

A munkatervnek megfelelően elsőként Al_2O_3 hordozós Ag katalizátorokon vizsgálták az NO_x szelektív katalitikus redukcióját (DeNO_x illetve SCR) propán és propilén redukálószerrel oxigén feleslegben. A méréseket MTA-CSIC együttműködésben kezdték. A katalizátorokat inverz mikroemulziós módszerrel valamint Ag-EDTA komplexel történő impregnálással állították elő. Az Ag tartalom 1,5-6t% között változott. Megállapították, hogy a katalitikus aktivitás 3-5 t% Ag tartalomnál maximumot mutat, ami nem függ a készítés módjától és az alkalmazott redukálószerrel. A jelenséget azzal értelmezték, hogy a katalitikusan aktív helyek Ag-alumináthoz hasonló szerkezetűek, melyek lokálisan tetraédres szimmetriájúak de az első oxigén héj rendezetlen, ami a katalitikus aktivitást adja. A magyar partner XPS, H_2 -TPR és katalitikus mérésekkel vett részt a projektben.

Mivel a katalitikus aktivitás méréséhez az Ag felület *in situ* meghatározása szükséges, és erre az irodalomban nincs elfogadott eljárás, ezért módszert dolgoztak ki hordozós ezüst katalizátorok Ag felületének meghatározására. A redukált ezüst tartalmú katalizátort argonban 400°C -ra fűtik, majd 0,1-1 mL 2% $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ gázzal titrálják és kvadrupól tömegspektrométerrel (QMS) mérik a keletkező N_2 -t, valamint az N_2O fogyását. Ilyen körülmények között a N_2O katalitikus bomlása nitrogénné és oxigénné még nem indul meg, csak a felületi ezüst atomok oxidálódnak stöchiomertrikus reakcióban AgO-dá, miközben N_2 keletkezik és nincs oxigén beoldódás sem az ezüst részecskébe. A titrálás végén, általában 10-20 impulzus adagolása után, a teljes beadott N_2O impulzus reagálatlanul hagyja el a mintát. Alacsonyabb hőmérsékleten az AgO képződése lassú, emiatt a beadott N_2O -ból még 30-40 impulzus után is mérhető fogyás. 250°C -on már nem is alakul ki a teljes oxidréteg, viszont 450°C felett már a mélyebb rétegekben is oxidálódik az ezüst. A felületi oxidot 400°C -on 1% CO/Ar impulzusokkal titrálva redukálni lehet és a keletkező CO_2 mennyiségéből szintén számítható a felületi Ag atomok száma. A kétféle mérés 5%-on belül adott azonos értéket. A fenti mérésekkel valamint XPS vizsgálatokkal megállapították, hogy az ezüst 500°C feletti hidrogénes redukcióban szinterelődik, de 450°C feletti oxidálással ismét szétterül az Al_2O_3 felületén. A katalitikus aktivitás nem függött az ezüst felület nagyságától, ami alátámasztja, hogy a katalitikus centrumok ezüst-aluminátszerűek.

A továbbiakban különböző, de kontrollált méretű Ag részecskéket állítottak elő nem-konvencionális módszerekkel és ezeket rögzítették különböző hordozókra, amivel a katalitikus aktivitás-részecskeméret összefüggést tervezték vizsgálni. Ennek keretében először ezüst katalizátorok kialakulását és morfológiai tulajdonságait vizsgálták TiO_2 hordozón (P25 Degussa). Az ezüst lecsapása ezüst-nitrátnak karbamiddal, illetve hexametilén tetraminnal 60 - 80°C -on történő hidrolízisével történt. A hidrolízis során az AgNO_3 oldat pH-ja (kezdetben 3,5-4,5) fokozatosan növekszik és pH 7,2-7,5 értéket ér el. TEM vizsgálatok szerint közel 1t% Ag tartalomnál az ezüst szemcsék átlagos mérete 5-7 nm. Az Ag eloszlása egyenletes a 25-50 nm-es TiO_2 primer szemcsék lapjain. Az ezüst lecsapása a primer TiO_2 részecskék egymáshoz tapadását eredményezi, amely nagyban elősegíti a minták szűrhetőségét és mosását. A hiszterézis hurok megjelenése a BET mérésekben igazolja, hogy a TiO_2 szemcsék tapadásával makropórusok képződnek.

Ag szolok képződését vizsgálták vizes AgNO_3 oldatok gamma-radiolízisével PVP (poli-vinil-pirolidon) stabilizátor jelenlétében. Az AgNO_3 vizes oldatát 10-15 kGy dózissal sugározták be. Az OH gyökök eltávolítására, amely az Ag^0 oxidációját eredményezi, izo-propanolt használtak. A képződő szolvatált elektron és 1-hidroxi-1-metiletil gyök redukálja az Ag^+ ionokat és a stabilizátor jelenlétében Ag szol képződik. Az UV-VIS spektrofotometriás vizsgálatok szerint a szol a preparálástól függően 400-440 nm-nél mutat elnyelést, amely az Ag nanorészecskék jellegzetes felületi plazmon gerjesztésének felel meg.

A kutatási munkatervnek megfelelően készítettek Ag-Au kétfémes katalizátorokat. A kontrollált méretű Ag szol felületét HAuCl_4 oldattal módosították. Az adott nyitott áramkörű elektrokémiai rendszerben az Ag sol felülete oxidálódik (AgCl képződik) Au egyidejű leválásával a $3\text{Ag}^0 + \text{Au}^{3+} = 3\text{Ag}^+ + \text{Au}^0$ egyenletnek megfelelően, vagyis az Au cementálódik az Ag nanoszemcse felületére. Kis Au^{3+} koncentrációknál az Ag plazmon sáv 400 nm-ről vörös irányban tolódik, amely észlelést Au héjszerkezet megjelenésével magyarázzák. Etilén glikol oldószerben a TEM vizsgálatok szerint öt tetraéder kapcsolódásával pentagonális nanorészek jelennek meg. A képződő Ag-Au szollal Al_2O_3 hordozót impregnáltak. A munkaterv kiegészítéseként a kalcinált katalizátorokat nemcsak DeNOx reakcióban, hanem CO és metanol teljes oxidációjában is vizsgálták. Ezekkel a vizsgálatokkal azt kívánták tisztázni, hogy a kétféle típusú reakcióban (NO esetében redukció, CO és metanol esetében teljes oxidáció) azonosak-e a katalitikusan aktív centrumok. A DeNOx reakcióban a minták gyakorlatilag inaktívok voltak, mivel a reakció hőmérsékletén, 400°C felett a kétfémes részecskék szinterelődtek. A másik két reakcióban az Ag felület módosítása (korróziója és Au leválasztása) kis Au koncentrációknál a katalitikus aktivitás növekedését eredményezte.

A továbbiakban Haruta Applied Catalysis B 18, 115 (1998) cikke alapján kezdték el a mangán-oxiddal módosított arany katalizátorok vizsgálatát. Erre a cikkre kb. 40 hivatkozás van, de a mangán-oxid szerepe egyáltalán nincs tisztázva. Mivel az Au katalizátorok a CO oxidációban közismerten kiemelkedő aktivitást mutatnak, az volt az elképzelés, hogy a DeNOx reakciókban is ugyanazok a katalizátorok lehetnek aktívok, mivel a témavezető eddigi kutatásai szerint a DeNOx reakciókban is fontos lépés az oxidáció, azaz a NO oxidációja NO_2 -dá. Így egyedülálló lehetőség adódott volna ugyanannak a katalizátornak vizsgálatára két különböző reakcióban. Sajnos ez az elképzelés nem vált be, mivel a CO oxidációra optimalizált katalizátorok már szobahőfok körül működtek, de a DeNOx reakciók sokkal magasabb hőmérsékletén szinterelődtek és így elvesztették aktivitásukat a DeNOx reakciót követő CO reakcióban is. A fenti elképzelés keretében Au/ MnO_x , MnO_x és La_2O_3 illetve TiO_2 módosítóval szintetizált Au- TiO_2 katalizátorokat állítottak elő. Vizsgálták a MnOx hordozó tömbi szerkezetét és morfológiáját XRD, TEM és BET mérésekkel. A Mn_2O_3 -katalizátor citrát prekursorból, a Mn_3O_4 citrát prekursorból illetve MnOOH pH=9 közegben oxigénnel történő oxidációjával készült. Az oxid-fázis azonosítása XRD-vel történt. Mn(IV)oxidot permanganát oxálsavas redukciójával illetve permanganát-mangán(II)acetát sztöchiometrikus reakciójával készítették. A keletkező szuszpenzió 1-2 percen belül adszorbeálta az előzetesen tanninos redukcióval elkészített Au szolt. Au/ MnO_x minta Mn^{7+} és Au^{3+} egyidejű oxálsavas redukciójával is készült. Au/ TiO_2 (P25) és TiO_2 -dal, CeO_2 -dal, CuO-dal valamint La_2O_3 -dal módosított katalizátorok készültek DP (deposition-precipitation) módszerrel annak tisztázására, hogy a módosítók arannyal együtt történő utólagos vagy egyidejű rögzítése a TiO_2 (P25) hordozóhoz javítja-e a katalitikus aktivitást. A La_2O_3 -al módosított TiO_2 (P25) hordozó aktivitása csökkent, a $\text{Ti}(\text{lactatoOH})_2$ [Ti(IV)bis(ammonium lactato)dihydroxide] hidrolízisével módosított P25 hordozó aktivitása növekedett a CO oxidációban, de változatlanul inaktívok voltak a DeNOx reakcióban.

A munkaterv szerint a továbbiakban a MnO promoteáló hatását kellett volna vizsgálni Pd, Ag és Au alapú katalizátorokon. Mivel a Pd alapú katalizátorokat mások ekkorra már kiterjedten vizsgálták és az Ag valamint Au katalizátorok gyakorlatilag inaktívok voltak a DeNOx reakciókban, ezért 2007-ben visszatértek az Al_2O_3 alapú katalizátorok vizsgálatára. Impregnálással állítottak elő Ag/ Al_2O_3 valamint Au-val módosított Ag/ Al_2O_3 katalizátorokat és ezeken a mintákon hasonlították össze a CO oxidációt és a CO preferenciális oxidációt

hidrogén jelenlétében (PROX) a NO_x szelektív katalitikus redukciójában mutatott aktivitással. A kétféle reakciónak ugyanazon a katalizátoron történő vizsgálatát az alapkutatási érdekességen felül az indokolta, hogy a sovány üzemanyag keveréket használó gépkocsik kipufogó katalizátoraiban is ezek a reakciók játszódnak le. A katalizátorra kerülő gáz összetétele ugyan bruttó oxidatív, de van benne hidrogén és szénhidrogén is, ami az SCR-hez szükséges. A CO ezeken a mintákon már 200°C-on teljesen oxidálódott, az SCR reakciók viszont csak 400°C felett indultak. A kísérleti eredmények feldolgozása és publikálása folyamatban van.

A költségtervtől való eltérések indokolása.

Az eltéréseket részben a kormányzati döntések miatti forráselvonás, részben az IKI-nek a KK-ból történő kiválásával kapcsolatos likviditási problémák okozták. Ez utóbbiak miatt jelentős összeg maradt meg a dologi és az utazási keretből, amit az OTKA bizottság engedélyével, több OTKA maradványának összevonásával egy moduláris HPLC készülék beszerzésére fordítottunk.