAuPVA (pH=2) | 1.7 | 2.7 | 7.9±2.8 | |
| 11 | <i>SAuPVA_SBA</i> ⁸ | SBA+SAuPVA (pH=2) | 1.8 | 2.7 | 4.0±1.2 | |
| 12 | <i>SAuPDDA_SBA</i> | SBA+SAuPDDA (pH=8) | 2 | 4.6±3.7 | 5.7±2.1 | |
| 13 | <i>SAuPDDA_SBA*</i> | SBA*+SAuPDDA (pH=8) | 2 | 4.6±3.7 | | |
| 14 | <i>Au_SBA_PDDA</i> ⁸ | (SBA+PDDA+ HAuCl_4)+ NaBH_4 | 1.2 | 5.3±2.4 | 5.5±2.4 | |
| 15 | <i>SAuPVA_TiO₂*</i> 8 | TiO_2 (P25)+SAuPVA (pH=2) | 2.3 | 2.7 | 5.3±2.1 | 34 (anatáz) 52 (rutil) |
| 16 | <i>SAuPVA_CeO₂*</i> 8 | CeO_2 +SAuPVA (pH=2) | 2.2 | 2.7 | 5.6±3.5 | 23 (CeO_2) |
| 17 | <i>SAuPVA_MnO₂</i> | MnO_2 +SAuPVA | 2 | 2.7 | | |
| 18 | <i>SAuCT_MnO₂*</i> | MnO_2 (Riedel)+SAuCT | 2 | 6.5 | | |
| 19 | <i>SPtCT_TiO₂</i> | TiO_2 (P25)+SPtCT (pH=2) | 1.9 | 3.2±1.4 | 3.2±1.3 | |
| 20 | <i>SPdT_TiO₂</i> | TiO_2 (P25)+SPdT (pH=2) | 1.1 | 4.2±1.2 | 8.8±3.6 | |

A citrát-csersavas és PVA-stabilizált szolokból az Au nanorészecskéket TiO_2 , CeO_2 , SBA, TiSBA hordozókra a pH megfelelő beállításával (pH=2) adszorbeáltattuk. Amorf SiO_2 -n savas

közegben sem adszorbeálódtak a negatív szerves burokkal stabilizált (CT, PVA) nanorészecskék, hiszen a hordozófelület negatívan töltött. PDDA polikation megfelelő mennyiségű hozzáadásával a felület áttölthető, így az adszorpció elősegíthető volt. A 2. ábrán a TiSBA minta zépotenciáljának változása látható PDDA hozzáadás hatására. A PDDA-val stabilizált szolokat pH=8.0-on kötöttük az SBA-15 hordozókra a felület anionos centrumai koncentrációjának növelésével növelve az adszorpciós kapacitást.



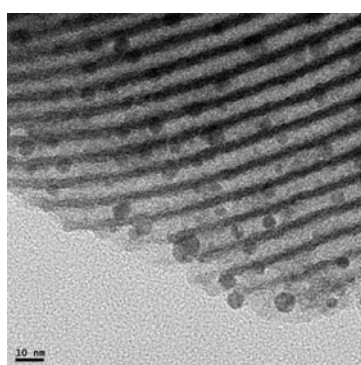
2. ábra TiO₂/SBA-15 zépotenciál-eloszlása és annak változása PDDA hozzáadás hatására

4. táblázat Az alkalmazott hordozók

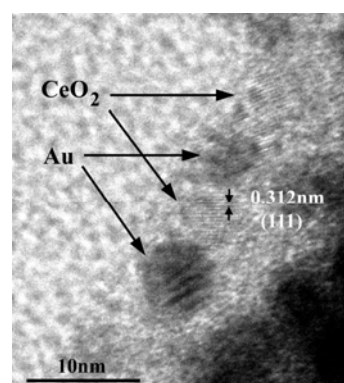
| | Hordozók | Származás | Fajlagos felület, m ² /g pórusméret, nm | Zépotenciál, mV |
|----|--|--|---|-----------------|
| 1 | <i>SBA</i> ⁸ | Pluronic P123+HCl + TEOS/450°C-5h kalc. | 609/5.7 | -14.4±4.8 |
| 2 | <i>TiSBA</i> ⁸ | (SBA+Ti-izopropoxid) +kalc. 400°C | 556/5.6 | -38.1±4.8 |
| 3 | <i>SBA</i> [*] (nem épült be Al) | Pluronic P123+HCl + TEOS+Al-izopropoxid /450°C-5h kalc. | 764/7.7 | |
| 4 | <i>SiO₂</i> | Aldrich | 546/6.8 | |
| 5 | <i>SiO₂</i> [*] | Degussa A200 | 200/- | |
| 6 | <i>SiO₂</i> [#] | Davisil | 300/15.5 | |
| 7 | <i>TiSiO₂</i> (2.5, 5, 10, 20 % TiO ₂) ⁵ | (SiO ₂ +Ti-izopropoxid) +kalc. 600°C ⁵ | 501-406 | |
| 8 | <i>TiO₂</i> | Degussa P25 | 55/- | |
| 9 | <i>TiO₂</i> [*] | Eurotitania | 125/3.6 | |
| 10 | <i>CeO₂</i> | Aldrich, nanopowder | 80-100/- | |
| 11 | <i>MnO₂</i> | KMnO ₄ +Mn-acetát | 70 | |
| 12 | <i>MnO₂</i> [*] | Riedel | | |

A katalizátorminták Au-tartalmát ICP-MS illetve XRF spektroszkópiával határoztuk meg. Az arany illetve a hordozók részecske méretét TEM-mel vizsgáltuk. A módosító oxid TEM-mel nem volt látható, ezt HRTEM ill. XRD módszerekkel vizsgáltuk. A 3. ábra mutatja illusztrációként 3 hordozós Au katalizátor elektronmikroszkópiás felvételét, illetve a kalcinált *SAuPVA_SBA_10Ce* itt látható HRTEM felvételén jól látható az Au részecskékkel határfelületet

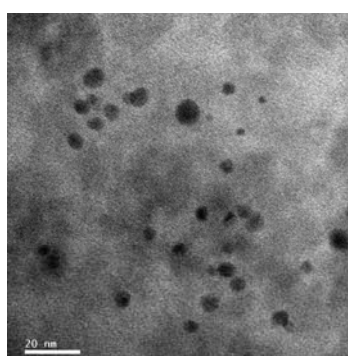
alkotó nagy diszperzitású CeO_2 . A mérési eredményeket a 2. és 3. táblázat tartalmazza. Az aktív oxiddal módosított szilícium-oxid hordozós katalizátorokban az Au nanorészecskék stabilitása nagyobb, mint az aktív oxidon hordozott Au nanorészecskéké (vö. 2. és 3. táblázat katalitikus teszt utáni Au részecskeméretét a kiindulási mérethez képest). Jól látható a rendezett mezopórusos struktúrájú SBA-15 hordozó Au méretstabilizáló hatása az amorf SiO_2 hordozóhoz képest a 2. táblázat 7., 8. és a 3. táblázat 10-13.sorának összehasonlításából. A 4. és 5. ábra a módosító oxidok röntgendiffraktogramját mutatják. Az 5 illetve 2.5%, Ti-izopropoxiddal prekuzorral bevitt TiO_2 röntgenamorf, nagy diszperzitású mind az Aldrich SiO_2 -n mind az SBA-15-ön, a TALH prekuzorral impregnált rendszerekben kb. 2 nm-es, a CeO_2 -vel módosítottban kb. 5 nm-es oxid-krisztallitméretet mértünk. A hordozóként alkalmazott kereskedelmi titán-oxidok és CeO_2 krisztallitmérete a módosítóként SiO_2 -on stabilizáltakhoz képest jóval nagyobb (35, 8 ill. 23 nm).



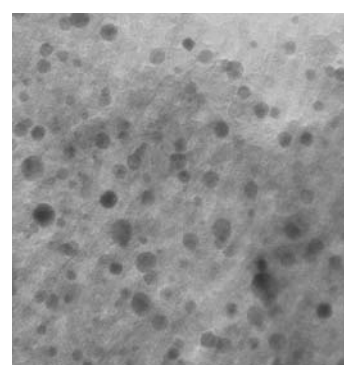
SAuPVA_SBA_10Ce



SAuPVA_SBA_10Ce

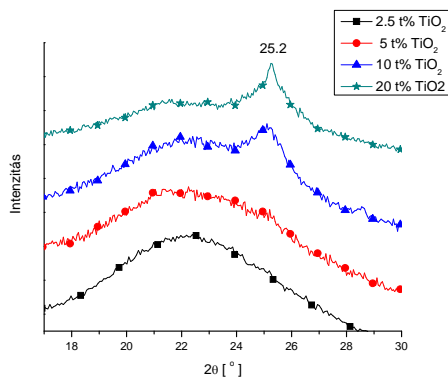


SAuPVA_SiO2[#]

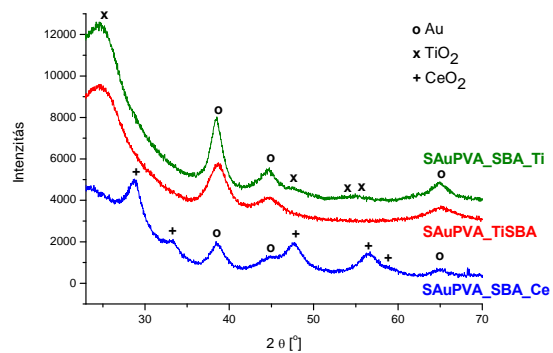


*SAuPDDA_SBA**

3. ábra Kalcinált katalizátorminták elektronmikroszkópiás képei



4. ábra A különböző TiO_2 tartalmú $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$ katalizátorok XRD-je

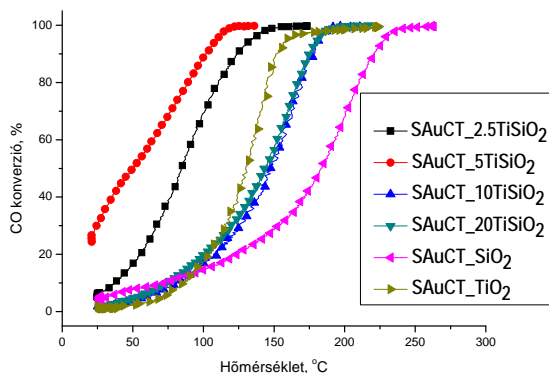


5. ábra A TiO_2 -vel és CeO_2 -vel módosított Au/SBA-15 katalizátorok XRD-je

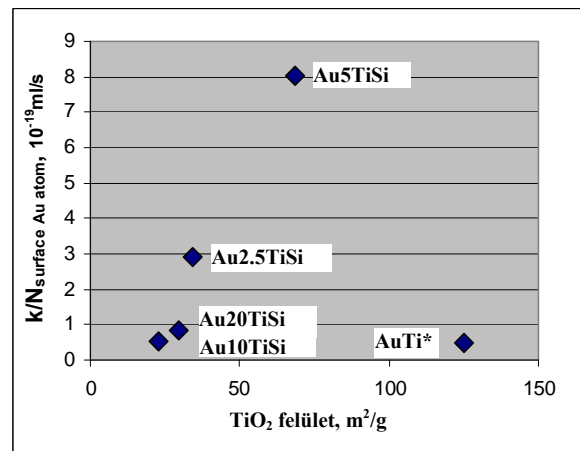
2.3. Katalitikus vizsgálatok

2.3.1. CO oxidáció ^{5,6,7,8, 10,11,14}

Vizsgáltuk az Au részecskékkel aktív határfelületet alkotó TiO_2 morfológiájának hatását a CO oxidációs aktivitásra. Az $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$, különböző TiO_2 tartalmú mintasor aktivitása figyelhető meg a 6. ábrán.



6. ábra Az $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$ katalizátorok hőmérsékletprogramozott CO oxidációs konverziós görbéi
(0.5% CO; 9% O_2 /He, 55 ml/perc, 60 mg katalizátor)



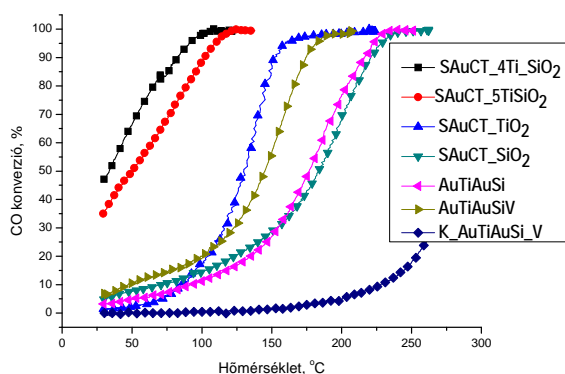
7. ábra Az $\text{SAuCT}_x\text{TiSiO}_2$ katalizátorokban az egy felületi arany atomra vonatkoztatott sebességi állandó és a TiO_2 felület nagyságának összefüggése

A TiO_2 bevitel jelentősen megnöveli az analóg Au/ SiO_2 aktivitását, ami bizonyítja, hogy létrejött az Au- TiO_2 határfelület. Az 5% és 2.5% TiO_2 tartalmú minta a legaktívabb, ezek aktivitása meghaladja az analóg TiO_2 hordozós katalizátor aktivitását is. Ez részben tulajdonítható a kisebb Au részecskeméretnek is a promoteált SiO_2 hordozós mintákban, ugyanis a TiO_2 hordozón az Au szinterelődéssel szembeni stabilitása lényegesen kisebb. Azonban, ha az egy felületi arany atomra vonatkoztatott sebességi állandókat összehasonlítjuk

(ld. 7. ábra) jól látható, hogy a két kis titánoxid-tartalmú katalizátor aktivitása kiemelkedő, de a 10 és 20%-os TiO_2 tartalmúak is kb. az Au/TiO_2 -vel azonos aktivitásúak. Ebből azt következtethetjük, hogy az Au részecskék preferáltan adszorbeálódnak a TiO_2 -n a lényegesen nagyobb SiO_2 felülethez képest, sőt az $\text{SAuCT}_5\text{TiSiO}_2$ katalizátorban nagyobb fajlagos aktivitású Au- TiO_2 határfelület keletkezését tételezzük fel, mint az Au/TiO_2 esetében. Ahogyan a 7. ábra is mutatja, nem valószínű nagyobb Au- TiO_2 határfelület kialakulása a SiO_2 hordozós rendszerben, így a nagyobb aktivitást a TiO_2 eltérő morfológiájának tulajdonítjuk. Egyrészt az aktívabb mintában röntgenamorfa TiO_2 fázis, ami kovalens kölcsönhatásban van a hordozó SiO_2 -vel. Ti-O-Si kötések jelenlétét bizonyították XPS és Raman vizsgálatok.⁵ A kevésbé aktív 10 és 20%-os TiO_2 tartalmú katalizátorokban jól kristályosodott anatózit találunk és nem tudunk Ti-O-Si kapcsolatot kimutatni.

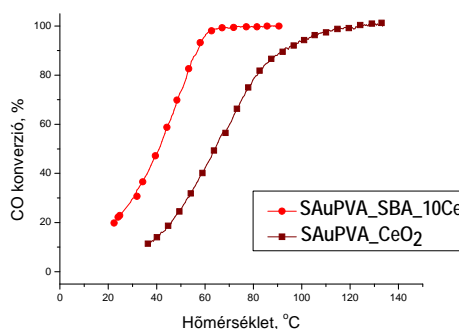
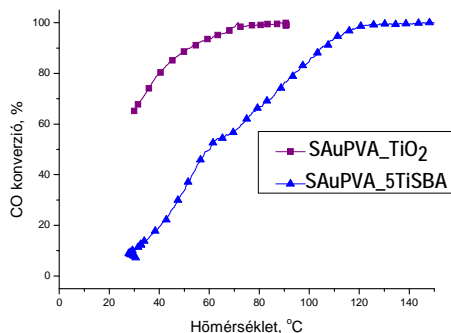
Összehasonlítottuk a 8. ábrán a TiO_2 -vel promoveált Au/SiO_2 katalizátorok és Au/TiO_2 és Au/SiO_2 (5:95 tömegarányú) különféleképpen előkezelt mechanikai keveréke CO oxidációs aktivitását (a minták tulajdonságai, készítési módja a 2. és 3. táblázatban megtalálhatók). A 2-es és 3-as módszer (ld. 1. séma) szerint készült $\text{Au/4\%TiO}_2/\text{SiO}_2$ katalizátorok ($\text{SAuCT}_4\text{Ti}_\text{SiO}_2^*$ és $\text{SAuCT}_\text{SiO}_2^*_4\text{Ti}$) aktivitása (utóbbi nincs feltüntetve a 8. ábrán) kissé meghaladta az $\text{SAuCT}_5\text{TiSiO}_2$ -ét is, aminek egyik oka a valamelyest kisebb Au méret lehet. Az $\text{SAuCT}_\text{TiO}_2^*$ és $\text{SAuCT}_\text{SiO}_2$ mechanikai keveréke (AuTiAuSi) kalcinálás után alig haladja meg az Au/SiO_2 aktivitását, ha azonban a keveréket vízben szuszpendáljuk, majd szárítás után kalcináljuk (AuTiAuSiV) jelentős aktivitásnövekedést tapasztalunk. Ezt a következőkkel magyarázzuk. Az AuTiAuSi mintában az Au kb. a SiO_2 és TiO_2 mennyiségi arányának megfelelően képez kevésbé aktív Au- SiO_2 és aktívabb Au- TiO_2 határfelületet. Vizes szuszpenzióban az Au részecskék a még részlegesen meglévő negatív töltésű stabilizáló burokkal mozgékonyabbá válnak, és preferáltan kötődnek a szuszpenzió pH-ján enyhén pozitív felületi töltésű TiO_2 -n szemben a negatív felületi töltésű SiO_2 -vel, ami növeli az aktívabb határfelület nagyságát. Aktivitást növelő hatású lehet, hogy a hidratált felületű SiO_2 - TiO_2 keverék kalcinálása során vízkilépéssel Ti-O-Si kötések kialakulása lehetséges. A szerves stabilizátorok jelenlétének fontosságát húzza alá, hogy amennyiben kalcinált, szerves maradványt már nem tartalmazó $\text{SAuCT}_\text{SiO}_2$ és $\text{SAuCT}_\text{TiO}_2^*$ mintákat kevertünk össze szintén 5:95 tömegarányban, majd ezt szuszpendáltuk vízben, szárítottuk és kalcináltuk ($\text{K}_\text{AuTiAuSi}_\text{V}$) látványosan lecsökkent aktivitást tapasztaltunk. Ezesetben a szuszpenzióban nem védte az Au részecskéket semmi a koagulálástól, és nem is irányította a TiO_2 -n preferált kötődést.

A fenti vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a szilícium-oxidon stabilizált nagy diszperzitású, gyengén kristályosodott TiO_2 aktívabb határfelületet képez az arannyal, mint a nagyobb méretű kristályos anatáz.



8. ábra TiO_2 -vel promoveált Au/SiO_2 katalizátorok és Au/TiO_2 és Au/SiO_2 (5:95 tömegarányú) különféleképpen előkezelt mechanikai keveréke CO oxidációs aktivitásának összehasonlítása (0.5% CO; 9% O_2/He , 55 ml/perc, 60 mg katalizátor)

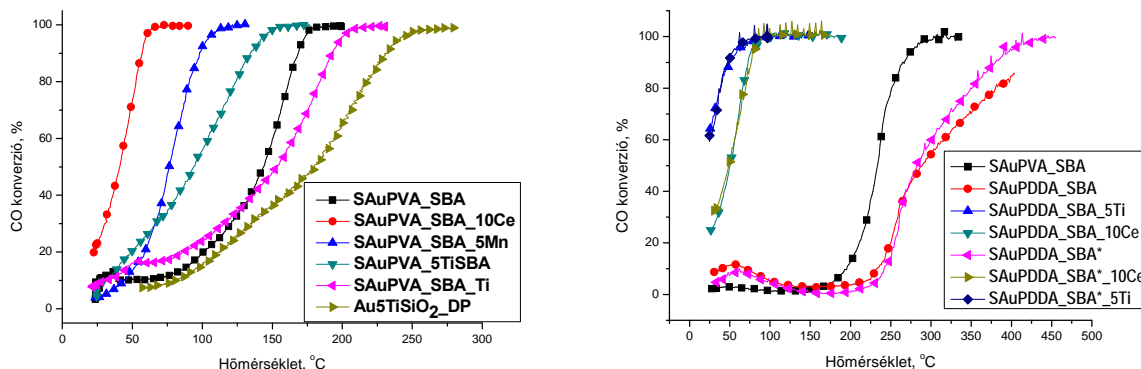
Tanulmányoztuk Au-aktív oxid nanoegyüttesek stabilizálási lehetőségét rendezett mezopórusos SBA-15-ben. Láttuk, hogy az SBA-15 növeli az Au nanorészecskék méretstabilitását. A korábbiak alapján a módosítóként bevitt aktív oxid esetén nagyobb aktivitást várunk, mint ha az aktív oxidot hordozóként alkalmazzuk, azonban csak akkor, ha preferáltan tudjuk kialakítani az Au-aktív oxid határfelületet. A 9. ábra illusztrálja, hogy az *SAuPVA_5TiSBA* mintában ez nem volt olyan eredményes, mint az *SAuPVA_SBA_10Ce* esetében.



9. ábra TiO_2 -vel illetve CeO_2 -vel módosított Au/SBA-15 katalizátorok és a megfelelő TiO_2 és CeO_2 hordozós Au katalizátorok CO oxidációs aktivitásának összehasonlítása (A CeO_2 tartalmú minták esetében 1.0 mg, a TiO_2 tartalmúak esetében 1.4 mg aranyat tartalmazott a katalizátortöltet)

A 10. ábrán a Ti-, Ce- és Mn-oxiddal módosított PVA-val illetve a PDDA-val stabilizált Au szollal készült SBA-15 hordozós katalizátorok hőmérsékletprogramozott CO oxidációs konverziós görbéit hasonlíthatjuk össze. Jól látható, hogy az *SAuPVA_SBA_5Ti* kivételével minden esetben aktivitásnövekedést okozott az aktív oxid bevitele. A növekedés mértékébeni különbségek jól magyarázhatók a komponensek elektrosztatikus kölcsönhatásaival a preparálás

során. A töltésviszonyokról ad tájékoztatást az Au nanorészecskék, a különbözőképpen módosított hordozók zétapotenciálja (ld. 5. táblázat)



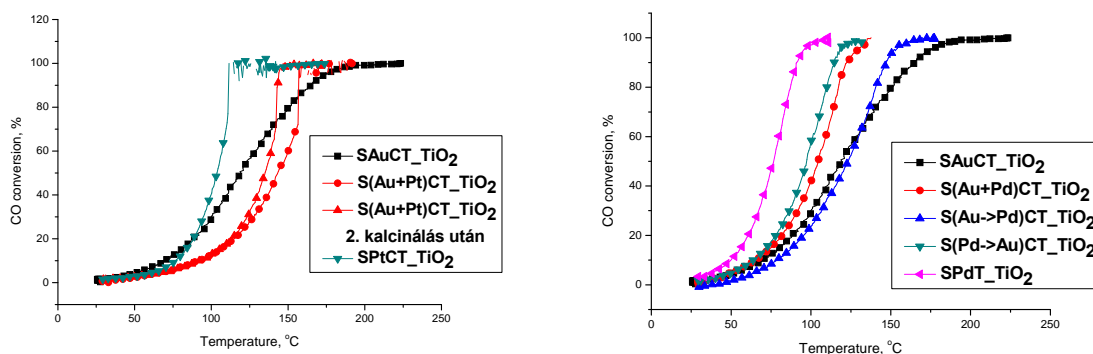
10. ábra SBA-15 hordozós Au, Au-aktív-oxid katalizátorok hőmérsékletprogramozott CO oxidációs konverziós görbéi

5. táblázat Zétapotenciálok

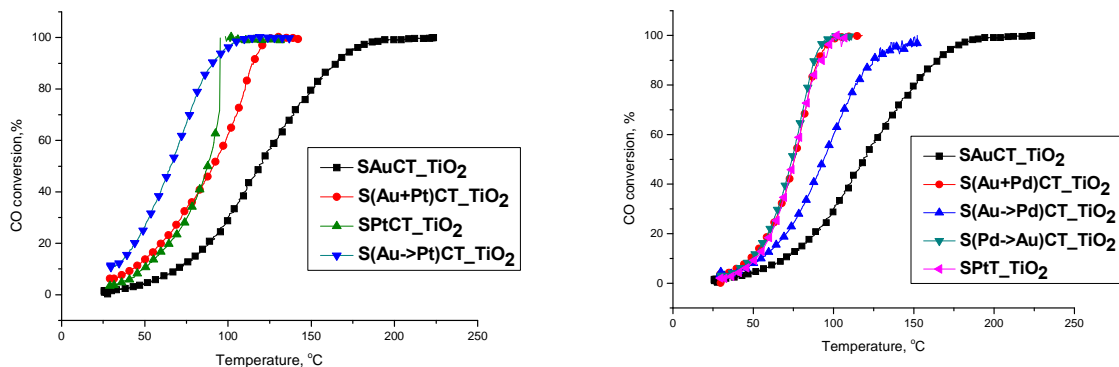
| Minta | SBA | SBA pH=2 | 5TiSBA | 5TiSBA pH=2 | SAuCT | SAuPVA | SAuPDDA | SAuPVA_SBA |
|--------------------|-----------|----------|-----------|-------------|------------|------------|-----------|------------|
| Zéta-potenciál, mV | -14.4±4.8 | 0.5±18.1 | -38.1±4.8 | 6.9±16.1 | -27.7±21.4 | -45.4±26.9 | 38.5±38.4 | -27.2±9.2 |

A PVA-stabilizált szolokból származó Au nanorészecskékhez, ahol az aranyak negatívabb a felületi töltése, mint az SBA-15-é a pozitív töltésű prekursor ionok kötődnek hozzá preferáltan ($Ce(NO_3)_3$, $Mn(NO_3)_3$) míg a negatívan töltött TALH inkább az SBA-15 felülethez. Fordított a helyzet a PDDA-stabilizált Au nanorészecskék esetén, ahol a TALH jobban kötődik az Au-hoz, mint a Ce^{3+} ionok. Az 5TiSBA felületén 2-es pH-n a PVA stabilizált, negatív felületi töltésű Au részecskék az SBA-15-énél pozitívabb TiO_2 -n kötődnek preferáltan.

Tanulmányoztuk különböző szerkezetű AuPt és AuPd kétfémes szolok TiO_2 hordozón történő adszorpciójával készült katalizátorokat CO oxidációban kalcinálás és kalcinálást követő redukciónak után.



11. ábra CO oxidáció kalcinált ($400^\circ C/1h$) AuPt/ TiO_2 és AuPd/ TiO_2 katalizátorokon



12.ábra CO oxidáció kalcinált (400°C/levegő/1h) és redukált (400°C(AuPt) ill. 200°C(AuPd)/H₂/1h) AuPt/TiO₂ és AuPd/TiO₂ katalizátorokon

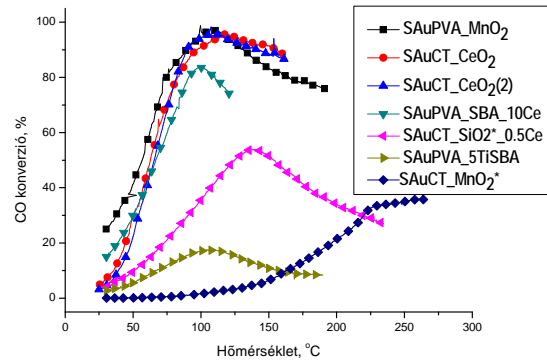
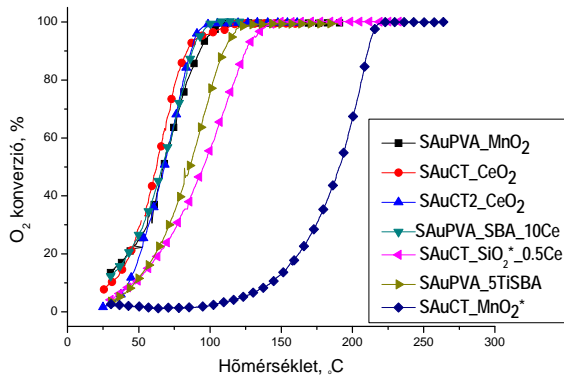
Az AuPd rendszer esetén XPS spektroszkópiával vizsgáltuk az Au/Pd relatív felületi koncentrációját, ami a Pd szol részecskéire redukált Au esetén a legnagyobb, Au szol részecskéire redukált Pd esetén a legkisebb volt, az együtt redukált AuPd szol esetén a kettő között. XRD vizsgálatok szerint mindhárom típusú kétfémes katalizátorban ötvözetfázis volt kimutatható. Követtük az Au/Pd felületi koncentrációarány változását a kezelések hatására. Az oxidációs kezelés Pd enyhe szegregációját okozta a felületen, de a redukció során ismét nőtt az Au/Pd arány. Mértük a felületi Pd atomok koncentrációját is (CO kemiszorpció) és így értelmeztük a katalitikus hatást. Vizsgálataink szerint a kétfémes rendszerben a felületi Au és Pt az egyfém mintákban jellemző aktivitását feje ki, ezek összegződnek, nem tapasztaltunk szinergikus hatást a két fém együttműködésében.¹⁴

2.3.2. CO preferenciális oxidációja hidrogénben (PROX)⁹

A CO oxidációban nagy aktivitást mutató katalizátorokat tanulmányoztuk CO nagy mennyiségű H₂ jelenlétében végzett preferenciális oxidációjában, amely folyamat a tüzelőanyagcellákban használt H₂ CO mentesítésében fontos, mivel a CO mérgezi az elektródkatalizátort. A folyamat gyakorlati szempontból főbb jellemzői az elérhető maximális CO konverzió (α_{max}) és az ehhez tartozó szelektivitás ($S = (\text{CO konverzió}/2) / \text{O}_2 \text{ konverzió} * 100$), a maximális CO konverzióhoz tartozó hőmérséklet ($T_{\alpha_{max}}$). A 6. táblázat a folyamat főbb jellemzőit foglalja össze a különböző katalizátorok esetében. A 13. ábra mutatja néhány minta O₂ és CO konverziós görbéjét. Az Au-MnO₂ és Au-CeO₂ nanostruktúrák biztosítják a nagyobb CO konverziót és nagyobb szelektivitást, az Au-TiO₂ szerkezeteknek nagyon kicsi a szelektivitása, a nagy H₂ oxidációs aktivitás visszaszorítja a CO oxidációját.

6. táblázat A PROX reakció főbb jellemzői és a CO oxidáció 50%-os konverziójának hőmérséklete

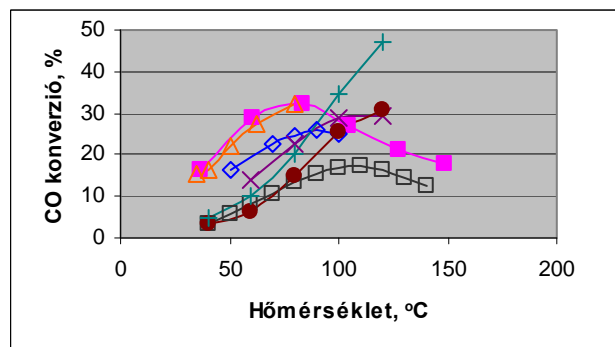
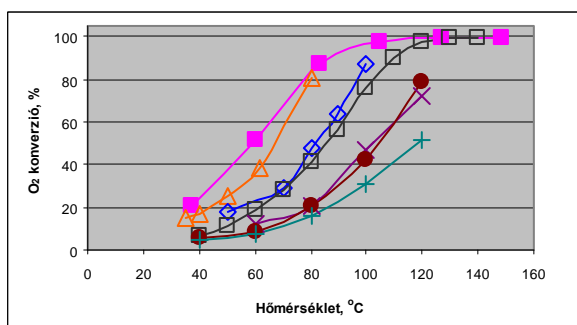
| Minta | CO oxidáció | PROX | | |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|-------|-----------------|
| | $T_{50\%}$ (°C) | α_{max} (%) | S (%) | T_{amax} (°C) |
| SAuPVA_MnO ₂ | 25°C-on 100% konverzió | 98 | 49 | 107 |
| SAuCT_MnO ₂ * | | 36 | 18 | 260 |
| SAuCT_CeO ₂ | 74 (30) 46 (60) | 96 | 48 | 110 |
| SAuCT_CeO ₂ (2) | | 96 | 48 | 118 |
| SAuPVA_CeO ₂ | 57 (60) | 77 | 45 | 100 |
| SAuPVA_SBA_10Ce | 40 (60) | 83 | 42 | 97 |
| SAuCT_SiO ₂ *_6Ce | 40 (30) | 67 | 35 | 118 |
| SAuCT_SiO ₂ *_0.5Ce | 48 (30) | 54 | 28 | 137 |
| SAuCT_TiO ₂ * | 130 (60) | 31 | 20 | 120 |
| SAuPVA_TiO ₂ | 30 (60) | 32 | 18 | 83 |
| Au_5TiSBA_DP | 106 (60) | 31 | 16 | 143 |
| SAuPVA_5TiSBA | 59 (60) | 17 | 103 | |

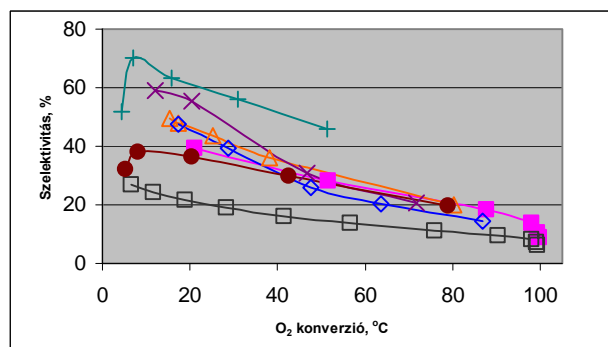
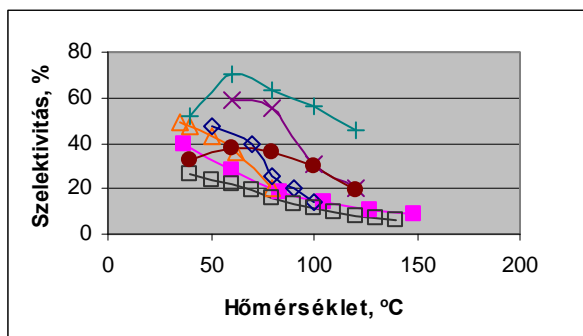


13. ábra CO hőmérsékletprogramozott preferenciális oxidációja nagy mennyiségű hidrogén jelenlétében (PROX)

(1%CO+1%O₂+62%H₂/He gázkeverék , 50ml/perc áramlási sebesség, 50 mg katalizátor,)

A 14. ábra az Au-TiO₂ tartalmú katalizátorok különböző szerkezetének hatását mutatja a PROX folyamat jellemzőire. A nagyobb részecskeméret és az Au-inert oxid periméter jelenléte kedvez a CO oxidációnak a H₂ oxidációval szemben.⁹



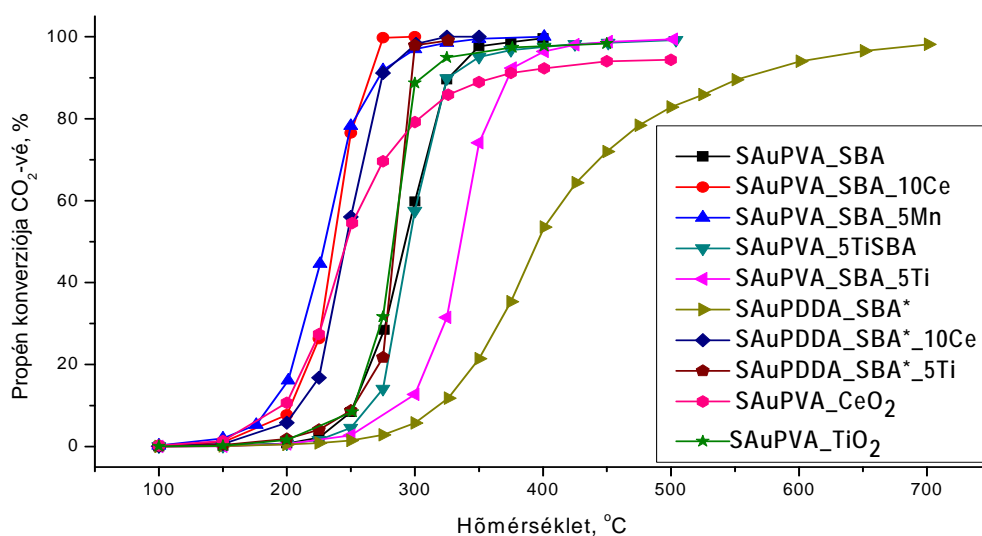


14. ábra Különböző Au-TiO₂ tartalmú katalizátorok PROX jellemzői

- SAuCT_TiO₂*, + SAuCT_2.5TiSiO₂, × SAuCT_5TiSiO₂, △ SAuCT_4Ti_SiO₂*,
- ◇ SAuCT_SiO₂*_4Ti, ■ SAuPVA_TiO₂, □ SAuPVA_5TiSBA

2.3.3. Propén teljes oxidációja

A propén teljes oxidációja az illékony szerves anyagok teljes égetésének a modell reakciója. Várhatóan a CO oxidációjában aktív szerkezetek ebben a folyamatban is aktívak lesznek. A 15. ábra mutatja a különböző SBA-15 hordozós és analóg aktív oxid hordozós katalizátorok hőmérsékletprogramozott reakciójának konverziós görbéit. A folyamat magasabb hőmérsékleten zajlik, mint a CO oxidáció, és az aktivitási sorrend némileg eltér a CO oxidációjában tapasztalttól. Az Au-CeO₂ és Au-MnO_x határfelületet tartalmazó rendszerek nagyobb aktivitásúak, mint az Au-TiO₂ tartalmúak, a redukálható oxidot nem tartalmazó szilícium-oxid hordozós mintáknak a legkisebb az aktivitása. Az O₂ aktiváláshoz bizonyára szükséges a redukálható oxidok jelenléte, a propén aktiválódása nem ismert.

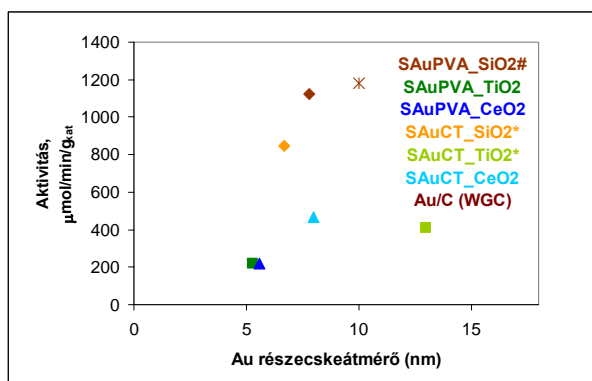


15. ábra A hőmérsékletprogramozott propén teljes oxidáció konverziós görbéi

2.3.4. Glükóz szelektív oxidációja ¹²

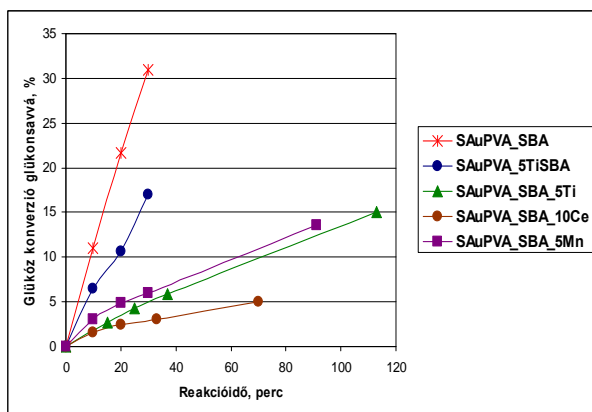
Megvizsgáltuk a különböző Au-katalizátorokat egy további, O₂-nel végzett, de az előző oxidációs folyamatoktól jelentősen eltérő folyadékfázisú szelektív oxidációs folyamatban is, a glükóz szelektív oxidációjában. Arany katalizátorokat a fenti folyamatban Rossi és munkatársai alkalmaztak először, nagy aktivitást és 100%-os glükonsav szelektivitást értek el Au kolloidokkal ill. aktív szénre helyezett Au kolloidokkal.¹⁸ Az Au-hordozó kölcsönhatás alapvető jelentőségű stabil katalitikus rendszer kialakításában, azonban az Au-oxid hordozók hatása a glükóz oxidációjára ellentmondásos és nem vizsgálták szisztematikusan. Bizonyos szerzők szerint a különböző hordozók jelentősége elhanyagolható az Au részecskeméret hatásához képest.

Oxidhordozós Au katalizátoraink glükóz oxidációs aktivitását hasonlítottuk össze. SiO₂, TiO₂ és CeO₂ hatását vizsgáltuk 2 különböző kiindulási Au részecskeméret esetén (*SAuPVA* ill. *SAuCT* szolokból adszorbeált részecskék). Összehasonlításként a World Gold Council Au/C referenciakatalizátorát is vizsgáltuk. A 16. ábra mutatja ezeknek a mintáknak az aktivitását a 400°C-os kalcináló előkezelés után kialakult részecskeméret függvényében. Tekintet nélkül a részecskeméretre a SiO₂ hordozós minták aktívabbak a TiO₂ és CeO₂ hordozósokhoz képest, megközelítik az Au/C referenciakatalizátor aktivitását. A vizsgált mérettartományban az irodalommal egybehangzóan az egyes hordozók esetén a nagyobb Au méret nagyobb aktivitást eredményezett. Ebben a folyamatban a CO oxidációban feltételezett szemben az O₂ aktiválás az Au-hoz köthető, nem a redukálható oxiddal alkotott határfelülethez.



16. ábra A szelektív glükóz oxidációs aktivitás Au részecskeméret és hordozó oxidfüggése

A legaktívabb *SAuPVA_SiO2[#]* katalizátor esetén az Au tartalom csökkenését tapasztaltuk a katalizátoron a reakció hatására. SBA-15 hordozó alkalmazásával a stabilitás növelhető, miközben az aktivitás alig csökken annak ellenére, hogy az Au részecskék itt kisebb méretben (4.0±1.2 nm) stabilizálódtak. Ezek alapján az SBA-15 hordozó esetén valószínűleg nem kell számolnunk a pórusrendszer diffúziós gátló hatásával.



17. ábra Au/SBA-15 és oxidákkal módosított Au/SBA-15 katalizátorok glükóz oxidációs konverziós görbéi.

7. táblázat Aranykatalizátorok CO oxidációs és glükóz oxidációs aktivitásának összehasonlítása

| Minta | CO oxidáció $T_{50\%}, ^\circ\text{C}$ | Glükóz oxidáció mmol/min/g _{kat} |
|--|---|--|
| SAuPVA_SBA | 143 | 1,05 |
| SAuPVA_5TiSBA | 62 | 0,56 |
| SAuPVA_SBA_5Ti | 153 | 0,17 |
| SAuPVA_SBA_10Ce | 40 | 0,11 |
| SAuPVA_SBA_5Mn | 76 | 0,22 |
| SAuPVA_SiO ₂ [#] | 395 | 1,13 |
| SAuCT3_SiO ₂ * | 303 | 0,83 |
| Au/C (World Gold Council referenciakatalizátor, 0,8% Au, $d_{Au}=10,5$ nm) | - | 1,17 |

A 17. ábrán a különbözőképpen módosított SBA-15 hordozós Au katalizátorok konverziós görbéit látjuk. A 7. táblázat alapján a CO oxidációs és glükóz oxidációban mutatott aktivitássorrendet vethetjük össze. Az Ti-, Ce- és Mn-oxidos módosítás egyértelműen jelentősen csökkenti a glükóz oxidációs aktivitást, aminek egyik oka lehet az Au felület egy részének blokkolása a módosító oxid által. Az *SAuPVA_5TiSBA* minta esetén, ahol az Au nanorészecskéket a TiO₂ tartalmú SBA-15-re vittük, vagyis az Au felületet nem csökkentette a módosító oxid, kisebb aktivitásesést látunk.

2.3.5. Széntetraklorid hidrodeklórozása ¹³

A TiO₂-vel módosított SBA-15 hordozós Au katalizátor (*SAuPVA_5TiSBA*, 2 táblázat 9. sor) aktivitását vizsgáltuk CCl₄ FTIR spektroszkópiával követett hidrodeklórozásában egy TiO₂ hordozós Pt (*SPtCT_TiO₂*, 3. táblázat 19. sor) katalizátorral összehasonlítva. A két katalizátor CO oxidációban hasonló aktivitást mutatott. A metán és HCl végtermék mellett CHCl₃ közttermék keletkezését is kimutattuk, amely megjelenése a hőmérséklet függvényében maximumon megy át. Az aranykatalizátor nagyobb katalitikus aktivitást mutatott, mint a platina, előbbin 400°C-on már teljes volt az átalakulás, nem volt CCl₄ kimutatható a gázfázisban.

3. Összefoglalás

CO oxidációban katalitikusan aktív Au-redukálható fénoxid nanoszerkezeteket hoztunk létre és stabilizáltunk inert szilícium-oxid hordozón. Kontrollált méretű Au nanorészecskéket Au szolokból adszorpcióval helyeztünk a hordozóra, a redukálható oxidokat (TiO₂, CeO₂, MnO₂) szervesen sókkal vagy fémorganikus prekursorokkal vittük a rendszerbe. Megállapítottuk, hogy az inert hordozón stabilizált nagy diszperzitású oxiddal az Au aktívabb határfelületet képez, mint a jól kristályosodott, hordozóként alkalmazott aktív oxidokkal. Nagy

aktivitású rendszerhez az Au-redukálható oxid határfelület preferált kialakítása szükséges. A preparálás során a komponensek között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatások meghatározó jelentőségűek a határfelületek kialakulásában, amit a kolloid stabilizátorának, az oxidkomponens prekursorának (töltés, ligandum), a pH-nak megfelelő megválasztásával, esetleg megfelelő felületmódosító anyag pl. polikation alkalmazásával szabályozhatunk. Az inert, amorf szilícium-oxid hordozós, aktív oxiddal módosított Au katalizátorokban az Au méretstabilitása megnövekedett az aktív oxidot hordozóként tartalmazó rendszerekhez képest. A rendezett mezopórusos SBA-15 típusú szilícium-oxid hordozó alkalmazásával ez a stabilitás még tovább növekedett. CO oxidációban, CO hidrogénben végzett preferált oxidációjában (PROX) és propén teljes oxidációjában a redukálható oxidokkal promoveált Au rendszerek az aktívabbak az inert szilícium-oxid hordozós aranyhoz képest, azonban a redukálható oxidok minőségének és a morfológiájának hatása eltérő a 3 folyamatban. A kisebb Au részecskeméret növeli az aktivitást. A glükóz szelektív oxidációjában ellentétes hatást tapasztaltunk, az Au/SiO₂ módosítása redukálható oxidokkal csökkentette az aktivitást.

A kutatások eredményeit az alábbi hivatkozási listában vastag, dőlt betűvel kiemelt dolgozatokon kívül a következő konferenciákon bemutatott poszttereken és előadásokon tettük közzé:

1. Beck A; Horváth A; Stefler G; Geszti O; Tolnai Gy; Liotta L; Venezia AM; Guzzi L: ***Formation and Structure of Au/TiO₂ Nanostructures in Mesoporous SBA-15***, 13th International Symposium on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Berkeley, USA, 2007
2. L. Guzzi, A. Beck, A. Horváth, K. Frey, Gy. Stefler, G. Pető, Z. Pászti, O. Geszti: ***Effect of 3-D Oxide Overlayer Morphology on Nanostructured Au/SiO₂: CO Oxidation***, 234th ACS Fall Meeting, August 19-23, 2007, Boston, USA, 2007
3. Beck, A. Horváth, L. Guzzi, L. F. Liotta, A. M. Venezia: ***Formation of catalytically active Au-promoting oxide nanostructures on inert silica support***, COST WG (D36/0003/06) meeting, Nice, October 23-26, 2008
4. L. Guzzi, A. Beck, A. Horváth, Gy. Tolnai, O. Geszti, M. S. Scurrell: ***Colloidal composites in preparation of catalyst systems***, 14th International Congress on Catalysis, July 13-19, 2008, Seoul, Korea, 2008
5. Hannus I., Búza M., Beck A., Guzzi L., Sáfrány Gy., ***Hydrodechlorination catalytic activity of gold nanoparticles supported on TiO₂ modified SBA-15 investigated by IR spectroscopy***, EUCMOS 2008, 31st August-5th September, 2008, Opatija
6. A. Beck, A. Horváth, Gy. Stefler, Gy. Sáfrán, L. Guzzi: ***Colloidal Approach in Preparation of Promoted Au/SiO₂ Catalysts***, The 5th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications, Heidelberg, 26-29 July, 2009
7. T. Benkó, A. Beck, A. Horváth, Gy. Stefler, Gy. Sáfrán, L. Guzzi: ***Propene oxidation over gold catalysts: influence of TiO₂ and CeO₂ decoration of Au/mesoporous SBA-15***, EFCATS School, Thessaloniki, 2009
8. T. Benkó, A. Beck, A. Tungler, L. Guzzi, Z. Schay: ***Liquid phase oxidation of glucose over gold catalysts***, COST WG (D36/0003/06) meeting, Palermo, 2009. 05. 15-16., 2009
9. A. Beck, A. Horváth, Gy. Stefler, O. Geszti, L. Guzzi: ***The effect of preparation method on the formation of highly active Au-promoter oxide perimeter in promoted Au/SiO₂ catalysts***, COST Chemistry D36 3rd Workshop, Benahavis, November 21-23, 2009

Hivatkozások:

- ¹ Beck, A; Horváth, A; Sárkány, A;Guczi, L, *Building blocks of nanosized supported metals for catalysis: carbonyl clusters or colloids?*, *Current Applied Physics*, 6 (2): 200-204 (2006)
- ² D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279: 548 (1998)
- ³ Bond, G.C., Louis, C, Thompson, D.T., *Catalysis by Gold*, Vol. 6 in *Catalytic Science Series*, 6. fejezet és hivatkozásai
- ⁴ Gucci, L; Frey, K; Beck, A; Pető, G; Daróczi, CS; Kruse, N; Chenakin, S
Iron oxide overlayers on Au/SiO₂/Si(100): Promoting effect of Au on the catalytic activity of iron oxide in CO oxidation, *Appl. Catal. A-Gen.*, 291 (1-2): 116-125 (2005)
- ⁵ Venezia, AM; Liotta, FL; Pantaleo, G; Beck, A; Horváth, A; Geszti, O; Kocsonya, A; Gucci, L
Effect of Ti(IV) loading on CO oxidation activity of gold on TiO₂ doped amorphous silica, *Appl. Catal. A-Gen.*, 310: 114-121 (2006)
- ⁶ Horváth, A; Beck, A; Sárkány, A; Stefler, Gy; Varga, Zs; Geszti, O; Tóth, L; Gucci, L, *Silica-supported Au nanoparticles decorated by TiO₂: Formation, morphology, and CO oxidation activity*, *J. Phys. Chem. B*, 110 (31): 15417-15425 (2006)
- ⁷ Gucci L., Beck A., Horváth A., Sárkány A., Stefler Gy., Geszti O., *Novel method for preparation of Nanostructured Au/TiO₂ on SiO₂ support by colloidal synthesis*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 172 (2007) 221
- ⁸ A. Beck, A. Horváth, Gy. Stefler, R. Katona, O. Geszti, Gy. Tolnai, L.F. Liotta, L. Gucci
Formation and structure of Au/TiO₂ and Au/CeO₂ nanostructures in mesoporous SBA-15, *Catal. Today*, 139 (2008) 180
- ⁹ Gucci L., Beck A., Horváth A., Stefler G., Scurrrell M. S., Gucci L., *Role of preparation techniques in the activity of Au/TiO₂ nanostructures stabilised on SiO₂: CO and preferential CO oxidation*, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 912-919
- ¹⁰ Gucci L., Beck A., Frey K., *Role of promoting oxide morphology dictating the activity of Au/SiO₂ catalyst in CO oxidation*, *Gold Bulletin*, 42 (2009) 5-12
- ¹¹ A Beck, A. Horváth, A. Sárkány, L. Gucci, *Stabilisation of catalytically active metal nanoparticles and nanocomposites on silica supports*, chapter 13 in "Silica and Silicates in Modern Catalysis" edited by Istvan Halasz, to be published by Transworld Research Network, nyomtatásban
- ¹² T. Benkó, A. Beck, L. Gucci, O. Geszti, R. Katona, A. Tungler, K. Frey, Z. Schay, *Gold catalysts in selective glucose oxidation and CO oxidation*, *Appl. Catal. A*, beküldve
- ¹³ Hannus I., Búza M., Beck A., Gucci L., Sárkány Gy., *Hydrodechlorination catalytic activity of gold nanoparticles supported on TiO₂ modified SBA-15 investigated by IR spectroscopy*, *J. Mol. Struct.*, 924-926 (2009) 355-357
- ¹⁴ Beck, A; Horváth, A; Schay, Z; Stefler, Gy; Koppány, Zs.; Sajó, I; Geszti, O; Gucci, L, *Sol derived gold-palladium bimetallic nanoparticles on TiO₂: structure and catalytic activity in CO oxidation*, *Topics in Catal.*, 44 (1-2): 115-121, 2007
- ¹⁵ Sárkány A; Geszti O; Sáfrán Gy.: *Preparation of Pdshell–Au core/SiO₂ catalyst and catalytic activity for acetylene*, *Applied Catalysis A: General* 350:157-163, 2008
- ¹⁶ M. Haruta, *Gold Bull.* 37: 27 (2004)
- ¹⁷ A. Vinu, V. Murugesan, W. Böhlmann, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B*, 108, 11496 (2004)
- ¹⁸ M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, R. Mataresse, *Appl. Catal. A* 291: 204-209 (2005)