

**A NF 73241 számú,  
„Szénmonoxid preferenciális oxidációja hidrogén jelenlétében (PROX reakció)”  
című OTKA által támogatott projekt szakmai záró beszámolója**

## 1. Bevezetés

A PROX reakció, azaz a szénmonoxid hidrogén jelenlétében végzett preferenciális oxidációja folyamat jelentőségét és kapcsolódását a mind jobban fejlődő hidrogén és tüzelőanyag cella technológiákhoz, valamint a folyamat megvalósításának és kutatásának állását a pályázat benyújtásának időszakában a projekt pályázati anyagában részletesen kifejtettük. Itt ennek most csak rövid összefoglalóját adjuk a kutatási téma bevezetéséhez.

A PEM (proton exchange membrane) tüzelőanyagcellák nagy hatékonyságú eszközei a kémiai energia közvetlenül elektromos energiává alakításának, amelyek alkalmasak járművek meghajtására, hordozható számítógépek és egyéb eszközök energiaellátására. Ezekben az alacsony hőmérsékletű cellákban a Pt-tartalmú anódon a hidrogén elektrokémiai oxidációjával nyerjük az elektromos energiát. Az egyik legnagyobb megoldandó probléma a megfelelő tisztaságú hidrogén biztosítása. A szénhidrogén ill. alkohol reformálási folyamatok reformátumából a kb. 5-10% szén-monoxid tartalom magas, majd alacsony hőmérsékletű vízgáz reakcióval kb. 1%-ra csökkenthető, ami a tüzelőanyag cella táplálásához további tisztítást igényel, 10-5 ppm alá szorítva az anódkatalizátor-méreg CO mennyiségét. Erre a célra hidrogénszelektív membránok helyett a katalitikus PROX folyamat lényegesen olcsóbb megoldás lehet. A PROX katalizátorral szembeni elvárások a következők: (i) nagy CO konverzió, biztosítva a 10-5 ppm alatti végkoncentrációt, (ii) kis mértékű H<sub>2</sub> fogyasztás, azaz H<sub>2</sub> oxidáció, tehát nagy oxidációs szelektivitás CO<sub>2</sub> irányába (ill. a metanálási CO+3H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O mellékreakció visszaszorítása), (iii) nagy O<sub>2</sub> konverzió, mivel a maradék oxigén a tüzelőanyagban csökkenti az anódfolyamat hatékonyságát. Mindezen követelményeknek célszerűen a vízgáz reakciós tisztító egység és a tüzelőanyagcella üzemi hőmérséklete közötti 180°C>T<sub>PROX</sub>>80°C hőmérséklet tartományban kell eleget tenni.

A PROX folyamat igen érdekes és szemléletes példája a versenyző, párhuzamos oxidációs katalitikus reakcióknak. A CO oxidáció a H<sub>2</sub> oxidációjával versenyez a katalizátor felületén. A PROX folyamatban előnyös katalizátoroknak nagy CO oxidációs aktivitással és kis H<sub>2</sub> oxidációs aktivitással kell rendelkezniük. A csak fémes aktív centrumokat tartalmazó katalizátorokon jellemzően kompetitív Langmuir-Hinshelwood mechanizmust tételezünk fel, a fémes és átmeneti fém oxid centrumok együttes jelenléte esetén főképpen a fém/oxid határretegben a nem-kompetitív Langmuir-Hinshelwood kinetikának megfelelően a CO és H<sub>2</sub> aktiválás a fémcentrumokon, az O<sub>2</sub> aktiválás az oxid centrumokon történik, az aktivált reaktánsok a határfelületen reagálnak. Egytípusú oxidkatalizátorokon megfelelő körülmények között (viszonylag kis hőmérséklet és/vagy kis konverzió) mindkét reakciót a Mars-van Krevelen redox mechanizmussal lehet jellemezni és aktivitásaik értékei az oxigén kötési energiák függvényében vulkányszerű görbék mentén helyezkednek el, mind a CO, mind a H<sub>2</sub> oxidációjában. Megjegyzendő, hogy a két konkurens folyamat optimális katalizátorai nagyjából ugyanazok az oxidok: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO.<sup>1</sup> A fémkatalizátorokkal ellentétben, az átmeneti fém oxidok a H<sub>2</sub> oxidációjában valamelyest kevésbé aktívak, mint CO oxidációban, ami előnyös lehet a PROX folyamat szelektivitása tekintetében. Fontos körülmény lehet az oxidkatalizátorok esetén a katalizátorfelület CO és H<sub>2</sub> általi redukáltságának növekedése is, amely elősegíti a hidrogén aktiválását (a hidrogén oxidációja 7-8 nagyságrenddel nagyobb reakciósebességgel megy az adott oxidnak megfelelő fémen, mint az oxidon).

Általános szabály továbbá, hogy a PROX reakcióban alacsony hőmérsékleten aktív oxidációs katalizátort célszerű alkalmazni, hogy ne legyenek előnyben a szilárd katalizátor felület által iniciált gázfázisú reakciók, mert ez a hidrogén oxidációnak kedveznek. Másrészt növekvő hőmérsékleten a két alapfolyamat közül a nagyobb aktiválási energiájú válik dominánssá, ami általában a hidrogén oxidációja<sup>2</sup>.

Tapasztalataink és irodalmi előzményeken alapuló megfontolások alapján a fenti katalizátor csoportokban választottunk ki egy-egy ígéretes rendszert és ezeket vizsgáltuk a PROX reakcióban az előállítási módszerek, előkezelési körülmények függvényében és a kapott eredményeket értelmeztük katalizátor szerkezeti adottságaival. Egyrészt vizsgáltuk a vulkángörbe csúcsán elhelyezkedő oxidokat és ezek kombinációját (Mn és Co oxidok). A Mn-oxid esetében az Mn-oxalátos lecsapást követő kalcinálással előállított különleges tulajdonságú oxidot és Co-oxiddal képzett vegyes oxidot tanulmányoztuk. Másrészt a szakirodalom tanúsága szerint széles körben vizsgált, nagyon előnyös CO-PROX tulajdonságú CuO-CeO<sub>2</sub> tartalmú összetett oxidok esetén az arannyal, mint a nemesfémek közül a CO oxidációban kiemelkedő aktivitású, de H<sub>2</sub> oxidációban gyengébb fémkatalizátorral történő módosítás hatását próbáltuk felderíteni.

A különböző hordozós Pt és Pd, mint CO-PROX katalizátor részletes tanulmányozásával a korábbi OTKA projektünk (F-0462016) keretében foglalkoztunk, jelen projektben a platina Sn-nal történő módosítását vizsgáltuk.

A kutatómunka egy további részében az Au/TiO<sub>2</sub> rendszer PROX jellemzőinek és a preparálási körülményeknek ill. ebből adódó szerkezeti különbségeknek a hatását is tanulmányoztuk.

## 2. Kísérleti módszerek

A különböző katalizátorok előállítását laboratóriumunkban végeztük, a preparálási módszereket az egyes rendszereket részletesen leíró fejezetekben mutatjuk be. A katalizátorok szerkezetét a laboratóriumunkban hőmérséklet-programozott redukcióval és oxidációval (TPR, TPO) és röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával tanulmányoztuk, együttműködésben ICP-MS (MTA IKI, Sugárbiztonsági osztály, Dr. Széles Éva), XRF (MTA RMKI, Dr. Kocsy András) röntgendiffrakciós (XRD), (Dr. Sajó István, MTA KK), elektronmikroszkópiás (TEM, HRTEM) (Geszi Olga és Dr. Sáfrán György MTA MFA), XANES (X-Ray Near Edge Spectroscopy) (Dr. Osán János, MTA AEKI), in situ, nagy nyomású XPS és XAS vizsgálatok, valamint BET mérések (Dr. Teschner Detre, berlini Fritz Haber Institute) történtek.

A katalizátorok PROX jellemzését egy átáramlásos reaktorban végeztük, egy Balzers tömegspektrométerrel és TCD detektorral felszerelt gázkromatográfal elemezve a gázkeverékeket. Kezdetben 1%CO+1%O<sub>2</sub>+60%H<sub>2</sub>/He, később 1%CO+1%O<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>/He PROX reakciókeveréket alkalmaztunk. A CO+O<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> részfolyamatokat a PROX eleggyel megegyező összetételű, de H<sub>2</sub> ill. CO mentes 1%CO+1%O<sub>2</sub>/He ill. 60%H<sub>2</sub>+1%O<sub>2</sub>/He gázelegyekkel tanulmányoztuk. Hőmérsékletprogramozott reakciókat végeztünk a katalizátor aktivitásától függően -30°C-tól illetve szobahőmérséklettől 250°C-ig több felfűtés-lehűtés ciklusban a katalizátor stabilizálódásáig. Bizonyos esetekben vizsgáltuk a reaktánskeverék áramlási sebességének (ezzel a tartózkodási időnek) ill. a fűtési sebességnek a hatását. Meghatároztuk a hőmérséklet függvényében a CO és O<sub>2</sub> konverziót ( $X_{CO}$ ,  $X_{O_2}$ ) a 28-as tömegszám (CO) alapján (korrigálva a N<sub>2</sub> – 14 alapján számolt – és a CO<sub>2</sub>-től származó fragmens intenzitással), illetve az m/e=32 tömegszám alapján. A CO oxidáció esetén a CO konverzió értékeket az m/e: 44-es tömegszám alapján is meghatároztuk a 100%-os konverzióhoz megfelelő mért intenzitás figyelembevételével, s egyező adatot kaptunk az m/e=28 tömegszám alapján számolttal. A számolási módszerünket CO<sub>2</sub>-vel történő kalibrációval is ellenőriztük. A mért értékeket alkalmankénti GC mintavétellel hitelesítettük. A CO és O<sub>2</sub> konverzió alapján meghatároztuk a reakció szelektivitását a CO oxidáció irányába, azaz a teljes oxigén konverzióból a CO oxidációra fordítódott O<sub>2</sub> konverzió teljes konverzióhoz viszonyított arányát ( $S=X_{CO}/2/X_{O_2}$ ) (metán keletkezésénél az alkalmazott reakciókörülmények között nem tapasztaltuk). Tipikusan a következő protokoll szerint végeztük a katalitikus vizsgálatokat (ettől eltérő esetekben ezt jelezzük). 20 mg katalizátort kevertünk össze 60 mg Si-karbiddal, s helyeztük a 4 mm átmérőjű üveg reaktorcsőbe kvarcgyapot dugók közé, s a következő kísérletsorozatot vagy ennek egy részét végeztük el:

- (1) **Oxidatív előkezelés** 400°C-on 20%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gázkeverékben 10 ml/min áramlási sebességgel 60 percen át 6°C/min sebességű felfűtést követően.
- (2) Hőmérséklet-programozott **PROX reakció** 20 ml/min áramlási sebességű reaktánskeverékben, 6°C/min fűtési-hűtési sebesség.
- (3) Hőmérséklet-programozott **CO+O<sub>2</sub> reakció** a PROX reakcióval egyező körülmények között.
- (4) Hőmérséklet-programozott **H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> reakció** a PROX reakcióval egyező körülmények között.
- (5) **Reduktív előkezelés** 400°C-on H<sub>2</sub> gázban 10 ml/min áramlási sebességgel 60 percen át és 6°C/min sebességű felfűtést követően.
- (6) Hőmérséklet-programozott **PROX reakció** 20 ml/min áramlási sebességű reaktánskeverékben, 6°C/min fűtési-hűtési sebesség.
- (7) Hőmérséklet-programozott **CO+O<sub>2</sub> reakció** a PROX reakcióval egyező körülmények között.
- (8) Hőmérséklet-programozott **H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> reakció** a PROX reakcióval egyező körülmények között.
- (9) Hőmérséklet-programozott **PROX reakció** 20 ml/min áramlási sebességű reaktánskeverékben, 6°C/min fűtési-hűtési sebesség.

### 3. Eredmények és értelmezésük

#### 3.1 Az Mn-, Co- és vegyes MnCo-oxid katalizátorok vizsgálata

Míg a fémeken a katalitikus CO oxidáció Langmuir-Hinshelwood mechanizmus szerint zajlik, addig fém-oxidokon a Mars-van Krevelen mechanizmus a jellemző, amely utóbbi esetben nem lép fel CO adszorpciós gátlás a folyamatban, ami kedvező az alacsony hőmérsékletű aktivitás elérésében. Az egyik legintenzívebben vizsgált átmenti fém oxid a spinel szerkezetű  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , amelyben a nagy CO oxidációs aktivitást jellemzően a  $\text{Co}^{2+}$  és  $\text{Co}^{3+}$  együttes jelenlétének tulajdonítják. Hasonlóan nagy CO oxidációs aktivitásokról számol be a szakirodalom a Mn-oxidok esetén. A nagy szerkezeti változatoságú, különböző sztöchiometriájú, jól definiált szerkezetű Mn-oxidok, mint  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ , és nem-sztöchiometrikus Mn-oxidok az Mn átlagos oxidációs állapotának nagy felbontását adják a +2-től +4-ig terjedő tartományban.  $250^\circ\text{C}$ -on  $\text{MnO} \leq \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3$  aktivitássorrendet tapasztaltak kereskedelmi Mn-oxidokon<sup>3,4</sup>. Más kutatók már évtizedekkel korábban beszámoltak az  $\text{MnO}_2$  nagy aktivitásáról  $20$  ill.  $80^\circ\text{C}$ -on<sup>8,9</sup>, de nemrégiben nanorúd morfológiájú  $\text{MnO}_2$  katalizátorokon kimutatták a különböző polimorfok eltérő katalitikus aktivitását ( $\alpha$ -  $\sim$   $\delta$ -  $>$   $\gamma$ -  $>$   $\beta$ - $\text{MnO}_2$ )<sup>5</sup>. Jelen projekt keretében vizsgáltunk Mn-oxalát hőmérséklet-programozott oxidációjával (TPO) előállított, CO oxidációban nagy aktivitású nem-sztöchiometrikus  $\text{MnO}_x$ -okat<sup>6</sup>, és Co-tal együtt leválasztott oxalátok TPO-jával előállított vegyes oxidokat a PROX folyamatban.

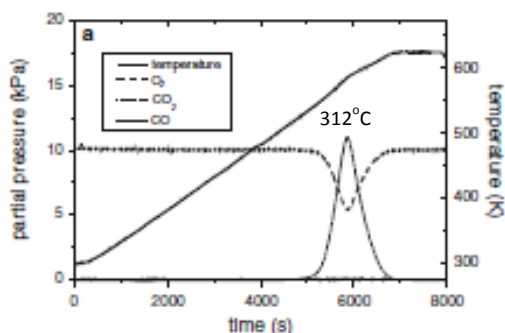
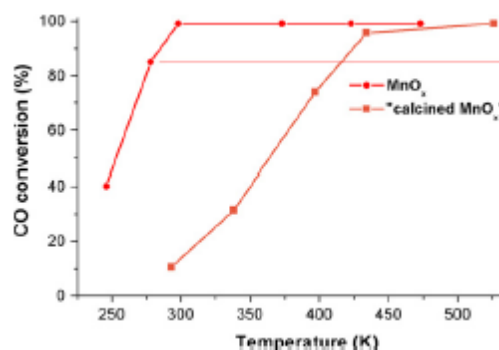
Mangán- ( $\text{MnO}_x\text{-O}$ ), kobalt- ( $\text{CoO}_x\text{-O}$ ) és Mn/Co=11/89 és 50/50 célzott atomarányal mangán-promoveált kobalt oxidot ( $1\text{Mn}8\text{CoO}_x\text{-O}$ ,  $5\text{Mn}5\text{CoO}_x\text{-O}$ ) készítettünk. Oxálsav vizes oldatához adtunk  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ot vagy/és  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ -ot folytonos keverés mellett, miközben a pH-t ammónia oldat hozzáadásával 6 és 9 közé állítottuk. A precipitáció 3-5 perc indukciós periódus után fokozatosan ment végbe. Mangán esetén vizsgáltuk 40 perces és 24 órás precipitációs idő hatását. A kobalt és a vegyes CoMn rendszerek esetén csak a 40 perces precipitációt alkalmaztuk. Az oxalátokat szűrés, mosás és szárítás ( $70^\circ\text{C}$ , 16h) után hőmérséklet-programozott oxidációval ( $3^\circ\text{C}/\text{perc}$   $360^\circ\text{C}$ -ig, majd  $360^\circ\text{C}/20\text{perc}$   $10\%\text{O}_2/\text{Ar}$  vagy  $10\%\text{O}_2/\text{He}$  gázkeverékben, majd hűtés Ar-ban) alakítottuk át a megfelelő oxidokká. Összehasonlításképpen Mn promoveált Co-oxidot (Mn/Co=11/89 célzott atomarányal) karbonátos lecsapással, majd kalcinálással ( $10^\circ\text{C}/\text{perc}$   $350^\circ\text{C}$ -ig, majd  $350^\circ\text{C}/5\text{h}$  szintetikus levegő áramban) is előállítottunk ( $1\text{Mn}8\text{CoO}_x\text{-C}$ )<sup>7</sup>.

A minták szerkezetvizsgálatára BET felületmérést, röntgendiffrakciót, elektronmikroszkópiát EDS analízissel és XANES módszert alkalmaztunk, a vizsgálatok eredményeit az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat A Mn-, Co- és MnCo vegyes oxid minták néhány szerkezeti jellemzője

Minták	Fajlagos felület m <sup>2</sup> /g	Kristályos fázisok	Krisztallit-méret nm	Mn/Co (EDS)	Mn ox. állapot	Co ox. állapot
MnO <sub>x</sub> _O1	525	röntgenamorf	-	-	+3,4 (XANES)	-
MnO <sub>x</sub> _O2	31.0	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	-	+3.0 (XRD)	-
CoO <sub>x</sub> _O	53.7	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	58	-	-	+2.7 (XANES)
1Mn8CoO <sub>x</sub> _C	-	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> esetleg Mn-nel szubsztituálva	20	8/92	n.a.	+2.7 (XANES)
1Mn8CoO <sub>x</sub> _O	70.5	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> esetleg Mn-nel szubsztituálva	34	5/95	+3.6 (XANES)	+2.7 (XANES)
5Mn5CoO <sub>x</sub> _O	-	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> esetleg Mn-nel szubsztituálva	18	12/88	n.a.	n.a.

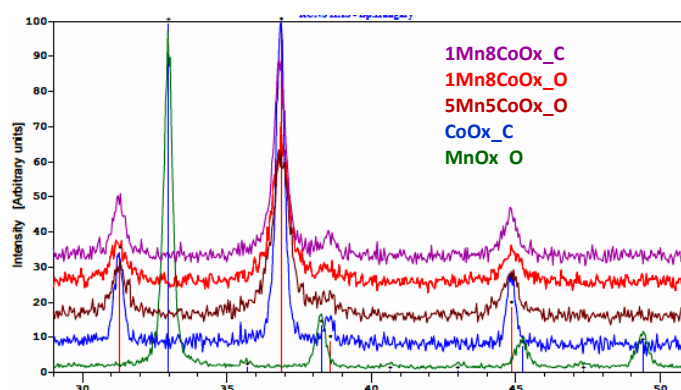
Részletesen vizsgáltuk a Mn-oxalátos módszerrel képződő MnO<sub>x</sub> szerkezetét Norbert Kruse professzor kutatócsoportjával együttműködve (Chemical Physics of Materials, Université Libre de Bruxelles)<sup>8</sup>. A Mn-oxalát előállításánál alkalmazott eltérő, 40 perc ill. 24 h precipitációs idők különböző kristályvíz tartalmú Mn-oxalátot, Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)x3H<sub>2</sub>O illetve Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)x2H<sub>2</sub>O eredményeztek, melyek kontrollált, azonos körülmények között végzett TPO-ja (1. ábra) után különböző fajlagos felületű (525 ill. 385 m<sup>2</sup>/g) röntgenamorf MnO<sub>x</sub> (MnO<sub>x</sub>\_O1 - a nagyobb fajlagos felületű MnO<sub>x</sub>) keletkezett. (A PROX vizsgálatokhoz készített oxidokat a nagyobb fajlagos felületet ígérő 40 perces precipitációs idő alkalmazásával készítettük.)

1. ábra Mn-oxalát TPO-ja, az MnO<sub>x</sub>\_O1 képződése<sup>6</sup>2. ábra Hőmérséklet programozott CO oxidáció MnO<sub>x</sub>\_O1 katalizátoron és sztatikus gázban kalcinált analógián<sup>8</sup>

A kétféle MnO<sub>x</sub> felületegységre vonatkoztatott kiemelkedő CO oxidációs aktivitása megegyezett. A 2. ábrán az MnO<sub>x</sub>\_O1 CO oxidációs konverziós görbéje látható. Az MnO<sub>x</sub>\_O1-ben XANES és XPS vizsgálatok alapján a Mn oxidációs állapota 3,4, ami jól megfelel a TPO és CO-TPR titrálásokból becsült x=1.61-1,67 értéknek<sup>8</sup>. Az oxalátból kialakult MnO<sub>x</sub> örzi az oxalát tús szerkezetét, de ez egy másodlagos szerkezete a néhány nm-nél kisebb primer nanorészecskéknek. Az Mn-oxalátok bontása oxidatív illetve inert közegben különböző oxidokhoz vezet. Oxigéntartalmú közegben történő elbontásnál további fontos paraméterek a hőmérséklet illetve fűtési sebesség<sup>6</sup>, a közeg víztartalma<sup>8</sup>, s feltehetőleg az oxigén parciális nyomása, amik befolyásolják a keletkező oxid sztöchiometriáját és szerkezetét. Ez lehet az oka a

nagy fajlagos felületű és nagy aktivitású MnOx előállításában tapasztalt reprodukálhatósági problémáknak. A PROX vizsgálatokhoz az MnOx\_O2-t nagyobb mennyiségű Mn-oxalát hőmérséklet programozott bontásával (2g) készítettük nagyobb, 20% O<sub>2</sub> koncentrációt alkalmazva, egyebekben a Ref<sup>6t</sup>-ban leírt körülmények között. Azonban ez esetben az MnOx\_O1-től eltérő szerkezetű 31 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű kristályos Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d:47 nm) jött létre.

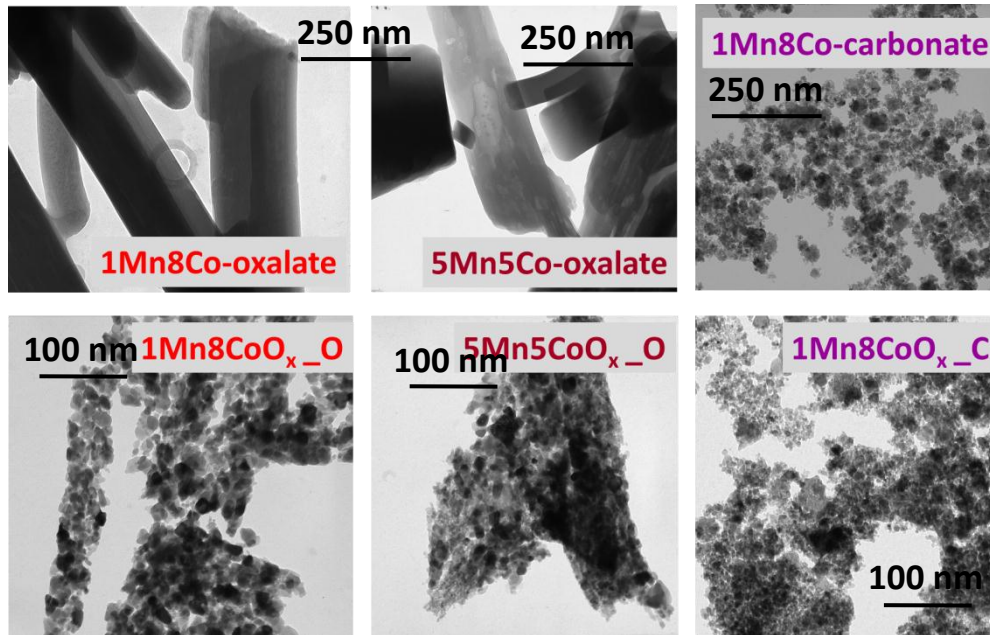
Megvizsgáltuk a többi oxidot is XRD-vel, s mind a Co-oxid mind a vegyes oxidok a spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jellegzetes diffrakciós képét mutatták, ahogyan ez a 3. ábrán látható. A vegyes oxidokban sem sikerült felfedezni egyéb kristályos fázist, a mangán tartalom ezek szerint vagy a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ben van szubsztituálva vagy amorf oxid formájában van jelen. A mangán microXanes vizsgálattal meghatározott +3,6 oxidációs állapota is arra utal, hogy a vegyes-oxid rácson kívül is valószínűsíthető Mn jelenléte.



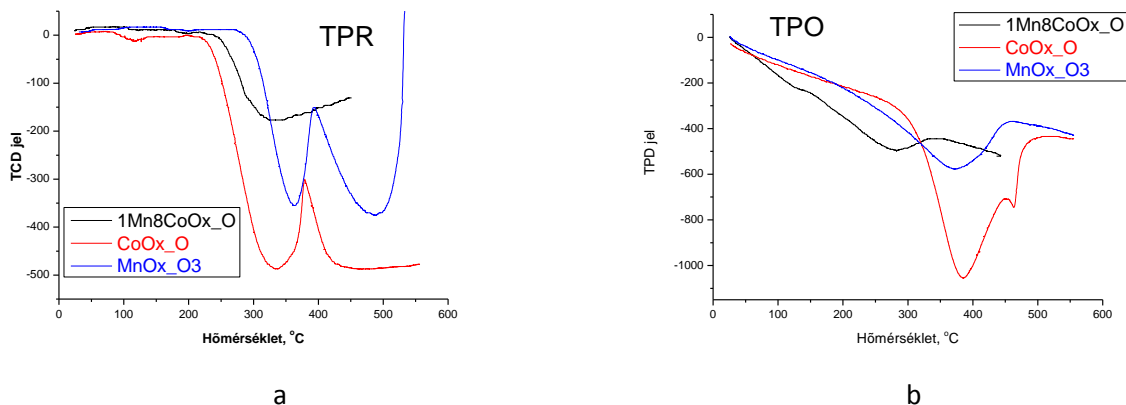
3. ábra Az MnCoOx vegyes oxid, CoOx\_O és az MnOx\_O2 katalizátorok XRD spektrumai

A vegyes oxidok kristallit mérete, különösen az oxalátból készültké, lényegesen kisebb (1Mn8CoOx\_C: 20 nm 1Mn8CoOx\_O: 34 nm, 5Mn5CoOx\_O: 18 nm), mint a CoOx-é (58 nm), ez tükröződik a fajlagos felület adatokban is, illetve a TEM felvételeken is (4. ábra). A tús oxalátkristályokból ezekben az esetekben is nanorészecskés szerkezet alakult ki, amelyek másodlagos szerkezetükben még őrzik az oxalát morfológiáját. Az 1Mn8CoOx\_C esetében már a karbonát prekursor is nanorészecskés morfológiájú, akár csak az oxidja. A TEM vizsgálatokhoz kapcsolódóan EDS módszerrel mértük több ponton a vegyes oxid mintákban az Mn/Co atomarányt, ami az oxalátos módszer esetén jelentősen kisebb volt a vártnál (Mn/Co=11/89 helyett 5/95 ill. 50/50 helyett 12/88), az oxalát lecsapás során az Mn-ionok egy része oldatban maradt. A karbonátos minta Mn/Co aránya:12/88 lényegében megegyezett a nominális 11/89 aránnyal.

Vizsgáltuk az oxidok redox tulajdonságait is TPR és azt követő TPO mérésel. Az 5. ábrán látható, hogy a CoOx\_O kezd redukálódni a legalacsonyabb hőmérsékleten 210°C, majd a vegyes oxid 230°C és a mangán-oxid 270°C felett. Legalacsonyabb hőmérsékleten a vegyes oxid reoxidálódik, már szobahőmérséklettől kezdődően 260°C-os maximummal, a Co és Mn-oxid pedig magasabb hőmérsékleten, csak 250°C felett, 380°C-os maximummal. Mindebből az következik, hogy a Co-tartalmú oxidok oxidációs állapotának változása, részleges redukciója várható a PROX reakció ill. a H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> reakció hőmérséklettartományában (250°C-ig), míg a redukált minták oxidálódása a CO+O<sub>2</sub> reakció alatt inkább csak a vegyes oxidoknál valószínű.



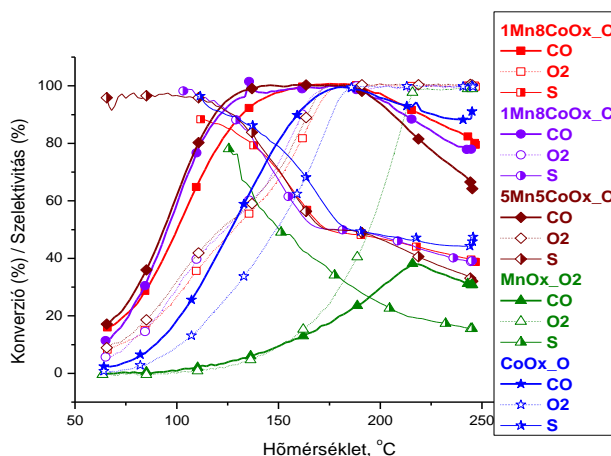
4. ábra A különböző vegyes oxalátok és a belőlük előállított oxidok TEM felvételei



5. ábra Az 1Mn8CoOx\_O, CoOx\_O és az MnOx\_O3 katalizátorok (a) TPR, (b) és azt követő TPO görbéi

Az eddigiekben bemutatott oxidkatalizátorok PROX és azt követő CO oxidációs katalitikus vizsgálatát a „Kísérleti rész”-ben leírt protokoll 2-3 pontja szerint végeztük. In situ oxidatív előkezelést nem alkalmaztuk, mivel a minta a készítéséből következően oxidált állapotban volt, redukciós előkezelés hatását nem vizsgáltuk. Az 6. ábrán bemutatjuk az egyféműs és vegyes oxidok fő PROX jellemzőinek összehasonlítását a hőmérséklet programozott reakció 2. felfűtési ciklusában. A vegyes oxid rendszerek egyértelműen jobb PROX tulajdonságokat mutatnak az egyféműsekhez képest. A két valamelyest nagyobb Mn/Co atomarányú és kisebb kristallit méretű 5Mn5CoOx\_O és 1Mn8CoOx\_C (Mn/Co: 12/88 ill. 8/92, d: 18 ill. 20 nm) CO, O<sub>2</sub> konverziós és szelektivitás görbéi (lila és barna görbék) szinte teljesen egybeesnek, csak a magasabb hőmérsékleteken törik le hamarabb az 5Mn5CoOx\_O CO konverziós és szelektivitás görbéje. Ezek a minták a 100% közeli CO konverziót a kb. 145-185°C közötti hőmérsékletablakban mutatják, de ebből csak 175°C felett a kívánatos 100% O<sub>2</sub> konverzió mellett. Az 1Mn8CoOx\_O minta (Mn/Co: 5/95, d: 32 nm) 100% CO konverziójú hőmérsékletablaka szűkebb, kb. 165-185°C. A CoOx\_O kisebb oxidációs aktivitású, viszont szelektivitása valamelyest nagyobb a többi mintáénál, a 100% CO konverziót 185°C-on éri el.

Az MnOx\_O2 aktivitása és szelektivitása lényegesen kisebb. A vegyes oxid katalizátorok jobb PROX jellemzőinek magyarázata a következőkben kereshető: (i) a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Mn-nal történt szubsztituálása nagyobb aktivitása, (ii) a vegyes oxid nagyobb fajlagos felülete, (iii) a vegyes oxid mellett esetleg jelenlévő, nagy aktivitású amorf Mn-oxid. Ezen lehetőségek közül a valódi okok felderítésére további vizsgálatok vannak folyamatban pl. a 700°C kezelt kissé szinterelt, amorf fázist nem tartalmazó 5Mn5CoOx\_O katalitikus vizsgálata. A Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> módosítása 5%-nyi Mn-nal mindenestre a redox tulajdonságokat jelentősen befolyásolta (amint TPR és TPO görbék is jól szemléltetik az 5. ábrán), ami a katalitikus folyamatban az O<sub>2</sub> aktiválásra bizonyára kihat.



6. ábra Az MnCo-vegyes és Mn- ill. Co-oxid katalizátorok összehasonlítása hőmérséklet programozott PROX reakció második felfűtési ciklusában

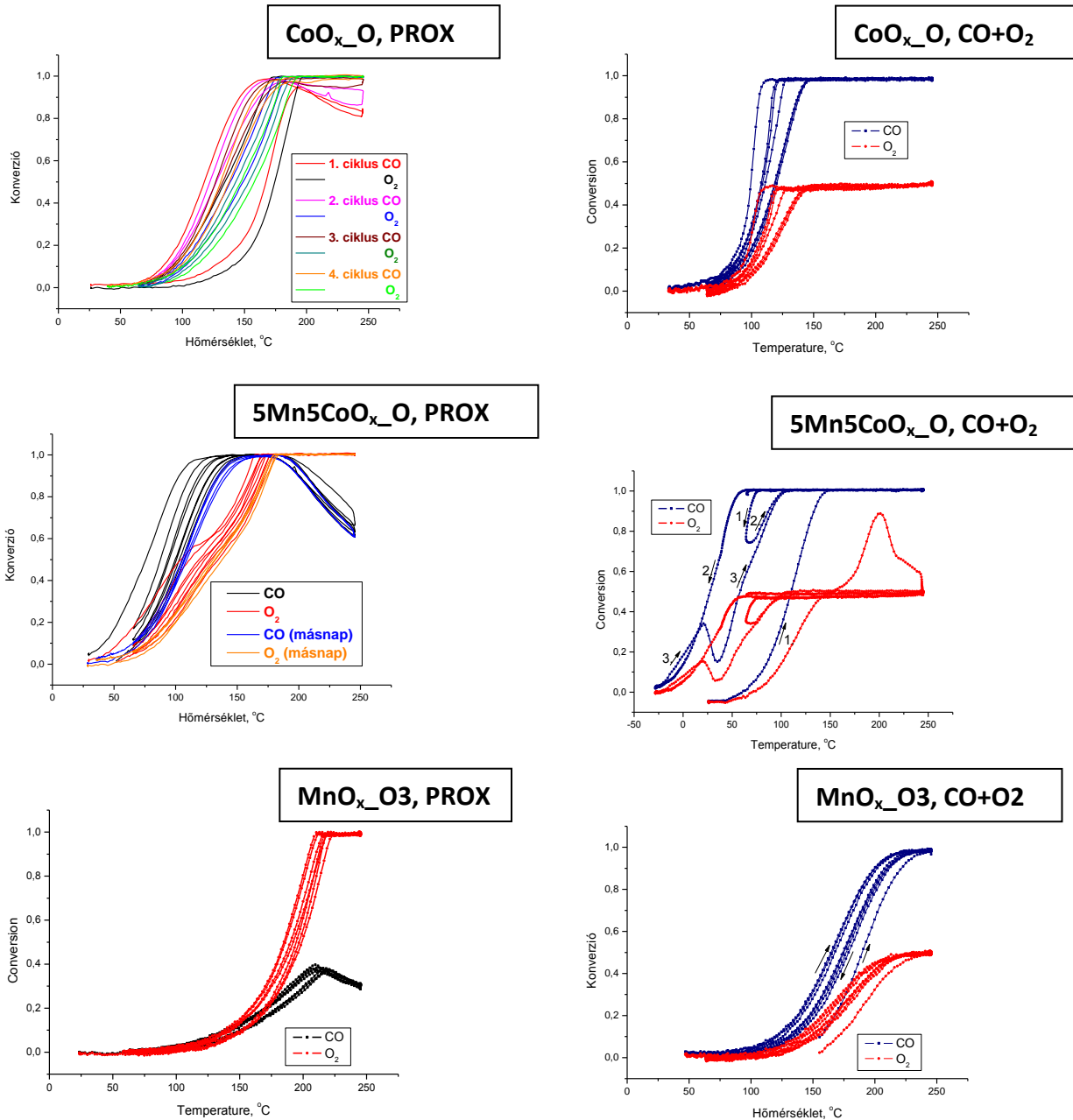
A katalitikus tulajdonságok további vizsgálata céljából tanulmányoztuk, hogyan változik az ismételt PROX ciklusokban az egyes katalizátorok viselkedése, konkrétan a CO és O<sub>2</sub> konverzió változása (7. ábra baloldali diagramok). Megjegyezzük, hogy a három Mn-Co vegyes oxid rendszer, mind jellegében, mind egyes paramétereiben nagyon hasonló PROX tulajdonságokat mutat, ezért csak az egyikre, az 5Mn5CoOx\_O-ra vonatkozó ábrákat mutatjuk itt be. A CoOx\_O minta az első felfűtés során kisebb oxidációs aktivitást mutat, miközben aktiválódik, s az első lehűtési szakaszban éri el maximális O<sub>2</sub> konverziós aktivitását, ez összefüggésben lehet a katalizátor részleges redukciójával a PROX elegyben. A további ciklusokban egyre csökken a minta aktivitása, mind az O<sub>2</sub>, mind a CO konverziós görbék magasabb hőmérsékletek felé tolódnak, amit azonban a 100% CO konverziós hőmérsékletablak szélesedése kísér. A 4. ciklusban a 100% CO konverzió 180°C-tól a vizsgálat hőmérséklet maximumáig 250°C-ig fennmarad, amely hőmérséklettartomány azonban felette van már a PROX folyamat számára optimálistól. A katalizátor a mért 4 ciklus alatt még nem stabilizálódott.

Érdeemes megvizsgálni a PROX folyamat után mért CO+O<sub>2</sub> reakció jellegzetességeit, ami az 7. ábra jobboldali oszlopában látható. A CoOx\_O esetében a PROX folyamán részlegesen redukálódott minta az első CO oxidációs ciklusban aktívabb, mint a következőkben. A TPO alapján nem valószínű, hogy a felületen lévő adszorbeált alakulatok megváltozhatnak (pl. adszorbeált víz, hidroxil-csoportok mennyisége stb). XPS vizsgálatok a Co oxidációs állapotváltozásainak követése révén segíthetik az értelmezést (ezen vizsgálatokat tervezzük elvégezni). A CO oxidáció 2. és 3. ciklusában a katalizátor már stabilan viselkedett.

A jó kezdeti tulajdonságú 5Mn5CoOx\_O katalizátor esetén kedvezőtlen hatást tapasztaltunk az PROX reakcióban. Az ismételt ciklusokban a minta aktivitása csökkent, mind az O<sub>2</sub>, mind a CO konverziós görbe fokozatosan tolódott magasabb hőmérsékletek felé, miközben ez esetben a



100% CO konverzió kezdetben széles hőmérsékletablaka egyre keskenyebb lett, ellentétben a Co-oxid esetén tapasztaltakkal.



7. ábra Hőmérséklet programozott PROX és CO oxidációs reakciók konverziós görbéi több fűtés-hűtés ciklusban

Általánosan elmondható, hogy négy ciklus alatt a változás mértéke egyre csökkent, s a másnapi ismételt mérésben már stabil volt a katalizátor két egymást követő újabb ciklusban. A 100% konverzió hőmérsékletablaka 155-185°C közé csökkent a mérésorozat végére, ez a tartomány a felső határán van a technológiai szempontokból kívánatos 80-180°C-osnak. Az aktivitás első ciklustól kezdve monoton csökkenése majd stabilizálódása azt valószínűsíti, hogy a kalcinálással kialakult oxidációs állapot a kedvezőbb, s a folyamat során bekövetkező részleges redukció kevésbé aktív állapotot eredményez. Ezt a feltevést erősíti az 7. ábra jobb oldalán látható, a PROX-ot követő, hidrogén távollétében végzett CO oxidáció. Egyértelműen követhető

a részlegesen redukálódott kisebb aktivitású minta oxidálódásával járó  $O_2$  felvétel, s az azt követő aktiválódás. Ez alapján a minta kezdeti aktivitása várhatóan bizonyos mértékig regenerálható. Hasonló jelenséget az egyfémes oxidrendszerben nem tapasztaltunk, azonban a másik két vegyes oxid mintában igen. Figyelemre méltó az is, hogy a  $CO+O_2$  oxidáló közegében a re-oxidálódott minta CO oxidációs aktivitása milyen nagy, szobahőmérséklet körül 30% konverziót is elér, amit  $H_2$  jelenlétében meg sem közelít. (A  $CO+O_2$  reakcióban mért CO oxidációs aktivitás  $H_2$  jelenlétében a  $CoOx\_O$  minta esetén is csökken.) A CO oxidáció során a 3. felfűtésben szobahőmérséklet körül mutatkozó konverziós maximumot követő aktivitáscsökkenésnek nem értjük az okát, de mindhárom MnCo-oxid katalizátor esetében megfigyeltük.

Az  $MnOx\_O_2$  két PROX ciklusban lényegében azonos viselkedést mutat, nem látszik jele dezaktiválódásnak egy esetleges részleges redukció miatt, azonban a rákövetkező CO oxidáció első ciklusában mégis a többihez képest kisebb aktivitást tapasztalunk. A CO oxidációs aktivitás a mangán-oxid mintán is nagyobb  $H_2$  távollétében, mint  $H_2$  jelenlétében hasonlóan a Co- és MnCo-oxidokon kapott eredményekhez.

Az  $1Mn8CoOx\_O$ ,  $CoOx\_O$  és az  $MnOx\_O_2$  mintákon A Berliini Fritz Habe Intézettel (Teschner Detre) együttműködve in situ nagy nyomású XPS és röntgenabszorpciós (XAS) vizsgálatokat végeztünk. Ezen vizsgálatok körülményei: (i) oxidálás 0,2 mbar nyomású  $O_2$  áramban  $250^\circ C$ -on, (ii) 1 mbar nyomású szimulált PROX keverék áramban ( $H_2:CO:O_2=18:1:1$ )  $150^\circ C$ -on, (iii) 0,3 mbar  $CO+O_2$  (1:1) áramlásban  $150^\circ C$ -on, (iv) 1 mbar  $H_2$  áramban  $150^\circ C$ -on. A katalitikus átalakulást egy microGC segítségével követtük a PROX és CO oxidációs körülmények között. A rögzített Co-L, Mn-L abszorpciós spektrumok, és a két különböző energiájú gerjesztéssel felvett (így információt különböző mélységből szolgáltató) Co2p, Mn2p, CoMn3p, O1s, C1s XP spektrumok elsődleges értékelése megtörtént, az eredmények mélyebb értékelése, összevetése a többi vizsgálati eredménnyel folyamatban van és értékes információkat szolgáltat majd a három katalizátor felületi összetétel és oxidációs állapot viszonyairól a felsorolt körülmények között.

### 3.2. A három aktív komponensű Au-CuO-CeO<sub>2</sub> katalizátorrendszer vizsgálata

Az Au-CuO-CeO<sub>2</sub> aktív komponensek együttes vizsgálatát megelőzően, azt megalapozva az arany és Cu-oxid együttműködését külön is tanulmányoztuk. Az inertnek tekinthető SiO<sub>2</sub>-ot (Aerosil A200) alkalmaztuk hordozóként, ezen alakítottunk ki Au és CuO részecskéket. Két féle módszerrel készítettünk katalizátorokat. Az egyik szerint Au részecskéket jól definiált, vizes közegű, citrát-csersav redukált és stabilizált Au kolloidokból (átlagos részecskeméret  $d_{Au}:5,5-6,5$  nm) poli-diallil-dimetil-ammonium klorid polikation segítségével (a megfelelő felületi töltés beállítása céljából) adszorbeáltattuk a hordozó felületére. Szűrés, mosás és szárítás után az Au/SiO<sub>2</sub> katalizátort megfelelő mennyiségű  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  oldattal impregnáltuk és kb.  $60-65^\circ C$ -on állandó keverés közben 4-5 h alatt bepároltuk. Az Au-CuO határfelület preferált kialakítása céljából alkalmaztunk egy másik, különlegesebb, Au részecskék TiO<sub>2</sub>-vel<sup>9</sup> ill. CeO<sub>2</sub>-vel<sup>10</sup> történő módosításában már sikeresen alkalmazott módszert, amely szerint már az Au szolban az Au nanorészecskék felületén kötöttük a CuO prekuzort. Az Au kolloidhoz szobahőmérsékleten adtuk a megfelelő mennyiségű  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  oldatát és további Na-citrátot a  $Cu^{2+}$  ionok hidrolízisének megakadályozására, majd  $60^\circ C$ -ra emeltük a hőmérsékletet és 4 órán át kevertettük. Ezt követően a módosított kolloidot szobahőmérsékleten PDDA hozzáadásával adszorbeáltuk a SiO<sub>2</sub> felületén, amit aztán szűrtünk, mostunk és szárítottunk. A mintákat katalitikus és szerkezetvizsgálatok előtt  $450^\circ C$ -on szintetikus levegőben kalcináltuk egyrészt a szerves redukálószer és stabilizátor maradványok eltávolítása, másrészt a CuO kialakítása céljából. Természetesen referenciaként elkészítettük és vizsgáltuk az analóg Au/SiO<sub>2</sub>

és CuO/SiO<sub>2</sub> rendszereket is. Impregnációs módszerrel egy Au, CuO mellett CeO<sub>2</sub>-t is tartalmazó mintát is készítettünk, a 3 aktív komponens együttes jelenlétének tesztelésére.

Az 2. táblázatban felsoroltuk a különböző mintákat és azok néhány szerkezeti jellemzőjét az első oszlopban, míg a következő oszlopokban a „Kísérleti módszerek” részben bemutatott protokoll szerint (kivéve a H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> vizsgálatokat) végzett katalitikus vizsgálatok eredményeit. Az egyes minták esetén feltüntettük azok **ASAuxyCu(imp)** típusú azonosítóját, amelyben az Aerosil A200 SiO<sub>2</sub> hordozóra utaló „A” betűt a prekursor Au szol azonosítója „SAuxy”, majd a réz tartalmú minták esetében „Cuimp” illetve „Cu” jelzés követi attól függően, hogy a Cu bevitele az Au/SiO<sub>2</sub> impregnálásával vagy az Au szol módosításával történt-e. Az azonosító alatt a minta összetételében jelöltük a CuO tartalmat tömegszázalékban, amit XRF spektroszkópiával határoztunk meg. A minták aranytartalma minden Au-tartalmú mintában 2 tömeg% volt, ezért ezt nem jeleztük külön. Kékkel tüntettük fel a kalcinált mintákon illetve bizonyos esetekben a redukált mintákon a katalitikus vizsgálatokat követően rögzített TEM felvételek alapján meghatározott átlagos Au részecskeméretet, valamint a 4% CuO tartalmú minták esetén a CuO XRD-vel meghatározott kristallitméretét. Az egyes katalitikus jellemzők oszlopaiban különböző színekkel emeltük ki a jobb értékeket, legmélyebb színnel a legkedvezőbbeket, halványulóval a gyengébbeket. Szürkével jelöltük a PROX folyamat esetében optimális 80-180°C hőmérséklettartományon kívül eső maximális CO konverzióhoz tartozó hőmérsékleteket.

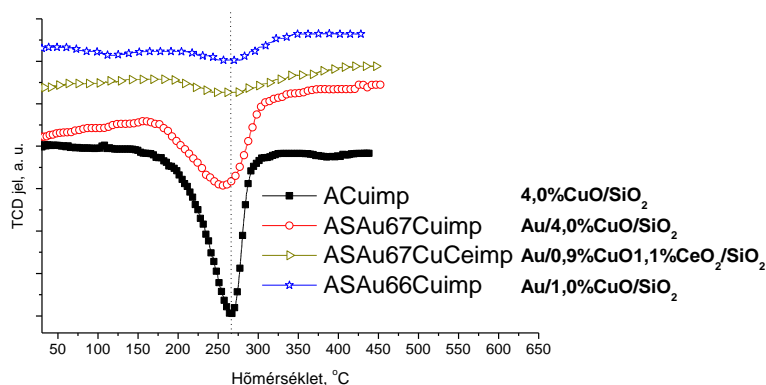
A vizsgált inert SiO<sub>2</sub> hordozós Au (**ASAu67**) ill. CuO (**ACuimp**) katalizátorokat gyenge PROX mutatók jellemzik. Mindkét esetben az aktívabb redukált formán tapasztaltuk a nagyobb maximális CO konverziót,  $\alpha_{CO}=40-50\%$ -ot, Au/SiO<sub>2</sub> esetén 105-110°C-on, míg a Cu(O)/SiO<sub>2</sub>-n az optimális hőmérséklettartománynál magasabb 210-225°C-on. Az előbbi esetben azonban a maximális CO konverzióhoz tartozó O<sub>2</sub> konverzió, csak  $X_{O_2-\alpha_{CO}}$ : 60-65% (ami kedvezőtlen, mivel az anód oldalon az O<sub>2</sub> jelenléte is csökkenti a tüzelőanyagcella hatásfokát), utóbbi esetben kedvezően  $X_{O_2-\alpha_{CO}}=100\%$  volt.

A két aktív komponens együttes alkalmazásával, Au és CuO illetve Cu határfelületek kialakításával (amit HRTEM vizsgálatok igazoltak) kis mértékben sikerült javítani a PROX tulajdonságokat. Az **ASAu67Cuimp** mintában, 4% körüli CuO tartalom esetén az  $\alpha_{CO}$  60-65%-ot ért el, ennek hőmérséklete az Au/SiO<sub>2</sub>-re és a CuO/SiO<sub>2</sub>-re jellemzőké közé esett és 100% O<sub>2</sub> konverziónál jelentkezett. Az Au mellett csak 1% CuO tartalmú **ASAu66Cuimp** katalizátorban az  $\alpha_{CO}$  növekedése kisebb, az ehhez tartozó hőmérséklet kissé magasabb, mint az Au-4% CuO esetén, azonban ezt nem tulajdoníthatjuk pusztán a kisebb CuO tartalomnak, hanem a nagyobb Au méretnek is. Az Au részecskeméret ugyanis ebben a mintában lényegesen nagyobb ( $d_{Au}$ :12,6 nm), mint az többiben (ahol  $d_{Au}$  5,1 és 6,2 között változott), ami szintén okozhatja a kisebb maximális CO konverziót és a kisebb aktivitást, amit az 50% O<sub>2</sub> konverzió hőmérsékletével jellemeztünk az 2. táblázatban. Az **ASAu67CuCeimp** mintában az 5,9 nm átlagos méretű Au és 1% CuO mellett 1% CeO<sub>2</sub> jelenléte oxidatív előkezelés után a többi vizsgált rendszerénél kicsit jobb PROX mutatókat eredményez.

Figyelemreméltó promotorhatást, a vizsgált Au és CuO tartalmú rendszerek között kiemelkedő szelektivitást ( $\alpha_{CO}=56\%$ , S=36) mutatott a speciális módon bevitt 0.1% CuO az **ASAu71Cu** katalizátorban. Ez összefüggésben lehet a speciális preparálási módszernek köszönhetően kialakult, az impregnált mintákhoz képest a CuO tartalomhoz viszonyítva nagyobb Au-Cu(O) határfelülettel, illetve nehezen oxidálható kétfémes AuCu részecskék jelenlétével (amit HRTEM vizsgálatok igazoltak a kalcinált mintában is). Az impregnálással bevitt 4% CuO-t tartalmazó **ASAu67Cuimp** mintában a kalcinált formában a HRTEM vizsgálatok során Au részecskékhez kapcsolódó CuO fázisokat sikerült kimutatni, de CuO részecskék az aranytól elkülönülten is találhatóak, redukált Cu fázist nem találtunk. A redukációs előkezelést követő PROX és CO oxidáció után azonban már ebben a mintában is kimutatható volt fém réz az aranytól elkülönülten is, Au részecskékkel határfelületet alkotva is, s bizonyos esetekben AuCu kétfémes részecskék jelenléte is feltételezhető volt.



Fémes Cu megjelenése a PROX folyamatban, de főképpen a redukciós előkezelés során összhangban van a hőmérséklet programozott redukciós vizsgálatokkal (8. ábra). A 270°C-nál jelentkező csúcs a CuO redukcióját jelzi az irodalmi adatoknak<sup>11,12</sup> megfelelően. A redukció már 170°C körül megindul és 320°C körül válik teljessé a TPR körülményei között. A 0,1% CuO tartalmú ASAu71Cu mintában a H<sub>2</sub> felvétel nem volt kimutatható. A TPR görbék nem jelezték az Au (és CeO<sub>2</sub>) jelentős hatását a CuO redukciójára, csak a csúcsok enyhe kiszélesedése ill. az Au/4%CuO/SiO<sub>2</sub> esetén néhány °C-kal alacsonyabb hőmérsékletre tolódása figyelhető meg.



8. ábra TPR görbék

Érdeemes megjegyezni, hogy mind az Au/SiO<sub>2</sub>, mind a CuO/SiO<sub>2</sub> esetén az előkezelés jelentős hatását tapasztaltuk, mindkét esetben a redukciós előkezelés eredményezett számottevően aktívabb és szelektívebb katalizátort. A legkisebb CuO tartalmú, nem impregnálással készült ASAu71Cu esetében nincs jól látható különbség, míg a többi Au/CuO/SiO<sub>2</sub> tartalmú minta mindegyikénél is csak kicsi az oxidatív és redukzív kezelés hatása közötti különbség, de szintén a redukatív a kedvezőbb. Egyedül a CeO<sub>2</sub> tartalmú mintánál volt kissé jobb a katalizátor a kalcinált formában. Általános jelenség mindegyik vizsgált mintánál, hogy az előkezelések utáni első ciklus szignifikánsan eltér a következőktől nemcsak a kalcinálás, de a redukálás után is. Előbbi várható, hiszen az oxidált rendszer a nagy H<sub>2</sub> feleslegű, redukatív jellegű gázelegyenben redukálódni kezd, így változik a katalitikus viselkedése. Au/SiO<sub>2</sub>-nél, CuO/SiO<sub>2</sub>-nél, Au/0,1%CuO/SiO<sub>2</sub>-nél jól láthatóan javulnak a katalitikus jellemzők a kalcinálást követő második PROX ciklusban, a többi mintánál kissé gyengülnek, ami az előbbi esetekben a redukáltabb, az utóbbiakban az oxidáltabb aktív centrumokat sejteti előnyösebbnek. Meglepő, hogy a redukáló előkezelés után, amikor a reakcióban a katalizátor tovább redukálódni már nem tud, esetleg inkább oxidálódni a kevés oxigén hatására az első PROX ciklushoz képest tovább javul a minta. Ez arra utal, hogy a legaktívabb aktív centrum állapot valószínűleg a „teljesen” redukált és „teljesen” oxidált között van, ami a reakcióban magában alakul ki. Mindez a fejtegetés csak akkor igaz, ha az oxidációs állapotváltozáson kívül egyéb szerkezet- illetve felületi állapot változás nem kíséri az előkezeléseket, s a reakciókat, pl. részecskeméret növekedés (Au esetén a vizsgált rendszerekben ez nem számottevő, CuO esetén nem mértük), felületi alakulatok átalakulása.

A CuO/SiO<sub>2</sub> katalizátoron, hasonlóan a Mn-Co-oxid katalizátorok esetén tapasztaltakkal, a CO konverzió hidrogén jelenlétében a lecsökken a H<sub>2</sub> távollétében mutatott CO konverzióhoz képest, azonban az Au-tartalmú mintákban a H<sub>2</sub> jelenléte a CO oxidációs aktivitást megnövelte (legkevesébé a nagy 12 nm-es Au részecskéket tartalmazó mintában).

A PROX folyamat legaktívabb centrumai valószínűleg az AuCu részecskéken és az Au részecskék kis fém réz ill. Cu<sub>2</sub>O részecskékkel alkotott határfelületén található. A nagyméretű elkülönült CuO részecskék hozzájárulása a katalitikus folyamathoz kisebb. XPS vizsgálatokat

tervezünk még *in situ* előkezelések alkalmazásával, amelyek a réz oxidációs állapotának és felületi koncentrációjának követésével segítheti a katalitikus tulajdonságok értelmezését. Érdekes és további vizsgálatokat kíván az Au/SiO<sub>2</sub> redukció után erősen megnövekedett aktivitásának értelmezése is.

A továbbiakban az Au-CuO-CeO<sub>2</sub> aktív komponenseket együtt tartalmazó rendszerek vizsgálatára térünk át, amelyben a CeO<sub>2</sub>-t hordozóként is alkalmaztuk. A 2%-nyi aranyat ezekbe a mintákba is Au kolloidok adszorpciójával vittük be, míg a réz-oxidot 4% koncentrációban impregnálással. Két féle Au méretet alkalmaztunk kétféle Au szol felhasználásával, az egyik a SiO<sub>2</sub> hordozós rendszerek esetén is alkalmazott citrát-csersav redukált és stabilizált szol ( $d_{Au}=5.5-6.5$  nm) illetve a nátrium-borohidriddel redukált polivinil-alkohollal stabilizált szol<sup>13</sup> ( $d_{Au}=2-3$  nm). Az Au nanorészecskéket a citrát-csersav stabilizált szolból PDDA hozzáadásával, a PVA stabilizált szolból adalék nélkül (nem volt szükség a felületi töltés módosítására) adszorbeáltuk a CeO<sub>2</sub> (Aldrich ceria nanopowder, 80-100 m<sup>2</sup>/g) hordozóra, szűrtük, mostuk, szárítottuk, majd a megfelelő mennyiségű Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O oldatával impregnáltuk, és 60°C-on 4-5 órás kevertetés után beszárítottuk. A nagyobb méretű Au részecskék esetén megvizsgáltuk az Au és CuO fordított sorrendben történő bevitelének hatását is, ezért először a tiszta CeO<sub>2</sub> hordozót az előzőekhez hasonló módon impregnáltuk a Cu-prekurzorral, szárítás után 400°C-on szintetikus levegőáramban 1 órán át kalcináltuk a CuO kialakítása céljából, majd a CuO/CeO<sub>2</sub>-n adszorbeáltuk az Au csersav-citrátos Au-szolt szintén az előbbiek szerint. Referenciaként az analóg CuO/CeO<sub>2</sub> és Au/CeO<sub>2</sub> rendszereket vizsgáltuk., illetve összehasonlításként egy karbamidos leválasztás-precipitálással (deposition-precipitation with urea, DPU) készült Au/CeO<sub>2</sub> mintát tanulmányoztunk is

A kijevei Piasarzhevskii Intézzel (P. E. Strizhak) folytatott együttműködésünk keretében bevontuk a vizsgálatokba a kijevei kollégák által készített ZrO<sub>2</sub> hordozón diszpergált 12,5% CuO/23% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ill. az ennek megfelelő 23% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizátorokat is, amiket szintén módosítottuk a citrát-csersav stabilizált Au nanorészecskével (adszorpció pH=2-n, Au tartalom:1%). A kijevei alapkatalizátorok 18-20 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű ZrO<sub>2</sub> hordozón Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> oldatos impregnálást követő 450°C/5h levegőben végzett kalcinálással, majd Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oldatos impregnálást követő 350°C/5h kalcinálással készültek<sup>14</sup>. Az ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, CuO oxidfázisok XRD-vel meghatározott kristallitmérete 46, 16-18 (kissé eltérő a Cu nélküli és a Cu tartalmú mintában) ill. 20 nm volt. A CuO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizátorban a CeO<sub>2</sub> elemi cella paraméterének az irodalmi referenciaértékhez képesti kis mértékű növekedéséből és XANES illetve EXAFS vizsgálatokból a Cu<sup>2+</sup> ionok kis részének cérium-oxid felülettel való erős kölcsönhatása valószínűsíthető a tömbi CuO részecskék domináns jelenléte mellett<sup>14</sup>.

A minták felsorolása az 3. táblázatban látható. A „CSAuxyCuimp” típusú azonosítóban, a CeO<sub>2</sub> hordozót jelző „C”-t követi az prekurzor Au szol „SAuxy” azonosítója, majd az impregnálással bevitt Cu tartalmat jelző „Cuimp” jelzet. Az Au és Cu bevitel sorrendje az azonosítóban is kifejeződik, vagyis az előbb leírt esetben az Au felvitelt követi a Cu bevitel, a fordított sorrendhez a „CCuimpSAuxy” típusú azonosító tartozik. Feltüntettük a prekurzor Au szol TEM felvételek alapján meghatározott Au részecskeméretét. A CeO<sub>2</sub> hordozós minták esetén ez a citrát csersav stabilizált szolok (SAu71, SAu72) esetén 5-6 nm körüli, a PVA stabilizát (SAu69) esetén 3,1 nm. A ZrO<sub>2</sub> oxid hordozós minták készítésében alkalmazott citrát-csersav stabilizált Au szolok (SAu51, SAu52) mérete ismeretlen okokból (talán az alkalmazott kétszer desztillált víz minősége nem volt megfelelő) jelentősen nagyobb volt a vártnál (21,9 ill. 9,0 nm).

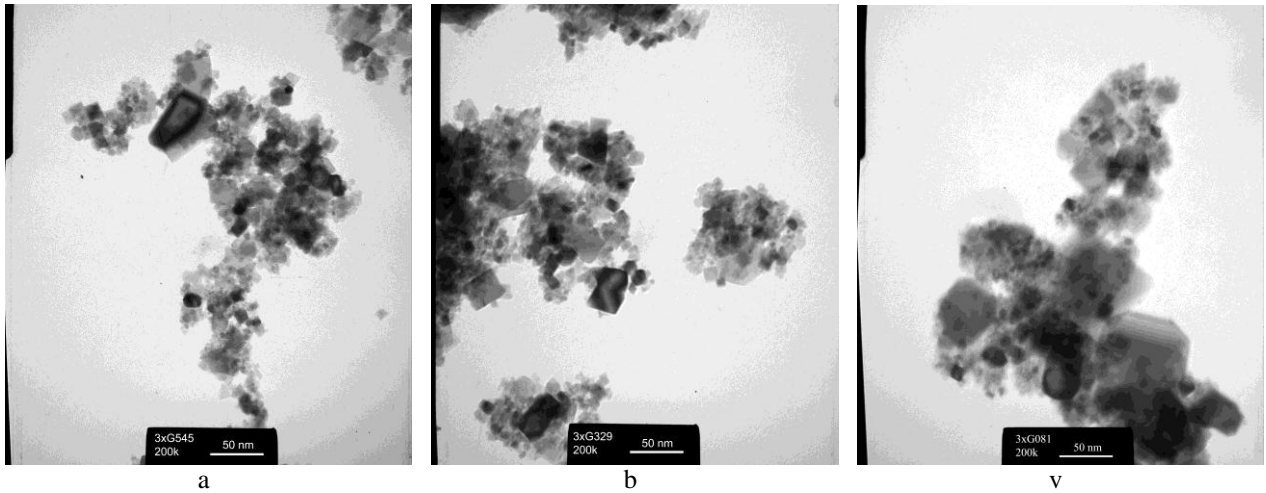
TEM vizsgálatokat a katalizátorokon is végeztünk (ld. néhány felvétel illusztrálásként az 9. ábrán) a katalizátorok különböző komponenseinek egymáshoz viszonyított elhelyezkedése és részecskeméretének meghatározása céljából. Sajnos az Au részecskéket elég nehéz megkülönböztetni a CeO<sub>2</sub> részecskéktől utóbbiak heterodiszperz jellege és kristályossága miatt, az Au nanorészecskék gömbalakja segít az azonosításban. A kalcinált mintákban becsült Au

részecskeméret alapján megállapítható, hogy a szolban mért originális részecskeméretetek nem nőttek számottevően, jelentős szinterelődés egyik esetben sem történt. A TEM felvételeken a CuO részecskék gyakorlatilag felismerhetetlenek, bár a Cu jelenléte, egyenletes eloszlása EDS-sel kimutatható a mintákban. A CeO<sub>2</sub> hordozós mintákat is vizsgáltuk XRD-vel (10. ábra). Bár a CeO<sub>2</sub> intenzív reflexiói mellett láthatók a CuO fázisai is, ill. a CeSAu69Cuimp mintán az Au vonalai is, kristallit méretet nem tudtunk megbízhatóan meghatározni a gyenge intenzitás ill. a CuO és Au legerősebb reflexiói átfedése miatt.

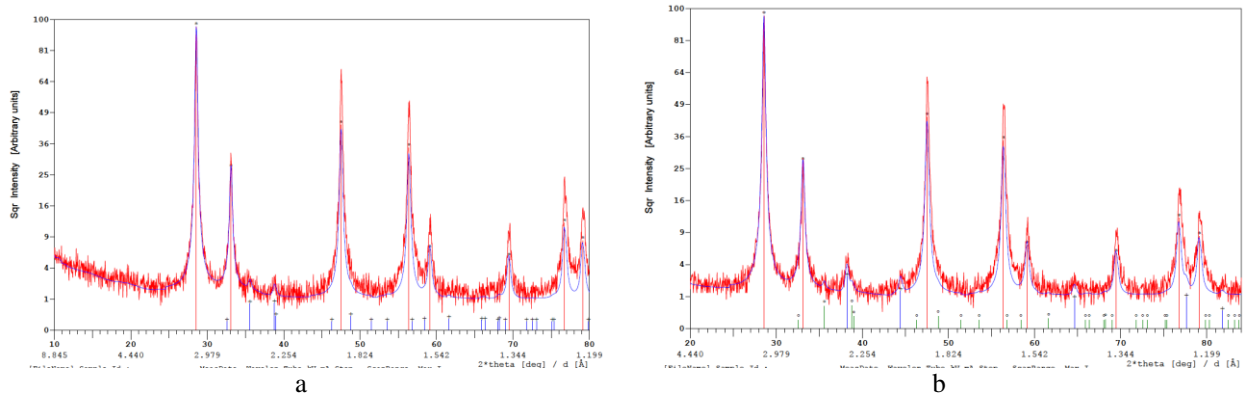
3. táblázat Az Au-CuO-CeO<sub>2</sub> katalizátorcsalád egyes mintáinak néhány jellemzője

	d <sub>Au</sub> (TEM) nm	d <sub>CeO<sub>2</sub></sub> (XRD) nm	d <sub>CuO</sub> (XRD) nm	TPR μmol H <sub>2</sub> /g <sub>kat</sub>	TPO μmol O <sub>2</sub> /g <sub>kat</sub>
<b>CeAuDPU</b> 2% Au/CeO <sub>2</sub>		23			
<b>CSAu69</b> 2% Au/CeO <sub>2</sub>	3,1±0,7	23		200	
<b>CSAu69Cuimp</b> 2% Au/4% CuO/CeO <sub>2</sub>		23		786	
<b>CSAu71</b> 2% Au/CeO <sub>2</sub>	5	23			
<b>CSAu71</b> kalcinálás nélkül		23			
<b>CSAu71Cuimp</b> 2% Au/4% CuO/CeO <sub>2</sub>		23		788	
<b>CCuimp</b> 4% CuO/CeO <sub>2</sub>		23		840	
<b>CCuimpSAu72</b> 2% Au/4% CuO/CeO <sub>2</sub>	5,7±1,2				
<b>ZrCeCuimp</b> 12.5% CuO/23% CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>		18	20	789	271
<b>ZrCeCuimpSAu51</b> 1% Au/12.5% CuO/23% CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>			20	600	227
<b>ZrCeimp</b> 23% CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>		16		12	0
<b>ZrCeimpSAu51</b> 1% Au/23% CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	21,9±4,2	16		14	0
<b>ZrSAu52</b> 1% Au/ZrO <sub>2</sub>	9,0±2,2				

A ZrCeCuimp és a ZrCeCuimpSAu51 mintákban HRTEM vizsgálatokkal igyekeztünk láthatóvá tenni az aktív komponensek egymáshoz viszonyított elhelyezkedését. A felvételeken CeO<sub>2</sub> rácsot nagy gyakorisággal lehet azonosítani (az XRD alapján becsült, kb. 16 nm-es kristallit méretnél sokszor jóval kisebb méretben is), azonban Cu(O) rácsot alig, amihez az is hozzájárulhat, hogy az azonosítást a ZrO<sub>2</sub> és CuO közeli rácsparaméterei nehezítik. Egy HRTEM felvételt és elemzését mutatja az 11. ábra, ami Au-CuO illetve Au-CeO<sub>2</sub> határfelület jelenlétét igazolja. Elemtérkép felvételek alapján is több helyen lehetett feltételezni az Au-CeO<sub>2</sub>-CuO közelségét, határfelületek jelenlétét, amint az 12. ábrán látható.

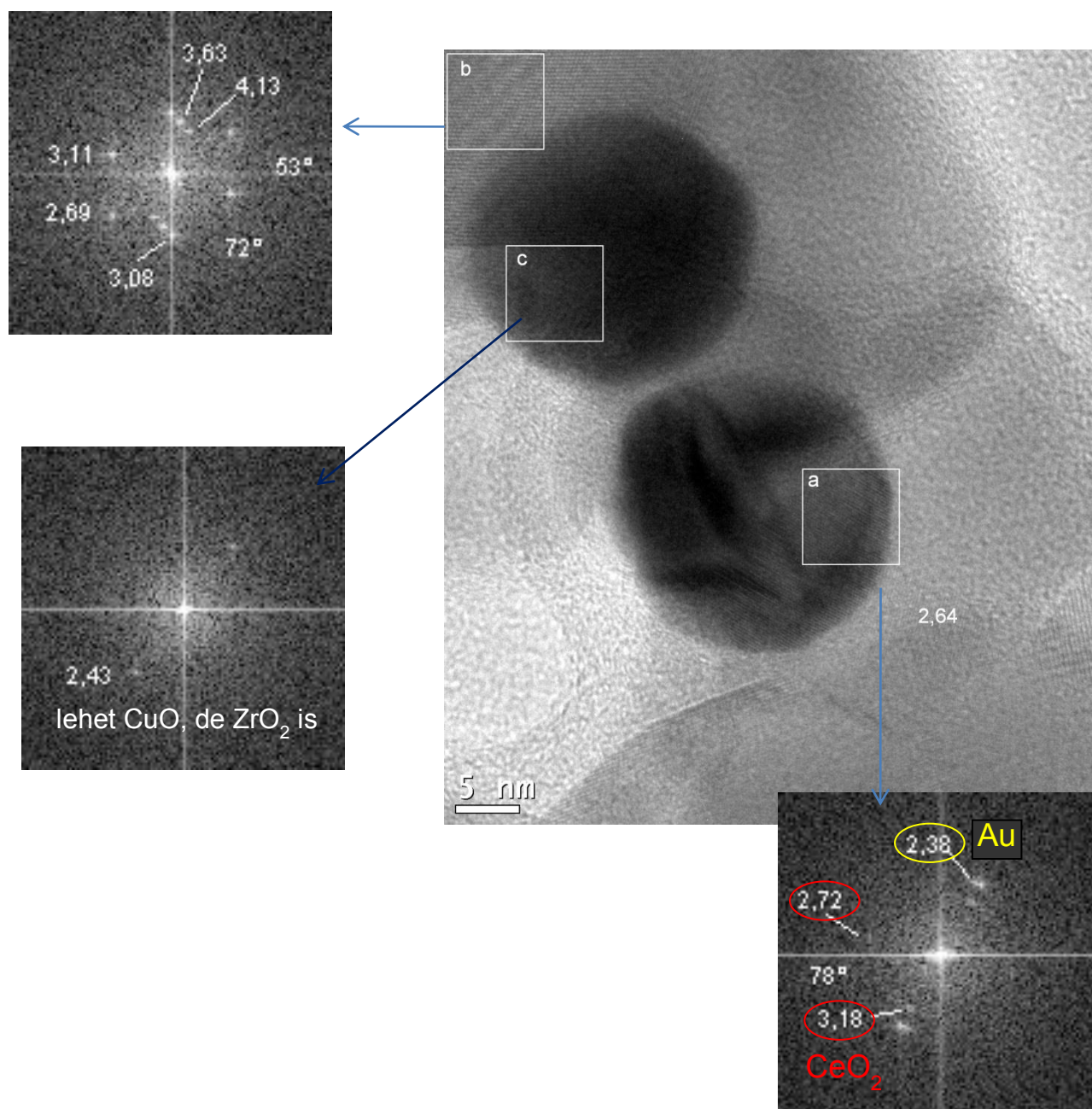


9. ábra Katalizátor minták kalcinálás utáni TEM felvétele (a) CSAu71 (b) CSAu71Cuimp (c) CSAu69Cuimp

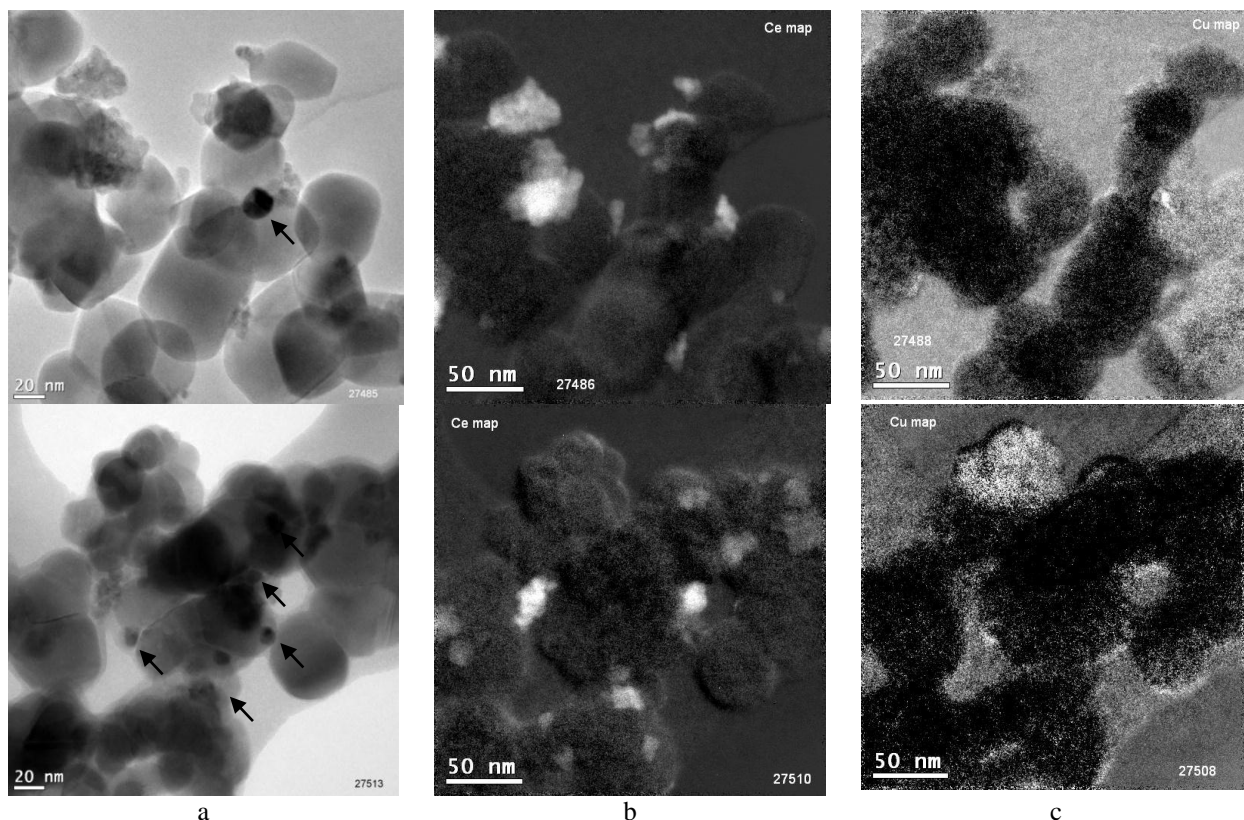


10. ábra XRD spektrumok,  $\text{CeO}_2$  reflexiók pirossal jelölve (a) CCuimp, CuO reflexiók késsel jelölve (b) CSAu69Cuimp, CuO és Au reflexiók zölddel ill. késsel jelölve

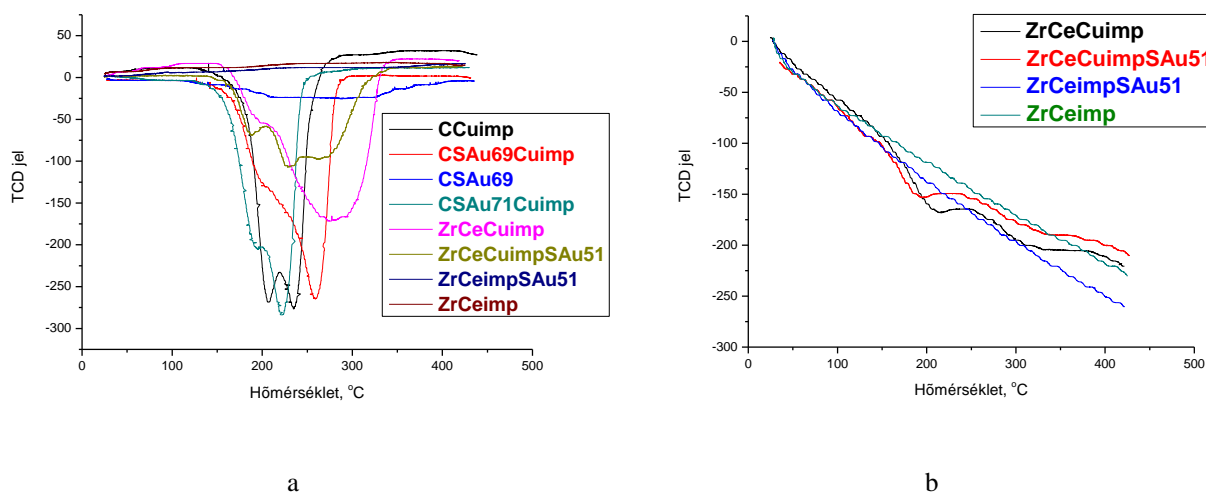




11. ábra A ZrCeCuimpSAu51 HRTEM vizsgálata katalitikus reakció után



12. ábra ZrCeCuimpSAu51 PROX katalitikus reakcióban használt katalizátor HRTEM vizsgálata. (a) HRTEM felvétel (Au részecskék nyíllal jelölve), (b) Ce elem térkép, (c) Cu elem térkép



13. ábra A CeO<sub>2</sub> hordozós és ZrO<sub>2</sub> hordozós Au-Cu-Ce oxid (a) TPR-je, (b) és az azt követő TPO-ja

Az Au-CuO-CeO<sub>2</sub> katalizátorminták TPR és TPO vizsgálatának eredményét az 13 ábra mutatja be. A ZrO<sub>2</sub> hordozós katalizátorok TPR csúcsai egyértelműen a CuO redukciójához köthetők, mivel a rezes nem tartalmazó ZrCeimp és ZrCeimpSAu51 nem mutat H<sub>2</sub> felvételt, tehát CeO<sub>2</sub> redukció nem mutatható ki. A CeO<sub>2</sub> hordozós mintákban már a CeO<sub>2</sub> részleges redukciója is megtörténik, amint a CSAu69 minta esetében a széles csúcs mutatja, de a nagy redukciós csúcsok a CuO redukciójához rendelhetők. Látható, hogy a CuO redukció lefolyása érzékenyen változik a jelenlévő CeO<sub>2</sub> illetve Au hatására, továbbá az Au mérete is befolyásolja a redukciós

profil. A  $ZrO_2$  hordozós minták reoxidációját is vizsgáltuk TPO-val. Az Au-tartalmú mintában a reoxidáció alacsonyabb hőmérsékleten indul.

A  $CeO_2$  hordozós katalizátorokon a katalitikus vizsgálat a „Kísérleti rész”-ben ismertetett protokoll 1-9. pontjai szerint végeztük. Először tekintsük át az egyes mintákon az oxidatív előkezelés, illetve az azt követő reakciók, majd redukív kezelés utáni hőmérsékletprogramozott PROX reakciókban mért konverzió/szelektivitás görbéket a 14. ábrán.

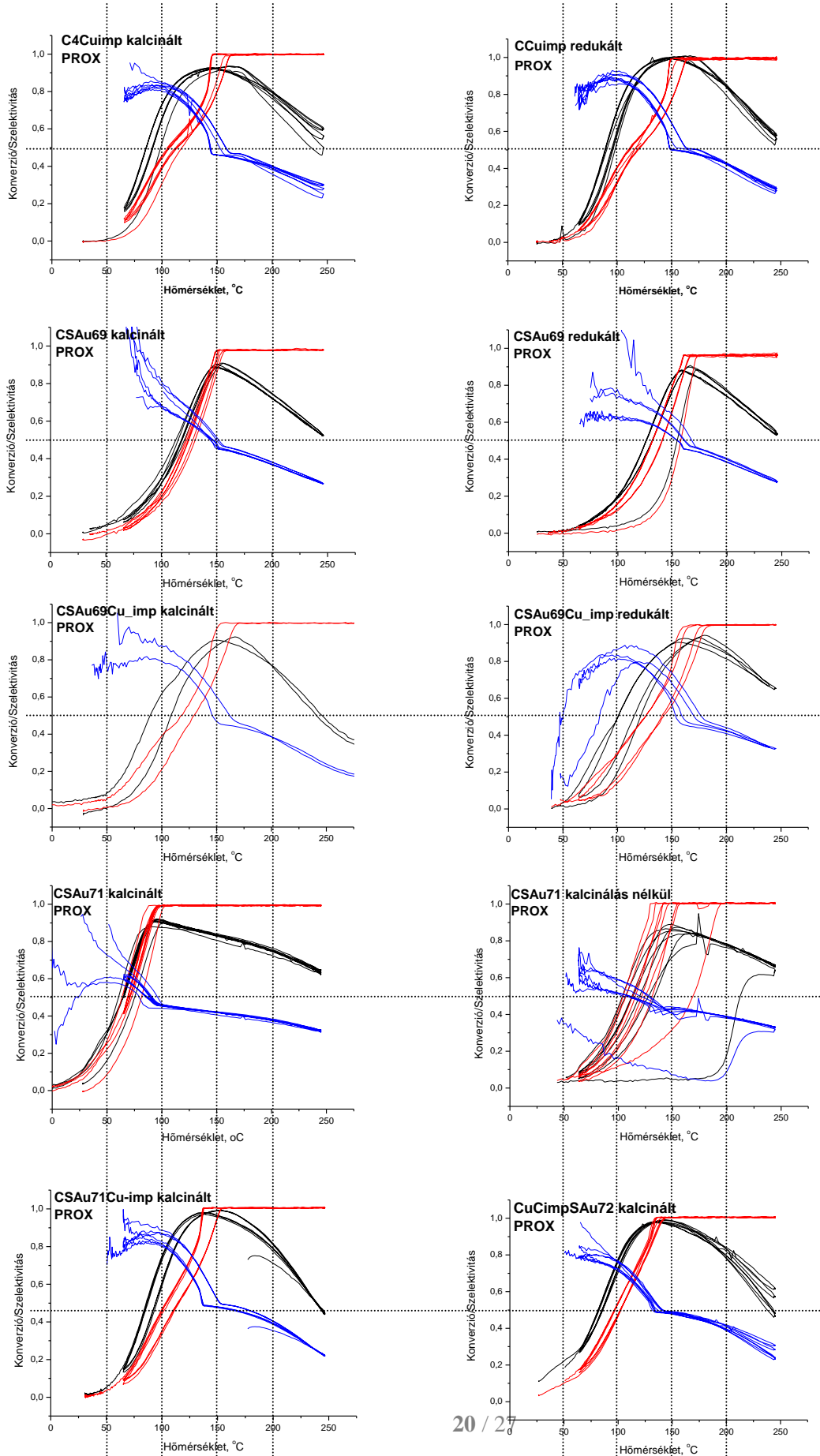
A legjobb PROX paramétereket egyértelműen a redukált  $CuO/CeO_2$  mutatja, 100% CO konverziót 140-170°C között, ebből kb. 10°C-os tartományban 100%  $O_2$  konverzió mellett. Az ismételt ciklusokban a katalizátor stabil. A kalcinált forma esetén a maximális CO konverzió csak 93%, bár ebben a formában az oxidációs aktivitás nagyobb (ld.  $O_2$  konverziós görbe), azonban a szelektivitás kisebb, mint a redukációs előkezelés után. A kalcinált formán az első felfűtésben az aktivitás is és a CO konverzió is valamivel kisebb, ami a következő ciklusokban növekszik, s az utolsó két ciklusban már stabilizálódik. A jelenség hátterében a  $CuO$  reakció során bekövetkező részleges redukciója állhat (vö. TPR görbével).

A vizsgált összes Au-tartalmú minta gyengébb PROX katalizátor, alig nagyobb mint 95% maximális CO konverziót biztosítva, kivéve a citrát-csersav stabilizált Au szorból származó Au- és Cu-oxidot együttesen tartalmazó két mintát (CSAu71Cuimp és CCuimpSAu72), amelyeken a maximális konverzió 99%. A két utóbbi minta konverziós és szelektivitás görbéi azt ismételt ciklusokban nem (CSAu71Cuimp) vagy alig, csak 200°C felett változtak kissé.

A CSAu69 és a CSAu69Cuimp mintát (ezek a kb. 3 nm-es PVA stabilizált Au részecskékkel készültek) összehasonlítva érdekes, hogy az oxidációs aktivitás, azaz az  $O_2$  konverziós görbe alig változik a  $CuO$  hozzáadás hatására, viszont a szelektivitás a 100-200°C tartományban magasabb a  $CuO$  tartalmú mintán és élesebb a szelektivitás görbe „törése” azon a hőmérsékleten, ahol elfogy az oxigén. Ettől kicsit kiszélesedik a CSAu69 mintára jellemző hegyesebb maximum jellegű CO konverziós görbe, a maximum értéke azonban nem változik. Az előbbi megállapítások mind a kalcinált, mind a redukált mintára érvényesek. Megállapítható, hogy a 2% Au-4%  $CuO$  tartalmú rendszerben semmiképpen nem összegződik az 2% Au/ $CeO_2$  és a 2%  $CuO/CeO_2$  aktivitása, hanem ezek összegénél jóval kisebb aktivitást látunk. A vizsgálataink során remélt szinergizmusról tehát semmiképpen sem beszélhetünk, éppen ellenkezőleg „negatív szinergizmust” mutat a CSAu69Cuimp minta. A kalcinált és redukált forma PROX jellemzői között az a különbség mind a CSAu69, mind a CSAu69Cuimp esetén, hogy a konverziós görbék kissé magasabb hőmérsékletek felé tolódnak (a  $CuO$  nélküli mintában az első felfűtésnél jelentősen, a továbbiakban azonban ez esetben is csak kis mértékben), az oxidációs aktivitás valamelyest csökken, miközben a szelektivitás nem változik jelentősen adott  $O_2$  konverzióknál. Az ismételt ciklusokban a CSAu69 esetében nem változik a katalizátor, kivéve a redukált esetben az 1. felfűtést követően. Mindenképpen figyelemreméltó a CSAu69 (Au/ $CeO_2$ ) ilyen fajta érzékenysége az előkezelés oxidatív, ill. redukív jellegére, ugyanis az Au fém állapotában ezek hatására nem várunk változást. A redukációs előkezelés során végbemehet a  $CeO_2$  felületi redukciója, amire a TPR vizsgálat is utalt, és ennek eredménye lehet a kisebb aktivitás különösen az 1. felfűtésnél. A többi ciklus nagyobb aktivitását pedig az magyarázhatja, hogy PROX elegy  $O_2$  tartalma visszaoxidálta a cérium- oxidot. Mindezt a  $CuO$  tartalmú mintán nem tapasztaltuk. Különös, hogy egyebekben a redukációs előkezelés jellegében és mértékében is kb. ugyanolyan hatással volt a PROX folyamatra a  $CuO$  tartalmú és az a nélküli Au/ $CeO_2$  mintákon, pedig a  $CuO$  a 400°C-os hidrogénben fém rézzé redukálódik.

Ha a CSAu71 és CSAu71Cuimp mintákat (ezek a kb. 6 nm-es, citrát-csersav stabilizált Au részecskékkel készültek) hasonlítjuk össze, eltérő hatásokat látunk, mint a CSAu69 és CSAu69Cuimp esetében. Először is a CSAu71 a nagyobb Au részecskeméret ellenére sokkal aktívabb, mind az  $O_2$ , mind a CO konverziós görbéje kb. 50°C-kal van eltolódva kisebb hőmérsékletre felé a CSAu69 mintájához képest.

14. ábra A különböző Au/CuO/CeO<sub>2</sub> katalizátorok hőmérséklet programozott PROX reakcióban különböző előkezelések után (piros görbe: O<sub>2</sub> konverzió, fekete görbe: CO konverzió, kék görbe: szelektivitás)

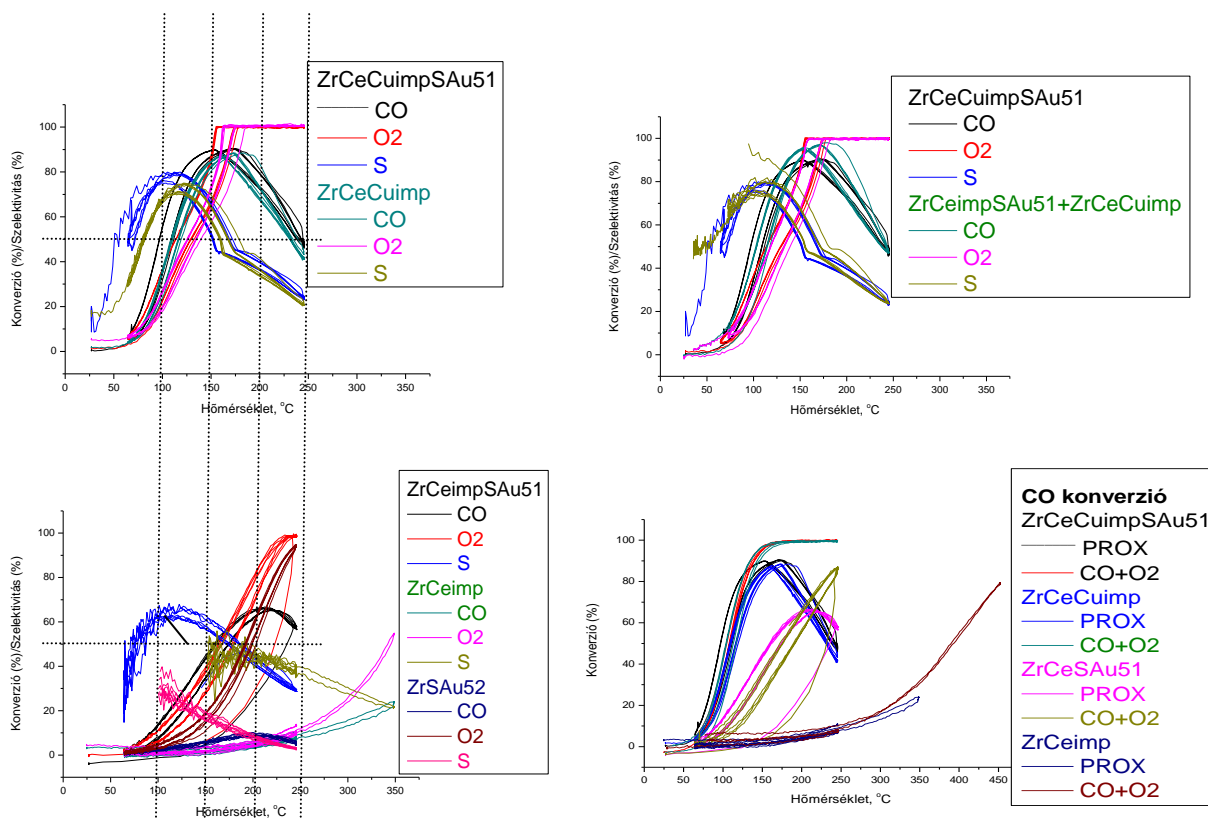


Meglepő módon a CuO hozzáadása az oxidációs aktivitást drasztikusan lecsökkenti, az O<sub>2</sub> konverziós görbe 30-35°C-kal tolódik a magasabb hőmérsékletek irányába, miközben a szelektivitás nő, és a minta a kalcinált CCuimp-éhez (CuO/CeO<sub>2</sub>) hasonló PROX viselkedést mutat kissé magasabb maximális CO konverzió mellett. Felmerül a kérdés, hogy mi történhetett a CSAu71 mintában levő aktív centrumokkal a CuO bevitel hatására, vajon mitől dezaktiválódnak. Egy értelmezési lehetőség, hogy a CuO fázis éppen befedte az Au-CeO<sub>2</sub> perimétert, ami mindenképpen a CuO-nak az Au részecskékhez történő preferenciális kötődését feltételezné. Ez esetben azonban a CuO/CeO<sub>2</sub> katalitikus tulajdonságainak módosulást várnánk az Au-val való szoros kölcsönhatás révén. Mindezen spekulációk ellenőrzésére további vizsgálatokra lenne szükség.

A CSAu71 esetében megvizsgáltuk, hogy a kalcinátlan mintában az Au részecskék környezetében még jelenlévő szerves stabilizátor, redukálószer és PDDA maradványok hogyan befolyásolják a PROX aktivitást és szelektivitást (ld. 14. ábra jobboldali oszlop 4. ábrája). A várakozásainkkal egyezően, a kalcinátlan minta aktivitása sokkal kisebb. Az első felfűtés után számottevő aktiválódás mutatkozik, majd ciklusról ciklusra további kisebb mértékű aktivitásnövekedés, de még a 4. után sem érte el a minta a kalcinált megfelelőjének a jellemzőit. Valószínűleg a szerves maradványok oxidálódása és hidrogéneződése megy végbe a PROX folyamat mellett, mind több aktív centrumot téve hozzáférhetővé. Az első felfűtést igen kis szelektivitás adatok jellemzik. Ennek oka az is lehet, hogy ezeket bizonyára torzítja, hogy a szerves maradványok oxidációjára használandó O<sub>2</sub>-vel, illetve az abból keletkező CO<sub>2</sub>-vel nem tudjuk korrigálni az O<sub>2</sub> ill. CO konverziós adatokat. Azonban a vízképződési adatokat is figyelembe véve az a feltevésünk, hogy a nagyon kis szelektivitás adatok a PROX folyamatot is jellemzik, s a részlegesen blokkolt aktív centrumokon a H<sub>2</sub> oxidációja kedvezményezett.

Most áttérünk a ZrO<sub>2</sub> hordozós minták PROX tulajdonságainak tárgyalására. Ezeken a mintákon a katalitikus mérési protokoll 1-3 pontja szerint végeztük a vizsgálatokat. Az 15. ábra bal oldali diagramjain felül a Au/CuO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> és arany nélküli párja konverziós és szelektivitás görbéi láthatók, alul a CuO mentes analóg katalizátorokéi (Au/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub>). A kalcinált ZrCeCuimp (12.5%CuO/23%CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) O<sub>2</sub> konverziós görbéje hasonló a CCuimp-éhez (4%CuO/CeO<sub>2</sub>), de kb. 10°C-kal a magasabb hőmérsékletek irányába tolódva, a szelektivitása kisebb a CCuimp-énél, ahogyan a maximális CO konverzió értéke is,  $\alpha_{CO}=88\%$ . Ebben a rendszerben lehetőség van arra, hogy a ZrO<sub>2</sub> felületén a CuO részecskék a CeO<sub>2</sub> részecskéktől elkülönülten helyezkedjenek el, s ebben a formában aktivitásuk elhanyagolható a CeO<sub>2</sub>-vel kölcsönhatásban lévőkhöz képest. Ez okozhatja például a kisebb aktivitást. Egy két-komponensű rendszerbe egy harmadik komponens bevitelével a különböző határfelületek kialakulásának a valószínűsége első közelítésben a felületek arányát követi, ha a preparálás során nincs semmilyen irányító erő. A HRTEM vizsgálatok igazolták mind CuO-CeO<sub>2</sub> határfelületek, mind elkülönült Cu- és Ce-oxid jelenlétét, de ezek arányát nehéz meghatározni. Az aktív komponensek részecskemérete szintén meghatározó tényező, de a CCuimp esetén egyelőre a CuO méretéről sincs pontos információnk.

Az 1% arannyal módosítás következményeként a ZrCeCuimpSAu51 kissé aktívabb, szelektívebb, a maximális CO így is csak 90%. Az 15. ábra jobboldali felső diagramja ennek a katalizátornak a konverziós görbéit mutatja a ZrCeCuimp és ZrCeSAu51 mechanikai keverékével együtt. Az összehasonlíthatóság érdekében a keverék Au és CuO tartalma megegyezik az ZrCeCuimpSAu51 mintáéval, míg a kétszeres CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> tartalma ennek elhanyagolható katalitikus hozzájárulása miatt (ld. 15. ábra bal alsó diagram) nem zavarja az összevetést. Ezzel az összehasonlítással azt kívántuk megvizsgálni, hogy az Au, CuO és CeO<sub>2</sub> együttműködésének van-e szinergikus hatása az Au-CuO-CeO<sub>2</sub> nanoegyütteseket bizonyítottan tartalmazó ZrCeCuimpSAu51 katalizátorban, vagyis hogy az Au-CeO<sub>2</sub> és CuO-CeO<sub>2</sub> komponensek saját katalitikus hatásának összegét meghaladja-e a mindhárom komponens együtt tartalmazó rendszer katalitikus aktivitása.

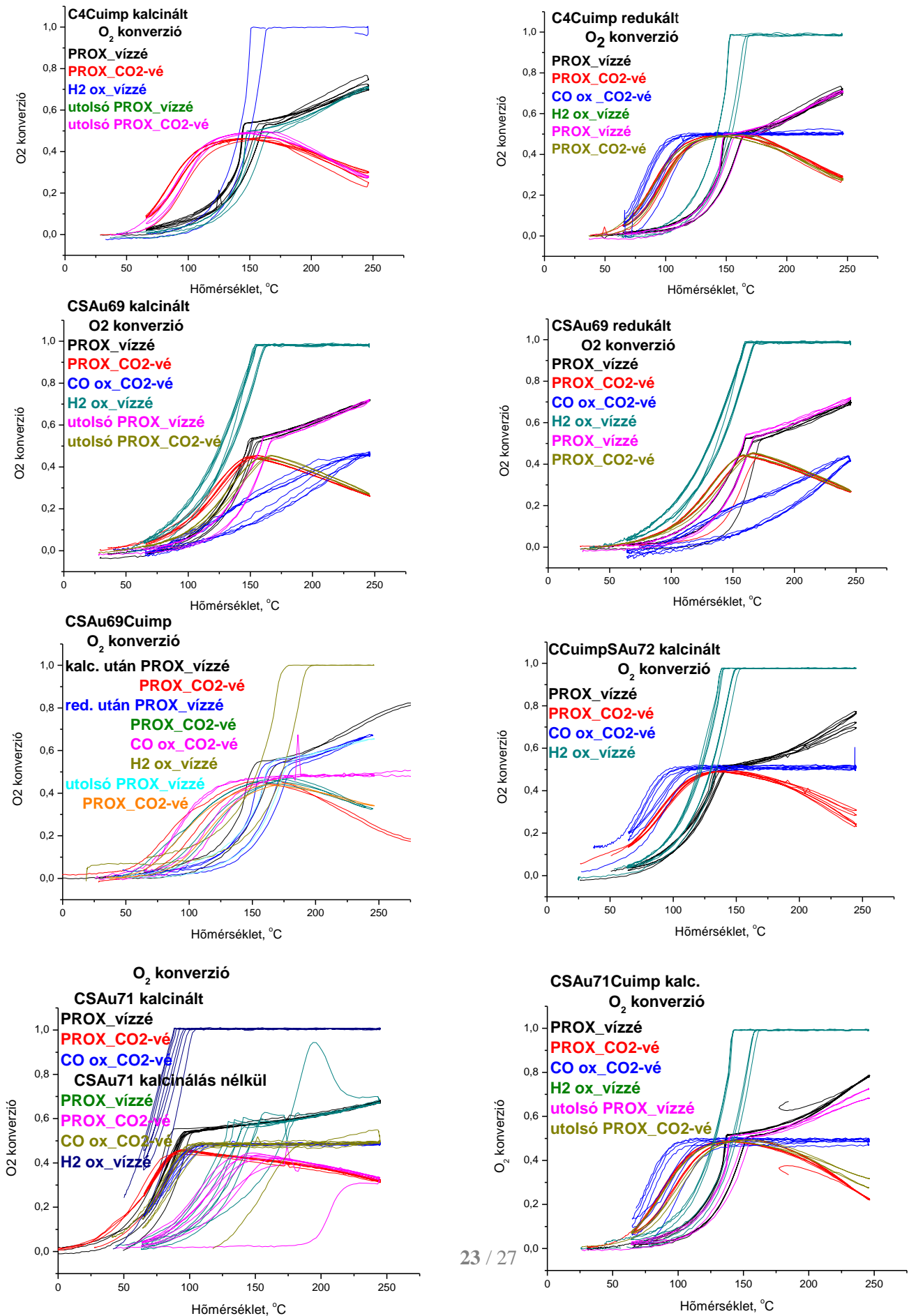


15. ábra A kalcinált ZrO<sub>2</sub> hordozós Au-CuO-CeO<sub>2</sub> katalizátorrendszer a PROX és a CO+O<sub>2</sub> folyamatban

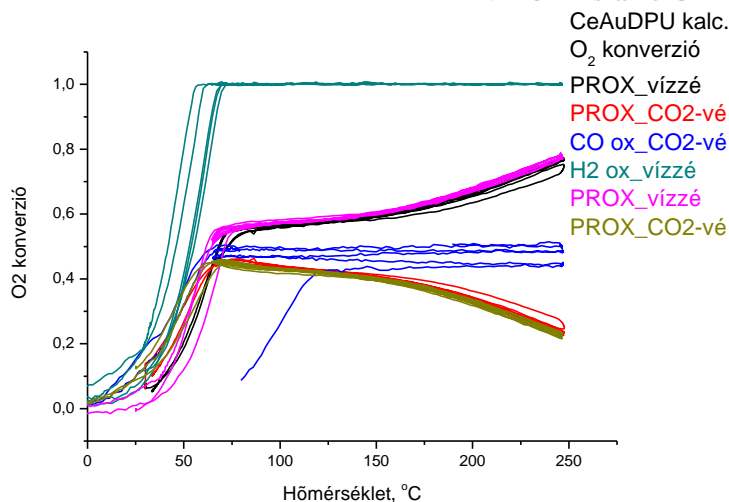
A 15. ábra azt mutatja, hogy *nincs szinergikus* kölcsönhatás, a 3 aktív komponensű minta aktivitását jellemző O<sub>2</sub> konverziós görbéje szinte együtt fut a keverék mintáéval, sőt a CO oxidáció szelektivitása a keverék mintán nagyobb, nagyobb maximális CO konverziót eredményezve. Az összehasonlítás érvényességét sajnos csorbítja, hogy a ZrCeCuimpSAu1 minta CuO tartalma kisebb, mint az anya ZrCeCuimp mintáé, mivel az Au-val módosításkor az Au szol savas közegben végzett adszorpciója során a CuO egy része kioldódott.

Megjegyezzük még, hogy a ZrCeSAu51 (1% Au/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) aktivitása sokkal kisebb, mint a ZrCeCuimp-é (12,5% CuO/ZrO<sub>2</sub>) (vö. 15. ábra bal felső és alsó diagramját) illetve a CSAu71-é (2% Au/CeO<sub>2</sub>) (vö. a 15. ábra bal alsó és felső diagramját és a 14. ábra baloldali 4. diagramját), ami nem meglepő figyelembe véve a nagy Au részecskeméretet (kb. 20 nm), a kis Au tartalmat, s az esetleg CeO<sub>2</sub>-től elkülönülten elhelyezkedő Au részecskék jelenlétét. A ZrO<sub>2</sub>-n lévő elkülönült Au részecskék aktivitását megbecsülhetjük a ZrSAu52 (1% Au/ZrO<sub>2</sub>) minta vizsgálatával, bár az összehasonlítás pontosságát korlátozza, hogy utóbbi mintában az Au részecskemérete jóval kisebb (9 nm), ami növeli az aktivitást. Utóbbi minta oxidációs aktivitása megközelíti a ZrCeimpSAu51-ét, de ami meglepő, szelektivitása nagyon kicsi. Az alig 10%-os maximális CO konverziót kb. 65% O<sub>2</sub> konverzióval éri el 205°C-on. A ZrSAu52 ismételt ciklusokban is stabil jellemzői azonban még mindig jobbak a szelektivitás és maximális CO koncentráció tekintetében az ASAu67\_kalc (kalcinált 2% Au/SiO<sub>2</sub>) kezdeti PROX jellemzőinél, amelyek azonban az ismételt ciklusokban egyre javultak (ld. 2. táblázat). Az ASAu67 jellemzői redukciót követően jelentősen tovább javultak, a ZrSAu52 esetében nem vizsgáltuk a redukció hatását.

16. ábra Az CO<sub>2</sub>-vé ill. H<sub>2</sub>O-vá történő O<sub>2</sub> konverziók összehasonlítása az Au/CuO/SiO<sub>2</sub> katalizátorrendszeren a PROX reakcióban, a CO oxidációban és H<sub>2</sub> oxidációban



### NF 73241 számú OTKA záróbeszámoló



A PROX katalitikus eredmények összehasonlítása a versengő két alapreakcióban ( $\text{CO} + \text{H}_2$  és  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) mutatott aktivitással közelebb vezethet a PROX folyamat egyes részleteinek megértéséhez. A  $\text{ZrO}_2$  hordozós mintáknál csak a  $\text{CO} + \text{O}_2$  reakciókat mértük (a  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ -t nem). A két folyamatban a CO konverziók összehasonlítását az 15. ábra jobb alsó diagramján mutatjuk be. Az aranytartalmú katalizátorok mindegyikén megnövekszik a CO oxidációs aktivitás a  $\text{H}_2$  jelenlétében bizonyos  $\text{O}_2$  konverzió alatt. Az Au-t nem tartalmazó aktív ZrCeCuimp mintánál azonban  $\text{H}_2$  jelenléte igen csekély mértékben, de csökkenti a CO konverziót. Az Au tartalmú aktív centrumok aktivitását valószínűleg pozitívan befolyásolja a PROX folyamatban a felületen megnövekedett adszorbeált víz és hidroxil koncentráció. Ezt tapasztaltuk a  $\text{SiO}_2$  hordozós Au és CuO tartalmú minták esetén is.

A  $\text{CeO}_2$  hordozós katalizátorok esetében a PROX mindkét alapreakcióját a CO oxidációt, és a  $\text{H}_2$  oxidációt is vizsgáltuk külön-külön. Ezek az összehasonlítását talán a 16. ábrán található diagramok teszik legszemléletesebbé. Az  $\text{O}_2$  konverziót  $\text{CO}_2$ -vé illetve  $\text{H}_2\text{O}$ -vá tüntettük fel az egyes mintákra vonatkozóan a különböző diagramokban a kalcinálás és a redukálás után végzett PROX, CO és  $\text{H}_2$  oxidációs reakciókban, illetve az ezeket követő „utolsó” PROX reakcióban. A  $\text{H}_2$  CO oxidációs aktivitásra gyakorolt negatív hatását figyelhetjük meg kalcinálás nélküli CSAu71 (erős hatás), a redukált CCuimp, a kalcinált SAu72CCuimp, a kalcinált CSAu71Cuimp, a CAuDPU (kicsi hatás), és a redukált CSAu69Cuimp (itt nagyon kicsi hatás) mintákon. Azonban a  $\text{H}_2$  pozitív hatást fejt ki a CO oxidációra a kalcinált és redukált CSAu69-en (erős pozitív hatás), valamint kalcinált CSAu71-en. A  $\text{H}_2$  oxidációra a CO jelenléte minden vizsgált katalizátoron negatív hatást gyakorol (kalcinált CAuDPU, kalcinált CCuimpSAu72, kalcinált CSAu71Cuimp, kalcinálás nélküli CSAu71, redukált CSAu69Cuimp, kalcinált és redukált CSAu69, kalcinált és redukált CCuimp), de a kalcinálás nélküli CSAu71, a kalcinált CSAu71Cuimp, a kalcinált és redukált CSAu69 mintákon erősebb ez a hatás.



### 3.3. Vizsgálatok egyéb katalizátor rendszereken

További vizsgálatok történtek még Au/TiO<sub>2</sub> illetve SiO<sub>2</sub> hordozós TiO<sub>2</sub>-vel módosított Au rendszereken. Különböző módszerekkel (Au szol adszorpcióval, [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> adszorpcióval, DP (deposition-precipitation) módszerrel NaOH ill. karbamid alkalmazásával) előállított Au/TiO<sub>2</sub> katalizátorokat vizsgáltunk a PROX reakcióban. Tanulmányoztuk a pH hatását a szol és [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> adszorpcióra, a kialakuló Au részecskeméretre. A PROX folyamatban az nátrium-hidroxidos DP módszerrel készült minták jobbak az Au szol adszorpciójával és az 1,85 pH-n direkt anion cserével készültek. A stabilitást is vizsgáltuk 60 perces tartamkísérletben. A minták stabilitása a TiO<sub>2</sub>-n a karbonátképződés kis sebességének tulajdonítható. Ezen vizsgálatok eredményeit egy készülő kéziratban foglaltuk össze.

TiO<sub>2</sub>-vel promoteált szilícium-oxid hordozós Au katalizátorokat is készítettünk TiO<sub>2</sub> és különböző méretű Au részecskék szolból történő különböző sorrendben végzett hordozóra helyezésével. Elemeztük az aktív Au-TiO<sub>2</sub> határfelület kialakulásában a felületi töltések szerepét. Az Au-TiO<sub>2</sub> határfelület nagyságának, a TiO<sub>2</sub> morfológiájának hatását mutattuk be a PROX és CO oxidációs aktivitásra. Valószínűsítettük, hogy a PROX reakció aktivitásában és szelektivitásában nem csak a CO oxidációban legaktívabb Au-TiO<sub>2</sub> határfelületnek van jelentősége, fontos szerepet játszik az Au-inert oxid határfelület mennyiségének aránya is és az Au részecskemérete. Ezeket az eredményeket már publikáltuk<sup>15</sup>.

Hordozómentes PtSn katalizátor tanulmányozásának eredményeit két dolgozatban közöltük, egyikben a katalizátor szerkezetvizsgálatának eredményeit ismertettük<sup>16</sup>, a másikban a katalizátor tulajdonságait a PROX folyamatban<sup>17</sup>. A PtSn katalizátorban az oxigénnel, majd hidrogénnel végzett kezelés után nagyobb a Pt koncentráció a felületközeleli rétegekben, mint a csak hidrogénben történt kezelés után, s ez nagyobb CO konverziót eredményez. In situ XPS vizsgálatok az alkalmazott körülmények között fémes Pt és Pt<sub>3</sub>Sn illetve Sn-oxid jelenlétét és a víz és hidroxil csoportok feldúsulását mutatták a PROX folyamat során.

## 4. Összefoglalás

Az NF 73241 számú OTKA projekt keretében a CO nagy feleslegű hidrogénben oxigénnel végzett katalitikus oxidációját (PROX reakció) vizsgáltuk. A vizsgált reakció gyakorlati jelentősége, hogy alkalmazásával a PEM tüzelőanyag-cellákat tápláló hidrogénből az anódkatalizátor-méreg CO eltávolítható.

A projekt keretében kidolgoztuk a PROX reakció tömegspektrometriás és gázkromatográfiás analizisére alapozott univerzális expressz tesztelés elveit, módszerét és létrehoztuk a megfelelő kísérleti tesztberendezést. A módszer lehetőséget ad a kedvezőtlen makrokinetikai tényezők kiküszöbölésére és a vizsgált minták összes PROX jellemzőjének (CO, O<sub>2</sub> konverzió, PROX szelektivitás, tartamvizsgálatok stb.) gyors meghatározására. A tömeg spektrometriás technika és a periodikus GC mérések biztosítják egyrészt a folyamatos (on-line) mérést és az eredmények nagy megbízhatóságát.

Irodalmi adatok és saját kutatásaink alapján kiválasztottuk az összetett folyamat különböző lépéseit kedvező irányba befolyásoló aktív komponensek körét. Részletesen tanulmányoztuk az Mn-, Co- és vegyes Mn-Co oxid valamint a három aktív komponensű Au-CuO-CeO<sub>2</sub> rendszereket, valamint foglalkoztunk az Au/TiO<sub>2</sub> és hordozómentes PtSn katalizátorok PROX reakcióban mutatott viselkedésével.

Megállapítottuk, hogy a Mn-oxalát lecsapással és nagyon pontosan kontrollált hőmérséklet programozott oxidációjával nagy felületű, nem sztöchiometrikus MnOx állítható elő, *ami kimagasló CO oxidációs aktivitást mutat.* Az optimális paramétereiktől történő eltérés kristályosodáshoz, felület- és aktivitáscsökkenéshez vezet. Az oxalátos technikával előállított Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> összetételű kobalt-oxid 180°C körül 100% közeli CO konverziót eredményezett, amely ismételt hőmérséklet programozott PROX ciklusokban egyre szélesebb hőmérséklettartományra terjedt ki (180-250°C). A Mn- és Co-oxalát együtt lecsapásával megnövekedett fajlagos felületű, Mn-szubsztituált Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> struktúra jött létre, amely 100% CO konverziót eredményezett a 130-180°C tartományban. Ismételt reakciókban dezaktiválódás mellett ez a hőmérsékletablak szűkült, amit a katalizátorból irreverzibilisen kivont oxigén okozott. Megállapítottuk, hogy a minta aktivitása visszanyerhető ismételt oxidációval, amely akár a hidrogén távollétében végzett CO oxidáció folyamán is megtörténik.

A vizsgált inert SiO<sub>2</sub> hordozós Au (2%, d=6,4 nm) illetve Cu(O) (4%, d=19 nm) gyenge PROX jellemzőit (40-50% max. CO konverzió,  $\alpha_{CO}$ =40-50% ) a két aktív komponens együttes alkalmazásával, Au és CuO illetve Cu határfelületek kialakításával (amit HRTEM vizsgálatok igazoltak) kis mértékben sikerült javítani ( $\alpha_{CO}$ =60-65%). Figyelemreméltó promotorhatást ( $\alpha_{CO}$ =59%) csak a 0,1% CuO speciális módon történt bevitele mutatott az Au/SiO<sub>2</sub> katalizátor esetén. A jelenség összefüggésben lehet a speciális készítési módszernek köszönhetően kialakult, nehezen oxidálható kétfémes AuCu részecskék jelenlétével.

*Megállapítottuk, hogy a CeO<sub>2</sub> jelenléte ugrásszerűen megjavítja a PROX reakcióban mutatott paramétereiket:* 1% CeO<sub>2</sub> hozzáadása az Au/CuO/SiO<sub>2</sub> katalizátorhoz is javulást eredményezett, de legelőnyösebb alkalmazása hordozóként. Redukáló előkezelés után a 4%CuO/CeO<sub>2</sub> már 100% közeli  $\alpha_{CO}$ -t biztosított, bár csak kb. 10-20 °C-os hőmérsékletablakban. Azt tapasztaltuk, hogy a különböző sorrendben bevitt Au részecskék hatására nem lehetett a 4%CuO/CeO<sub>2</sub> PROX tulajdonságait tovább javítani, sőt éppen az aktivitás gyengülését tapasztaltuk. Feltételezzük, hogy az Au jelenléte gyengíti az CuO és CeO<sub>2</sub> közötti szinergikus kölcsönhatást.

A bemutatott kutatások eredményeinek feldolgozása folyamatosan történik. Több érdekes, összetett jelenséget figyeltünk meg, amelyek megértéséhez további vizsgálatok elvégzése szükséges. Célunk, hogy feltárjuk ezen jelenségek főbb okait, és a pontosabb elemzését kiegészítsük és publikáljuk. **Mivel ez a munka folyamatban van, szeretnénk élni a projekt 2 éven belüli újra értékelésének lehetőségével, az addig megjelenő, a projekt eredményeit feldolgozó publikációk figyelembevételével.**

---

## Referenciák

- <sup>1</sup> G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen* (Stud. Surf. Sci.Catal. vol.15) Elsevier, New York, 1983.
- <sup>2</sup> M. M. Schubert, A. Venugopal, M.J. Kahlich, V. Plzak, R.J. Behm, *J.Catal.* 222 (2004) 32
- <sup>3</sup> K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y.-F. Han, *Catal. Today* 131 (2008) 477
- <sup>4</sup> L.-C. Wang, Q. Liu, X.-S. Huang, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan, *Appl. Catal. B* 88 (2009) 204
- <sup>5</sup> S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5307
- <sup>6</sup> V. Iablokov, K. Frey, O. Geszti, N. Kruse, *Catal. Lett.* 134 (2010) 210
- <sup>7</sup> Q. Zhang, X. Liu, W. Fan, Y. Wang, *Appl.Cat. B: Env.*, 102 (2011) 207
- <sup>8</sup> K. Frey, V. Iablokov, G. Sáfrán, J. Osán, I. Sajó, R.Szukiewicz, S. Chenakin, N. Kruse, *J. Catal.* 287(2012) 30
- <sup>9</sup> A. Horváth, A. Beck, A. Sárkány, Gy. Stefler, Zs. Varga, O. Geszti, L. Tóth, L. Guzzi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 15417
- <sup>10</sup> A. Horváth, *J. Phys. Chem. C* in preparation
- <sup>11</sup> X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, *Catal. Today* 93-95 (2004) 191
- <sup>12</sup> A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 113 (2006) 178
- <sup>13</sup> A. Beck, A. Horváth, Gy. Stefler, R. Katona, O. Geszti, Gy. Tolnai, L.F. Liotta, L. Guzzi, *Catal. Today* 139 (2008) 180
- <sup>14</sup> V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, D.A. Zyuzin, G.R. Kosmambetova, P.E. Strizhak, *Appl. Cat. A:Gen.* 365 (2009) 159
- <sup>15</sup> Guzzi L., Beck A., Horváth A., Stefler G., Scurrrell M. S., Guzzi L., *Topics in Catalysis* 52 (2009) 912
- <sup>16</sup> L. Paál, A. Wootsch, D. Teschner, K. Lázár, I.E. Sajó, N. Győrffy, G. Weinberg, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Appl. Cat. A: Gen.* 391 (2011) 377
- <sup>17</sup> D. Teschner, A. Wootsch, Z. Paál, *Appl. Cat. A: Gen.* 411-412 (2012) 31