



**Nano-szerkezetű
aranykatalizátorok:
*részecskeméret és hordozóhatás***

Beck Andrea, Gucci László



Bevezetés

- **Arany:** kémiaailag inert fém, katalitikusan inaktív
- **Nanoméretű arany** részecskék redukálható oxidokon (FeO_x , TiO_2 , stb.) CO oxidációban kiemelkedő katalitikus aktivitást mutatnak

(Haruta, 1987)

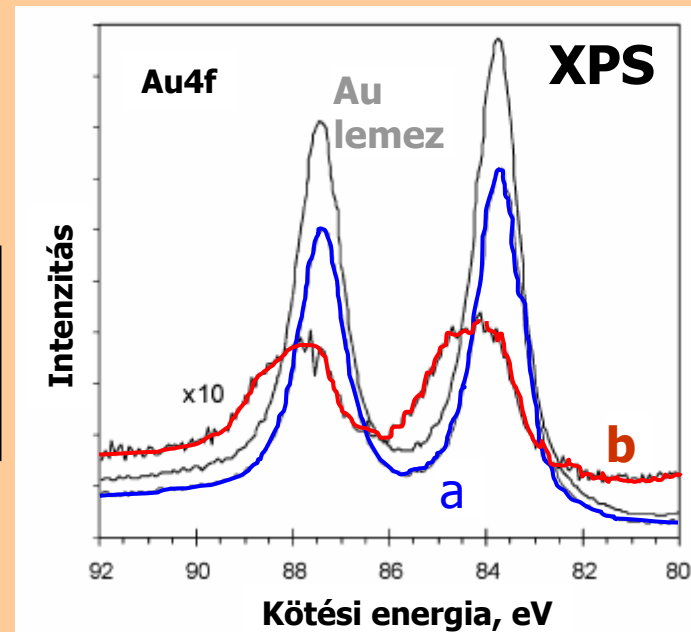
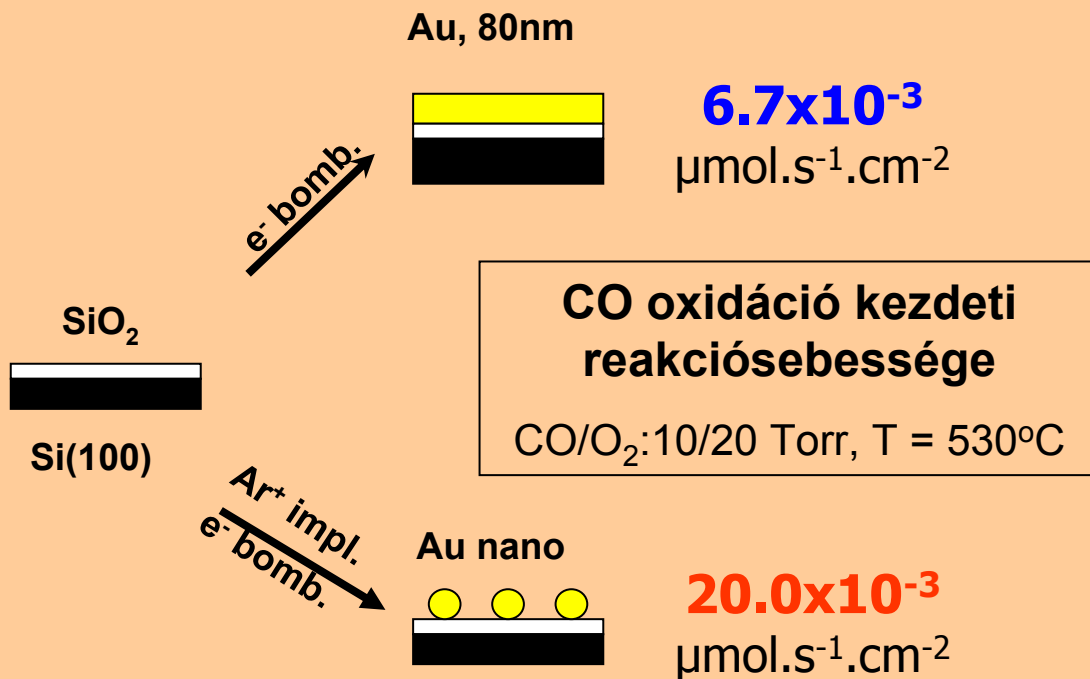
- ***IKI FKKO:*** *Guczi László kezdeményezésére a kutatás 1996-tól kezdődően az aktív helyek vizsgálatával foglalkozik*

Részecskeméret, Au-aktív oxid határfelület hatása

32 dolgozat, 5 könyvfejezet

Au katalizátorok modellezése

CO oxidáció, mérethatás

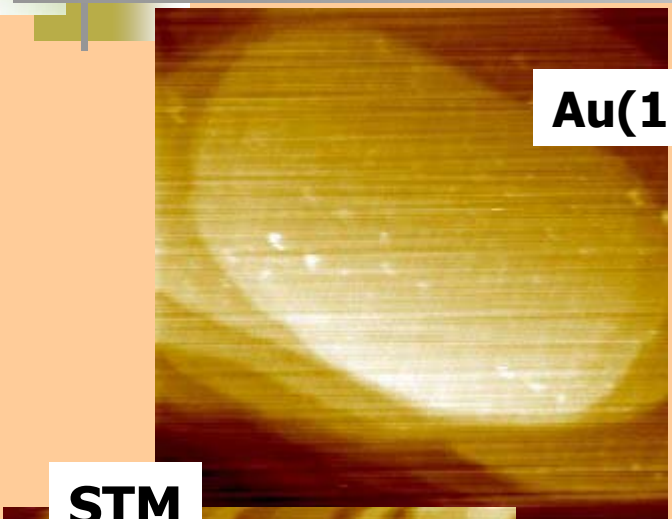


Nanorészecskék:

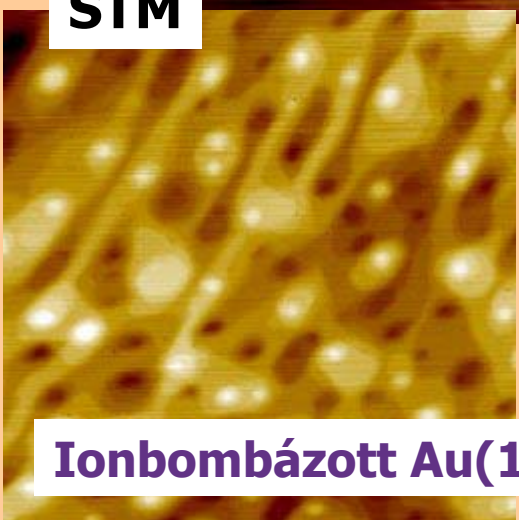
módosult elektronszerkezet → nagyobb aktivitás

Au katalizátorok modellezése

CO adszorpció Au felületén

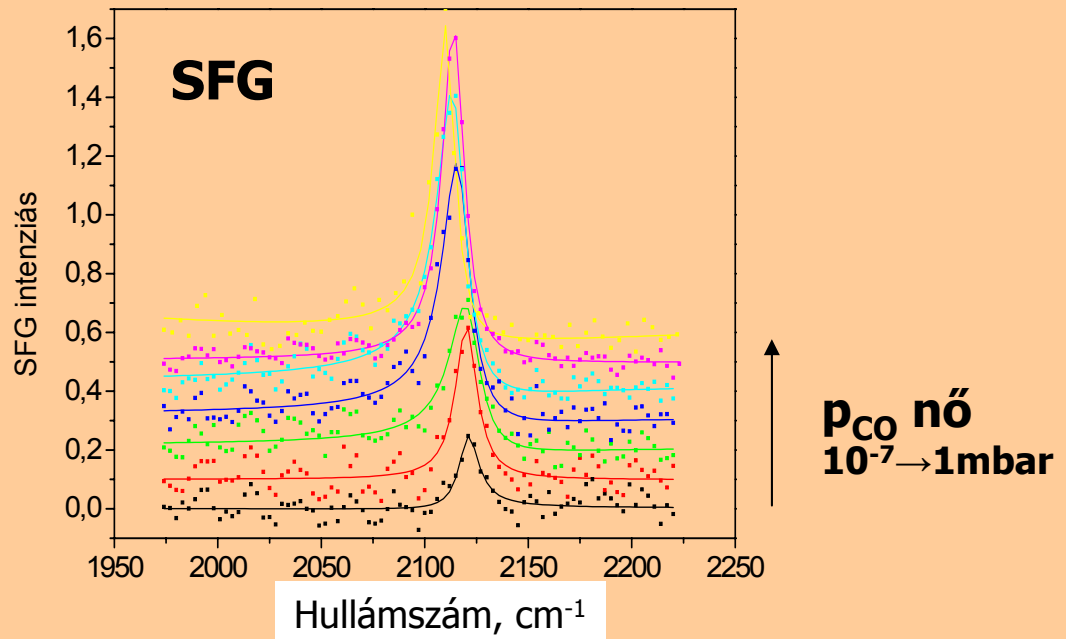


Au(111) → Nincs CO adszorpció



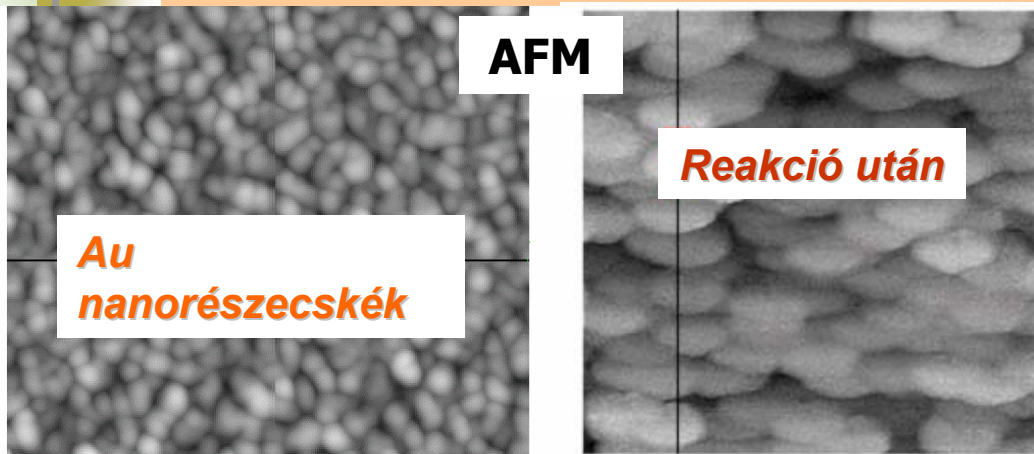
STM

Ionbombázott Au(111) → CO adszorpció centrumok alakulnak ki



Au katalizátorok modellezése

Méret, FeO_x hatás



Au nanorészecskék szinterelődése, Újra megjelenik a tömbi elektronszerkezet (XPS)

CO/O ₂ : 10/20 Torr T = 530°C	r ₀ μmol.s ⁻¹ .cm ⁻²
Au nanorészecske/SiO ₂ /Si(100) 1. reakció	20.0x10 ⁻³
Au nanorészecske/SiO ₂ /Si(100) 2. reakció	2.0x10 ⁻³
FeO _x /Au nanorészecske/SiO ₂ /Si(100)	95.0x10 ⁻³

Aktivitás csökkenés

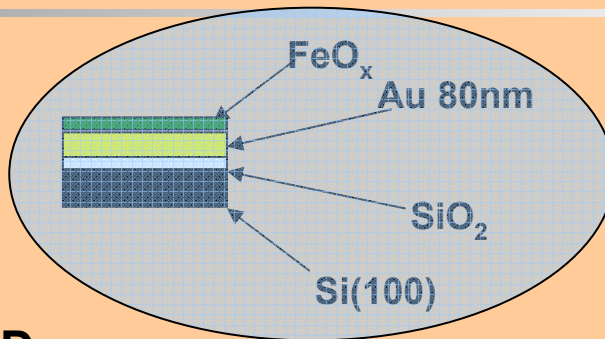
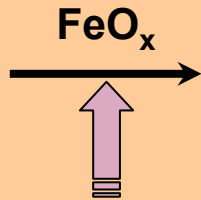
Au-FeO_x határfelület:
Jelentős aktivitás növekedés

Au-FeO_x aktív határfelület

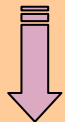
Au katalizátorok modellezése

Au hatása a FeO_x aktivitására

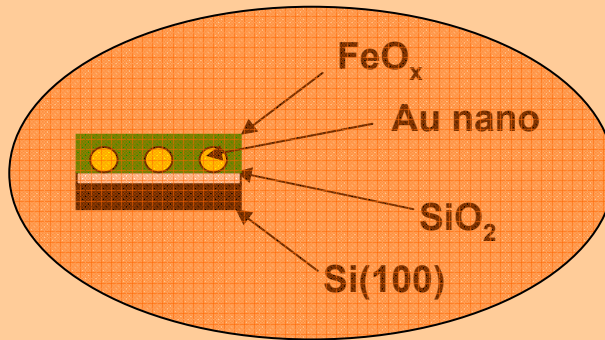
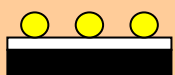
Au, 80nm



$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ PLD

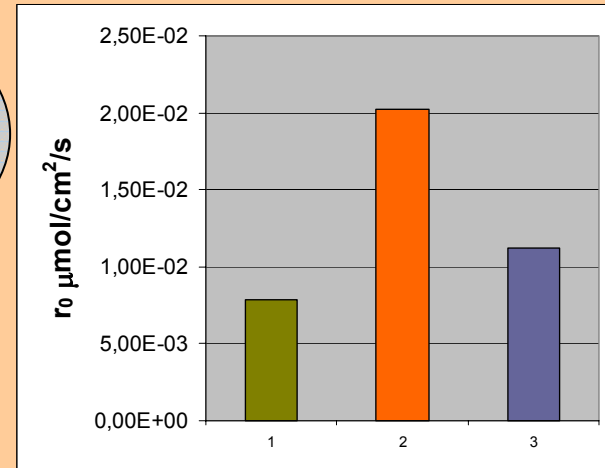
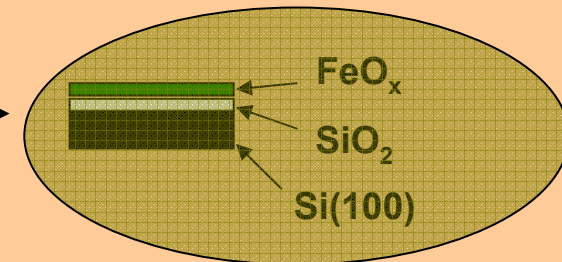


Au nano



Referencia:

SiO_2



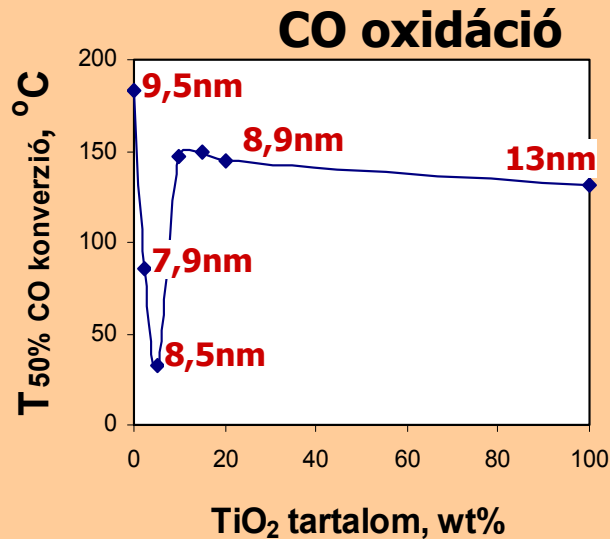
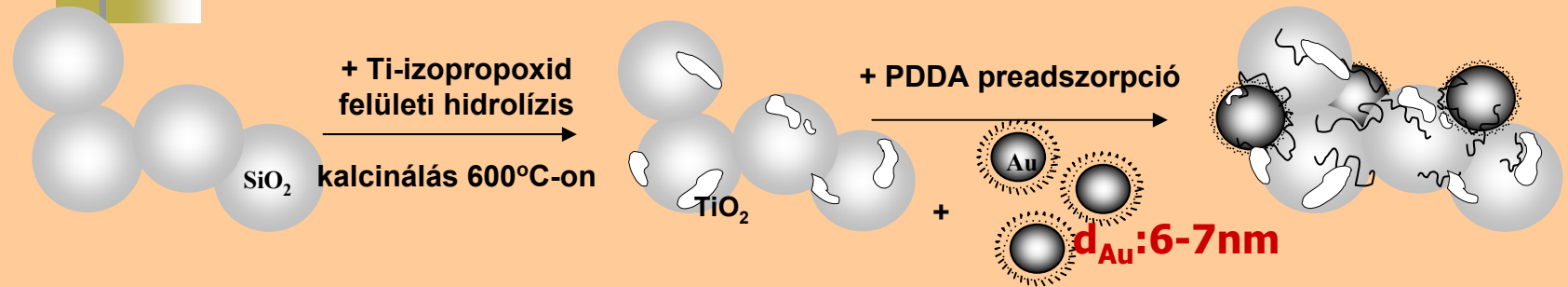
Az arany módosítja a vasoxid katalitikus aktivitását

Nanorészecskék esetén a hatás nagyobb

Aktív oxid méret- és morfológia hatásának tanulmányozása

- **Au/MO_x/SiO₂**
- **Au szolok adszorpciója nagyfelületű SiO₂ felületen**
- **Au mérethatás csökkentésére 5 nm-nél nagyobb átmérőjű Au részecskék alkalmazása**
- **Promóveálás redukálható, „aktív” oxiddal (TiO₂, CeO₂)**

Szilícium oxidon stabilizált Au-aktív oxid nanoszerkezetek



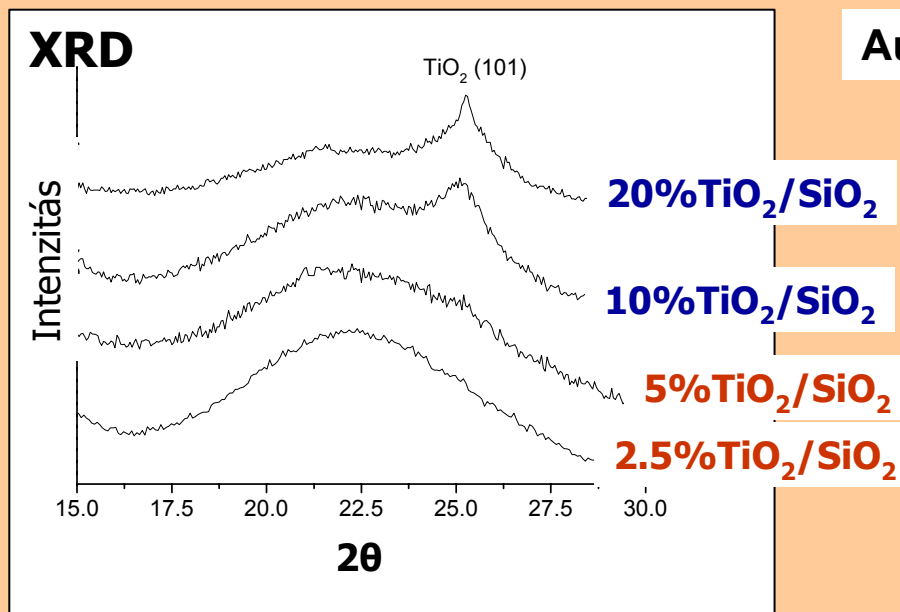
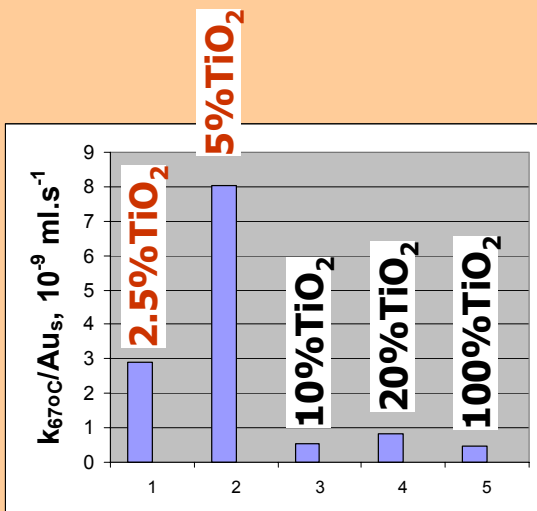
Au/TiO₂/SiO₂

Au-TiO₂ határfelület aktívabb mint Au-SiO₂

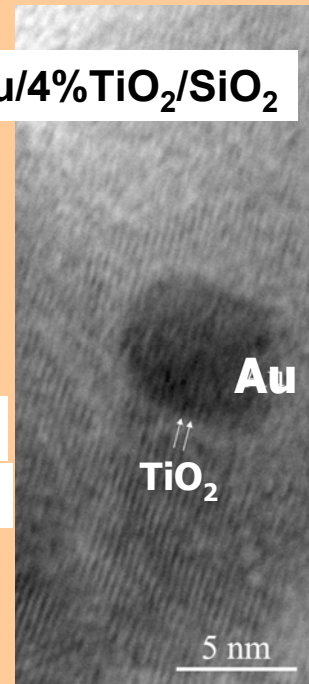
Kis TiO₂ tartalom esetén a SiO₂ és TiO₂ hordozós Au katalizátorét meghaladó aktivitás

TiO₂-vel módosított mintákban az Au méretstabilitása nagyobb mint az Au/SiO₂ ill. Au/TiO₂-ben

Au/TiO₂/SiO₂



Au/4%TiO₂/SiO₂



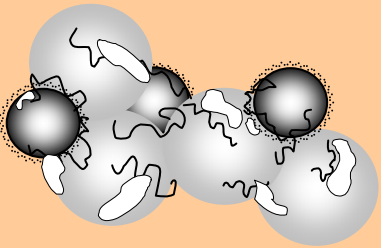
5%-nál kisebb TiO₂ tartalomnál:

röntgen-amorf szerkezet (XRD)

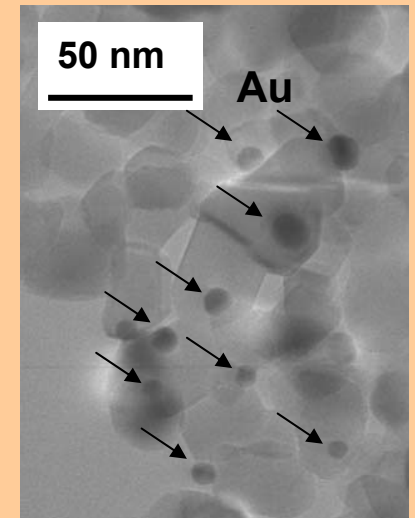
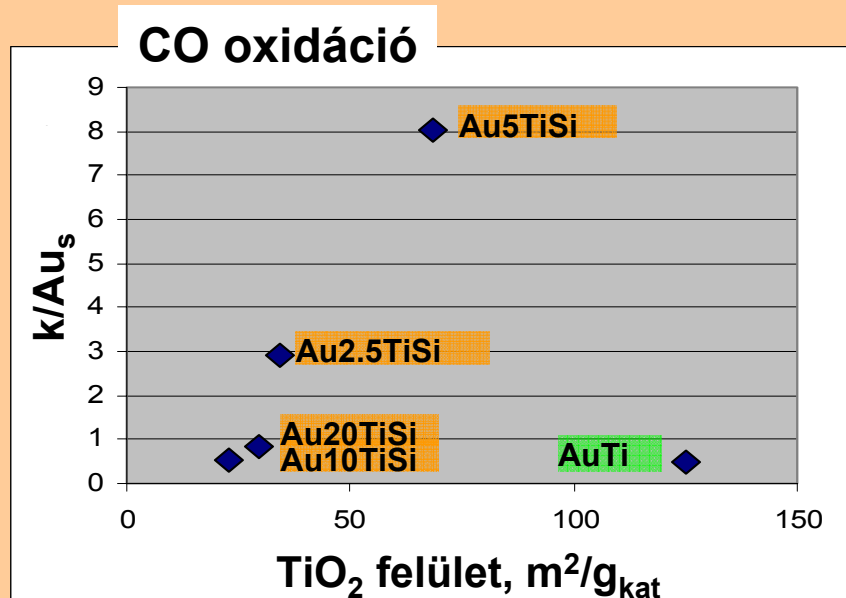
kovalens kapcsolat a hordozó SiO₂-vel (Ti-O-Si jelenléte, Raman, XPS)

nagyobb aktivitás

TiO₂ morfológia hatása az Au-TiO₂ határfelület aktivitására



Au/x%TiO₂/SiO₂



Au/TiO₂

Az aktív Au-TiO₂ „periméter” nagysága közvetlenül nem mérhető, relatív nagysága becsülhető

Au-TiO₂ határfelület aktívabb a TiO₂-vel módosított Au/SiO₂ rendszerben mint az Au/TiO₂ rendszerben

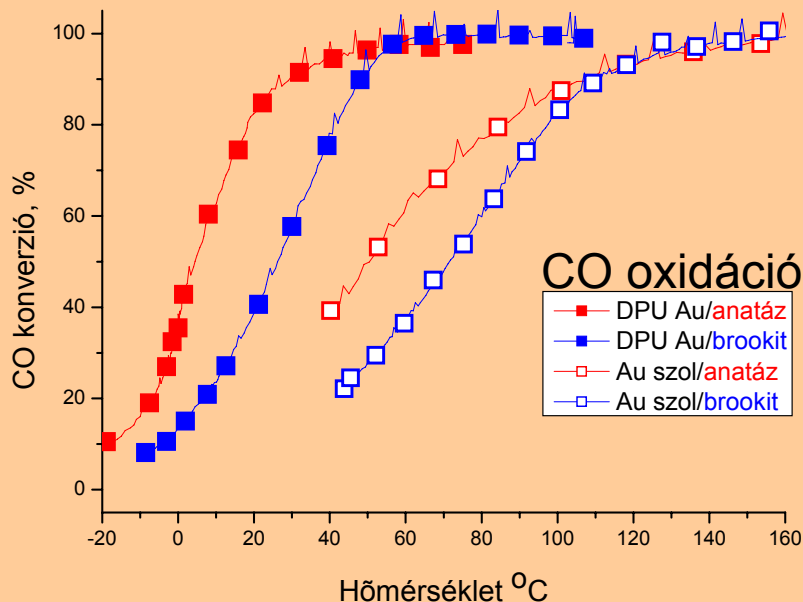
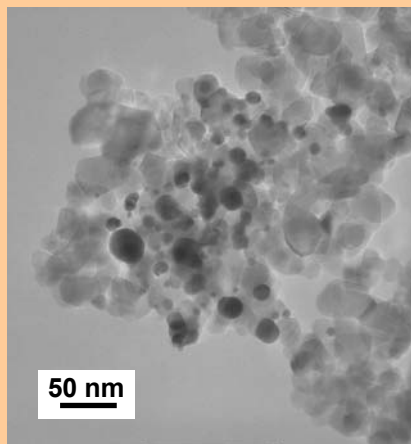
TiO₂ kristálmódosulat hatása az Au-TiO₂ határfelület aktivitására

Összehasonlított TiO₂ kristálmódosulatok:
anatáz, brookit

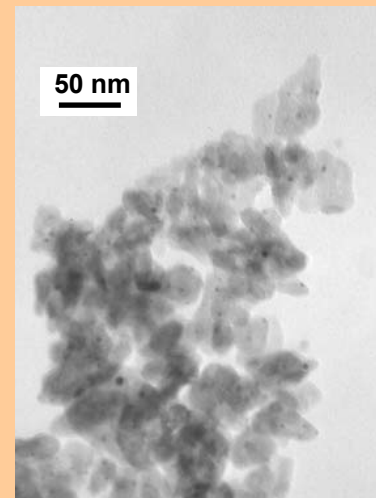
Kétféle Au felvitel:

■ : szol adszorpció ($d_{Au}=6-9$ nm) □ : karbamidos lecsapás, DPU ($d_{Au}=3$ nm)

Au szol / anatáz



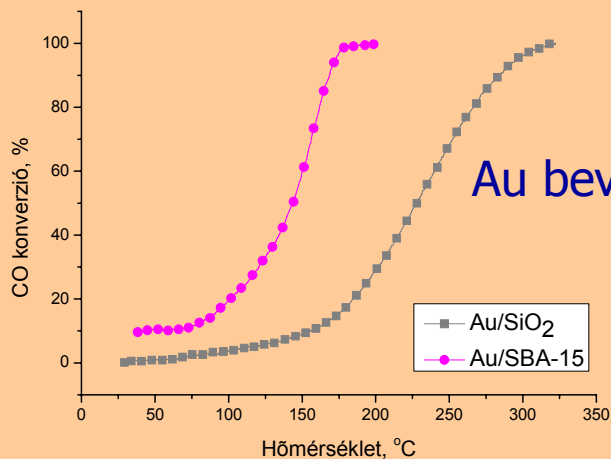
DPU Au / brookit



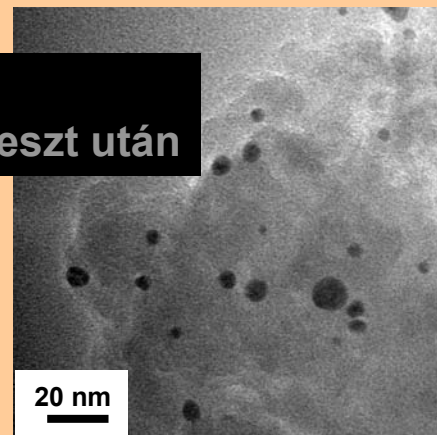
Az Au-anatáz aktívabb határfelület, mint az Au-brookit

Mezopórusos SBA-15 hordozós Au katalizátor

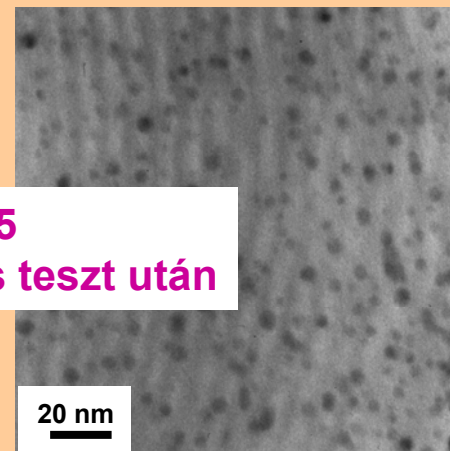
	kiindulási d_{Au} , nm	d_{Au} katalitikus teszt után, nm
<i>Au/SiO₂</i>		7,9±3,8
<i>Au/SBA-15</i> (pórusméret: 6-7 nm)	2,7±0,9	4,0±1,2



Au/SiO₂
katalitikus teszt után



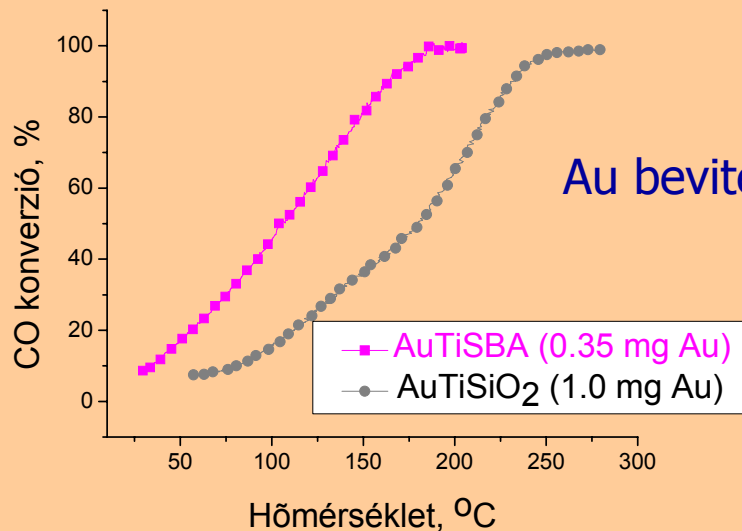
Au/SBA-15
katalitikus teszt után



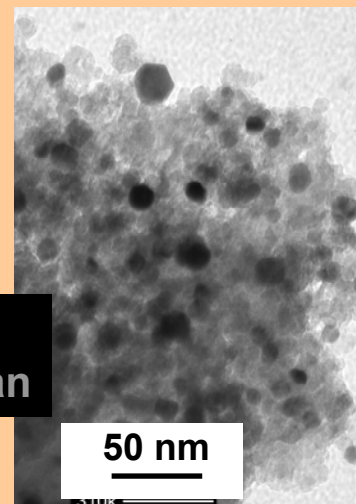
A mezopórusos hordozó növeli az Au szinterelődéssel szembeni stabilitását

Mezopórusos SBA-15 hordozós Au-TiO₂ katalizátor

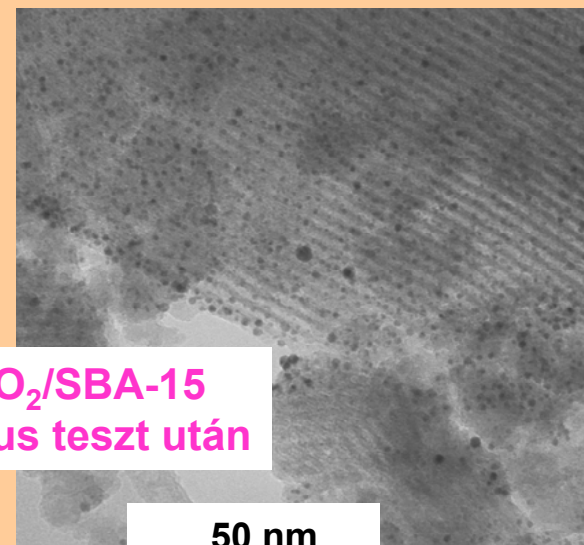
	kiindulási d_{Au} , nm	d_{Au} katalitikus teszt után, nm
<i>Au/TiO₂/SiO₂</i>	2,1±0,5	16±3,4
<i>Au/TiO₂/SBA-15</i>	5,1±2,9	4,8±1,8



**Au/5%TiO₂/SiO₂
katalitikus teszt után**



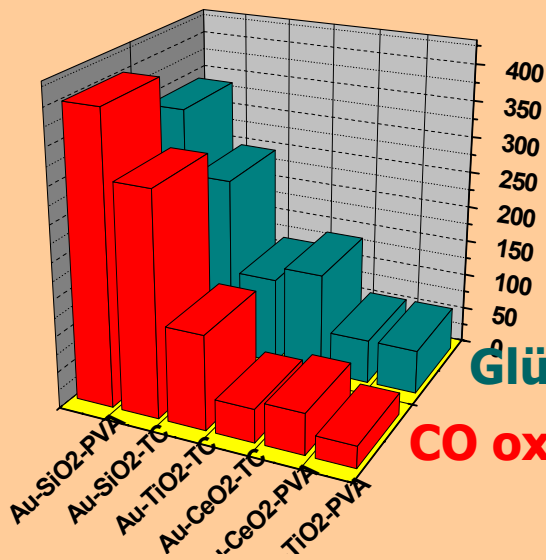
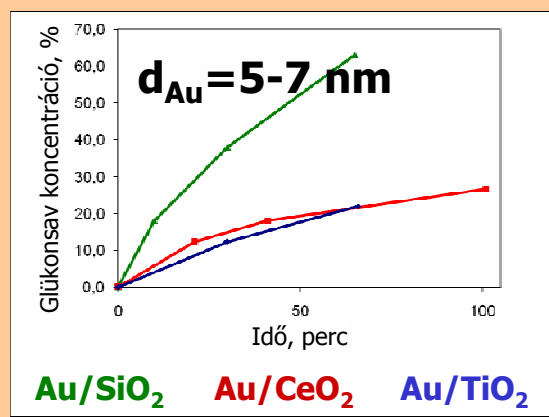
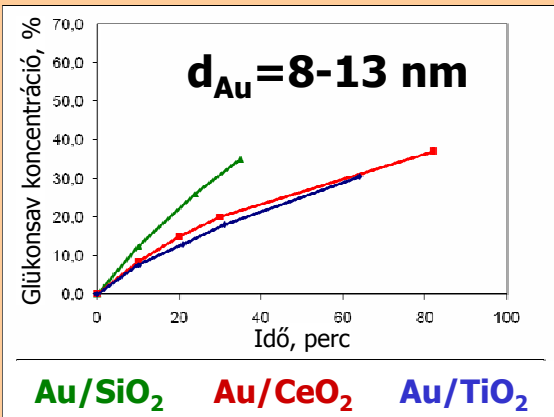
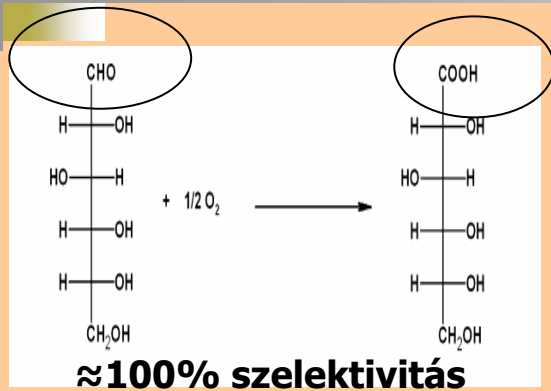
**Au/5%TiO₂/SBA-15
Katalitikus teszt után**



A mezopórusos hordozó növeli az Au szinterelődéssel szembeni stabilitását

Glükóz szelektív oxidációja

Hordozó és részecskeméret hatás



A katalizátorok aktivitás sorrendje fordított a glükóz és CO oxidációban

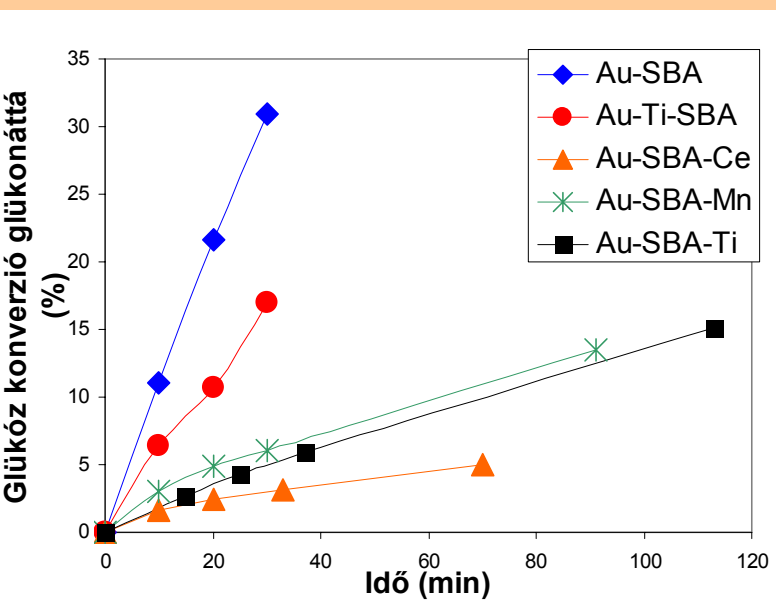
Glükóz ox., aktivitás (10 mmol/min/g_{kat})

CO ox., T_{50%} (°C)

Glükóz szelektív oxidációja

Ti-,Ce-,Mn-oxid módosító hatása Au/SBA-15-re

SBA-15 (609m²/g; 5.7nm pore size)



Minták	Au konc. (wt%)	d _{Au} (TEM) (nm)	CO oxidáció T _{50%} (°C)	Glükóz ox. aktivitás (mmol/min/g _{cat})
Au-SBA	1.8	4.0 ± 1.2	143	1.05
Au-Ti-SBA	2.5	2.9 ± 1.0	62	0.56
Au-SBA-Ti	1.8	2.7	153	0.17
Au-SBA-Mn	1.8	2.7	76	0.22
Au-SBA-Ce	1.8	5.0 ± 1.8	40	0.11

A módosító hozzáadása növeli a CO oxidációs aktivitást, de csökkenti a glükóz oxidációs aktivitást

Au felületmeghatározás H₂S kemiszorpcióval

Au felületmérése

- CO-val, O₂-vel, H₂-vel gyenge kölcsönhatás, reverzibilis kötődés, adszorpció kitüntetett centrumokon
- S-nel erős kölcsönhatás, H₂S kemiszorpció mérése ³⁵S radioizotópos módszerrel
- Kezdeti vizsgálatok Au/SiO₂, Au/TiO₂ mintákon
 - Irreverzibilis kötődés Au-n, TiO₂-n és SiO₂-n is
 - SiO₂-ről 100°C-on deszorbeálódik a H₂S
 - Au/SiO₂-n 100°C-on és 350°C-on kötött H₂S mennyiség azonos, jó egyezés a felületi Au atomok méret alapján becsült számával



Összefoglalás

Au részecskeméret hatása

Katalitikus folyamattól függő

Elektronszerkezet

Felületi morfológia

Au felület meghatározása

Au-aktív oxid határfelület hatása

Katalitikus folyamattól függő

Oxid kémiai minősége

Kristálmódosulat

Amorf szerkezet, kölcsönhatása hordozóval

Határfelület, periméter nagyságának becslése



Tervek

- Au-TiO₂ rendszer mezopórusos TiO₂ hordozó alkalmazásával, pórusmérethatás
- Au katalizátorok részecskeméret-/hordozóhatása további szerves szubsztrátumok szelektív oxidációjában
- Au-alapú kétfémes rendszerek alkalmazása különböző reakciókban (PROX, deNO_x és metán száraz reformálás)

Köszönet

Témavezető: Gucci László

Részvevők:

- Sárkány Antal
- Horváth Anita
- Beck Andrea
- Stefler Györgyi
- Koppány Zsuzsa
- Geszti Olga (MFA)
- Szarvas Tibor

- Schay Zoltán
- Benkó Tímea
- Tungler Antal

- Pető Gábor (MFA)
- Frey Krisztina
- Pászti Zoltán (KK)
- Hakkel Orsolya (KK)

Külföldi kapcsolat:

Anna Maria Venezia
Leonarda F. Liotta
Giuseppe Pantaleo

Jacques Fraissard

Norbert Kruse
Sergey Chenakin

G. Magesh
B. Kuppan

Mintapreparálás

- ***Karacs Albert, MFA***
- ***Molnár György, MFA***

Analitikai hozzájárulás:

- ***Stefánka Zsolt, IKI SBO***
- ***Katona Róbert, IKI SBO***
- ***Révay Zsolt, IKI NKO***
- ***Kocsonya András, RMKI***

HRTEM, AFM, STM, XRD, Raman, zeta potenciál mérések:

- ***Sáfrány György, MFA***
- ***Daróczi Csaba, MFA***
- ***Berkó András, SZTE***
- ***Sajó István, KK***
- ***Gubicza Jenő, ELTE***
- ***Mihály Judit, KK***
- ***Tolnai Gyula, KK***