

OTKA Zárójelentés: T043251

Arany katalizátorokon lejátszódó heterogén katalitikus folyamatok IR és XPS vizsgálata

A kutatás eredményeinek ismertetése

Számos heterogén katalitikus folyamatban fémtartalmú hordozós katalizátorokat használnak (pl. Pt, Rh, Ru, Pd, Ni/oxid, stb.) és az volt az általános vélemény, hogy az arany jelenléte nem helyettesítheti a már bevált katalizátorokat. A változás akkor következett be, amikor japán kutatók, S. Tsubota és M. Haruta az 1980-as évek végén és az 1990-es évek elején a „co-precipitation” és a „deposition-precipitation” módszerek tökéletesítésével 3-5 nm szemcseméretű aranyat tudtak diszpergálni az oxid hordozók felületére, amely lehetővé tette, hogy új fejezet kezdődjön a katalitikus folyamatok kémiájában.

Ez a felismerés indította el a kutatócsoportban az aranytartalmú katalizátorok használatát olyan reakciók tanulmányozására, amelyeket más katalizátorokon már korábban vizsgáltunk (pl. NO+CO reakció Rh és Pt/oxidon). Tovább növelte érdeklődésünket az, hogy napvilágot látott egy olyan közlemény, amely szerint az NO+CO reakcióban nem képződik –NCO felületi komplex az Au/TiO₂ katalizátoron. Az –NCO felületi komplex kialakulása és tovább alakulása nemcsak elméleti szempontból fontos, de a gyakorlat számára sem közömbös, hogy a belső égésű motorok kipufogó gázának katalitikus átalakítása közben ammónia képződik-e vagy sem. NO és CO adszorpciója valamint reakciója során alkalmunk nyílt az aranyhoz kapcsolódó molekulák segítségével a hordozó felületén elhelyezkedő arany állapotáról információt nyerni a Fourier infravörös spektroszkópia alkalmazásával. Az általunk használt készülék Biorad [Digilab. Div. FTS 155 típusú] és a hullámszám pontossága $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

Vizsgálataink első részében az NO és CO külön-külön történő adszorpcióját követtük különböző hőmérsékleten és nyomáson, majd a CO és az NO keverékét együtt engedték az Au/TiO₂, Au/MgO, Au/Al₂O₃ és Au/SiO₂ katalizátorokra, ahol az arany 1 és 5 tömeg %-ban volt jelen és a katalizátorokat a „deposition-precipitation” módszerrel készítettük.

4 Torr CO 95 K-en történt adszorpciója közben 1% Au/TiO₂-n 2178 és 2036 cm^{-1} -nél jelentek meg elnyelési sávok az infravörös (IR) spektrumon. 0,5 Torra csökkentve a CO nyomását a fenti sávok intenzitása jelentősen csökkent. 10 perces szívatas után eltűnt a két elnyelési sáv a spektrumról.

10 Torr CO 300 K-en történt adszorpciójakor az 5% Au/Al₂O₃-on és 5% Au/MgO-on 2182-2185 cm⁻¹-nél jelentek meg az elnyelési sávok. Az 5% Au/SiO₂-n a sáv kissé magasabb hullámszámnál, 2113 cm⁻¹-nél volt látható. Ezek a sávok is eltűntek a 300 K-en történt szívatas hatására. A 2178-2185 cm⁻¹-nél található sávok az oxidhordozóhoz kapcsolódó fizikailag adszorbeálódott CO jelenlétére utalnak, a 2036-2113 cm⁻¹ között megjelent elnyelési sávok pedig az arany szemcsékhez kapcsolódó CO-t jelzik.

10 Torr NO 300 K-en történt adszorpciója közben 5% Au/TiO₂-n 1747, 1630, 1583, 1487, 1315 és 1241 cm⁻¹-nél jelentek meg elnyelési sávok. Szívatas hatására alig változott a spektrum. A felsorolt hullámszámok közül az 1747 és 1583 cm⁻¹-es sávok az aranyhoz kapcsolódó NO-t jelzik, a többi a hordozó TiO₂-höz tartozik. 10 Torr NO-ban melegítve a katalizátort 673 K-ig, majd lehűtve a gázban 300 K-re és a 300 K-es tablettáról a felvett spektrumon csak kismértékű változást észleltünk.

10 Torr NO 300 K-en történt adszorpciójakor az 5% Au/Al₂O₃-on 1662, 1590 és 1569 cm⁻¹-nél jelentek meg elnyelési sávok, de 1700 cm⁻¹ felett nem voltak NO-ra jellemző sávok. 5% Au/MgO és 5% Au/SiO₂-n egyszerűbbek voltak az IR spektrumok, és csak 1718, 1697 és 1733 cm⁻¹-nél láthatók elnyelési sávok.

10 Torr NO + 20 Torr CO keverék együttes adszorpciójakor 300 K-en 5% Au/TiO₂-n ugyanazokat az elnyelési sávokat találtuk az IR spektrumon, mint amikor külön-külön történt a gázok adszorpciója. A gázkeverékben fűtve a katalizátort néhány órán át 573 K-en, majd felvéve 300 K-en az IR spektrumot említésre méltó változást nem tapasztaltunk. Növelve a hőmérsékletet 623 K felett az NO elnyelési sávjainak intenzitásai jelentősen csökkentek és 673 K-nél új elnyelési sávok jelentek meg a spektrumon 2190 és 2212 cm⁻¹-nél. Ha az adszorpció idejét növeltük 5 percről 30, 120 és 180 percre a két sáv intenzitása fokozatosan növekedett.

5% Au/SiO₂-n a gázkeverék adszorpcióját 523 K-en végezve 30 perc után 2190 cm⁻¹-nél új elnyelési sáv alakult ki. Tovább növelve a hőmérsékletet új elnyelési sáv jelent meg 2300 cm⁻¹-nél. Ha az adszorpció hőmérséklete 623 K volt, akkor a 2190 cm⁻¹-es elnyelési sáv csak az adszorpció kezdetén jelent meg a spektrumon és az idő előrehaladtával a 2300 cm⁻¹-es sáv intenzitása fokozatosan növekedett. Ha tovább növeltük az adszorpció hőmérsékletét, a 2190 cm⁻¹-es sáv már meg sem jelent és csak a 2300 cm⁻¹-es nagy intenzitású elnyelési sáv volt látható a spektrumon.

5% Au/Al₂O₃-on 573 K-en a gázkeverék adszorpciójakor új elnyelési sávok alakultak ki 2234 és 2254 cm⁻¹-nél. 300 K-en történt szívatas hatására mindkét sáv változatlanul megmaradt. Érdekes, hogy 2190 cm⁻¹-nél –ellentétben az 5% Au/SiO₂-al – nem jelent meg

elnyelési sáv a spektrumon. Növelve az adszorpció hőmérsékletét 723 K-re és ezen a hőmérsékleten tartva a katalizátort 50, 100, 125, 175 percig a 2252 cm^{-1} -es elnyelési sáv intenzitása nagymértékben megnőtt, de ezután, 300 percig folytatva a mérést már nem nőtt tovább a sáv intenzitása.

5% Au/MgO-on követve az NO+CO gázkeverék adszorpcióját növelve a hőmérsékletet, az első spektrális változást 573 K-nél észleltük, ahol 2221 cm^{-1} -nél jelent meg új elnyelési sáv. Tovább növelve a hőmérsékletet 723 K-ig a sáv intenzitása nagymértékben megnőtt. Érdekes, hogy ebben az esetben sem jelent meg a spektrumon –ugyanúgy mint az 5% Au/Al₂O₃-on – a 2190 cm^{-1} -es elnyelési sáv.

Összhangban korábbi vizsgálatainkkal fém (Rh, Pt, Au stb.) jelenléte nélkül, az oxidokon ilyen körülmények között nem jelentek meg elnyelési sávok 2100-2300 cm^{-1} között.

Az NO+CO keverék kölcsönhatása közben kialakult új elnyelési sávok azonosítására HNCO-ot adszorbeáltattunk a katalizátorokon és IR spektrumok alapján azonosítottuk a felületen kialakult komplexeket.

5% Au/SiO₂-re 200 K-en adszorbeáltatva 0,01 Torr HNCO gázt egy széles elnyelési sáv alakult ki az IR spektrumon a 2400-2050 cm^{-1} -es tartományban, melynek maximuma 2190 cm^{-1} -nél van. Növelve a nyomást 0,06 Torr-ra a 2190 cm^{-1} -es sáv intenzitása jelentősen megnőtt és egy új elnyelési sáv jelent meg 2270 cm^{-1} hullámszámnál. Ez utóbbi a gyengén kötött HNCO-hoz rendelhető, mert 200 K-en kb. 10 percig tartó szívátás hatására eltűnt a spektrumról, de a 2190 cm^{-1} -es sáv megmaradt a spektrumon. Állandó szívátás közben melegítve a katalizátort kissé csökkent a 2190 cm^{-1} -es sáv intenzitása és 253 K-nél egy kis intenzitású elnyelési sáv alakult ki 2305 cm^{-1} -nél. 300 K felett a 2305 cm^{-1} -es sáv intenzitása tovább nőtt és ezzel párhuzamosan a 2190 cm^{-1} -es sáv intenzitása csökkent. 523 K-en a 2305 cm^{-1} -es sáv intenzitása meghaladta a 2190 cm^{-1} -es sáv intenzitását és 573-623 K között eltűnt a spektrumról.

Amikor a HNCO adszorpcióját 300 K-en végeztük, akkor a 2305 cm^{-1} -es sáv kb. feleakkora intenzitással jelent meg a spektrumon, mint a 2190 cm^{-1} -es sáv. Növelve a hőmérsékletet 373 K-re a 2305 cm^{-1} -es sáv intenzitása nagymértékben nőtt miközben a 2190 cm^{-1} -es sáv intenzitása csökkent.

Amikor 1 Torr HNCO-ban melegítettük a katalizátort, akkor a 2305 cm^{-1} -es sáv intenzitása nagymértékben megnőtt, de a 2190 cm^{-1} -es sáv intenzitása ugyanakkora maradt 373-573 K között.

Ugyanilyen kísérleteket végezve arany mentes SiO₂-n a 2305 cm^{-1} -es sáv ugyanúgy megjelent a spektrumon, mint arany jelenlétében, de intenzitása kisebb volt.

Az IR spektrumok alapján megállapítható, hogy az arany katalizátorokon a CO csak gyengén kapcsolódik a katalizátorhoz, mert szobahőmérsékleten sőt 94 K-en is 10 perces szívátás után deszorbeálódik a katalizátor felületéről. A CO elnyelési sáv helye 2182-2188 cm^{-1} hullámszám között van a spektrumon mind a négy hordozónál, ezért megállapítható, hogy a hordozó jelenléte csak kismértékű hatással van a sáv helyzetére.

Az adszorbeálódott NO valamivel erősebben kapcsolódik az aranyhoz, mert szívátás hatására nem távolítható el és a spektrumon csak kismértékű intenzitás csökkenés látható.

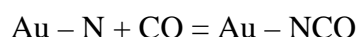
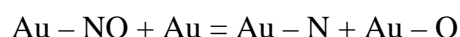
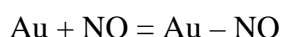
Az NO+CO együttes adszorpciójakor, szobahőmérsékleten nincs jele annak az IR spektrumon, hogy Au(NO)(CO) alakulna ki, mint ahogy ez a felületi komplex kialakult az Rh/Al₂O₃ katalizátoron. Az együttes adszorpció közben ugyanazok az elnyelési sávok jelentek meg a spektrumokon, mint a külön-külön történő adszorpciókor. Annak sincs jele a spektrumon, hogy az egyik gáz jelenléte növelné vagy csökkentené a másik gáz adszorpcióját. Új elnyelési sávok csak akkor jelentek meg a spektrumon, ha növeltük a katalizátor hőmérsékletét. Ezek az új elnyelési sávok már nagyobb mértékben függenek a hordozó összetételétől, amint ez az alábbi táblázat adataiból jól látható. Az NO+CO reakcióban képződött és a HNCO oxidokon történő adszorpciója után kialakult –NCO felületi komplex aszimmetrikus elnyelési sávjait tüntettük fel a táblázatban.

katalizátorok	NO+CO reakció cm^{-1}	HNCO adszorpció oxid hordozókon cm^{-1}
Au/TiO ₂	2187, 2210	2212
Au/MgO	2220	2223
Au/Al ₂ O ₃	2234, 2254	2255
Au/SiO ₂	2190, 2303	2305
Pt/SiO ₂	2194, 2302	2305

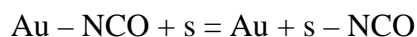
Összehasonlítva a két oszlop adatait megállapítható, hogy az NO+CO reakcióban képződő –NCO felületi komplex IR elnyelési sávjai közül a 2200 cm^{-1} hullámszám feletti értékek megegyeznek a mérés hibahatárán belül a HNCO oxid hordozókon történő adszorpciójakor kialakult hullámszám értékekkel. Ennek ismeretében állíthatjuk, hogy a reakció megkezdődése után az –NCO felületi komplex a katalizátor fémjén (Au) képződik és átvándorol az oxid hordozóra és ott stabilizálódik. Mivel a 2187-2194 cm^{-1} -es elnyelési sávok

nem jelentek meg a HNCO oxid hordozókon történt adszorpciójakor az IR spektrumon, ez azt jelzi, hogy ezek a sávok az aranyhoz kapcsolódó –NCO-tól származnak. A 2200-2305 cm⁻¹ között megjelent nagy intenzitású elnyelési sávok nem jelentek meg a spektrumokon akkor, ha az oxid hordozókra vezettük rá az NO+CO keverékét.

Az előzőek alapján az alábbi részfolyamatokon keresztül játszódik le az NO+CO katalitikus reakció



Az így kialakult Au – NCO (2187-2194 cm⁻¹ IR sáv) vándorol át a hordozóra:



Az s az oxid hordozó akceptor helyét jelöli, ez pl. Au/SiO₂ esetében az Si – NCO-t jelenti.

HNCO adszorpciója az Au/oxid katalizátorokon úgy történik, hogy a HNCO disszociatív módon adszorbeálódik az alábbi reakcióegyenlet szerint:



és a hőmérséklet növelésével átvándorol a hordozóra. Ezt a folyamatot legjobban az Au/SiO₂ katalizátornál lehet az IR spektrumok alapján követni.

Az arany mentes oxidokon a HNCO adszorpciója úgy történik, hogy a hidrogén a hordozó oxigénjéhez kapcsolódik és OH csoport alakul ki, miközben az oxid fémjéhez kötődik az NCO (pl. TiO₂-nél Ti⁴⁺ – NCO, SiO₂-nél Si⁴⁺ – NCO).

Részletes vizsgálatokat végeztünk az NO + CO kölcsönhatás bemutatására Pd/SiO₂ katalizátoron. Ezt a programot az indokolta, hogy Goodman és munkatársai (J. Phys. Chem. B 2003, 107, 2759) Pd egykristályon új elnyelési sávot észleltek az NO + CO reakcióban 2258 cm⁻¹-nél, amelyet a Pd-NCO rezgéshez rendeltek.

Ez a feltételezés teljesen ellentétben áll korábbi kutatásaink eredményeivel, amely szerint a Pd-NCO komplex ilyen magas hőmérsékleten már egyáltalán nem stabilis. A 2250-2260 cm⁻¹-nél megjelent elnyelési sávokat csak a HNCO adszorpciójakor észleltük. Mindebből arra következtettünk, hogy a Goodmanék által talált elnyelési sáv semmiképpen sem tartozhat a Pd-NCO-hoz. Eredményeinket a J. Phys. Chem. B 2004, 108, 14178-14180 folyóiratban közzétettük. Goodman és munkatársai válaszukban (Reply to „Comment on Combined in situ and infrared kinetic study of the catalytic CO + NO reaction on Pd(III) at pressures up to 240 mbar”, Christian Hess, Emrah Ozensoy, and D. Wayne Goodman) módosították korábbi elképzelésüket és a 2258 cm⁻¹es sávot a palládiumból ki-

diffundáló hidrogén és az NCO közötti kapcsolatból keletkező HNCO képződésének tulajdonították.

A $H_2 + CO$ és $H_2 + CO_2$ reakció tanulmányozására nem került sor, mert a tájékozódó mérések eredményei nem indokolták a két reakció vizsgálatának folytatását.

Megismerve az NCO felületi komplex kialakulásának körülményeit és viselkedését különböző körülmények között (TiO_2 , MgO , Al_2O_3 és SiO_2 oxidhordozós fém katalizátorokon, vákuumban, a hőmérséklet változtatásával) tovább bővítettük a hordozókat és CeO_2 -n és Rh/CeO_2 -n is megvizsgáltuk az $NO+CO$ reakciót és a HNCO adszorpcióját.

A katalizátort $RhCl_3 \times 3H_2O$ vizes oldatával készítettük a CeO_2 impregnálásával. A katalizátor porát tantál hálóra préseltük, mert nem lehetett belőle megfelelő tablettát készíteni. A mérésekhez redukált (100 Torr H_2 60 percig 673 K-en) anyagot használtunk, a ródium tartalom 1 és 5 tömeg % volt.

CO szobahőmérsékletű adszorpciójakor 2096 és 2030 cm^{-1} hullámszámnál az $Rh^+(CO)_2$ -t és 2067 cm^{-1} -nél az $Rh-CO$ -t jelző elnyelési sáv jelent meg az IR spektrumon. Szívatas hatására a sávok megmaradtak a spektrumon. Amikor az adszorbeált CO-ra NO gázt engedtünk, akkor a felsorolt CO-sávok eltűntek a spektrumról jelezve azt, hogy az NO jóval erősebben kötődik a ródiumhoz, mint a CO és csak az NO-ra jellemző sávok maradtak a spektrumon (1929, 1850 és 1753 cm^{-1}). Ha CO mentes Rh/CeO_2 -re engedtünk NO-t a hullámszámok csak kissé változtak (1925, 1853 és 1742 cm^{-1}).

Az $NO+CO$ keverék együttes adszorpciójakor 5% Rh/CeO_2 -n 300 K-en az NO-ra jellemző 1750 és 1922 cm^{-1} és a $Rh^+(CO)_2$ -t jelző 2105 és 2037 cm^{-1} -es sávok jelentek meg a spektrumon. 373 K-re melegítve a katalizátort csak kismértékű eltolódását figyeltük meg a hullámszámoknak. Új elnyelési sáv 2180 cm^{-1} -nél először 473 K-en volt észlelhető, amely 573 K-en nagyobb és szélesebb lett. A széles sáv tulajdonképpen két elnyelési sávból tevődik össze: 2210 és 2171 cm^{-1} . Ezek a sávok a tiszta hordozón, a CeO_2 -n a 373-573 K hőmérséklet tartományban nem jelentek meg. Tömegspektrometriás mérések azt mutatják, hogy a fokozatos fűtés közben a reakció 423 K-en megkezdődik és N_2 , CO_2 és kevés N_2O mutatható ki a gázkeverékben. A két sáv (2210 és 2171 cm^{-1}) stabilitását a hőmérséklet növelése közben IR spektrumok felvételével követtük. Azt tapasztaltuk, hogy állandó szívatas közben 473 K-ig gyakorlatilag nem változott a két sáv intenzitása, de tovább növelve a hőmérsékletet először a 2210 cm^{-1} -es sáv, később a 2171 cm^{-1} -es sáv tűnt el a spektrumról. Mivel az adszorbeált NO és CO valamint a reakció közben képződött N_2O , N_2 és CO_2 ezen a helyen nem ad elnyelési

sávot megállapítottuk, hogy ez a két sáv a reakció közben képződött -NCO felületi komplexhez rendelhető.

Kevés HNCO gáz 300 K-en történt adszorpciójakor a CeO_2 -n 2180 cm^{-1} -nél jelent meg kis intenzitású elnyelési sáv a spektrumon. Nagyobb HNCO nyomásnál a sáv kissé eltolódik a nagyobb hullámszámok felé. Még nagyobb nyomásnál a sáv kiszélesedett és valójában két sávból tevődött össze, az egyik $2207\text{-}2210$, a másik $2180\text{-}2184\text{ cm}^{-1}$ között helyezkedik el. Tovább növelve a HNCO nyomását 2254 cm^{-1} -nél jelent meg egy elnyelési sáv a spektrumon, amely a molekulárisan adszorbeálódott HNCO-hoz rendelhető. 300 K-en történt szívatas hatására a 2254 cm^{-1} -es sáv eltűnt csak 2210 és 2184 cm^{-1} -es sáv maradt meg. Fokozatos fűtés és állandó szívatas közben a 2210 cm^{-1} -es sáv 473 K -nél tűnt el a spektrumról, a 2184 cm^{-1} -es sáv pedig 2176 cm^{-1} -re tolódott el néhány órás 673 K -en történt szívatas közben. Mivel fűtés közben új sáv nem jelent meg a spektrumon arra a következtetésre jutottunk, hogy mindkét elnyelési sáv az -NCO aszimmetrikus rezgéséhez tartozik és a CeO_2 -hoz kapcsolódik, de két adszorpciós helyre, amely a Ce^{4+} és Ce^{3+} lehet.

Hasonló kísérleteket végeztünk 1% Rh/CeO_2 -n is. Kis nyomású HNCO hatására 2182 cm^{-1} -nél jelent meg kis intenzitású elnyelési sáv és három elnyelési sáv 2103 , 2053 és 2036 cm^{-1} -nél. Utóbbi három a HNCO bomlásából származó CO-Rh komplexek, ($\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, Rh-CO) képződésére utal. 5% Rh/CeO_2 -n csak a 2036 cm^{-1} sáv jelent meg a spektrumon. Állandó szívatas közben fokozatos fűtés közben a 2210 cm^{-1} -es sáv 473 K felett, a 2182 cm^{-1} -es sáv 673 K -en tűnt el a spektrumról.

Az IR spektrumok alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az NCO a ródiumon alakul ki és hasonlóan az arany tartalmú katalizátorokhoz a hordozóra vándorol, ahol stabilizálódik.

Amikor az adszorbeálódott $\text{HNCO}_{(a)}$ -ra 2 Torr vizet engedtünk és növeltük a hőmérsékletet ammónia volt a főtermék, Rh jelenlétében nagyobb mértékű volt az ammónia képződése.

XPS vizsgálatok szerint az oxidált Au/TiO_2 -nél az arany kötési energiája növekedett.