

Platinafémek szerepe a kobalt nano-ötvözetek kialakulására és szekezetükre

Összefoglalás: A katalitikusan aktív fém ionjainak redukálását egy hordozó felületén kialakítva kaphatunk egy aktív katalizátort. Ezt azonban ún. katalitikus tesztekkel ellenőriznünk kell. A CO-ionok redukálása a katalizátor készítése közben nem készségesen irányítható reakció. A katalitikusan szintén aktív platina-fémek adagolásával a redukció könnyebben megy végbe.

A két fém együttes alkalmazása olyan részecskék kialakulását eredményezheti, amelyek szerkezetét nem tudjuk megjósolni. A katalitikusan is használható összetételek pontosabb jellemzésére a röntgen gerjesztésű fotonelektron spektroszkópia (XPS) mellett az EXAFS, illetve NEXAFS módszerek alkalmazása is szükséges.

Kulcsszavak: Platinafémek, kobalt, XPS, EXAFS, NEXAFS.

Abstract: The production of working catalysts can be made by reduction of catalytically active metal ions on the surface of support. This can be confirmed with the help of catalytic tests. During these processes the reduction of cobalt ions is not an easy task. With the addition of platinum metals cobalt can be reduced readily. The application of two metals results in a metallic alloy with an unpredictable structure. In order to characterize such nano-alloy particles besides x-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), EXAFS and NEXAFS methods must be used.

Keywords: Platinum metals, cobalt, XPS, EXAFS, NEXAFS.

* Dunaújvárosi Egyetem, Műszaki
Intézet, Gépészmérnöki Tanszék
Email: kovacsimre@uniduna.hu
ORCID: 0000-0003-2014-678X

[1] Fischer, F.–
Tropsch, H. (1923):
Über die Reduktion
des Kohlenoxyds zu
Methan am Eisen-
kontakt unter Druck.
Brennstoff-Chemie, 4.,
pp. 193–197.

[2] Fischer, F.–
Tropsch, H. (1925):
Methanol und Synthol
aus Kohlenoxyds als
Motorbetriebsstoff.
Brennstoff-Chemie,
No. 6., pp. 233–234.

Bevezetés

A nanométer nagyságrendű részecskék szerkezetének vizsgálatára a hagyományos, tömbi vizsgáló módszerek, mint a röntgen diffrakció nem a legalkalmasabb módszer. Az elektron mikroszkópia (TEM) egy-egy nanoméretű részecske vizsgálatára alkalmas ugyan, de ezt vákuumba helyezett mintán tehetjük meg és nem biztos, hogy a kiválasztott objektumok – nanorészecskék – a minta legjellemzőbb képviselői.

A katalizátorok készítése során – akár kis tételekben vagy akár nagy mennyiségben készülnek – az atomi vagy molekuláris lépték felől szokás megközelíteni. Ez azt jelenti, hogy ha csak egy fémből készítjük a katalizátort akkor a szóban forgó fém ionját oldószerben oldjuk és a katalizátor hordozóra felvisszük. Az esetek többségében az oldószer víz. Ha a fémion rosszul oldható vízben, avagy nem stabil a vízben, akkor komplexképzővel reagáltatjuk és a fémkomplexet használjuk. A hordozó gyakran egy oxid, pl. alumínium-oxid. A hordozót – por alakban – az említett fémiont tartalmazó oldatba keverjük, szuszpendáljuk. Az ilyen oldatot szűrjük és szárítjuk.

A következő lépésben a komplexképzőt, valamint a mintára került szerves anyagokat oxigén áramban égetéssel távolítjuk el. Ennek a lépésnek a végén az aktív fémünk oxid formában lesz, tehát redukálnunk kell. Legtöbbször hidrogénnel állítunk elő fém részecskéket. A katalizátor vizsgálata során itt merül fel, hogy milyen nagyságú klaszterek jöttek létre és a kiindulási fémionok milyen hányada redukálódott a „0” oxidációs állapotig. A nehezen redukálható fémionok esetén a reakció hőmérséklete magas kell legyen a teljes redukcióhoz. A magas hőmérsékleten viszont a nagyobb klaszterek kialakulása lesz kedvező és számolnunk kell azzal is, hogy a katalizátor felület regenerálása is csak a magasabb hőmérsékleten történhet meg és az aktív fém diszperzitása is csökkeni fog. (Diszperzításfokon a reakció számára elérhető felületi fématomok hányadát értjük. Következésképpen a nagyobb klaszterben több lesz a rosszul hasznosuló fém.)

A nemesfémek kis mennyiségben adva a katalizátorfelületre, elősegíthetik az alacsonyabb hőmérsékleten történő redukciót. Az ilyen esetek megoldására használatos a katalizátorgyártás során egy vagy akár két nemesfém használata is. A nemesfém aránya csak 5–15 atom százalék. Természetesen felmerül, hogy létrejön-e kémiai kapcsolat a két fém között. Ennek kimutatására több közvetett és néhány közvetlen módszer áll rendelkezésre. A felsorolt katalizátorkészítő lépések egy általános folyamatot igyekeznek bemutatni, de a példákat elsősorban a Fischer–Tropsch típusú katalizátorok [1, 2] közül vesszük.

Kialakult-e nanoötvözet?

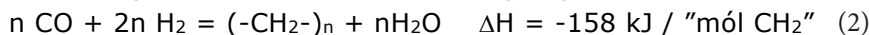
REDUKÁLHATÓSÁG

A kétfémes katalizátor redukálása során találkozhat a két fém. Amennyiben az egyik fém lényegesen készségesebben redukálódik, akkor a már redukált fémen megtörténik a hidrogén molekula kemisorpciója, azaz a:



A két fém közötti kapcsolatot közvetett és közvetlen bizonyítékok igazolhatják. Katalitikus folyamatok szempontjából a legfontosabb maga a katalizált folyamat lehet. Amennyiben a F-T (Fischer-Tropsch) folyamatban a szintézisgázból szénhidrogéneket állíthatunk elő (2).

A Fischer-Tropsch-reakció a következő képen játszódik le:



A keletkező szénhidrogének összetétele az ún. Schulz-Flory-szabályt követi [3]. A szintézisgázban a $\text{CO}:\text{H}_2$ arányt két reakcióval állíthatjuk be közel 1:2 arányban (3, 4).

Víz-gáz-reakció:



Gőz reformálás:



A F-T-reakciót jól katalizálják a Fe- és a CO-alapú katalizátorok. A katalizátorokat későbbiekben nemesfémtartalommal módosítva készítették. A nemesfémek szerepe a hidrogénnel végzett redukció előrehaladását mérve megállapítható, hogy alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik az oxidok redukciója. Az 1. táblázatban összefoglaltuk saját munka és irodalmi hivatkozások alapján néhány nemesfém hatását a CO-redukciója közben.

[3] Gucci, L.-Margitfalvi, J.-Schay, Z. (1988): A szénmonoxid katalitikus aktiválása. *A kémia újabb eredményei*, 68., Budapest: Akadémiai.

[4] Bazin, D.-Kovács, I.-Gucci, L.-Parent, P.-Laffon, C.-De Groot, F.-Ducreux, O.-Lynch, J. (2000): Genesis of Co/SiO₂ catalysts: XAS study at the cobalt LIII, LII absorption edges, *J of Catalysis*, 189., (2.), pp. 456-462.

[4] Bazin, D.–Kovács, I.–Guczi, L.–Parent, P.–Laffon, C.–De Groot, F.–Ducreux, O.–Lynch, J. (2000): Genesis of Co/SiO₂ catalysts: XAS study at the cobalt LIII, LII absorption edges, *J of Catalysis*, 189., (2.), pp. 456–462.

[5] Szamosvölgyi, Á.–Pitó, A.–Efremova, K.–Baán, B.–Kutus, M.–Suresh, A.–Sápi, I.–Szenti, J.–Kiss, T.–Kolonits, Zs.–Fogarassy, B.–Pécz, Á.–Kukovecz, Z.–Kónya A.(2024): Optimized Pt-Co Alloy Nanoparticles for Reverse Water-Gas Shift Activation of CO₂, *ACS Appl. Nano Mater*, 7., pp. 9968–9977.

[6] Guzzi, L.–Bazin, D.–Kovács, I.–Borkó, L.–Schay, Z.– Lynch, J.–Parent, P.–Laffon, C.–Stefler, G.–Koppány, Zs.–Sajó, I. (2002): Structure of Pt–CO/Al₂O₃ and Pt–CO/NaY bimetallic catalysts: characterization by in situ EXAFS, TPR, XPS and by activity in CO (carbon monoxide) hydrogenation. *Topics in Catalysis*, 20., (1–4).

[7] Guzzi, L.–Bazin, D.–Kovács, I.–Borkó, L.–Kiricsi, I.: Relation between the structure and activity of Ru-CO/NaY catalysts studied by x-ray absorption spectroscopy (XAS) and CO hydrogenation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 136., pp. 111–116.

[8] Jermwongratanachai, T.–JaCObs, G.–Ma, W.–Shafer, W. D.–Gnanamani, M. K.–Gao, P.–Kitiyanan, B.–Davis, B. H.–Klettlinger, J. L. S.–Yen, C. H.–Cronauer, D. C.–Kropf, A. J.–Marshall, C. L. (2013): Fischer–Tropsch synthesis: Comparisons between Pt and Ag promoted CO/Al₂O₃ catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation–reduction (OR) cycles. *Applied Catalysis A: General*, pp. 464–465.

[9] Bazin, D.–Borkó, L.–Koppány, Z.–Kovács, I.–Stefler, G.–Sajó, I.–Schay, Z.–Guczi, L. (2002): Re-CO/NaY and Re-CO/Al₂O₃ bimetallic catalysts: in situ EXAFS study and catalytic activity. *Catalysis Letters*, 84., (3.).

[10] Kovács, I. (2024): The Heat of Alloy Formation Determined from XPS and TDS Measurements, 2024 IEEE 7th International Conference and Workshop Óbuda on Electrical and Power Engineering (CANDO–EPE) : Proceedings, Budapest, Magyarország: *IEEE Hungary Section*, 347., pp. 127–132.

1. táblázat. A CO-X összetételű katalizátorok redukálásának jellemzői

X	A redukció kezdete és vége / °C	ΔT / °C	Referencia
Pt	100 – 400	350	[6]
Ru	150 – 500	200	[7]
Ag	180 – 550	150	[8]
Re	300 – 600	150-200*	[9]

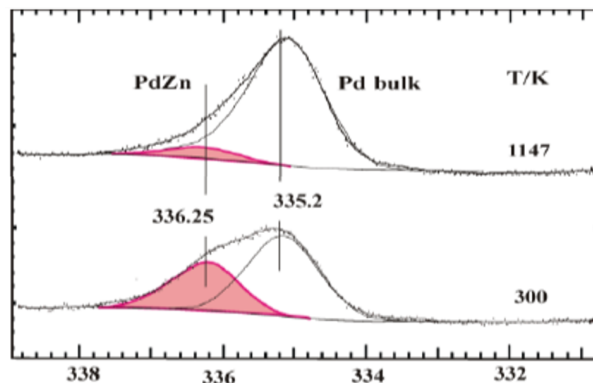
Az 1. táblázat 3. oszlopából láthatjuk, hogy a redukció hőmérséklete jelentősen csökkenthető. A hordozón lévő kobalt ionokat kb. 750–800 °C-on tudjuk teljesen redukálni [4, 5]. A nemesfémek jelenléte a redukció befejeződését mintegy 150–350 °C-kal csökkentette [6, 7, 8, 9]. A Re esetben a folyamat végén is csak teljesen redukálódott, COO / (COO + CO_n+) ≈ 0.72 hányada volt a teljes kobalt tartalomnak.

FOTONELEKTRON SPEKTROSKÓPIAI (XPS) BIZONYÍTÉK
AZ ÖTVÖZETKÉPZŐDÉSRE

Egykristályok felületén a nagyfelbontású XPS-mérésekkel megkülönböztethetjük a felületen és a tömbi fázisban lévő atomok elektronkötési energiájában a különbséget. Ha még közben ötvözet is kialakul, akkor a kölcsönható atomok elektrópályái kissé eltolódnak.

A monokromatikus AlK(alpha) röntgen-fotonnal gerjesztett spektrum a palládium felületen létrehozott PdZn felületi ötvözetéről a Pd 3d(5/2) helyzetét az 1. ábra mutatja. Az 1,05 eV-os eltolódást eredményeztek. Az energiaeltolódás mértéke arányos az ötvözet képződési entalpiájával. A kísérleti eredményekről bővebb adatok találhatóak még [10] cikkben.

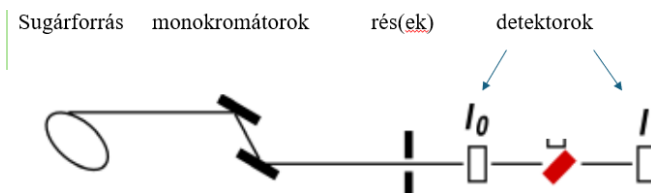
1. ábra. A Pd(100) felületre ultravákuumban felvitt Zn atomok és a felületi Pd atomok közötti ötvöződés hatására a Pd 3d(5/2) jel egy része eltolódott. A felső görbe az 1147 K-en elpárologatott Zn



Nanométer nagyságú fémrészecskék szerkezetét közvetlenül, például transzmissziós elektron-mikroszkópiával (TEM), pásztázó tűszondás mikroszkópiákkal (STM, AFM), illetve röntgen abszorpció-él finomszerkezetének elemzésével (XANES, EXAFS) deríthetjük fel. A nanoötvözetben belül az alkotó fémek elrendeződésére következtethetünk az EXAFS-spektrumok alapján. Ennek a módszernek az előnye, hogy in-situ méréseket is végezhetünk. Az ötvözetképződés és redukció, valamint a valós reakciók közben is vizsgálhatjuk a katalizátort.

A ciklotronból jövő sugárzásból monokromátorokkal a kívánt hullámhosszúságú fotonokat a mintára vezetve az abszorpció energiafüggését rögzítettük, lásd a 2. ábra. Majd a kapott spektrumból először az abszorpció-él tartományát kell leválasztani.

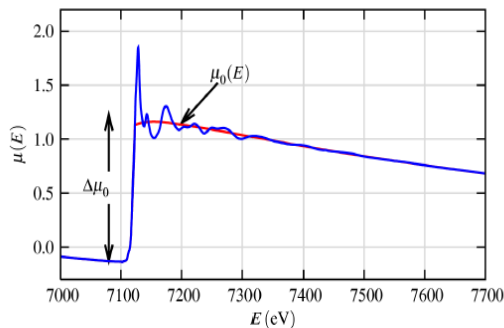
2. ábra. A mérésekhez használt berendezések sematikus elrendezése. Az ábrán balra levő ciklotrontól a pirossal jelölt mintáig. Az I és I₀ ionizációs kamrák jeleiből a Lambert–Beer-törvény szerint kapjuk a tulajdonképpeni spektrumot



[7] Gucci, L.–Bazin, D.–Kovács, I.–Borkó, L.–Kiricsi, I.: Relation between the structure and activity of Ru–Co/NaY catalysts studied by x-ray absorption spectroscopy (XAS) and CO hydrogenation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 136., pp. 111–116.

[10] Kovács, I. (2024): The Heat of Alloy Formation Determined from XPS and TDS Measurements, 2024 IEEE 7th International Conference and Workshop Óbuda on Electrical and Power Engineering (CANDO–EPE) : Proceedings, Budapest, Magyarország : *IEEE Hungary Section*, 347., pp. 127–132.

3. ábra. Egy vas tartalmú minta az XAS spektrumát mutatja



Abban az esetben, ha az abszorpció él után néhány 100 eV tartományban nincs másik elem elnyelése és jó jel/zaj-viszony mellett rögzítettük a spektrumnak ezt a részét, akkor egy újabb transzformációval áttérhetünk a „k” térbe:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

Az utóbbi függvény Fourier-transzformációjával egy a kérdéses elem körüli gyakorisági függvényt állíthatunk elő. Az utóbbi illesztésével kaphatjuk meg az ötvözetben szereplő atomok ill. ionok körül az első koordinációs öv szerkezetét. Az utóbbi esetben a tömbfázisú alkotók segítségével kapjuk meg az ötvözők saját adatait.

Mivel átlagos elrendeződést mérünk, megtörténhet, hogy egy „mag-héj” szerkezet alakul ki, mint ahogy Ru- és CO-ötvözet esetén, amit Faujasite (FAU)-típusú zeoliton hoztunk létre. A Ru-ról kiderült, hogy megvédi a kobalt „magot” levegőben az oxidációtól [7].

A tárgyalt katalizátorok a fuel-cell technológiában is használatosak [10]. Ezért a közölt módszerek jelentősége a jövőben is megmarad.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik a néhai Gucci Lászlónak és D. Bazin, valamint Schay Zoltán professzoroknak, valamint az MTA Katalizátorkutató osztálya munkatársainak.