

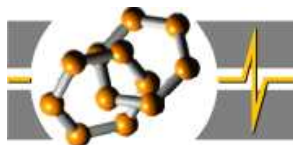
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar
Oláh György Doktori Iskola

Hordozós arany katalizátorok előállítása, módosítása és vizsgálata CO oxidációjában

Ph.D. tézisek

Készítette:
Somodi Ferenc

Témavezető:
Dr. Margitfalvi József



Magyar Tudományos Akadémia
Kémiai Kutatóközpont
Nanokémiai és Katalízis Intézet

Budapest, 2009

Bevezetés

Hutchings¹ és Haruta² úttörő munkásságát követően az arany katalizátorokkal foglalkozó tanulmányok száma ugrásszerűen megemelkedett. A kiterjedt kutatások megmutatták, hogy a megfelelő módon előállított arany katalizátorok számos reakcióban aktívabbak és szelektívebbek, még alacsonyabb hőmérsékleten is, mint az eddig alkalmazott ipari katalizátorok. Az arany katalizátorok további előnye a platina-csoport katalizátoraival szemben az alacsonyabb ár, és nem utolsósorban az, hogy aranyból nagyobb készletek állnak rendelkezésre, mint például platinából. Mindezen előnyök ellenére az arany katalizátorok ipari felhasználása a nagyszámú szabadalom ellenére még nem terjedt el széles körben. Ennek fő oka az lehet, hogy az arany katalizátorok katalitikus tulajdonságai (aktivitás, szerkezeti stabilitás) nagymértékben függenek a katalizátor-előállítási folyamat technikai részleteitől, melyek üzemi méretben történő alkalmazása sokszor technológiai és gazdasági nehézségekbe ütközik.

Az első ismert ipari technológia, melyben az aranyat, mint katalizátorkomponenst használták, és ma is használják, a vinil-acetát monomer gyártása, melynek során az etilén, az ecetsav és az oxigén reakciója hordozós Pd-Au katalizátorokon játszódik le³. Ilyen típusú katalizátorok aktivitást mutattak H₂O₂ komponenseiből történő közvetlen előállítására is. A hordozós arany katalizátorok alkalmazásának másik példája, az Au/Fe₂O₃-zeolit katalizátorok használata levegőszűrésre és CO eltávolítására különböző gázelegekből⁴. A CO eltávolításának a tüzelőanyag cellák esetében kulcs szerepe van, ugyanis a reformerből érkező gázelegyenben lévő CO mérgezi a cellában alkalmazott Pt katalizátort.

Az intenzív kutatások eredményei szerint az arany katalizátorok CO oxidációban mutatott aktivitását az arany nanorészecskék mérete és a hordozó jellege nagymértékben meghatározza. A hordozó típusa szerint megkülönböztethetünk aktív és inaktív fém oxidokat. Az aktív hordozóknak (Fe₂O₃, TiO₂, MnO₂, SnO₂, stb.) valószínűleg az oxigén aktiválásában van szerepük, míg az arany részecskéken a CO kemiszorpciója, illetve aktiválása játszódik le. Az inaktív hordozók (Al₂O₃, SiO₂, MgO) szerepe a CO oxidációban nem tisztázott, a legújabb eredmények szerint az arany klaszterek és a hordozó határfelületén elhelyezkedő arany kationok és OH-csoportok játszanak fontos szerepet az alacsony hőmérsékletű CO

¹ G.J. Hutchings, *J. Catal.* 96 (1985) 292-295.

² M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* (1987) 405-408.

³ BP Chemicals, European Patent Application EP 0654301, 1994.

⁴ M. Haruta, *Cattech.* 6 (2002) 102-115.

oxidációban⁵. Kutatócsoportunk eddigi eredményei szerint, az alacsony hőmérsékletű CO oxidációs reakcióban alkalmazott katalizátorok aktivitását az ún. "fémion-fém nanoklaszterek" kialakulása és jelenléte határozza meg⁶. Hordozós Pt katalizátorok ónnal történő módosítása a katalizátor aktivitásának jelentős növekedéséhez vezetett. Az „Snⁿ⁺ - Pt” aktív helyek kialakulását *in situ* Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatokkal igazolták⁷.

Célkitűzések

A munkám alapvető célja új típusú hordozós arany katalizátorok előállítása és tanulmányozása volt, CO oxidációjában.

Célom volt továbbá olyan új katalizátor-előállítási módszerek kidolgozása, melyek alkalmazásával a katalizátorok arany tartalma reprodukálható.

Célul tűztem ki annak felderítését, hogy egy könnyen redukálható fém-oxid, nevezetesen az ón-oxid, nagy felületű nem redukálható oxidokon diszpergálva milyen hatást fejt ki az arany katalitikus tulajdonságaira. Fémorganikus ón vegyületek felhasználásával valamint a felületi fémorganikus kémia alkalmazásával nagy diszperzitású ón-oxid fázis alakítható ki a felületen, klorid ionok bevitele nélkül. Nagy felületű, nem redukálható hordozónak alumínium-oxidot és szilícium-dioxidot választottam.

A katalizátorokon vizsgálni kívántuk a redukzív és az oxidatív előkezelés hatását a katalizátorok CO oxidációban mutatott aktivitására. Arra kerestük a választ, hogy a különböző előkezelések hogyan befolyásolják az arany nanorészecskék méretét, morfológiáját és töltésállapotát, és ezen keresztül a katalitikus aktivitást.

Kísérleti módszerek

A munkám során inaktív hordozók felületén alakítottam ki SnO_x nanoklasztereket. A nagy diszperzitású SnO_x fázis kialakításának első lépése a hordozó felületi hidroxil-csoportjai, és a tetraetilón között lejátszódó irányított reakció volt, ezt követte a kialakult felületi komplex bontása oxigén vagy hidrogén atmoszférában. Az így kapott hordozókra aranyat vittem fel, különböző módszerekkel. Alumínium-oxid hordozós katalizátorok esetében közvetlen anioncserét és karbamidos leválasztás-lecsapást alkalmaztam, szilícium-dioxid

⁵ H.H. Kung, M.C. Kung, C.K. Costello, J. Catal. 216 (2003) 425-432.

⁶ J.L. Margitfalvi, Göbölös S., Catalysis, Specialists Periodical Report, London, 2004.

⁷ J.L. Margitfalvi, I. Borbath, M. Hegedus, E. Tfirst, S. Gobolos, K. Lazar, J. Catal. 196 (2000) 200-204.

hordozós arany katalizátorok előállításra új módszert dolgoztam ki, az ammóniás leválasztás-lecsapást.

A katalizátorok aktivitását a CO hőmérséklet-programozott oxidációjában vizsgáltuk, valamint *in situ* Mössbauer spektroszkópiái, *in situ* FTIR spektroszkópiái és XPS vizsgálatokat végeztünk. Az arany nanorészecskék méretét és szerkezetét röntgendiffrakció és transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével határoztuk meg.

Eredmények

A hordozós arany katalizátorok előállítása különböző hordozókon:

- Kimutattam, hogy az alumínium-oxid hordozós katalizátorok előállítására a karbamidos leválasztás-lecsapás alkalmazása az arany nagyobb hatásfokú leválását biztosítja, mint a direkt anioncsere alkalmazása. Bizonyítottam, hogy mindkét módszer nanoméretű arany részecskék kialakítását teszi lehetővé.
- Szilícium-dioxid hordozós arany katalizátorok előállítására új módszert dolgoztam ki, így lehetővé vált nanoméretű arany részecskék kialakítása SiO_2 hordozón, amire eddig nem volt egyszerűen alkalmazható, reprodukálható módszer az irodalomban. A módszer lényege, hogy arany-klorid oldatban ammónium-hidroxid oldat hozzáadására pozitív töltésű arany-ammino-hidroxo komplexek alakulnak ki, melyek kölcsönhatásba lépnek a negatív töltésű SiO_2 felülettel.
- Megállapítottam, hogy a karbamidos leválasztás-lecsapás eltérő módon játszódik le szilícium-dioxid hordozón, mint alumínium-oxid hordozón. Az alumínium-oxidon az oldatban levő arany-hidroxo-kloro komplexek kölcsönhatásba kerülnek a hordozóval, az így kialakult helyek utána koordinációs helyként szolgálnak az arany-klorid karbamiddal alkotott komplexei számára. Szilícium-dioxid esetén az arany-hidroxo-kloro komplex nem adszorbeálódik a felületen.

Ón-oxid kialakítása különböző hordozókon:

- A felületi fémorganikus kémia alkalmazása, vagyis az tetraetilón és a felületi hidroxil-csoportok között lejátszódó reakció, nanoméretű ón-oxid részecskék kialakítását teszi lehetővé nagy felületű oxid hordozókon. A módszer alkalmazásával alumínium-oxid és szilícium-dioxid felületét módosítottam. Az alumínium-oxid reaktívabbnak

bizonyult a szilícium-dioxidnál, ami valószínűleg az eltérő tulajdonságú és jellegű felületi hidroxil-csoportoknak köszönhető.

- Kimutattam, hogy a különböző hordozók felületén kialakított ón(IV)-oxid nanorészecskék jelentős hányada hidrogénben 350 °C-on ón(II)-oxidá redukálható. Arany jelenlétében fémes ón is képződött, ami valószínűleg ötvöződik az arany nanorészecskékkal.

Arany-ón kölcsönhatás:

- Az arany-ón kölcsönhatás hidrogénben történő előkezelés hatására alakul ki a katalizátorokon. A kölcsönhatás jellege függ az óntartalomtól. Nagyobb óntartalom esetén az ón valószínűleg az arany nanorészecskék felületén dúsul, míg alacsonyabb óntartalom esetén az ón intermetallikus vegyületet képez az arannyal.
- Az ónkötő lépés után, a felületi ónorganikus komplex hidrogénben történő bontásával alacsony vegyértékű, nagy diszperzitású ón jelenik meg a hordozó felületén. Kimutattam, hogy ezt az anyagot különböző pH-jú arany oldattal érintkeztetve, a redukálódó arany szemcsemérete szabályozható.
- Magas hőmérsékletű oxigénes kezelés vagy reakcióelegy hatására az arany nanorészecskék felületén elhelyezkedő ón oxidálódik, és valószínűleg az arany-hordozó határfelületen dúsul fel SnO_x formájában.
- XPS és FTIR mérések segítségével kimutattam, hogy az ón jelenléte és a különböző előkezelések megváltoztatják az arany töltésállapotát. Hidrogénes előkezelés hatására negatív töltéstöbblet, míg oxigénes kezelés hatására pozitív töltéstöbblet alakul ki az arany nanorészecskéken.

Az arany-ón kölcsönhatás és a kezelések hatása a CO oxidációra:

- Az ón jelenléte a katalizátoron növeli a katalitikus aktivitást, valószínűleg az oxigén aktiválása és az arany töltésállapotának megváltoztatása révén. Az óntartalmú katalizátorokon mért konverzió értékek sokkal magasabbak hidrogénes előkezelés után, mint oxigénes kezelés után, amikor az ón teljesen oxidált állapotban van jelen a felületen.
- Az ónt nem tartalmazó $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és Au/SiO_2 katalizátorok oxigénes kezelés hatására bekövetkező aktivitásváltozása a részecskeméret és/vagy szerkezet változásához

rendelhető, míg az óntartalmú katalizátorokon az ón jelenléte kompenzálja ezt a változást. Ennek értelmében az arany nanokörnyezete meghatározó a katalitikus aktivitás szempontjából.

- Az „in situ” FTIR mérések szerint a szilícium-dioxid hordozón a felületi OH-csoportoknak jelentős szerepe van a CO oxidációban. Az oxigén az arany részecskéken adszorbeálódik és disszociál. SnO_x jelenlétében is megtörténik az oxigén adszorpciója és disszociációja az aranyon, azonban az oxigén adszorpciója az ón-oxidon is lejátszódik.

Tézisek

1. Új módszert dolgoztam ki Au/SiO₂ katalizátorok előállítására, melynek alkalmazásával 5 nm alatti arany nanorészecskék állíthatók elő. A módszer lényege, hogy arany-klorid oldatban ammónium-hidroxid oldat hozzáadására pozitív töltésű arany-ammino-hidroxo komplexek alakulnak ki, melyek kölcsönhatásba lépnek a negatív töltésű SiO₂ felülettel. A katalizátorok jelentős aktivitást mutattak a szén-monoxid oxidációjában [1].
2. Megmutattam, hogy nagy felületű, nem redukálható oxid hordozók tetraetilónnal történő módosításával nagy diszperzitású ón-oxid fázis alakítható ki a hordozó felületén. Az így kialakított SnO₂ nagy része hidrogénben, magasabb hőmérsékleten SnO-vá redukálható, és kevert SnO_x fázis alakul ki. Ezek az ónnal módosított oxidok kiválóan alkalmazhatók hordozós arany katalizátorok előállítására [2, 4].
3. Azt találtam, hogy az arany jelenléte a felületen elősegíti az ón redukcióját. Kimutattam, hogy alacsonyabb óntartalom esetén AuSn ötvözet alakul ki, míg magasabb óntartalom esetén az ón az arany nanorészecskék felületén dúsul fel. [2, 3, 4]
4. Megmutattam, hogy SnO_x kevert oxid fázist tartalmazó szilícium-dioxidra arany nanorészecskék választhatók le felületi redukcióval. Az arany nanorészecskék mérete és mennyisége a pH és az óntartalom megfelelő beállításával szabályozható [5].
5. A katalizátorokon Au-SnO_x kölcsönhatást alakítottam ki, és bizonyítottam az ón-oxid jelenlétének Au/Al₂O₃ és Au/SiO₂ katalizátorokra gyakorolt promotor hatását, ami a következőképpen foglalható össze: (i) az SnO_x megváltoztatja az arany nanorészecskék töltésállapotát, aminek szerepe lehet az oxigén aktiválásában, (ii) az SnO_x részecskék hibahelyei a fém-hordozó határfelületen oxigén adszorpciók helyként

szolgálnak, (iii) a hordozón diszpergált ón-oxid nanoréteg részlegesen gátolja az arany nanorészecskék aggregációját [2].

Alkalmazási lehetőségek

A szén-monoxid oxidációja nagymértékben meghatározza a hordozós arany katalizátorok alkalmazási területeit: ez a reakció környezetvédelmi és egészségvédelmi szempontból játszik fontos szerepet. A CO oxidációjára alkalmas katalizátorok alkalmazása tehát kiemelkedő fontosságú.

Az arany nanorészecskék kialakításának alacsony izoelektromos pontú (SiO_2 , C, WO_3) hordozókon nagy szerepe lehet gázaszkok, elektródok és szenzorok előállításában. Különösen fontos lehet az óntartalmú szénhordozós arany katalizátorok katódként történő alkalmazása tüzelőanyagcellákban, ugyanis az Au-SnO_x aktív helyekkel rendelkező katalizátorok jelentős aktivitást mutattak az oxigén elektrokatalitikus redukciójában.

Az arany nanorészecskék méretének szabályozása a katalízisen kívül más területeken is kiemelkedő jelentőségű lehet: nanoméretű SiO_2 gömbökön arany réteg kialakításával biokompatibilis nanorészecskék állíthatók elő, melyek kontrasztanyagként alkalmazhatók biológiai minták mikroszkópos vizsgálata során, valamint felhasználhatók rákos sejtek kezelésére. Az arany nanorészecskék hatékonyan alkalmazhatók Raman spektroszkópiai méréseknél a jelintenzitás növelésére (SERS).

KÖZLEMÉNYEK

1. Modified preparation method for highly active Au/SiO₂ catalysts used in CO oxidation

Ferenc Somodi, Irina Borbáth, Mihály Hegedűs, András Tompos, István E. Sajó, Ágnes Szegedi, Sergio Rojas, Jose Luis Garcia Fierro, József L. Margitfalvi
Applied Catalysis A: General 347 (2008) 216-222. (IF: 3,190; I: 2)

2. Promoting effect of tin oxides on alumina supported gold catalysts used in CO oxidation

Ferenc Somodi, Irina Borbáth, Mihály Hegedűs, András Tompos, István E. Sajó, Károly Lázár, Sergio Rojas, Jose Luis Garcia Fierro, József L. Margitfalvi
Applied Surface Science, elfogadva (IF: 1,576)

3. Promoting effect of tin oxide on the activity of silica-supported gold catalysts used in CO oxidation

Ferenc Somodi, Irina Borbáth, Mihály Hegedűs, István E. Sajó, Ágnes Szegedi, Sergio Rojas, Jose Luis Garcia Fierro, József L. Margitfalvi
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 95 (2008) 175-183. (IF: 0,610)

4. Study of Au/SnO_x-Al₂O₃ catalysts used in CO oxidation by in situ Mössbauer Spectroscopy

F. Somodi, I. Borbáth, J. L. Margitfalvi, S. Stichleutner, K. Lázár
Hyperfine Interactions (ISIAME Proceedings Volume) 192 (2008) 13-21. (IF: 0,209)

5. Control of the particle size of gold on tin modified silica support

Ferenc Somodi, Irina Borbáth, Mihály Hegedűs, István E. Sajó, József L. Margitfalvi
Materials Science Forum Vol. 589 (2008) pp. 155-160.

Egyéb közlemények

6. The influence of the preparation method on the behaviour of PtGe catalysts supported on activated carbon in citral hydrogenation.

I.M. Vilella, I. Borbáth, F. Somodi, J. L. Margitfalvi, S.R. de Miguel, O.A. Scelza
Catalysis Letters 125 (2008) 254-263. (IF:1,867)

7. Differences and similarities of Supported Ge-Pt/C catalysts prepared by conventional impregnation and controlled surface reactions

I. Borbáth, F. Somodi, I.M. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, J. L. Margitfalvi

Catalysis Communication 10 (2009) 490-493. (IF: 2,791)

8. Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn-Pt interaction. Application in CO and ethanol electrooxidation reactions

S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J. L. Margitfalvi, M. A. Peña¹, J. L. G. Fierro, S. Rojas

Applied Catalysis B: Environmental, 91 (2009) 83-91. (IF: 4,853)

ELŐADÁSOK

Új CO oxidációs eredmények arany katalizátorokon

Somodi Ferenc, Margitfalvi József

Nanokémiai és Katalízis Intézet Szeminárium, MTA Kémiai Kutatóközpont, Budapest 2009. június 30.

Hordozós arany katalizátorok előállítás, módosítása és vizsgálata CO oxidációjában.

Somodi Ferenc, Margitfalvi József

Kutatóközponti Tudományos Napok, MTA Kémiai Kutatóközpont, Budapest, 2008. december 3-5.

Szilícium-dioxid hordozós arany katalizátorok előállítás és vizsgálata

Somodi Ferenc, Borbáth Irina, Hegedűs Mihály, Sajó István, Margitfalvi József

PhD Hallgatók Anyagtudományi Napja VIII, Veszprém, 2008. november 27.

Ónoxid promotor hatásának vizsgálata szilíciumoxid hordozós arany katalizátorokon

Somodi Ferenc, Borbáth Irina, Hegedűs Mihály, Sajó István, Szegedi Ágnes, Sergio Rojas, Jose Luis Garcia Fierro, Margitfalvi József

MTA Kémiai Kutatóközpont, X. Dokisuli, Mátraháza, 2007. május 7-9.

Ónoxid promotor hatásának vizsgálata hordozós arany katalizátorokon

Somodi Ferenc, Borbáth Irina, Hegedűs Mihály, Sajó István, Szegedi Ágnes, Lázár Károly, Sergio Rojas, Jose Luis Garcia Fierro, Margitfalvi József

MTA Kémiai Kutatóközpont, IX. Dokisuli,

Tahi, 2006. április 24-25.

Az ónoxid promotor hatása alumíniumoxid hordozós arany katalizátorokon alacsony hőmérsékletű CO oxidációban

Somodi Ferenc, Borbáth Irina, Hegedűs Mihály, Sajó István, Szegedi Ágnes, Margitfalvi József

MTA Kémiai Kutatóközpont, VIII. Dokisuli,

Tahi, 2005. május 5-6.

Ónnal módosított hordozós katalizátorok előállítására irányított felületi reakciók alkalmazásával

Somodi Ferenc, Borbáth Irina, Hegedűs Mihály, Margitfalvi József

MTA Kémiai Kutatóközpont, VII. Dokisuli,

Tahi, 2004. április 27-28.

Nemzetközi konferenciák, ahol eredményeim bemutatásra kerültek

The importance of the nano-environment of supported gold catalysts in the activity control

J. L. Margitfalvi, M. Hegedűs, E. Szabó, F. Somodi and A. Tompos, *North American Catalysis Society, 19th North American Meeting, Philadelphia, Pennsylvania 2005. május 22-27. (előadás).*

Molecular design of new type of supported catalysts modified by Sn and Ge prepared via tin anchoring technique

Irina Borbáth, József L. Margitfalvi, Ferenc Somodi, Sándor Göbölös, Mihály Hegedűs, Irene M. J. Vilella, Sergio R. de Miguel, Osvaldo A. Scelza

III. International Conference on „Catalysis: Fundamentals and application”, dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov Novosibirsk, Russia 2007 (előadás)

POSZTERBEMUTATÓK

Application of the in situ Mössbauer spectroscopy for the study of Au/SnO_x-Al₂O₃ catalysts used in CO oxidation

F. Somodi, I. Borbáth, J. L. Margitfalvi, S. Stichleutner, K. Lázár

ISIAME, International Symposium on the Industrial Application of the Mössbauer effect, Budapest, Hungary, 2008. augusztus 17-22.

Preparation of Au nanoparticles on the surface of silica particles using HAuCl₄ precursor solution

Ferenc Somodi, Irina Borbáth, Mihály Hegedüs, Ágnes Szegedi, István E. Sajó, József L. Margitfalvi

VI. Országos Anyagtudományi Konferencia, Siófok, Hungary, 2007. október 14-16.

Promoting effect of tin on alumina supported Pt and Au catalysts used in CO oxidation

F. Somodi, I. Borbáth, M. Hegedüs, I. Sajó, E. Tálás, J. L. Margitfalvi

New Developments in Catalysis-NDCat, French-German Summer School of Research, Saarbrücken, Germany, 2004. szeptember 28-október 1.

EGYÉB POSZTERBEMUTATÓK

Peculiarities of supported gold catalysts. The role of nano-environment in the activity of supported gold catalysts.

József L. Margitfalvi, Mihály Hegedüs, András Tompos, Ervin Szabó, Ferenc Somodi, Ágnes Szegedi

21st North American Meeting of the North American Catalysis Society, San Francisco, 2009. június 7-12.

Peculiarities of supported gold catalysts. The role of nano-environment of gold

József L. Margitfalvi, Mihály Hegedüs, András Tompos, Ervin Szabó, Ferenc Somodi, Ágnes Szegedi

*14th International Congress on Catalysis
COEX, Seoul, Korea, 2008 július 13-18.*

Modification of supported Au catalyst used for low temperature CO oxidation

József L. Margitfalvi, Mihály Hegedűs, Ervin Szabó, András Tompos, Ferenc Somodi, Ágnes Szegedi

*Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology,
Tokio, Japan, 2006. július 23-28.*

Octane reforming over Re-Pt/Al₂O₃ catalysts modified by tin tetraethyl

S. Gőbölös, I. Borbáth, F. Somodi, M. Hegedűs, E. Tálas, J. L. Margitfalvi, Mohamed El Garni

Europacat VII. EFCATS meeting in Sofia, Bulgaria, 2005