ARANY/ÁTMENETIFÉM-OXID HATÁRFELÜLET MÓDOSÍTÁSA: A SZERKEZET ÉS A KATALITIKUS TULAJDONSÁGOK KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉS VIZSGÁLATA

Doktori értekezés

FREY KRISZTINA

Témavezető: Guczi László

MTA Izotópkutató Intézet, Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztály

2006

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, *Dr. Guczi László professzornak* a munkám során nyújtott segítségét, támogatását. Köszönet illeti Dr. *Pető Gábort, a fizikai tudományok doktorát,* aki a minták készítésén felül a munkám felületfizikai oldalának megértésében nyújtott segítséget. Köszönettel tartozom *Vargáné Dr. Beck Andreának,* aki segített a munkám során felmerülő problémák megoldásában.

Köszönettel tartozom a Felületkémiai- és Katalizátorkutató Osztály minden dolgozójának a segítségükért, és támogatásukért, valamint az Izotópkutató Intézetnek, ahol lehetőséget kaptam a doktori munkám elvégzésére.

Ezúton köszönöm meg a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék dolgozóinak a munkámhoz szükséges elméleti tudás elsajátításában nyújtott segítségüket, különösen Dr. Kiricsi Imre professzornak és Dr. Halász János egyetemi docensnek.

Köszönetet mondok még:

- Karacs Albertnek és Molnár Györgynek a modell minták készítéséért,
- Daróczi Csabának az AFM mérésekért,
- Geszti Olgának a TEM mérésekért,
- Kocsonya Andrásnak az XRF mérésekért,
- Hargittai Péternek a SEM mérésekért,
- Anna Maria Venezia-nak és Giuseppe Pantaleo-nak (Instituto per Lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Palermo, Italy) a kétfémes minták készítésében és vizsgálatában nyújtott segítségükért,
- Dr. Norbert Kruse-nak és Sergey Chenakin-nak (Université Libre de Bruxelles, Brüsszel, Belgium) a Tof-SIMS és XPS mérésekért.

Végül szeretném megköszönni szüleimnek, testvéremnek és barátaimnak a kitartó türelmüket és támogatásukat, melyet a tanulmányaim során tanúsítottak, és köszönöm a nehezebb pillanatokban nyújtott bátorításukat.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés 1

2. Irodalmi áttekintés 3

3. Célkitűzés 15

4. Mintakészítési és vizsgálati eljárások 16

4.1. Modell katalizátor készítése 16

4.1.1. Arany film és nanorészecske létrehozása 16

4.1.2. Vasoxid réteg párologtatása 17

4.2. Hordozós kétfémes AuPd minták előállítása 18

4.2.1. Kétfémes AuPd minták készítése SiO_2 hordozón 18

4.2.2. Kétfémes AuPd minták készítése TiO_2 hordozón 19

4.3. A katalizátorminták jellemzésére alkalmazott kísérleti módszerek 20

4.3.1. Fotoelektron-spektroszkópia (XPS és UPS) 20

4.3.2. Szekunderion-tömegspektroszkópia (Tof-SIMS) 22

4.3.3. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) 22

4.3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) 23

4.3.5. Atomerő-mikroszkópia (AFM) 24

4.3.6. Röntgenfluoreszcencia (XRF) 24

4.3.7. Diffrakciós módszerek 25

a) Röntgendiffrakció (XRD) 25

b) Elektrondiffrakció 26

4.3.8. Hőmérsékletprogramozott oxidáció (TPO) 27

4.3.9. CO kemiszorpció 27

4.3.10. CO oxidáció 28

5. Az Au/SiO_2/Si(100) modell minták kísérleti eredményei 31

5.1. Részecskeméret és elektronszerkezet közötti összefüggés vizsgálata 31

5.2. Az Au/SiO_2/Si(100) minták viselkedése a CO oxidációjában 39

5.3. CO oxidációs mérésben használt nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) minták „dekorálása” vasoxiddal 43

5.4. FeO_x/Au/SiO_2/Si(100) minták jellemzése 44

5.5. FeO_x-dal fedett Au/SiO_2/Si(100) minták viselkedése CO oxidációban 50

5.6. Az Au/SiO_2/Si(100) modell rendszer eredményeinek összefoglalása 56

6. A hordozós kétfémes AuPd minták kísérleti eredményei 57

6.1. A kétfémes $AuPd/SiO_2$ katalizátorminták kísérleti eredményei 57
6.1.1. Szennyezettség mértékének meghatározása TPO-val 57
6.1.2. Részecskeméret és összetétel 58
6.1.3. CO kemiszorpció 58
6.1.4. Röntgendiffrakciós (XRD) eredmények 59
6.1.5. XPS mérések 62
6.1.6. Az $AuPd/SiO_2$ minták viselkedése CO oxidációban.....66
6.2. A kétfémes $AuPd/TiO_2$ minták kísérleti eredményei.....69
6.2.1 Szerkezeti és katalitikus jellemzés 69
6.3. Az $AuPd/SiO_2$ és az $AuPd/TiO_2$ kétfémes rendszerek eredményeinek összefoglalása 72
7. Új tudományos eredmények 73
7.1. $Au/SiO_2/Si(100)$ modell rendszer vizsgálata.....73
7.2. A kétfémes $AuPd/SiO_2$ és $AuPd/TiO_2$ nem modell rendszerek vizsgálata.....74
8. Publikációk 75
8.1. Az értekezés alapját képező cikkek.....75
8.2. Az értekezéshez kapcsolódó előadások és poszterek.....76
8.3. Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó cikkek.....78
9. Irodalomjegyzék 79
10. Az értekezés összefoglalása……..…...83
11. Summary……87

1. Bevezetés

Napjainkban a nanoméretű anyagok egyre nagyobb tért hódítanak. Ennek egyik oka a miniatürizálás igénye, másik az ebben a mérettartományban megjelenő különleges tulajdonságok alkalmazása. A nanoméretű rendszerek felhasználása széleskörű, megtaláljuk őket a félvezető és elektronikai iparban, valamint a környezetvédelemben (pl. szenzorok, katalizátorok) is.

Az élet szinte minden területén találkozhatunk katalizátorokkal. A háztartásokban, az iparban mindig tökéletesebb és gazdaságosabban előállítható termékekre van szükség. Ezek nagy részéhez elengedhetetlenek a folyamatosan megújuló katalitikus eljárások, és így a katalizátorok fejlesztése.

A fokozott elvárások miatt a már jól bevált katalizátorok esetleges módosítása mellett az eddig nem, vagy csak kevéssé ismert katalitikus tulajdonságú anyagokra is ki kell terjeszteni a kutatásokat. Ilyen, katalitikus tulajdonságaiban kevéssé ismert anyag az arany is.

Az arany az egyik legrégebben ismert fém. Valószínű, hogy a neolitikum (a kőkorszak későbbi része) óta. Az emberiség már évezredek óta használja értékmérőként, az egyiptomiak Kr. e. 3000 táján már felhasználták a pénzérmékben. A legtöbb aranyat Dél-Afrikában bányásszák a Földön. Jelentős az aranybányászat még az USA-ban, Ausztráliában, Kanadában és Kínában. Az arany 80 %-át az ékszeripar használja fel, és mintegy 12%-ot hasznosít az ipar, ami más nemesfémekhez viszonyítva elég alacsony érték [1].

1.1.táblázat: Arany, ezüst, platina és palládium éves felhasználása

Alkalmazás	Arany	Ezüst	Platina	Palládium
Ipar (%)	12	66	49	94
Ékszer (%)	80	27	51	3
Egyéb (%)	8	7	-	3

Miért kedvelik az aranyat? Más anyagokkal alig reagál, ellenáll a korróziónak. A savakban nem oldódik, csak a sósav és a salétromsav keveréke a „királyvíz” oldja. A tiszta fém igen jól alakítható. Más fémekkel, például ezüsttel ötvözve keményebbé válik. Nagyon jól vezeti az áramot és a hőt.

A pénzen és az ékszeren kívül az élet számos területén használják még az aranyat. Mivel az arany közömbös elem és jól vezeti az áramot, elektronikus alkatrészekbe építik

be, valamint szenzorként is használják [2]. Az orvostudomány néhány területén szintén jól felhasználható az arany. A fogászatban fogtömésekre és pótlásokra használják különböző százalékban (0,1-99,99 tömeg %) keverve egyéb komponensekkel (pl.: Pd, Ag, Pt)[3].

Az orvostudományban használt gyógyszerek között találunk aranyalapúakat is. A XX. század első feléig az Au(I)-tiolátot használták végső kezelési megoldásnak a reumatikus izületi gyulladás esetén. Az arany komplexek jelentős szerepet kaptak a HIV fertőzés, asztma, és a malária elleni küzdelmekben. Továbbá számos Au(I) és Au(III) komplexet használnak a rák gyógyításában is. Az aranynak jelentős szerepe van a célzott gyógyszerbevitelben is, ahol a hatóanyagot egy Au-val bevont mikrokapszula segítségével juttatják a szervezetbe [4, 5, 6, 7].

Az aranynak katalizátorként való megjelenése az irodalomban 100 évre nyúlik vissza.

Elsőként 1906-ban W. A. Bone és R. V. Wheeler figyelték meg a hidrogén oxidációját arany fátyolon [8], valamint megállapították a sebességfüggést a gázfázisú reakcióban a reaktánsok nyomásától. Az arany CO oxidációban való szerepét már 1925-ben leírták [9], majd az 1950-es évektől, mint hidrogénező katalizátorként írnak róla [10, 11]. G. J. Hutchings megállapította, hogy az $AuCl_3$ nagyon hatékony katalizátor az etilén hidroklórozásában [12]. A 70-es években G. C. Bond, P. A. Sermon és G. Parravano különböző hordozón (MgO, Al_2O_3, SiO_2) kisméretű arany részecskéket diszpergáltak, azonban ezeknek az aktivitása rosszabb volt, mint más nemesfém tartalmú katalizátoroké [13, 14]. 1985-ben G. J. Hutchings megjósolta és megerősítette, hogy az arany a legaktívabb katalizátor az acetilén vinil-kloriddá való hidroklórozásában [15, 16]. Johannes Schwank az Au tartalmú katalizátorokat Pt-val , Pd-mal és Ru-mal módosította, és megállapította, hogy összefüggés van katalizátorminták szerkezete és katalitikus aktivitása között [17]. 1987 körül M. Haruta volt az első, aki bemutatta, hogy a CO oxidáció végbemegy szobahőmérsékleten, ha oxid felületen diszpergált aranyat használunk katalizátorként. Az együttlecsapás (coprecipitation) és a leválasztás-lecsapatás (deposition precipitation, DP) módszerekkel igen aktív katalizátorminták állíthatók elő [18]. Ennek következtében az elmúlt 15-20 évben az arany tartalmú katalizátorok után igen megnőtt az érdeklődés, amit a publikációk számának exponenciális növekedése is tükröz [19]. A nanoméretű Au részecskék kiemelkedő aktivitásának értelmezése még nem teljes, több ellentmondó nézet ütközik.

A következő irodalmi áttekintésben összefoglalom az arany kutatásban eddig elért legfontosabb eredményeket, valamint az általam is tesztreakcióként használt CO oxidáció eredményeit összegzem.

2. Irodalmi áttekintés

Katalitikus folyamatoknak nevezzük mindazon reakciókat, amelyekben adott - a reakció szempontjából idegen anyag - az ún. katalizátor vagy meggyorsítja az adott reakciót, vagy új reakcióutat nyit meg. A katalizátor az anyagok bármely területéről kikerülhet, lényege az, hogy megnöveli a reakciósebességet, vagy új, eddig nem létező reakció utat nyithat meg anélkül, hogy a folyamatban elhasználódna [20].

Az arany mint katalizátor csak az utóbbi évtizedben került a kutatások homlokterébe mivel a nemesfémek közül a legkevésbé használható katalitikus célokra [21]. Az arany renyhe kémiai aktivitása a betöltött 5d héjnak ([Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{1}$]), és az első ionizációs potenciál nagy értékének (888 kJ/mol) tulajdonítható. Ezért volt hatalmas meglepetés, amikor a megfelelően készített fémoxid hordozós arany katalizátor 200 K-en oxidálta a CO-ot CO_2-á.

Arany mint katalizátor

Az arany katalitikus aktivitása alapvetően három tényezőtől függ: (i) az arany részecskék alakjától, (ii) részecskeméretettől és (iii) a hordozó és a promotor megfelelő kiválasztásától.

Nanorészecskék szerepe

Fontos kérdés, hogy mi az a méret, amitől a fémrészecske elveszti a fémes tulajdonságait. Che és Benett szerint [22] nagy fémrészecske esetén a fém elektronszintjei olyan közel esnek egymáshoz, hogy pályákat alkotnak. A megfelelő szintek közötti távolság a

$$\delta \approx \varepsilon_F / N$$

kifejezéssel adható meg, ahol ε_F a Fermi szint energiája, és N az atomok száma a részecskében. Ahogy az energiaszintek közötti távolság meghaladja a kT energiát, a szintek viselkedése egymástól független lesz, és így a részecske elveszíti fémes tulajdonságát. Szobahőmérsékleten $\delta = 2{,}5 \times 10^{-2}$ eV, és ha ε_F –et 10 eV körülinek vesszük, akkor az N megközelítőleg 400 lesz, ami körülbelül 2 nm-es részecskeátmérőnek felel meg. Számos kísérleti adat mutatja, hogy a fizikai és katalitikus tulajdonságok ebben a mérettartományban kezdenek megváltozni.

A katalitikus reakcióban fém alkalmazása nanorészecskék formájában számos előnnyel jár. (i) A fém-hordozó határfelület a részecskeméret csökkenésével megnő, ami az aktív felület növekedésével jár. (ii) A nanorészecske felületén kialakuló és a környezettel kölcsönhatásban lévő szabad vegyértékek száma a méretcsökkenéssel jelentősen megnövekszik. (iii) Megváltozik az elektronszerkezet a nanométeres tartományban, ami hatással van a katalitikus aktivitásra.

Az arany általában nagy katalitikus aktivitást mutat, ha mérete nem haladja meg a 4 nm-t [23]. A kis méretnek köszönhetően a felületi atomok hányada megnő, aminek következtében ezek rezgése szabaddá válik, mozgékonyságuk megnövekszik. Az elektronpályák átfedése csökken az atomok közötti kötések átlagos számának csökkenésével, ami a kötésszerkezet lazulásához vezet. Egyidejűleg az atomok nagyobb hányada képes kapcsolatba lépni a hordozóval, valamint az arany részecske/hordozó felületének és a fém egységnyi tömegének aránya növekszik. Megjegyezzük, hogy az arany a legkönnyebben megmunkálható fém. Ez a magyarázata az évezredek óta szokásos alkalmazásnak (ötvösmunkák). Az fcc fémek legstabilabb felülete az 111. Az arany esetében még további átrendeződések, rekonstrukciók lépnek fel, úgynevezett „halszálkás szerkezet" amit az fcc és a hcp rendeződés váltakozása okoz [24]. Gázok adszorpciója, felületi reakciók befolyásolhatják, „felszabadíthatják".

A fémfelület növelése a részecskeméret csökkentésével csak bizonyos határig lehetséges úgy, hogy közben a fémes tulajdonságait is megtartsa. A röntgen fotoemissziós (XPS) mérésekből megállapítható, hogy a nanométeres mérettartományban a fémrészecskék kötési energiája 1-2 eV-al is eltérhet a tömbi értékektől a magasabb kötési energiák fele [25], tehát a kisméretű részecskék viszonylag elektronhiányos állapotba kerülnek. Az arany részecskék méretének 2 nm alá csökkentése fizikai és kémiai tulajdonságok változását eredményezi a tömbi aranyéhoz képest [26, 27]. Ez a méret megfelel 3-4 atomrétegnek a hordozón, ha az arany részecskék alakja félgömb [28].

A nanométeres tartományban lévő fémrészecskék előállításával és elektronszerkezetének tanulmányozásával korábban az Osztályon Horváth Dénes és a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetben (MFA) Pászti Zoltán foglalkozott. Kis energiás ionbombázással Ag, Au és Cu nanorészecskéket állított elő Si egykristályon 29, 30]. Az Ag fotoelektron-spektrumából megállapította, hogy a törzsállapotok nagyobb kötési energiák felé tolódnak el, valamint a vegyértéksáv átrendeződik [31].

Horváth impulzuslézeres párologtatással (PLD) $Au/SiO_2/Si(100)$ és $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ mintákat állított elő. Megállapította, hogy a kis energiájú Ar^+ ion

bombázással létrejött Au részecskék elektronszerkezetében a vegyértéksáv eltolódott a részecskeméret csökkenésével a magasabb kötési energiák felé [32]. Bár a készített mintákon a CO oxidációját tanulmányozta, nem végzett kísérleteket annak megállapítására, hogy a részecskeméret önmagában, azaz inert hordozóra helyezve, gyakorol-e hatást az arany nanorészecske katalitikus aktivitására.

Hordozó és promotor szerepe

A kisméretű arany részecskéket tartalmazó megfelelő fémoxid (TiO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4 vagy NiO) hordozós katalizátorok számos reakcióban igen aktívak pl. a CO oxidációban [33, 34]. CO és CO_2 hidrogénezésében ZnO és ZrO_2 hordozón nagy aktivitásúak az arany nanorészecskék [35, 36].

Ez arra mutathat, hogy a kis arany részecskék katalitikus aktivitásának felépüléséhez változó vegyértékű oxid hordozóra van szükség. Fontos a hordozó szerepe és a hordozó anyagának kiválasztása függ a reakció típusától. Néhány fémoxid a CO oxidációban használható, különösen a félvezető oxidok, mint a TiO_2 és a Fe_2O_3. A szénhidrogének szelektív oxidációjához a megfelelő hordozó a TiO_2 vagy a Ti-szilikát. Kis hőmérsékletű CO oxidációban a legaktívabb katalizátor az $Au/Mg(OH)_2$, a katalitikus aktivitás azonban lecsökken 3 hónap múltán, ami a nanorészecskék szerkezetének változásával magyarázható. A hordozómentes arany aktívabb a hidrogén oxidálásában, mint a CO oxidációban [37].

A megfelelő fém-oxid komponensek nemcsak hordozóként, hanem promotorként (kis mennyiségben) alkalmazva inert hordozón is Au részecskékkel szinergikus hatást mutatnak, amennyiben az Au-fémoxid határfelület kialakul a katalizátorban [34]. Például különböző MO_x (fémoxid) hozzáadása az Au/Al_2O_3 katalizátorhoz, befolyásolja a kis hőmérsékletű CO oxidáció konverzióját.

Arany részecskék alakja

Az arany részecskék nem egységes méretűek és az aranykrisztallitok legvalószínűbb alakja nem félgömb. A krisztallitok szerkezeténél összefüggés van a felszín területe, a határfelület hossza és a részecske átmérője között. A hordozó és az arany részecskék közötti kapcsolat nagyon fontos, mivel általánosan elfogadott, hogy az aktív centrumok az arany részecskék, a hordozó és a gázfázis hármas határfelületén alakulnak ki. A katalizátorkészítés módjával a lerakódott arany részecskék hordozóval való érintkezési szöge változik. Például a leválasztás-lecsapás (deposition-precipitation, DP) módszerrel

készített katalizátormintáknál félgömb alakú részecskéket kapunk TiO_2 hordozón. Ezzel ellentétben impregnálással gömb alakú részecskék képződnek a hordozó tetején. A különböző érintkezési szög befolyásolja a katalitikus aktivitást, például az impregnálással készített minta nagyobb aktivitást mutatott a propilén oxidációjában [28].

Az arany katalitikus reakciói

Az arany tartalmú katalizátorok reakciókészségét számos katalitikus reakcióban vizsgálták már. Ebben a fejezetben röviden bemutatok néhány alkalmazási területet, melyek közül a CO oxidációt részletesebben leírom, hisz a doktori értekezésemben bemutatott arany tartalmú katalizátormintákat is ezzel a reakcióval vizsgáltuk.

Nitrogén-oxidok redukciója

A hordozós arany katalizátorok a nitrogén-oxidot hidrogén jelenlétében átalakítják alacsony hőmérsékleten N_2O-vá, közepes hőmérsékleten N_2-vé, és magas hőmérsékleten pedig NH_3-á. Az Au/Al_2O_3 katalitikus aktivitása az N_2O/H_2 reakcióban drasztikusan megnövekszik fémoxidok hozzáadásával, az $Au/Rb_2O/CeO_x/Al_2O_3$ és az $Au/Li_2O/CeO_x/Al_2O_3$ bizonyult a legaktívabbnak. Környezetvédelmi szempontból igen fontos az autók kipufogógázaiból a nitrogén-oxidok redukálása [38]. Ueda és Haruta [39] megmutatta, hogy oxigénmentes környezetben az arany tartalmú katalizátorok felülmúlják az alkalmazott „három-utas” katalizátorokat a NO CO-dal való redukálásában. További előnye az arany tartalmú katalizátoroknak, hogy szelektívebbek N_2-re, és kevésbé érzékenyek a nedvesség mérgező hatására, mint a legtöbb átmenetifém-oxid katalizátorok.

Parravano [40] a hordozott arany katalizátorokkal a NO hidrogénnel történő redukcióját vizsgálta. Megállapította, hogy a SiO_2 hordozós katalizátor mutatja a legkisebb, míg az Al_2O_3 a legnagyobb N_2 szelektivitást. Valamint az Al_2O_3 és a MgO hordozó esetén az Au részecske méretének növelésével a szelektivitás csökken. A SiO_2 hordozó esetén nem találtak összefüggést az Au részecske mérete és a szelektivitás között.

Lee és Schwank „in situ” FTIR spektroszkópiával vizsgálta a hordozós arany katalizátorok adszorpciós tulajdonságait [41]. Megállapították, hogy ha az Au/SiO_2 és az Au/MgO katalizátorokon a CO adszorpciót megelőzően NO adszorpció történik, akkor a minták elveszítik a CO adszorpciós képességüket. Tehát az arany affinitása a NO-hoz erősebb, mint a CO-hoz.

Haruta és Ueda a NO propilénnel való redukcióját vizsgálta Au/Al_2O_3 katalizátoron, majd ezt promoveálták Mn_2O_3-dal [42]. Mindkét esetben jó aktivitást kaptak.

Ichikawa és munkatársai NaY zeolit és $AuCl_3$ só szilárdfázisú ioncseréjével állítottak elő Au/zeolit katalizátormintákat, és ezeket vizsgálták NO redukciójában CO-dot [43], majd H_2-t alkalmazva redukálószerként [44]. A szénmonoxiddal történő redukció során a katalizátor sztöchiometrikusan kemiszorbeálja a CO-ot 200-300 K-en. Az IR eredmények azt mutatják, hogy arany-karbonil részecskék keletkeznek és stabilizálódnak a zeolit pórusaiban.

A trimetil-amin lebontásában az $Au/\alpha\text{-}Fe_2O_3$ és az $Au/NiFe_2O_4$ a legaktívabb, ami a vas nitrogén vegyületekkel történő nagy aktivitásával magyarázható.

A szénhidrogének oxidációja

A CH_3OH, HCHO és a HCOOH vegyületek elégetésében az $Au/\alpha\text{-}Fe_2O_3$, valamint az 1 tömeg % fémtartalom alatti $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ és $Pt/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$ mutatják a legnagyobb aktivitást 373 K alatt [45].

A Co_3O_4 hordozós arany katalizátor bizonyult a legaktívabbnak a szénhidrogének teljes oxidációjában [46]. Az arany tartalmú katalizátorok rosszabb minőségűek a Pt és Pd tartalmúaknál a telítetlen szénhidrogének oxidációjában (pl. propilén), viszont aktívabbak a telített szénhidrogének oxidációjában (pl. CH_4, C_3H_8). Ennek az oka, hogy a Pd és Pt sokkal erősebben képes adszorbeálni az olefineket, mint az arany [37].

Az alkolok szelektív hidrogénezésében az 1 %Au/C katalizátor bizonyult a legjobbnak [47]. A vegyiparban a szénhidrogének szelektív oxidálásához olcsó és tiszta oxigénre van szükség, ennek megvalósításában előnyös szerepe van az arany tartalmú katalizátoroknak [48].

CO és CO_2 hidrogénezése

A hidrogénezési reakciók aktivitása nagymértékben függ a fémoxid hordozótól. A CO_2 konverzió növekszik a hordozóban lévő fém kationok elektronegativitásának növekedésével, míg a metanol képződés szelektivitása csökken [49]. A bázikus fém-oxidok (ZnO) a legjobbak a metanol előállításában, míg a savas fém-oxidok (TiO_2) jórészt CO-ot termelnek fordított vízgáz reakcióban. Az együttlecsapással készített Au/ZnO és Au/ZrO_2 katalizátorminták a CO és CO_2 hidrogénezésében metanolt eredményeznek, míg más nemesfémtartalmú katalizátor esetében CH_4-t kaptak [35].

Az Au/ZnO minta szelektivitása nagyobb a CO hidrogénezésekor (70%, 423K) mint a CO_2 hidrogénezésében (50%, 423K) [36].

Halogén tartalmú vegyületek reakciói

Az arany Co_3O_4 vagy Al_2O_3 hordozón éppen olyan aktivitással rendelkezik, mint a Pt katalizátorok a freonok (CCl_2F_2) és a halogénezett metán származékai (klórmetán) katalitikus oxidációjában, valamint a két hordozó közül a Co_3O_4 bizonyult aktívabbnak. Ezen kívül azt találták, hogy az Au/LaF_3 olyan aktív, mint a Pt/LaF_3 katalizátor a HCN szintézisében [50].

Az arany tartalmú katalizátorok előnye ezekben a reakciókban, hogy sokkal stabilisabbak, mint a platina tartalmúak [51].

CO oxidáció

Mivel az értekezésemben a CO oxidációja, mint teszt reakció szerepel, ezt részletesebben szeretném itt leírni. A fenti reakció bizonyos körülmények között már szobahőmérséklet alatt is lejátszódik és stabilitását megtartja, ezért e katalizátort szagtalanításra használják a környezetvédelemben, kereskedelmi forgalomban.

Hordozott arany katalizátoron a legtöbbet vizsgált reakció a CO oxidációja. Parravano volt az első, aki még az 1970-es években felismerte, hogy a MgO hordozós arany katalizátorok jó aktivitást mutatnak a CO oxidációs reakcióban [52]. Haruta és munkatársai vizsgálataikban a 3d átmeneti fémek oxidjait választották hordozónak. A fém nanorészecskék előállításához általánosan használt eljárások alkalmazása mellett kifejlesztették az együttlecsapás módszerét, amely por alakú nagy diszperzitású arany katalizátorok szintetizálására hasznos módszer, különösen az Au/Fe_2O_3, Au/Co_3O_4 és Au/NiO rendszerek előállítására [33]. Aktív Au/TiO_2 katalizátor is előállítható ezzel a módszerrel. A módszer lényege, hogy a szintézis során az arany só vizes oldatának és a megfelelő fém-citrát vizes oldatának elegyéből Na_2CO_3 oldat hozzáadásával csapatják ki az Au/fémoxid csapadékot.

A vizsgált együttlecsapás módszerével készített katalizátorok közül a legnagyobb aktivitást az α-Fe_2O_3, Co_3O_4 és NiO hordozós mintákon mérték [53]. Ezek a katalizátorok akár 200 K-en is képesek oxidálni a CO-ot, és kiemelkedően nagy aktivitást mutattak a por alakú arany, vagy a fém nélküli hordozókkal szemben. Ezen katalizátorok sokkal aktívabbak és stabilisabbak, mint az általánosan használt hopcalite (kevert oxid, amely főleg Mn-t és Cu-t tartalmaz). A minták nagy aktivitása azzal magyarázható, hogy a

hordozó oxidban változó vegyértékű fém található. Az arany nanorészecskék és a hordozó között kialakult kölcsönhatás következtében az oxigén vakanciák száma nő a hordozóban, amely az arany részecskék aktivitás növekedését eredményezi. Az XRD vizsgálatok alapján az átlagos arany részecskeméret az Au/α-Fe_2O_3 katalizátor esetében 5 nm. Az impregnálással és leválsztás-lecsapatással (deposition precipitation, DP) módszerekkel készített mintákban az átlagos Au részecskeméret sokkal nagyobb, valamint az aktivitásuk sokkal kisebb.

A leválasztás-lecsapatás (deposition-precipitation, DP) nagy diszperzitású arany készítésére csak MgO, TiO_2 és Al_2O_3 hordozó alkalmas [54]. A módszer előnye, hogy az arany részecske bármilyen szerkezetű hordozóvázra felvihető legyen az katalizátorágy, méhkas struktúra vagy vékony filmréteg. Az egyetlen fontos megkötés, hogy a hordozóváz anyaga nagy, lehetőleg minimálisan 50 m^2/g fajlagos felülettel rendelkezzen.

Az együttlecsapással előállított Au/α-Fe_2O_3, Au/Co_3O_4 és Au/NiO katalizátorokban az arany részecskék mérete nagyfelbontású elektronmikroszkópos (HRTEM) mérés alapján 4,1 nm, mely jó egyezésben van az XRD-val meghatározott krisztallit mérettel [33]. A TiO_2, α-Fe_2O_3 és Co_3O_4 hordozós arany katalizátorok esetében a felületi arany atomokra számított átalakulások száma majdnem független a hordozótól, és a 4 nm alatti átmérővel rendelkező arany részecskék esetében erősen növekszik a méret csökkenésével [55, 56]. E három minta közül az Au/TiO_2 katalizátornak van a legkisebb aktivitása és az egységnyi felületre vonatkoztatott átalakulások száma a legkisebb.

Amint azt már láttuk, a CO oxidációs reakcióban nagy aktivitást mutató katalizátorok esetében igen fontos kérdés a preparálás módja. A korábban már felsorolt preparálási módoknál az egyik legfontosabb paraméter a megfelelő pH érték [57, 58], amely a részecske méretét és stabilitását meghatározza [59].

Zeolit és $AuCl_3$ vagy $HAuCl_4$ keverékének hevítésével szilárdfázisú ioncsere játszódik le [60]. Ichikawa az így előállított NaY zeolit hordozós arany katalizátorban pozitívan töltött arany részecskéket azonosított, és nagyobb aktivitást figyelt meg ez esetben, mint fémes arany jelenlétében [44]. Galvano és munkatársai is hasonló következtetésre jutottak az Au/Fe_2O_3 katalizátor vizsgálatakor, és hangsúlyozzák az Au^+ és az Au^{3+} részecske fontosságát a katalitikus aktivitás kialakulásában [61].

Horváth impulzus lézeres párologtatással készített modell, Si(100) hordozós katalizátormintákat vizsgált CO oxidációs reakcióban. A vizsgált minták katalitikus aktivitása az Au/FeO_x/SiO_2/Si(100) > FeO_x/SiO_2/Si(100) > Au/SiO_2/Si(100) > SiO_2/Si(100) sorrendben csökkent. Megállapította, hogy a nagy katalitikus aktivitáshoz

három feltétel egyidejű megvalósulására van szükség. Az egyik, a 3-4 nm átmérőjű fémes arany részecskék jelenléte. A másik, egy amorf, az arany részecskékkel a határfelületi rétegben szoros kölcsönhatásban lévő, oxidált állapotú vas-oxid hordozó. A harmadik, enyhén redukált vas-oxid oxigénhiányos helyekkel. Az előkezelések hatását is vizsgálta és megállapította, hogy az oxidált állapotú minta a legaktívabb a CO oxidációs reakcióban. Redukciós kezelések hatására a hordozó és az Au részecskék gyenge migrációja figyelhető meg, aminek következtében lecsökken a felületi arany koncentrációja [32].

Horváth együttlecsapás módszerével készített Au/FeO_x katalizátorminta vizsgálatánál megállapította, hogy hasonlóan a modell rendszerhez itt is az aranyat tartalmazó katalizátorminta mutatott jelentősen nagyobb aktivitást, mint a tiszta hordozó. A CO oxidációs reakcióban mutatott nagy aktivitás kialakulásához alapvető a hordozó és a részecske között kialakuló elektronos kölcsönhatás. A kölcsönhatás kialakulásához elengedhetetlen az arany/hordozó határfelületi rétegben megjelenő oxigén hibahely, és ugyanezen a határfelületi rétegen szuperoxid formájában aktiválódó oxigén [62].

Az Au-Fe/HY katalizátor vizsgálatakor Horváth és Fraissard megállapították, hogy nagy katalitikus aktivitáshoz fémes arany jelenlétére van szükség, valamint a vas promotorként hat az arany részecskék katalitikus aktivitására [63].

Az arany kiemelkedő katalitikus aktivitásában elengedhetetlen feltétel a kis részecskeméret. Az irodalomban különböző elméleteket találunk ennek a jelenségnek a magyarázatára, de még egyértelmű magyarázat nem áll rendelkezésre.

Az egyik feltételezés szerint a fémoxid hordozónak fontos szerepe van abban, hogy megakadályozza a kis arany krisztallitok szinterelődését a reakció alatt. Az Au/MO_x határfelületnek pedig döntő szerepe van az oxigén aktiválásában. A fémoxid arany részecskék méretét stabilizáló hatásának eredete még nem ismert, azonban valószínű, hogy a felületi hibahelyek játszanak döntő szerepet az arany részecskék nukleációjában.

Mint említettem a tömbi arany inert fémnek tekinthető. Következésképp az arany felszíne és az adszorbátum (CO vagy CO_2) között a kötés nagyon gyenge. A CO adszorpciója palládiumon, vagy platinán jóval erősebb. A CO és az arany felszín közötti kötés gyenge, majdnem teljes mértékben a CO molekula felől a fém felé történő elektronátadásnak köszönhető. A σ-kötés a CO és az arany között gyengül a borítottság növekedésével.

A CO és az aktivált oxigén között a reakció a hordozón megy végbe, vagy az Au/MO_x határfelületen [64], vagy az arany részecskén. Számos kutató feltételezi, hogy a CO adszorpció a fém aranyon [65], nagyobb parciális CO nyomás esetén pedig a fém arany és

a hordozó határfelületén történik [28]. A kis arany részecskék viselkedése és az aktív helyek természete még nem teljesen tisztázott, itt most néhány lehetséges elképzelést vázolok fel.

- Az elektronikus átmeneti szerkezet szerint létezik egy átmeneti állapot a tömbi állapot és a különálló arany atomok viselkedése és elektronszerkezete között. Az Au részecske és a fémoxid közötti határfelületek gyenge kölcsönhatása figyelhető meg, ami speciális kristályorientációt eredményez. A 3-4 nm nagyságú arany részecskék kb. 1000 atomból állnak, aminek kb. 40 %-a van jelen az arany/hordozó határfelületen.
- Az Au felületen speciális helyek találhatók. Mint ismeretes, a CO kötés jóval erősebb egy lépcsős felszínen, mint egy sima (111) teraszon. Néhány kis molekula adszorpcióját, deszorpcióját és felületi reakcióinak ab initio modellezését végezte el Nørskov különböző orientációjú arany felületeken [66, 67]. Azt találta, hogy az oxigén disszociatív adszorpciója endoterm az Au(111) kristálylapon, valamint közel nulla az entalpiaváltozás a lépcsős Au(211) felszínen. A részecskeméret csökkenésével a lépcsők relatív száma, és más hibahelyek mennyisége növekszik, ezzel magyarázható a kis részecskék nagyobb katalitikus aktivitása. Hasonló viselkedést eredményez a feszültség hatás, amely hibás illeszkedés következtében jön létre az Au/hordozó határfelületen.
- Néhány kutató ionos arany jelenlétét feltételezi [68, 69]. Az Au(I) kation eléggé stabil marad a redukáló környezetben és a fémes arany szomszédságában. Az Au/$Mg(OH)_2$ katalizátor Mössbauer spektroszkópiai vizsgálata során találtak Au(I) -t, mely az $Mg(OH)_2$ és az Au részecske közötti határfelületen volt található. Azonban TiO_2 hordozó esetén az Au(I) nem található. Egy aktív Au(I)-OH forma megjelenését javasolták [70], ennek létezésére a döntő bizonyíték még hiányzik. Az aranyion mellett a fémes arany jelenlétére is szükség van minden esetben a katalitikus aktivitáshoz [71].
- Elektromos kölcsönhatás jön létre az arany és a hordozó között. Oxidációs kezelés hatására az Au/Fe_2O_3 katalizátoron FeO(OH) forma jelenik meg a FeO mellett. Ez oxigén vakanciákat eredményez a felszínen. Amikor ezek feltöltődnek, az O_2 adszorpciójával delokalizált elektronok jönnek létre, valamint a kis arany részecskék (amelyek normál esetben elektronhiányosak), fémes jellege

megnövekszik. Ez az elektronsűrűség növekedés eredményezi a CO adszorpció növekedését [62].

CO oxidációra feltételezett reakciómechanizmusok

A kis hőmérsékletű CO oxidációban a hordozós arany katalizátorok esetén publikált reakciórendek CO-ra vonatkozóan 0,05 és 0,5 között változik, oxigénre vonatkozóan pedig 0 és 0,24 között van, az aktiválási energia (E_a) pedig 2,1-től 54 kJ/mol érték között változik.

A CO oxidáció reakciómechanizmusára számos javaslat született, melyeket a következőkben foglalok össze.

a) Néhány esetben a CO oxidációt Langmuir-Hinshelwood mechanizmussal magyarázzák. Mely szerint a CO az aranyon adszorbeálódik reverzibilisen, az O_2 pedig a hordozón. Ez a reakciómechanizmus az alábbi lépéseket foglalja magában:

$$CO + * \leftrightarrow CO^*$$
$$O_2 + * \leftrightarrow O_2^*$$
$$O_2^* + * \leftrightarrow 2\,O^*$$
$$O^* + CO^* \rightarrow CO_2^* + *$$
$$CO_2^* \leftrightarrow CO_2 + *$$

b) Boccuzzi két különböző reakcióutat javasolt a CO oxidációs reakcióra [72]. Az elsőben az oxigén, mely aktivált a fém arany részecskék felszínén, reagál közvetlenül és gyorsan a CO-al, ami szintén az arany részecskén található, és létrejön a CO_2. Boccuzzi igen fontosnak tartotta ezt a reakcióutat a kis hőmérsékletű CO oxidáció esetén. A másodikban az oxigén aktiválja a CO-ot vagy megnöveli a CO módosulat reakciósebességét (mely az arany részecskék határa mentén adszorbeálódott) a rács oxigénnel.

c) A következőkben a CO oxidáció reakciómechanizmusának 3 fő változatát mutatom be.

- Haruta szerint 3 hőmérséklet tartomány létezik, ahol különböző kinetika (pl. különböző sebességi egyenlet és látszólagos aktiválási energia) alkalmazható [73].

  Az általa javasolt mechanizmus a következő:

Reakció az arany felszínén (200 K alatt):

$$Au(s)\text{-}CO + Au^{\delta+}(s)\text{-}O_2^{\delta-} \rightarrow CO_2(g) + Au(s) + Au^{\delta+}(s)\text{-}O^{\delta-}$$
$$Au(s)\text{-}CO + Au^{\delta+}(s)\text{-}O^{\delta-} \rightarrow CO_2(g) + 2\,Au(s)$$

$Au(p)\text{-}CO + Au^{\delta+}(p)\text{-}O_2^{\delta-} \rightarrow CO_2(g) + Au(p) + Au^{\delta+}(p)\text{-}O^{\delta-}$

$Au(p)\text{-}CO + Au^{\delta+}(p)\text{-}O^{\delta-} \rightarrow CO_2(g)\ \ 2\,Au(p)$

Reakció az arany/hordozó határfelületen (300 K felett):

$Au(p)\text{-}CO + TiO_2(p)\text{-}O_2^{-} \rightarrow CO_2(g) + TiO_2(p) + e^{-} + Au^{\delta+}(p)\text{-}O^{\delta-}$

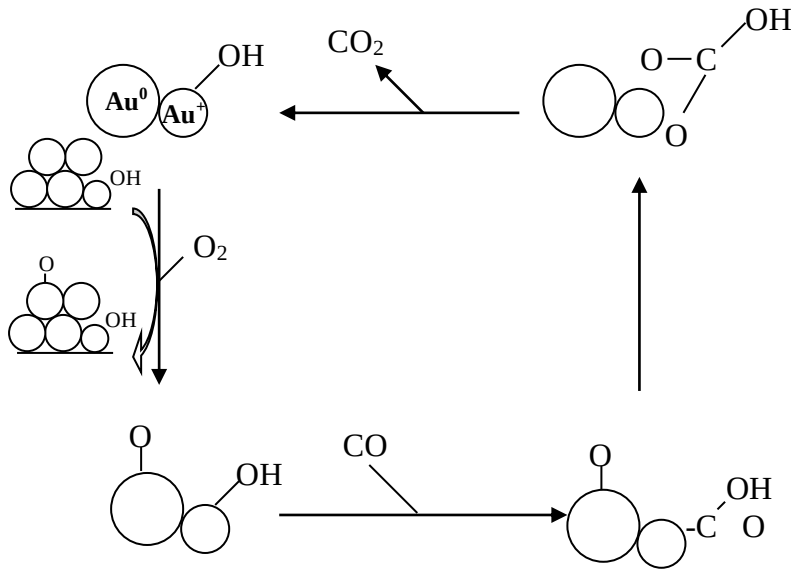
$Au(p)\text{-}CO + Au^{\delta+}(p)\text{-}O^{\delta-} \rightarrow CO_2(g) + 2\,Au(p)$

Reakció az arany/hordozó határfelületen (300 K alatt):

$Au(p)\text{-}CO + TiO_2(p)\text{-}O_2^{-}\ e^{-} \rightarrow Au(p) + TiO_2(p)\text{-}CO_3^{2-}$

Ahol (s) a lépcsőket, (p) a határfelületet és (g) a gáz fázist jelenti.

- Kung és munkatársai egy reaktív arany ion (pl. Au(I)-OH) részvételét tételezik fel a CO oxidáció során [70].



- G. C. Bond és D. T. Thompson az alábbi mechanizmust javasolta, mely magában foglalja az arany-hidroxid részvételét is [74].

$Au^{0} + CO \rightarrow Au^{0}\ldots CO$

$Au^{III} + OH^{-}_{hordozó} \rightarrow Au^{II}\ldots OH$

$Au^{0}\ldots CO + Au^{II}\ldots OH \rightarrow Au^{II}\ldots COOH + Au^{0}$

$O_2 + \square^{-}_{hordozó} \rightarrow O_2^{-}\ldots\square_{hordozó}$

$Au^{II}\ldots COOH + O_2^{-}\ldots\square_{hordozó} \rightarrow Au^{II} + CO_2 + HO_2^{-}\ldots\square_{hordozó}$

$Au^{II}\ldots COOH + HO_2^{-}\ldots\square_{hordozó} \rightarrow Au^{II} + CO_2 + 2OH^{-}_{hordozó} + \square_{hordozó}$

$Au^{II} + \square_{hordozó} \rightarrow Au^{III} + \square^{-}_{hordozó}$

Mindegyik mechanizmuselképzelés az oxid komponens és az Au együttműködését feltételezi. Kérdés: mi a hordozó és a fém szerepe illetve hogyan hatnak egymás

katalitikus tulajdonságaira? Horváth munkájának folytatásaként ennek eldöntésére nem szokványos elrendezésű $FeO_x/Au/SiO_2/Si(100)$ ún. „inverz” katalizátormintákat készítettünk, azaz az inert Si egykristály lapka felszínén lévő arany tetejét fedtük be teljesen fém-oxiddal, valamint referenciaként $Au/SiO_2/Si(100)$ és $FeO_x/SiO_2/Si(100)$ mintákat is elkészítettük. Ily módon tanulmányozni lehet a hordozó és a fém közötti kölcsönhatást, valamint azt hogy a fémnek van-e hatása a hordozóra, ha a fém nincs a felületen.

Mindegyik bemutatott mechanizmus elképzelés szerint az oxidkomponens részt vesz, vagy biztosítja az O_2 aktiválást. Az arannyal legsikeresebben együttműködő változó vegyértékű oxidok maguk is a legjobb oxidációs katalizátorok. Felmerül a kérdés, hogy az oxidációs katalizátorok egy másik nagy aktivitású típusa a nemesfém Pd hogyan működne együtt az Au-val?

A kísérleti munka folytatásaként hagyományos SiO_2 hordozón lévő Au részecskét egy másik fém hozzáadásával módosítjuk. A harmadik részben pedig az inert hordozót egy aktívra cseréljük (TiO_2) és ily módon lehetőség nyílt a három aktív komponens együttes vizsgálatára.

3. Célkitűzés

Arany nanorészecskék változó vegyértékű fémoxidokon kiemelkedő katalitikus aktivitást mutatnak CO oxidációban. Ezekben a rendszerekben az arany kis részecskeméretének és az arany/hordozó *határfelületi kölcsönhatásnak* együttes szerepét ismerjük. Az arany nanorészecskék külső tényezők (határfelület szerkezete, második fém hozzáadása, stb.) által kiváltott módosításának és az arany-fémoxid határfelület szinergetikus együttműködésének részletei még nem tisztázottak. A jelen munkában modellvizsgálatok keretében megkíséreljük egyrészt a két tényező – a részecskeméret és a hordozó hatás – különválasztását, valamint egyéb promotor aktivitás növelő hatásának vizsgálatát. Választ vártunk a következőkre:

(i) Miként módosítja az arany részecskemérete, morfológiája az arany elektronszerkezetét, és az Au ill. Au/oxid határfelület CO oxidációban mutatott aktivitását?

(ii) Milyen kölcsönhatások alapozzák meg az Au/oxid határfelület szinergikus működését? Kimutatható-e az egyes komponenseknek a másik saját aktivitására kifejtett hatása? Módosítja-e az arany a vele érintkező oxid katalitikus tulajdonságait?

(iii) Helyettesíthető-e az aktív Au/oxid határfelület oxid komponense Pd-mal, amely az aktív oxidokhoz hasonlóan maga is jó oxidálószer?

Kísérleteinkben Au/vasoxid, ill. Au, AuPd/titán-dioxid határfelületeket tanulmányoztuk, előbbit modell rendszerben SiO_2/Si(100) hordozón fizikai módszerekkel kialakítva, utóbbit nagyfelületű hordozót alkalmazva kémiai módszerrel előállítva.

Az Au/Fe_2O_3 rendszer a kutatócsoport korábbi porkatalizátoron és modell rendszerben folytatott kutatásainak kiterjesztése. Az Au-Pd együttműködés vizsgálatát, amelynek nem voltak előzményei, nagy felületű hordozós katalizátoron kezdtük meg, ahol a katalitikus mérések megfelelően végezhetők. Munkánk során két eltérő hordozóra felvitt AuPd részecskéket tanulmányoztunk. Az inertnek tekinthető SiO_2 hordozó alkalmazásával mód nyílt a két fém együttes hatásának tanulmányozására, ahol az arany/SiO_2 határfelület járulékos hatása elhanyagolhatónak tekinthető. Az aktív TiO_2 hordozó bizonyítottan együttműködik az Au nanorészecskékkel a katalitikus folyamatban, így az AuPd/TiO_2 rendszerben a három aktív komponens kölcsönös hatása vizsgálható.

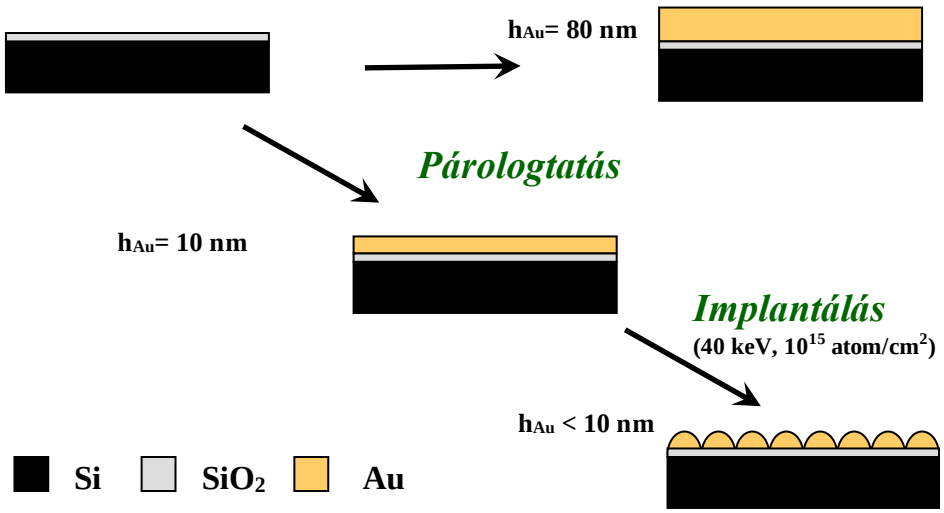
4. Mintakészítési és vizsgálati eljárások

4.1. Modell katalizátor készítése

4.1.1. Arany film és nanorészecske létrehozása

Az Au/SiO_2/Si(100) modell katalizátor mintákat a MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet Vékonyréteg Laboratóriumában állítottuk elő[a]. A kapott minták sematikus vázlata a 4.1. ábrán látható. A folyamatos arany filmeket elektron-ágyúval a VT-460 párologtatóban UHV körülmények között hoztuk létre. A filmek vastagságát kvarc mikromérleg segítségével mértük. Céltárgyként nagytisztaságú aranyat használtunk. Párologtatással 10 illetve 80 nm vastag arany filmeket hoztunk létre a „natív" SiO_2-al borított Si(100) lapkán.

Az Ar^+ ion implantálás hatására a felületen szigetek alakulnak ki, a továbbiakban a szigetek minden mérete csökken, melynek hatására a tömbi tulajdonságokat mutató film porlasztásával el lehet érni azt a mérettartományt, ahol elektronszerkezeti változások következnek be. Ez a folyamat fotoelektron-spektroszkópiai (XPS és UPS) mérésekkel követhető. A nanoméretű arany elemeket (nanorészecskéket, szigeteket, stb.) a 10 nm vastag arany film 30 perces Ar^+ ion (40 keV, 10^{15} atom/cm^2) implantációjával hoztuk létre.



4.1. ábra: 10 és 80 nm-es Au réteg létrehozása SiO_2/Si(100) felületen

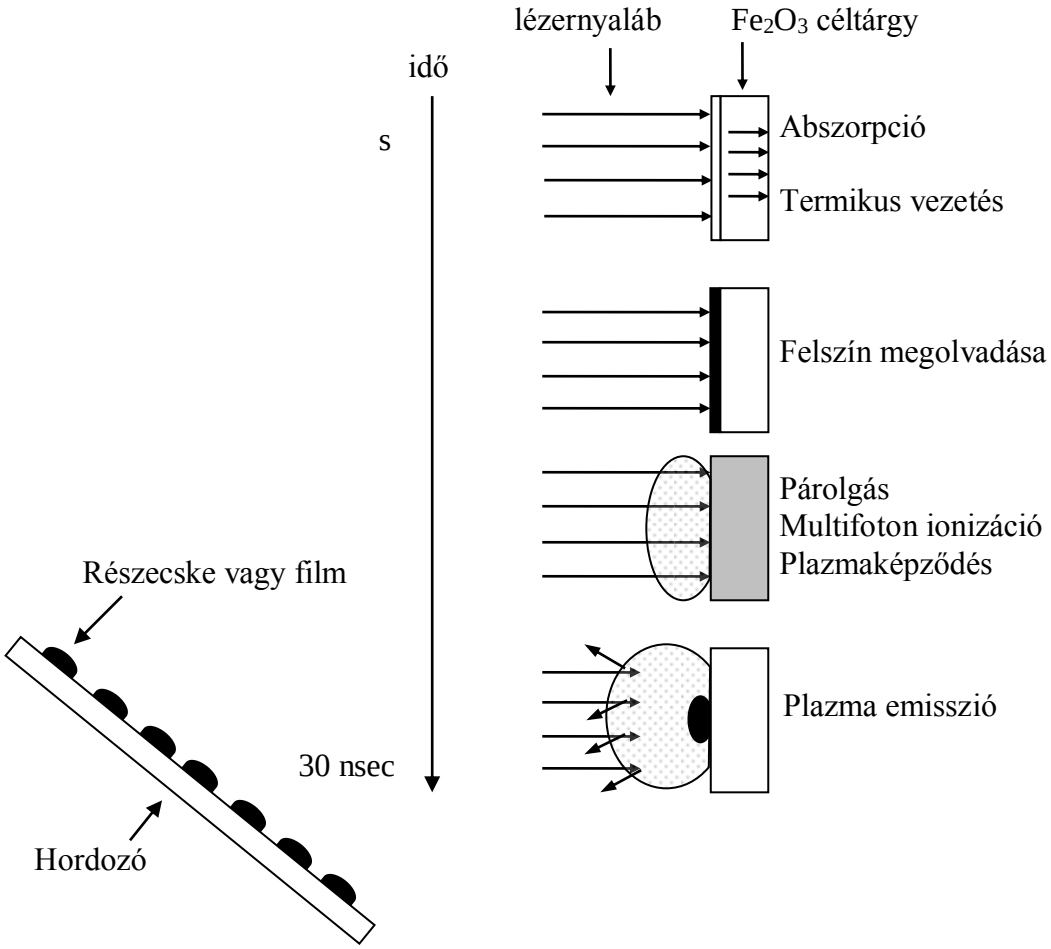
Az elektronszerkezet változásának nyomon követésére 10 nm vastag Au filmmel borított SiO_2/Si(100) mintán az arany nanorészecskéket kisebb energiájú Ar^+ ionokkal (2

[a] Ezúton is köszönetet mondok Pető Gábornak és Karacs Albertnek az elkészített mintákért.

keV) való bombázásával alakítottuk ki. A porlasztás ideje alatt (0-30 perc) az elektronszerkezetben bekövetkező változásokat XPS méréssel követtük. Az így készült mintát csak az elektronszerkezet vizsgálatához használtuk, egyéb méréseket nem végeztünk rajta.

4.1.2. Vasoxid réteg párologtatása

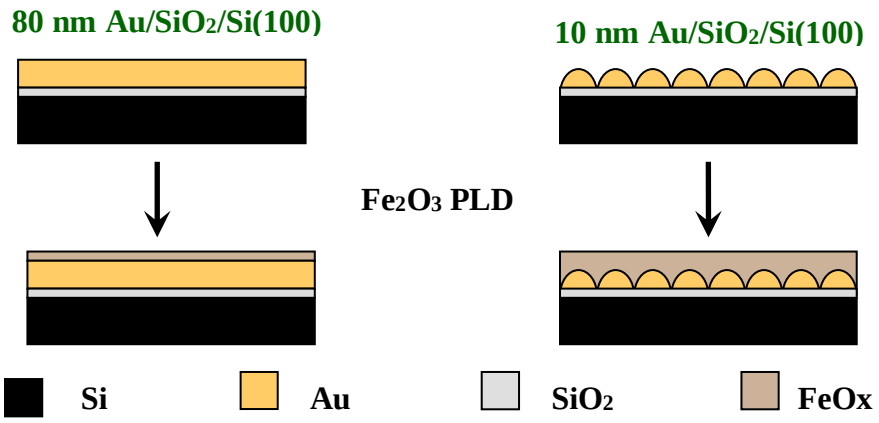
Fe_2O_3 céltárgy lézeres ablációjával (Pulsed laser deposition = PLD) különböző vastagságú FeO_x-réteget készítettünk 80 nm Au film illetve Ar^+ ion implantált 10 nm $Au/SiO_2/Si(100)$ mintákra illetve referenciaként a $SiO_2/Si(100)$ hordozóra[b]. A PLD módszer elvét a 4.2. ábrán mutatom be [75].



4.2. ábra: PLD módszer

[b] Ezúton is köszönöm Pető Gábornak és Karacs Albertnek a mintákat.

A kísérleti munkámban használt minták egy szovjet gyártmányú KVANT-3 típusú forgótükrös Q-kapcsolt Nd-üveg impulzuslézerrel készültek. Az egy impulzusban levő energia 1-2 J közötti, az impulzusszélesség 35 ns, valamint a fény hullámhossza 1,06 µm. A lézerfényt a vákuumtéren kívül elhelyezett gyűjtőlencsével fókuszáltuk a target 2 mm^2-es felületére, ahol 10 J/cm^2 energiasűrűséget értünk el. A berendezés olajmentes vákuumrendszere krioszkópos szivattyúból, mint elővákuum-szivattyúból, valamint titánszublimációs és iongetter-szivattyúból áll, a mintakészítéskor a nyomás 10^{-6} mbar volt. Ezzel a módszerrel homogén filmek készíthetők. Referenciaként a SiO_2/Si(100) felületét is bevontuk hasonló módon néhány nanométer vastag vasoxid réteggel. A névleges vastagságot a pulzusszám megválasztásával 100 – 750 közötti értékre állítottuk be. A vasoxid rétegvastagságot dinamikus SIMS méréssel (Műszaki Egyetem, Budapest) határoztuk meg. Ez alapján a 100 pulzussal létrehozott FeO_x-réteg hozzávetőleg 5-10 nm vastagnak adódott. A mintakészítés sémáját a 4.3. ábrán mutatom be.



4.3. ábra: FeO_x réteg kialakítása lézeres ablációval (PLD)

4.2. Hordozós kétfémes AuPd minták előállítása

4.2.1. Kétfémes AuPd minták készítése SiO_2 hordozón

A mintákat a [76, 77, 78,] cikkek alapján készítettük. Az egyfémes Pd/SiO_2 és Au/SiO_2 és a kétfémes Au_xPd_y/SiO_2 mintákban a teljes névleges fémtartalom 2 tömeg % volt[c].

A különböző összetételű AuPd kétfémes mintákat $PdCl_2$ és a $HAuCl_4$ egyidejű etanolos redukciójával készítettük PVP (poli(N-vinil-2-pirrolidon, M = 10,000), mint stabilizátor és SiO_2 hordozó jelenlétében vizes közegben. 10^{-2} M-os $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ vizes oldatot és 10^{-2}

[c] Ezúton is köszönöm Anna Maria Venezia-nak a mintakészítésben nyújtott segítségét.

M-os $PdCl_2$ etanolos oldatot készítettünk. A PVP és a fém prekurzor tömegaránya 5 volt. Ezután hozzáadtuk a SiO_2 hordozót (Aldrich, 546 m^2/g, részecskeátmérő: 10-50Å) az oldathoz, majd kevertettük és refluxáltattuk az elegyet 363 K-en 5 órán keresztül nitrogénben. Az oldat sötétedése jelezte a fémionok redukálódásának mértékét. Az oldószert vákuumban elpárologtattuk, majd vízzel mostuk a szabad PVP és kloridionok eltávolítása miatt. Végül a mintákat 343 K-en szárítottuk. Az így elkészített katalizátormitákat nevezzük kezeletlen mintának. A doktori értekezésem további részében így jelölöm ezeket a mintákat. Az egyfémes minták is hasonló módon készültek.

Ezzel a módszerrel 5 különböző összetételű katalizátormintát állítottunk elő: Pd/SiO_2, $25Au75Pd/SiO_2$, $50Au50Pd/SiO_2$, $90Au10Pd/SiO_2$ és Au/SiO_2. A számok a jelölésben az arany és a palládium relatív mennyiségét jelentik tömegszázalékban megadva, azaz pl. az $50Au50Pd/SiO_2$ jelölés azt jelenti, hogy a fémtartalom 50 tömeg %-a Au és 50 tömeg %-a Pd.

4.2.2. Kétfémes AuPd minták készítése TiO_2 hordozón

A TiO_2 hordozós AuPd kétfémes és az Au ill. Pd egyfémes mintákat a megfelelő fémhidroszolok adszorpciójával készítettük.[d]

A szol készítéséhez a $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$-t és $PdCl_2$-t használtuk, mint prekurzorokat. Csersav vagy tri-Na citrát-2-hidrát volt a redukáló ágens és a stabilizátor is egyidejűleg, oldószerként pedig desztilláltvizet használtunk. Az Au és a Pd prekurzorok vizes oldatához 333 K-en csersav és a nátrium-citrát vizes oldatát adtuk, amelynek a pH-ját 7,5-re állítottuk be 1 tömeg %-os nátrium-karbonát oldat hozzáadásával. Az oldatot egy órán keresztül 338 K-en erőteljesen kevertettük. A redukciós folyamat során az oldat színe sárgából Pd és AuPd szol esetén mély barnára, Au szol esetén pedig mélyvörösre változott. A preparáláshoz alkalmazott reaktánsok koncentrációját a 4.1. táblázat tartalmazza.

[d] Ezúton is köszönöm Vargáné Beck Andrea és Horváth Anita mintakészítésben nyújtott munkáját.

4.1. táblázat: Az Au/TiO_2, Pd/TiO_2 és az $AuPd/TiO_2$ minták preparálásához alkalmazott reaktánsok koncentrációi

Minta	$[Au^{3+}]$ (mM)	$[Pd^{2+}]$ (mM)	Redukálószer/stabilizátor koncentráció (tömeg%)	
			Na-citrát	Csersav
Au/TiO_2	0,25	-	0,04	0,01
Pd/TiO_2	-	0,20	-	0,03
$66Au34Pd/TiO_2$	0,25	0,25	0,12	0,03

A fém nanorészecskék hatékonyabb adszorpciója érdekében az oldat pH-ját csökkentettük pH=2 értékig 1M HNO_3 hozzáadásával még a TiO_2 adszorbeáltatása előtt, majd a szolt adszorbeáltattuk a TiO_2 hordozón (P-25, Degussa). A kapott szuszpenziókat 1 órán keresztül erőteljesen kevertettük szobahőmérsékleten. Ülepedés után a folyadékfázist dekantáltuk, a szilárd fázist pedig két napon keresztül 323-333 K-en szárítottuk, majd homogenizáltuk. A kétfémes minták esetén a folyadék és a szilárd fázis elválasztását centrifugálással tudtuk elvégezni. A fém részecskék adszorpciója nem volt teljes, amit a folyadékfázis halvány barnás színe is jelzett.

4.3. A katalizátorminták jellemzésére alkalmazott kísérleti módszerek

4.3.1. Fotoelektron-spektroszkópia (XPS és UPS)

Fotoelektron-spektroszkópiának általában a monokromatikus fotonokkal gerjesztett fotoelektronok energia-eloszlási spektrumának mérésén alapuló vizsgálati eljárásokat nevezzük. Az alkalmazott gerjesztősugárzás jellegétől függően beszélünk ultraibolya gerjesztéssel dolgozó UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), illetve röntgensugárzás –gerjesztést használó XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) módszerekről. Minden szilárd testben végrehajtott fotoelektron-spektroszkópiai mérés a

$$h\nu = E_{kin} + E_k^F + \Phi_{sp}$$

egyenleten alapul. Mivel mind a konstansként kezelhető Φ_{sp} spektrométer kilépési munkája, mind a $h\nu$ gerjesztőenergia ismert, a fotoelektronok E_{kin} kinetikus energiájának mérésével közvetlenül meghatározható a minta elektronjainak (Fermi-nívóra

vonatkoztatott, F felső indexszel jelölt) E_k^F kötési energiája. Az egyes elektronnívók határozott csúcsokat adnak, és pedig a minta elektron-energia viszonyaira jellemző sorrendben és távolságban. Mivel pedig a törzselektronok kötési energiái jellemzőek az adott elemre, a mért fotoelektron-spektrumból felvilágosítást kapunk a minták elemi összetételéről, a komponensek kémiai illetve elektronállapotáról [79].

A méréseket egy KRATOS ES-300 típusú elektronspektroszkóppal végeztük. A mérésekhez szükséges ultravákuumot nagyteljesítményű iongetter-szivattyú (10^{-10} mbar) biztosította. Az UPS mérésekhez szükséges nagyintenzitású monokromatikus fényt az 10-50 eV-os tartományban gázkisüléses lámpákkal biztosítják. A kisülést leggyakrabban hélium gázban hozzák létre, az általunk használt fényforrás 21,2 eV-on (He I) és 40,8 eV-on (He II) bocsát ki néhány tíz meV szélességű erős vonalakat. A röntgentartományban Al (AlKα, energia: 1486,6 eV, sávszélesség: 0,85 eV) és Mg (MgKα, energia: 1253,6 eV, sávszélesség: 0,7 eV) bevonatú anóddal kialakított röntgenforrást alkalmaztuk. Az analizátor energia szerint szeparálja a mintából kilépő elektronokat és előállítja a spektrumot. A legjobb felbontást biztosító, 180°-os eltérítésű elektrosztatikus félgömbanalizátor előtt elhelyezkedő állandó 1/21 arányban retardáló elektronoptikai lencserendszer az UPS tartományban 0,1-0,2 eV, az XPS tartományban 0,8-1 eV körüli felbontás mellett jó érzékenységet biztosít.

A fotoelektron-spektroszkópia képes a felületről és a felület alatti néhány (10-50) atomsornyi rétegről minőségi (H és He kivételével minden elemről) kémiai összetételi és kötésszerkezeti adatokat szolgáltatni. Az információs mélysége XPS-nél 2-5 nm, UPS esetén 1-3 nm [79]. Az alkalmazott lágy röntgensugárzás nem károsítja a mintát, ezzel roncsolásmentes vizsgálatot tesz lehetővé.

Az egyes elemek belső héjainak ionizációs energiái, az elektronállapotok kvantáltsága következtében a kérdéses elemre jellemző, egyedi értékek. Az egyes elemek megfelelő atomi nívóira vonatkoztatott energiaértékek ismeretében a spektrumban megjelenő vonalak azonosítása elvégezhető [80].

A spektrumvonalak helyének pontos mérésével nemcsak az elem azonosítható, hanem annak oxidációs állapota is. Az elektronvonalak kémiai eltolódása egyrészt az atom körül megváltozott parciális töltés okozta eltolódásból, másrészt az ionizációval szimultán végbemenő relaxációs folyamat energiájából tevődik össze. A kémiai eltolódás mérésénél az elemi állapotot tekintjük referenciának. Az egyes elemek különböző vegyületekben meghatározott kémiai eltolódás értékeit jól definiált anyagok mérésével határozták meg.

A spektrumoknak a Fermi-nívótól számított első 15-30 eV-os tartományába esnek a vizsgált anyagok vegyértéksávjának elektronpályái. Mivel a kémiai kölcsönhatásokban éppen a vegyértékelektronok vesznek közvetlenül részt, a vegyértéksáv változásának vizsgálata nyújtja elvben a kémiai átalakulások nyomon követésének legérzékenyebb módszerét.

Fotoelektron-spektroszkópiai módszerrel jellemeztük a vasoxiddal fedett és fedetlen $Au/SiO_2/Si(100)$ modell[e,f], valamint a SiO_2 és TiO_2 hordozós kétfémes AuPd mintákat[g].

4.3.2. Szekunderion-tömegspektroszkópia (Tof-SIMS)

A SIMS a legérzékenyebb, igen kis mennyiségű felületi szennyezés kimutatására is alkalmas módszer, ugyanakkor hátránya az, hogy detektálási érzékenysége nagyságrendekkel változhat a környezet összetételének függvényében. Információs mélysége 0,1-1 nm.

A mintákat egy XPS- el felszerelt statikus Tof-SIMS-el (time of flight secondary ion mass spectrometry) nagyvákuumrendszerben vizsgáltuk Brüsszelben[h], amelyben a nyomás $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ mbar volt. Ez a módszer lehetővé teszi a felületen lévő néhány atomsor vizsgálatát. Segítségével információt kapunk a felületen lévő elemekről, és azok kémiai környezetéről. A vegyértéksáv és a törzsállapotok spektrumait röntgen fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk (XPS), melynél MgKα sugárforrást, 150 W-os félgömb analizátort használtunk, és konstans átviteli energiamódban (E_p = 50 eV) működtettük. A Tof-SIMS statikus módban üzemelt (SSIMS), melyhez 5 keV-es Ar^+ ion impulzuságyú (7,7 kHz) kapcsolódik.

Tof-SIMS segítségével a vasoxiddal fedett és fedetlen $Au/SiO_2/Si(100)$ minták felületéről kapunk információt.

4.3.3. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope, SEM) olyan berendezés, amelyben egy jól fókuszált elektronnyaláb végigpásztázza a vizsgálandó felületet. Ennek a sugárzásnak a hatására elektronok lépnek ki a minta felszínközeli rétegeiből. A pásztázással szinkronban egy másik elektronnyaláb egy katódsugárcső

---

[e] Ezúton is köszönöm Pető Gábornak az XPS méréseket.
[f] Ezúton is köszönöm Sergey Chenakin-nak az XPS mérések elvégzésében nyújtott segítségét.
[g] Ezúton is köszönöm Anna Maria Venezia-nak az XPS méréseket.
[h] Ezúton is köszönöm Norbert Kruse-nak a lehetőséget a Tof-SIMS mérések elvégzéséhez.

(monitor) képernyőjét pásztázza, a mintából kilépő elektronok számával arányos intenzitással. Így a monitoron megjelenik a próbatest felszínének képe. A nagyítást a két pásztázás méretaránya adja. Mélységélessége nagy, ugyanakkor mélységi felbontóképessége meglehetősen rossz. A legnagyobb nagyítása általában 300000, de az ennek kihasználásához szükséges felbontást csak különleges mintákon lehet elérni, viszont a nagy pásztázott tartomány durva felületű minták (pl. kőzetek) vizsgálatát is lehetővé teszi. A módszer előnye még az, hogy nem kell bonyolult műveletekkel a mintát előkészíteni. A méréseket JEOL-LV 5600 típusú készülékkel készítettük, amelynél a maximális nagyítás 300 000-szeres.

Az $Au/SiO_2/Si(100)$ és a $FeO_x/Au/SiO_2/Si(100)$ modell rendszerek CO oxidációs reakció előtti és utáni felületének összehasonlítását végeztük ezzel a módszerrel[i].

4.3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A részecskeméret meghatározására alkalmazott leggyakoribb módszer a TEM. Ennek segítségével meghatározható az átlagméret és a méreteloszlási görbe, valamint információt kaphatunk a részecskék morfológiájáról. A 100 illetve 200 keV-es mikroszkópok felbontása vékony minta esetén 0,2 nm körüli. Ennek megfelelően az 1 nm alatti részecskék ugyan még láthatóak, de a műszer valamint a minta paramétereitől függően, általában 2 nm a megbízhatóság alsó határa.

A kezeletlen 80 nm vastag arany filmet, az Ar^+ ion implantált 10 nm $Au/SiO_2/Si(100)$ mintákat, valamit a CO oxidációs mérés utáni katalizátorminták mikrostruktúráját és morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópiával tanulmányoztuk. A méréshez a minta aljáról a $SiO_2/Si(100)$ egykristály hordozót 10 – 20 %-os hidrogén-fluoridos maratással oldottuk le.

Ezzel a módszerrel határoztuk meg a részecskeméretet és az eloszlást az AuPd kétfémes ill. Au és Pd SiO_2 és TiO_2 hordozós mintákban. A vizes szuszpenziókat ill. a fémszolokat a rácsra cseppentve és beszárítva mértük[j].

A mérésekhez egy Philips CM-20 típusú, 200 keV-os mikroszkópot használtunk.

---

[i] Ezúton is köszönöm Hagittai Péternek a SEM méréseket.
[j] Ezúton is köszönöm Geszti Olgának a TEM méréseket.

4.3.5. Atomerő-mikroszkópia (AFM)

Az AFM technika lényege, hogy egy kis rugólapkára szerelt, nagyon kis görbületi sugarú tű (< 20 nm) végigtapogatja a mintát, közben egy érzékeny elektronika detektálja a tű elhajlását, és ennek megfelelően igazít a tű minta fölötti magasságán. A tű elhajlásának mértékéből, illetve a kiigazított magasságokból a vizsgált területről közel atomi felbontású topográfiát lehet készíteni. A minta nem igényel semmilyen különleges előkészítési eljárást (vákuum, hideg).

A felületen lévő Au részecskék laterális méretének és magasságának, valamint a felület morfológiájának vizsgálatára alkalmas az AFM. A mérésekhez a NanoScope D3100 (Dimension 3100) multimode AFM/STM készüléket használtuk. A méréseket kontakt AFM üzemmódban végeztük. A pásztázási tartomány oldaléle tipikusan néhány mikron, a felbontás pedig szinte mindig 512x512 pixel volt. A letapogató tűk többnyire szilícium-nitridből készültek, az elméleti görbületi sugaruk pedig 10 nm körüli. Ezért a laterális felbontás tiszta tűnél tipikusan 5-15 nm; szennyezett, vagy deformálódott tűnél rosszabb (15-50 nm).

Az AFM méréseket levegőn végeztük; vizsgáltuk az arany részecskék és filmek, valamint a FeO_x-dal fedett minták felületének szerkezetét[k].

4.3.6. Röntgenfluoreszcencia (XRF)

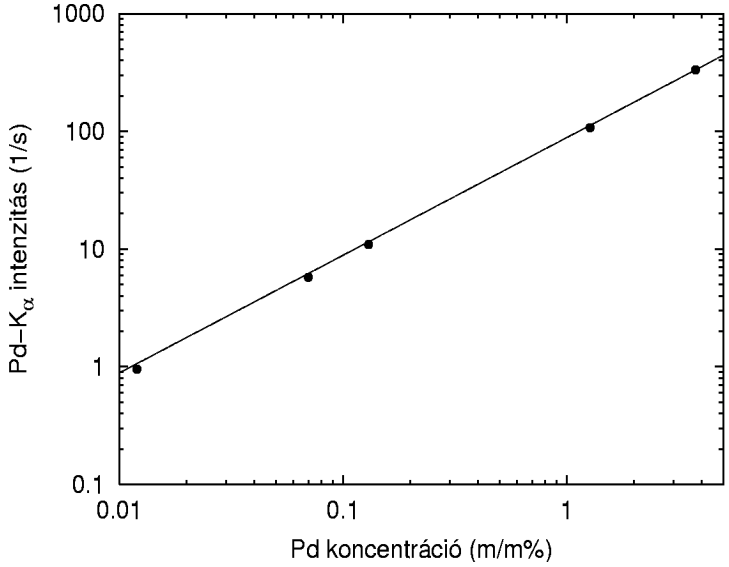
Ezzel a módszerrel a hordozós AuPd ill. Au és Pd minták fémtartalmát határoztuk meg[l].

A vizsgálandó mintát töltött részecskékkel, gamma- vagy röntgenfotonokkal besugározva gerjesztjük a benne előforduló elemek karakterisztikus röntgensugárzását. A vonalak energiája alapján a mintát alkotó elemekre, míg az egyes vonalak intenzitása alapján a koncentrációkra következtethetünk. Az elemek azonosítása az energia alapján általában egyszerű, viszont a koncentráció meghatározása egy spektrumból meglehetősen nehéz feladat, ennél egyszerűbb mód a relatív mérések végzése, azaz ismert koncentrációjú mintából kapott intenzitással hasonlítjuk össze a meghatározni kívánt ismeretlen mintából adódó intenzitást.

---

[k] Ezúton is köszönöm Daróczi Csabának az AFM méréseket.
[l] Ezúton is köszönöm Kocsonya Andrásnak az XRF eredményeket.

Az Am-241 forrás 59,54 keV energiájú γ-sugárzása által keltett röntgen fluoreszcencia intenzitásának mérésével a Pd tartalom a TiO_2 és SiO_2 hordozókon kalibrációs görbe segítségével megadható. Például a 4.4. ábrán látható.



4.4.ábra: A Pd tartalom meghatározásának kalibráló egyenese az XRF mérésekhez SiO_2 hordozón

A kalibrációs sorozatot ismert mennyiségű $PdCl_2$ és TiO_2 illetve SiO_2 összekeverésével kapott hígítási sor alapján kaptuk.

A minták aranytartalmát hasonló módon határozhatjuk meg Cd-109 forrással, a 22,16 keV vonal mérésével. A kalibrációs egyenest $HAuCl_4$ oldattal impregnált TiO_2 ill. SiO_2, ismert Au tartalmú minta hígítási sorának segítségével kaptuk meg.

4.3.7.Diffrakciós módszerek

a) Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakciós módszer az egyes kristálylapokról visszaverődő sugarak interferenciáján alapul, tehát viszonylag hosszabb távú rendezettségű minta esetén alkalmazható. A 100 nm – nél kisebb fémkristályok esetén vonalkiszélesedés észlelhető, mely alapján a részecskeméret a 3 – 50 nm –es mérettartományban megbecsülhető. (Három nm alatt a csúcs túl széles, 50 nm felett pedig a szélesség már csak kis mértékben változik.)

A Scherrer összefüggés a legegyszerűbb számítási mód, mely a vonalkiszélesedésekből adja meg a térfogat szerinti részecskeméretet:

$$d = K\lambda/B*\cos\theta$$

ahol a λ a röntgensugár hullámhossza, K a Scherrer állandó (általában K = 0,9 - gömb alakot feltételezve), B a csúcsszélesség radiánban kifejezve, θ a Bragg-szög.

A megbízható értékelést a kis fémtartalom és a nagyon kicsi részecskeméret, gyenge diffrakciót eredményezve, továbbá a kristályos hordozó jelenléte (pl. TiO_2) egyaránt megnehezíti.

A SiO_2 ill. TiO_2 hordozós AuPd ill. Au és Pd mintákban a krisztallit méretet a Scherrer egyenlet alapján határoztuk meg. A kétfémes fázisok moláris összetételét a fém visszaverődések szög helyzetéből számolt rácsparaméterek eltolódásából becsültük a Vegard törvény alapján. A krisztallitméret meghatározásának becsült hibája 10%.

A SiO_2 hordozós mintáknál a méréseket egy Philips PW 1050 függőleges goniométerrel végeztük, Ni-szűrős CuK_α (λ = 0,15418 nm) sugárzást használva. Ennél a hordozónál a kezeletlen és a kalcinált (673 K / 5% O_2 héliumban atmoszférikus nyomáson /1 óra) mintákat mértük meg. A TiO_2 hordozós minták esetén a kezeletlen és a kalcinált/redukált (673 K / 5% O_2 héliumban / 1 óra majd 473 K / H_2 / 1óra) mintákat vizsgáltuk[m].

b) Elektrondiffrakció

A diffrakciós kép a szilárd testek atomrétegeiről szóródó elektronokból kialakított interferenciakép amelynek intenzitáseloszlásából következtetni lehet az anyag szerkezetére. Különösen a felületi rétegek vizsgálatában hasznos, hiszen az elektron (lévén töltött részecske) nem hatol be mélyen az anyagba. Ha egy elektronnyaláb polikristályos anyagon elhajlást szenved, akkor a Debey-Scherrer gyűrűk lesznek az elhajlási képben az interferencia erősítési helyek. A gyűrűkből álló elhajlási kép jól értelmezhető a kristálydiffrakciót leíró Bragg - egyenlet alapján:

$$2d\sin\alpha = k\lambda$$

ahol **d** a kristály hálózati síkjának távolsága (rácsállandó), α a rácssík és a beeső sugár által bezárt szög, λ az elektron hullámhossza, **k** egész szám, az elhajlás rendje.

[m] Ezúton is köszönöm Anna Maria Venezia-nak az XRD méréseket.

Transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) mérések esetében egy-egy kiválasztott részecskéről diffrakciós képet is megadtunk, ezeket a TEM képeken szerepeltetjük[n].

4.3.8. Hőmérsékletprogramozott oxidáció (TPO)

A TPO mérések kivitelezésekor az atmoszférikus nyomású átáramlásos mikroreaktorba helyezett katalizátoron nagytisztaságú 1% O_2/He gázt vezetünk át, miközben a hőmérsékletet 20 K/perc sebességgel emeltük.

A képződött CO_2 és egyéb termékek analízise Balzers QMS 200 típusú tömegspektrométerrel történt, melyet közvetlenül a reaktorhoz kapcsoltunk egy 373 K-en tartott kapillárison keresztül. A QMS a kiválasztott tömegszámokra folyamatosan végezte az adatgyűjtést (MID, multiple ion detection üzemmódban). A CO_2 jelet az 1 % O_2/He áramba beadott 0,1 ml CO_2 impulzusokból összevetve kalibráltuk. Az O_2 jelet (általában 4 – $7 \cdot 10^{-11}$ A) belső referenciaként használtuk.

Ezzel a módszerrel az AuPd kétfémes ill. analóg egyfémes SiO_2 és TiO_2 hordozós mintákat jellemeztük[o].

4.3.9. CO kemiszorpció

Reaktánsunk, a CO egyúttal a felületi kémiában az egyik leggyakrabban használt és legismertebb tesztmolekula. A CO kemiszorpcós mérések segítségével meghatározható a felületen lévő szabad átmenetifém tartalom. Míg tiszta fémrészecskék esetében más módszerekkel is meghatározhatjuk az aktív fémfelület nagyságát (TEM, XRD), a kétfémes AuPd ill. az egyfémes mintákban lévő Pd felszíne a SiO_2 és a TiO_2 hordozós minták esetén csak ezzel a módszerrel adható meg. A mérések előtt a mintákat kalcináltuk 20 % O_2-t tartalmazó N_2-ben 673 K-en 4 órán keresztül, majd redukáltuk H_2 áramban atmoszférikus nyomáson 473 K-en 30 percen keresztül. A kemiszorpciós méréseket (5% CO/He impulzusokkal szobahőmérsékleten) egy Quadrupol típusú tömegspektrométerrel és termikus vezetőképességi detektorral felszerelt impulzus-áramlásos rendszerben végeztük[p].

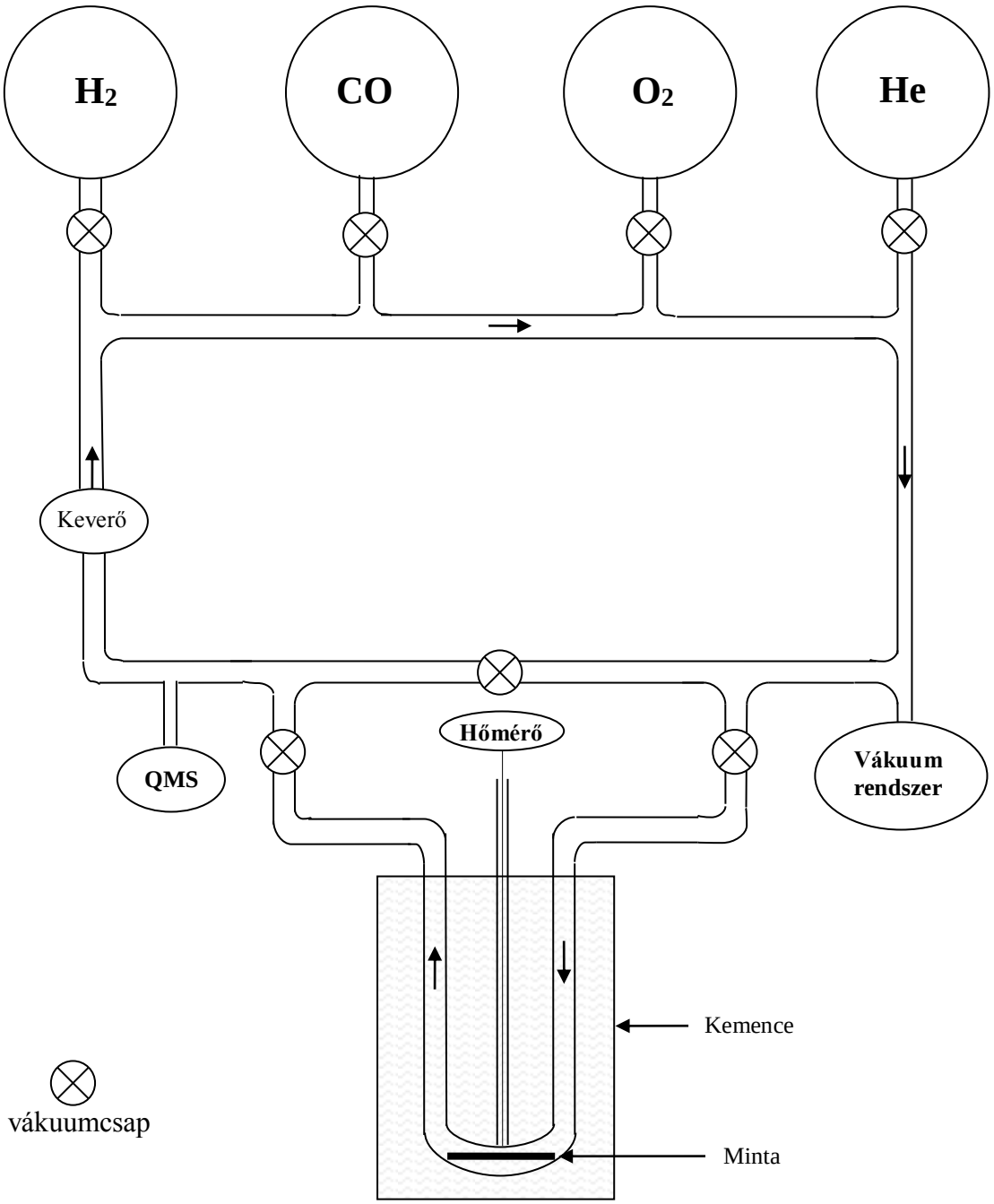
---

[n] Ezúton is köszönettel tartozom Geszti Olgának e mérésekért.
[o] Ezúton is köszönöm Koppány Zsuzsának a TPO méréseket.
[p] Ezúton is köszönetet mondok Koppány Zsuzsának a CO kemiszorpciós mérésekért.

4.3.10. CO oxidáció

A katalitikus aktivitás mérésére a szén-monoxid oxigénnel történő oxidációját választottuk tesztreakcióként. Ez a reakció jól ismert mechanizmusú különböző hordozott fémkatalizátorokon, mint pl. a palládiumon [81], és az utóbbi években egyre többet vizsgálják hordozott arany katalizátoron is [37].

A SiO_2/Si(100) hordozós katalizátormintákat statikus cirkulációs berendezésben, tömegspektrometriás analízissel végeztük. A különböző modellkatalizátorok jelenlétében követtük az azonos összetételű kiindulási gázelegyben a CO és a CO_2 gázok koncentrációinak változását az idő függvényében. Az m/e = 28-as tömegszámnál a CO és CO_2 együttes hatására megjelenő csúcs intenzitását követtük figyelemmel. A képződött CO_2 koncentrációt állandó nyomáson az m/e = 44 csúcs intenzitása alapján határoztuk meg. A tömegspektrométer kalibrálását ezekre a csúcsokra a kalibrációs mérésekből kapott egyenesekből és az aktuálisan mért csúcsintenzitásokból számítottuk úgy, hogy figyelembe vettük a gázelegyben adott időben jelen levő CO_2 és CO mennyiségét. A CO mennyiségét a 28-as csúcs intenzitásából számoltuk úgy, hogy a CO_2 28-as tömegszámnál megjelenő fragmentuma által okozott intenzitást levontuk. A kiindulási gázkeverék minden alkalommal ugyanaz volt: 9 mbar CO + 18 mbar O_2 + 153 mbar He. A katalitikus méréseket 803 K-en végeztük, ezt a magas hőmérsékletet a minták igen kicsi felülete tette szükségessé (kb. 0,5 cm^2). A kísérleti berendezés sematikus rajza a 4.5. ábrán látható. A minták egy U-alakú reaktorcsőben voltak, amelyet egy a minták felfűtését biztosító (10 K / perc) kemencébe helyeztünk. A mérések előtt a szükséges vákuumot rotációs és olajdiffúziós szivattyúkkal biztosítottuk. Annak érdekében, hogy a maradék gázok hatását minimálisra csökkentsük a katalitikus készüléket kifűtöttük és méréseink előtt a vákuum összetételét tömegspektromerrel ellenőriztük. A reaktáns gázokat a felső térbe mértük be és kevertettük össze, majd a reaktorcsövet lezáró vákuumcsapok kinyitásával bocsátottuk a mintára, ahol előzőleg a mintatartóba ugyanolyan nyomású (180 mbar) He gázt vezettünk. Ezzel a módszerrel a mérésidő pontosan követhető. A gázelegy összetételének változását Quadrupol típusú tömegspektrométerrel (QMS) követtük.



4.5. ábra: CO oxidációs mérőberendezés sematikus ábrája

A szén-dioxid keletkezésének diagramjai alapján kapott kezdeti reakciósebességeket (r_0), a felületegységre vonatkoztatott CO_2 mennyiség (μmol/cm^2) – idő (s) grafikonok első néhány pontjára (1 s - 1000 s) illesztett egyenesek meredekségéből származtattuk.

A felületeken lévő szennyezés eltávolítására a mintákat a mérés előtt előkezeltük 200 mbar hidrogénben 1 órán keresztül 573 K-en.

A kétfémes AuPd/SiO_2 és AuPd/TiO_2 ill. a megfelelő egyfémes minták CO oxidációs mérései három készülékben készültek: (i és ii) Budapesten és (iii) Palermóban.

A Budapesten (i) használt rendszerbe - amit már a modellminták tárgyalásánál leírtam – 50 mg katalizátormintát mértünk be az AuPd kétfémes SiO_2 hordozós mintákból. Minden egyes mérés előtt a mintákat előkezeltük 5% O_2 tartalmú, atmoszférikus nyomású hélium gázban 673 K-en 1 órán keresztül, majd 5% H_2 tartalmú argon gázban 30 ml/perc áramlási sebesség mellett redukáltuk, miközben a hőmérsékletet 10 K/perc értékkel emeltük 223 K-ről 473 K-re. A bemért gázelegy 9 mbar O_2-t és 9 mbar CO tartalmazott 162 mbar He-ban, a hőmérsékletet a mérés során 10 K/perc sebességgel növeltük 298 K-ről 473 K-re.

A TiO_2 hordozós mintákat szintén Budapesten vizsgáltuk (ii)[q] átáramlásos reaktorban, atmoszférikus nyomáson. A termékeket termikus vezetőképességi detektorral (TCD) felszerelt gázkromatográffal elemeztük. A reaktáns gázelegy összetétele 0,55 % CO és 9,1 % O_2 volt He-ban. A méréseket 313-363 K-en végeztük előkezelés után.

A palermói rendszer (iii)[r] Micromeritics Autochem 2910 típusú, impulzus-áramlásos, Balzers Thermostar típusú Quadrupol tömegspektrométerrel felszerelt készülék, melyben a SiO_2 hordozós mintákat vizsgáltuk. A reaktorcső U alakú, melybe 50 mg mintát mértünk be, és hígítottuk SiC-al a termikus gradiens elkerülése miatt, majd a Budapesten is alkalmazott előkezeléseket használtuk. A termoelem kapcsolatban állt a katalizátorággyal, ami a katalizátor belsejében lévő hőmérséklet követését tette lehetővé. A katalitikus mérésnél használt gázelegy 4500 ppm CO-ot + 5000 ppm O_2-t tartalmazott héliumban. A katalitikus mérések során az áramlási sebesség 20 ml/perc volt.

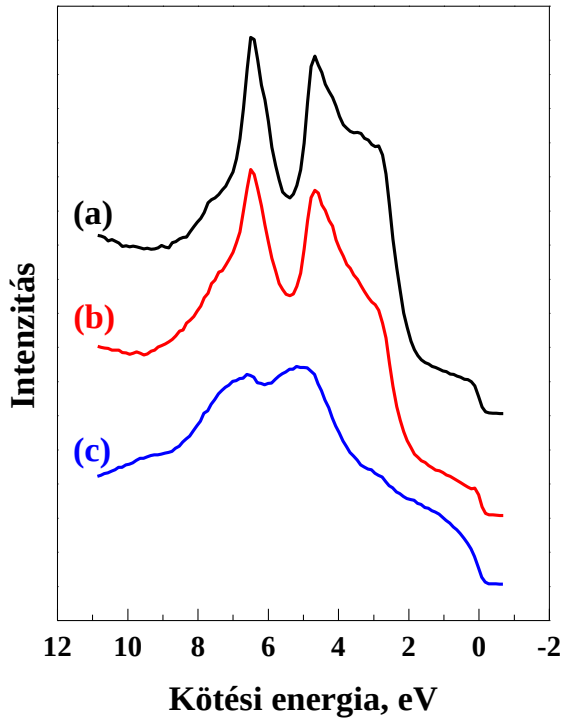
[q] Ezúton is köszönöm Stefler Györgyi CO oxidációs méréseit.
[r] Ezúttal is köszönettel tartozom Giuseppe Pantaleo-nak e mérésekért.

5. Az Au/SiO_2/Si(100) modell minták kísérleti eredményei

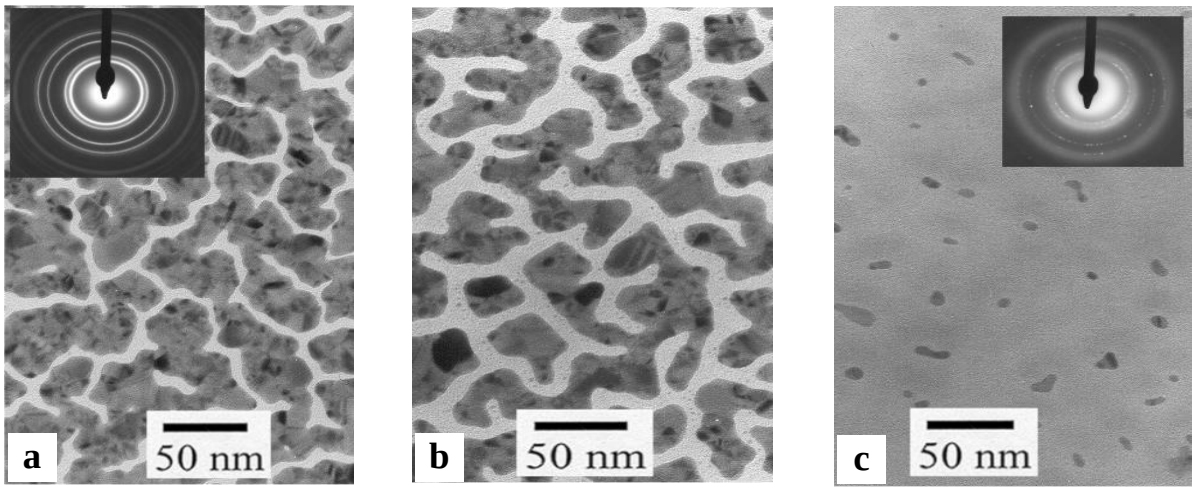
5.1. Részecskeméret és elektronszerkezet közötti összefüggés vizsgálata

Amint említettük a célkitűzésben is, az esetek döntő többségében nem választották szét az arany részecskeméret és az elektronszerkezet, ill. a katalitikus aktivitás hatását. Ennek érdekében először inert hordozót választottunk, erre helyeztük a különböző méretű arany részecskéket, és megvizsgáltuk az arany részecskék mérete és elektronszerkezete közötti összefüggést. Ennek érdekében a 10 nm vastag Au réteggel fedett SiO_2/Si(100) minta felszínét Ar^+ ionokkal bombáztuk (2 keV), és közben a felületi változásokat UPS és TEM mérésekkel követtük (5.1. ábra). A minta vegyértéksáv spektruma a kiindulási állapotban (5.1. ábra (a) spektrum) megegyezik a tömbi aranyra jellemző spektrummal. A bombázás előrehaladtával a részecskeméret csökkenése, valamint az Au 4f vegyértéksávjának átrendeződése figyelhető meg. Először a 2-3 eV-hoz tartozó sáv csökken a bombázás során (5.1. ábra (b) spektrum), majd a hosszabb idejű maratás hatására a 6-7 eV-nál lévő sáv is lecsökken (5.1. ábra (c) spektrum). Megállapítható tehát, hogy az arany részecskeméret csökkenésével a d-vegyértékállapotok átrendeződnek.

A TEM mérések (5.2. ábra) segítségével nyomon követhető a részecskeméret csökkenés. Az 5.2.c ábrán jól látható, hogy 30 perces Ar^+ ion bombázás után kis méretű Au nanorészecskék, igen kis mennyiségben maradnak a felszínen. Ez indokolja, hogy a továbbiakban a 10 nm-es Au/SiO_2/Si(100) mintákon nem Ar^+ ion bombázással (2 keV), hanem Ar^+ ion implantálással (40 keV) hoztuk létre az arany nanorészecskéket, mellyel sokkal nagyobb fedettség érhető el.

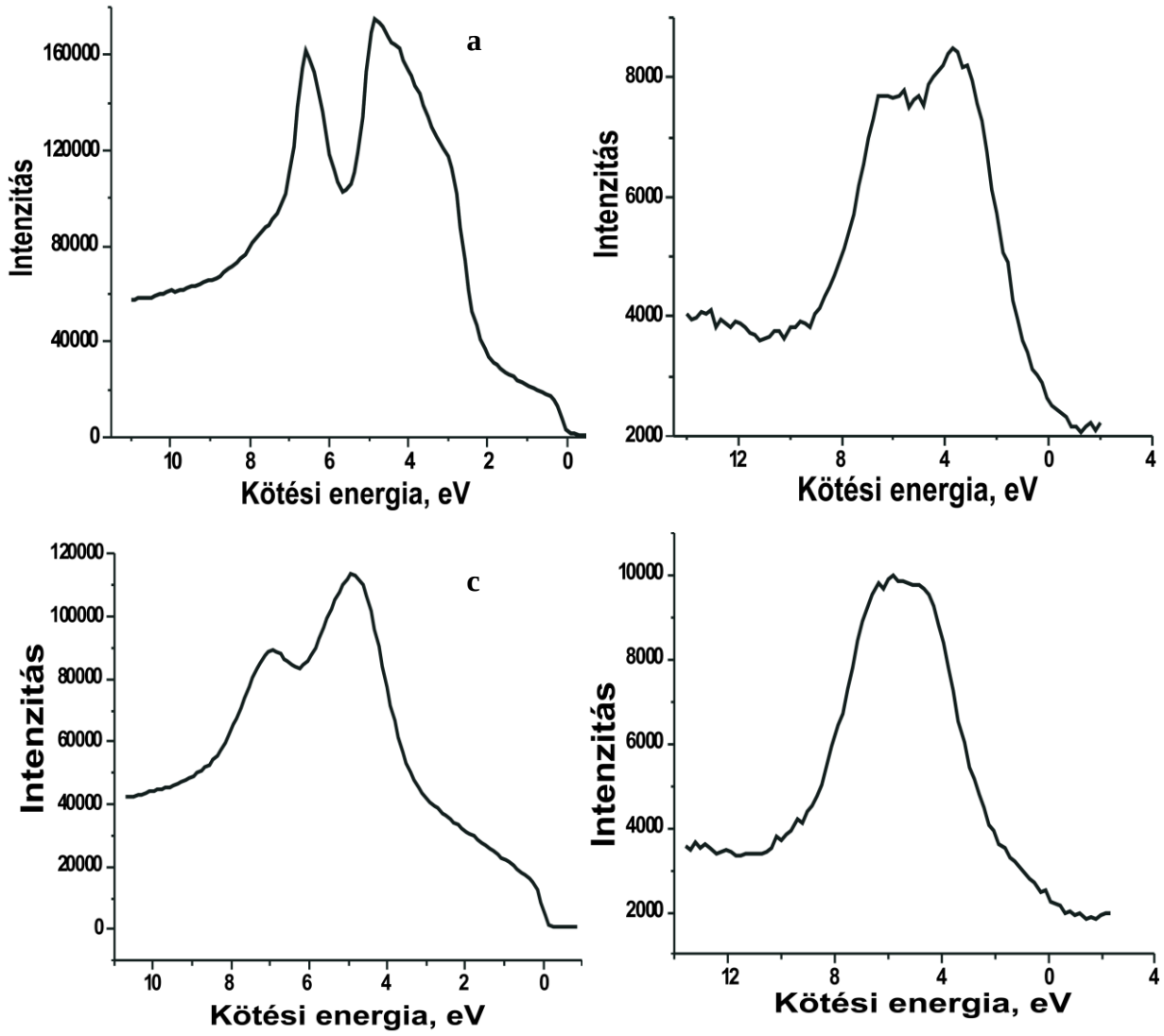


5.1. ábra: UPS spektrumok a 10 nm Au/SiO_2/Si(100) mintáról (a) 0 perc, (b) 15 perc és (c) 30 perc Ar^+ ion bombázás után



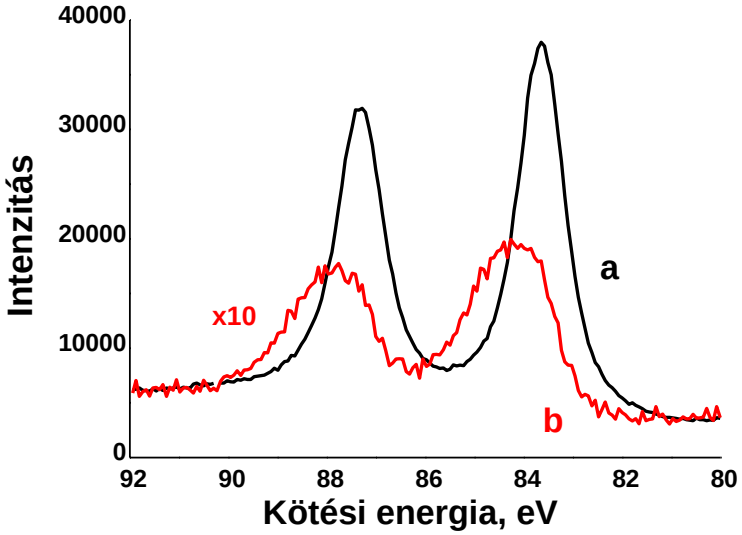
5.2. ábra: TEM képek a 10 nm Au/SiO_2/Si(100) mintáról (a) 0 perc, (b) 15 perc és (c) 30 perc Ar^+ ion bombázás után

A SiO_2/Si(100) hordozós 10 nm-es réteg Ar^+ ion implantációjával kialakított minta XPS és az UPS spektrumai, valamint egy SiO_2/Si(100) hordozós Au film, mint referencia spektrumaival láthatók az 5.3. ábrán.



5.3. ábra: Au/SiO_2/Si(100) minták XPS és UPS spektrumai. UPS spektrumok: (a) kezeletlen 80 nm Au film és (b) Ar^+ ion implantált 10 nm Au minta; XPS spektrumok: (c) kezeletlen 80 nm Au film és (d) Ar^+ ion implantált 10 nm Au minta

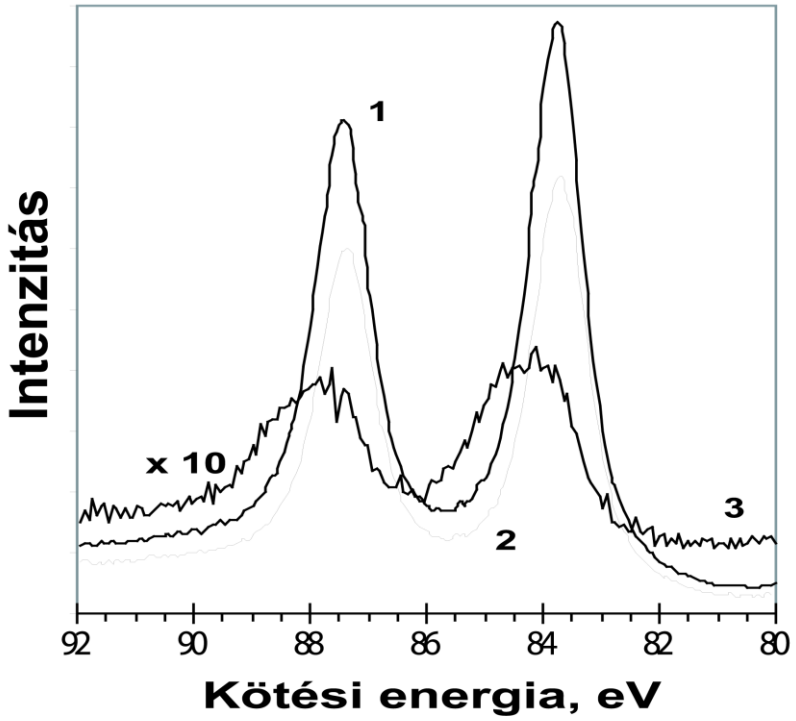
A kezeletlen 80 nm Au/SiO_2/Si(100) minta vegyértéksávja (5.3. ábra a és c spektrum) megegyezik a tömbi arany spektrumával. Azonban az Au 5d vegyértéksávja a 10 nm-es implantált mintában átrendeződik (5.3. ábra b és d spektrum). Az UPS adatokból látható, hogy a 2 – 3 eV –nál, és a 6 – 7 eV-nál lévő sávok csökkennek. Továbbá az arany nanorészecske megjelenését bizonyítja még, hogy körülbelül 1 eV-al az Au 4f törzsállapot kötési energiája eltolódott a magasabb értékek felé (83,8 eV-ról 84,7- eV-ra, a Si 2p 99,2 eV), mely az 5.4. ábrán látható. Az arany-szilicid kialakulását kizárhatjuk az arany film párologtatása, és az implantálása alatt. Ugyanis a natív SiO_2 réteg vastagsága elegendő, hogy megakadályozza az Au-szilicid képződést, ami szintén okozhatna sáveltolódást.



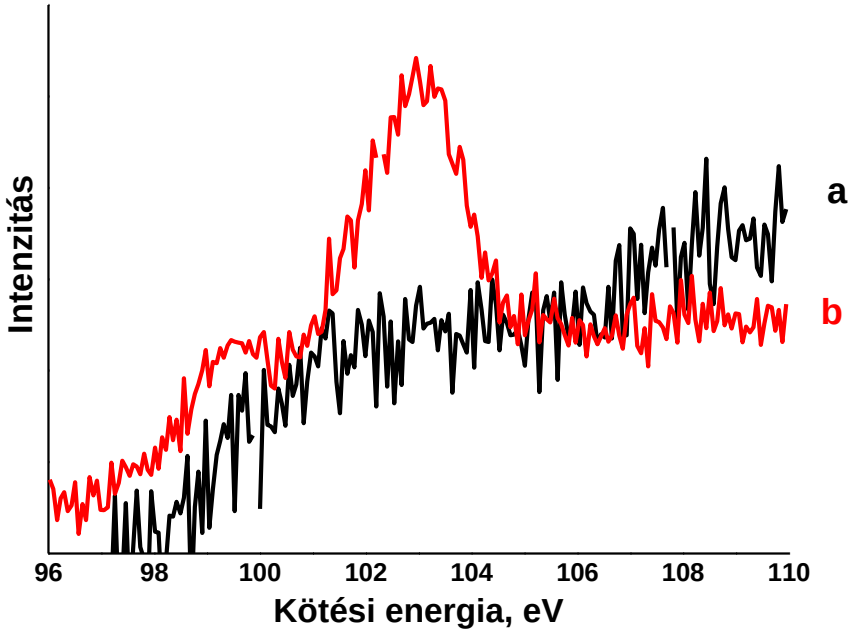
5.4. ábra: Au 4f törzsállapot XPS spektrumai: (a) 80 nm Au film/SiO_2/Si(100) és (b) Ar^+ ion implantált 10 nm Au/SiO_2/Si(100)

Egy másik mintasorozatból származó hasonló SiO_2/Si(100) hordozós 80 nm arany film Au 4f törzsi nívó spektruma (5.5. ábra, 2. görbe) hasonló a tömbi arany spektrumához (5.5. ábra, 1. görbe). Továbbá az implantált 10 nm-es arany film XPS spektruma (5.5. ábra, 3. görbe) bizonyítja a nanorészecskékre jellemző elektronszerkezet kialakításának reprodukálhatóságát, azaz szélesebb és kb. 0,5 eV-al eltolt a nagyobb kötési energiák felé. A továbbiakban az eddig bemutatott mintákra első mintasorozatként hivatkozunk, valamint az újonnan készített minták a második mintasorozatba tartoznak.

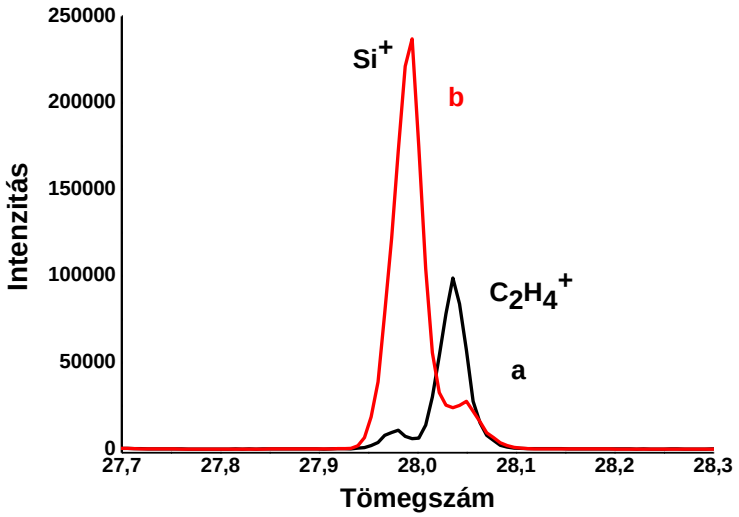
Felmerül a kérdés, hogy a mintakészítés során létrehozott Au réteg befedi-e teljesen a Si egykristály felületét? Erre a Si 2p XPS és a ToF-SIMS spektrumok adnak választ, ezeket a méréseket a 2. mintasorozat mintáin végeztük el. Az 5.6. és az 5.7. ábrákon látható, hogy mind a Si 2p XPS, mind az m/e = 27,98 Si jelet csak az implantált minta esetén kaptunk. Tehát a 80 nm vastag arany réteg teljesen beborítja a SiO_2/Si(100) lapka felületét, míg az implantálás hatására az arany csak részlegesen fedi a SiO_2 felületet.



5.5. ábra: Második mintasorozat Au 4f törzsállapot XPS spektrumai: (1) tömbi arany, (2) 80 nm Au film/SiO_2/Si(100) és (3) Ar^+ ion implantált 10 nm Au/SiO_2/Si(100)

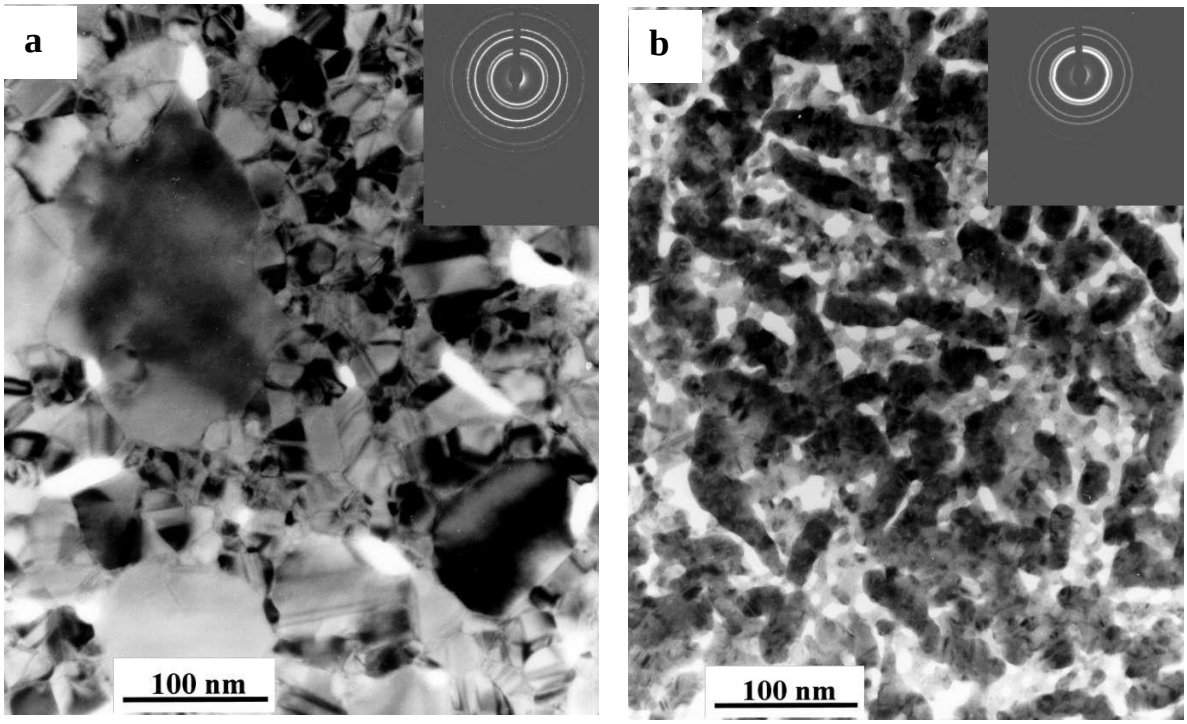


5.6. ábra: Második mintasorozat Si 2p XPS: (a) 80 nm Au film/SiO_2/Si(100) és (b) Ar^+ ion imlpantált 10 nm Au/SiO_2/Si(100) minta



5.7. ábra: Második mintasorozat Tof-SIMS: (a) 80 nm Au film/SiO_2/Si(100) és (b) Ar^+ ion imlpantált 10 nm Au/SiO_2/Si(100) minta

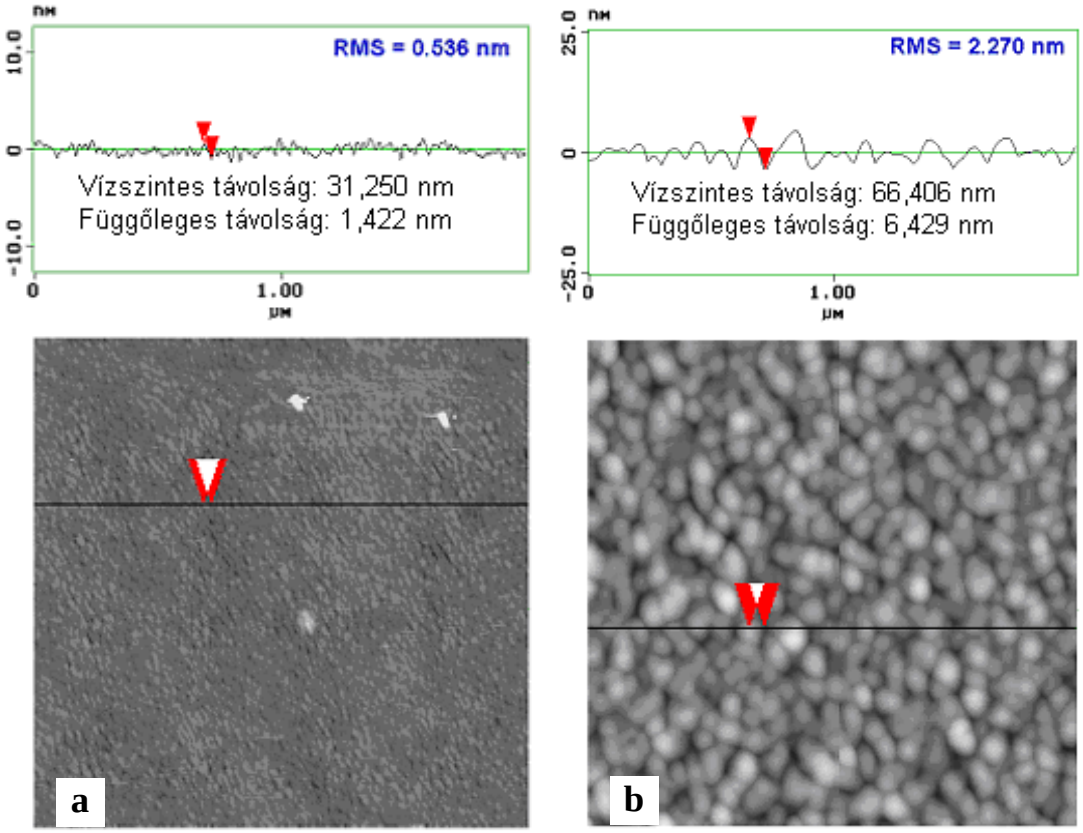
A morfológiai változások a TEM és AFM mérések segítségével nyomon követhetők (5.8. ábra). A 80 nm vastag Au film TEM képén különböző feketedést mutató lapok különböző orientáltságú kristálylapoktól származnak.



5.8. ábra: Első mintasorozatból származó SiO_2/Si(100) hordozón lévő Au TEM képei: (a) 80 nm Au film, (b) Ar^+ ion implantált 10 nm Au

Az első mintasorozatból származó Ar^+ ion implantált 10 nm vastag arany film felületén megnyúlt szigeteket látunk, melyek 50 -100 nm hosszúak és 20 – 30 nm szélesek, valamint 5 -10 nm átmérőjű gömbölyű részecskék is láthatók a felszínen (5.8. ábra b kép).

Rendezetlen polikristályos szerkezetet mutat az elektrondiffrakció. Implantálás után a diffrakciós gyűrűk erősen kiszélesedtek, ez jól látható, ha összehasonlítjuk az 5.8. a és b képre beillesztett diffrakciós gyűrűket. Csak arany diffrakciós gyűrűket figyeltünk meg, kivéve néhány gyenge gyűrűt, amely a szénhordozóból származik. Ezzel a módszerrel is kizárhatjuk a Au-szilicid jelenlétét, mert nem találtunk erre utaló diffrakciós gyűrűket.

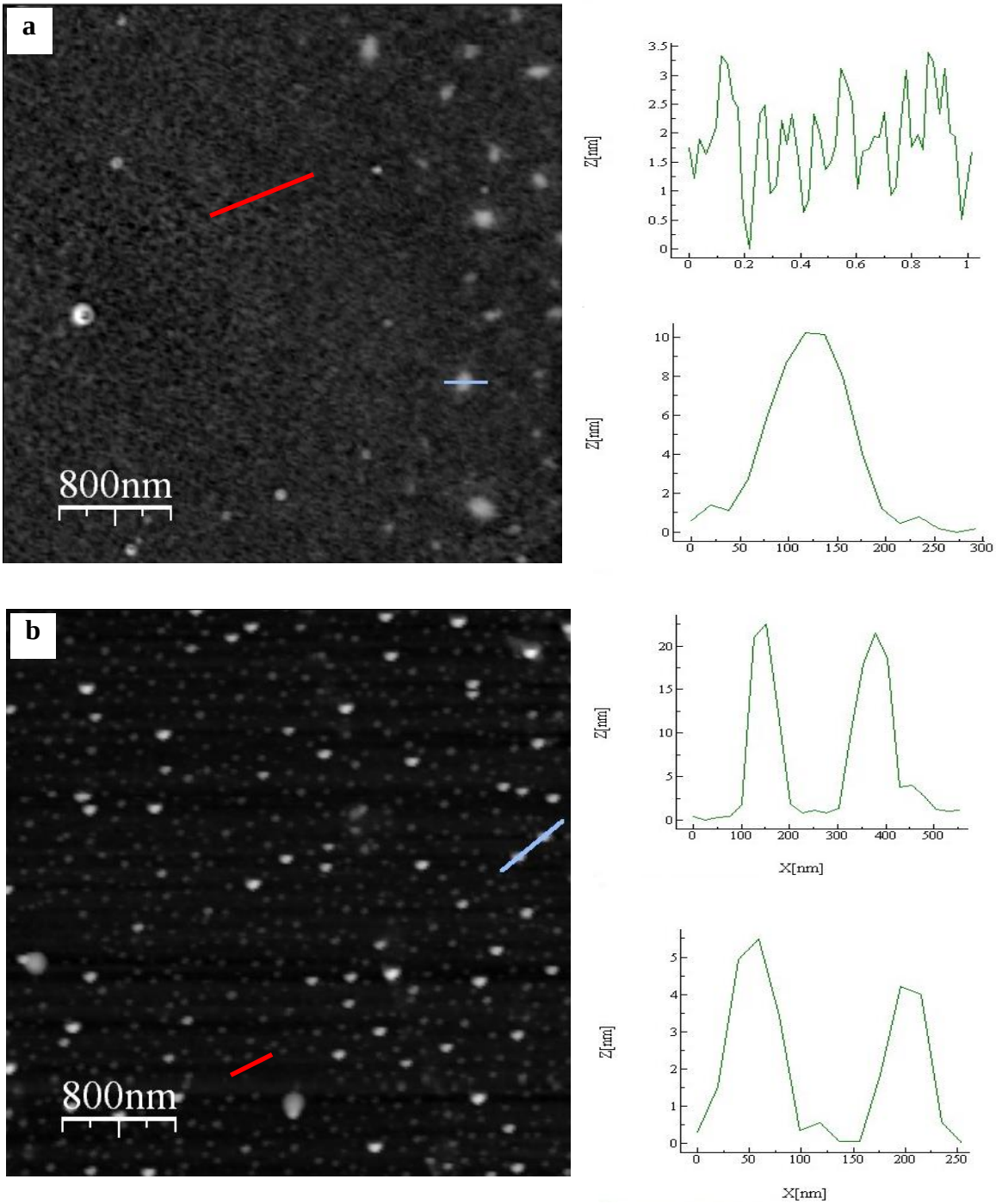


5.9. ábra: Első mintasorozat Au/SiO_2/Si(100) minták AFM képei: (a) 80 nm Au film és (b) Ar^+ ion implantált 10 nm Au

A TEM képekből kapott információkat megerősítik az AFM mérési eredmények (5.9. ábra). Az 5.9.b AFM képről megállapítható, hogy az implantált mintán a részecskék magassága 2 - 7 nm, és a felszín durvasága 2,2 nm RMS (root mean square – a z koordináta átlagának szórása). A nem implantált arany film szerkezet nélküli sima felszínt mutat, RMS = 0,54 nm (5.9.a kép).

Az 5.10. ábra szintén AFM felvételeket tartalmaz a második mintasorozat (a) 80 nm Au/SiO_2/Si(100) és (b) Ar^+ ion implantált 10 nm Au/SiO_2/Si(100) mintákról. A 80 nm Au-

at tartalmazó felület egyenletes és viszonylag sima, a z irányú koordináta változása pedig kisebb, mint 5 nm. Az implantált Au felszínén az Au nanorészecskék átlagos átmérője kb. 50-80 nm, melyek kb. 3-8 nm és 20-25 nm magasak. A két különböző méretű (z = 3-8 és z > 8 nm mérettartomány) részecske által fedett területre vonatkoztatott arány 4:1 volt. A 3 nm-nél magasabb Au részecskék a felület 15 %-át borítják, tehát a felszínen négyszer több a kisméretű nanorészecskék száma, mint a nagyobbaké.



5.10. ábra: Második mintasorozat AFM felvételei: (a) 80 nm Au film/SiO_2/Si(100) és (b) Ar^+ implantált 10 nm Au/SiO_2/Si(100)

Ha összehasonlítjuk a két sorozatban készült mintákat, megállapíthatjuk, hogy első esetben a felületen lévő nanorészecskék száma és az arannyal fedett felület nagyobb, mint a másodikban, valamint minkét esetben a 80 nm vastag Au film egy folyamatos viszonylag sík felszínt mutat.

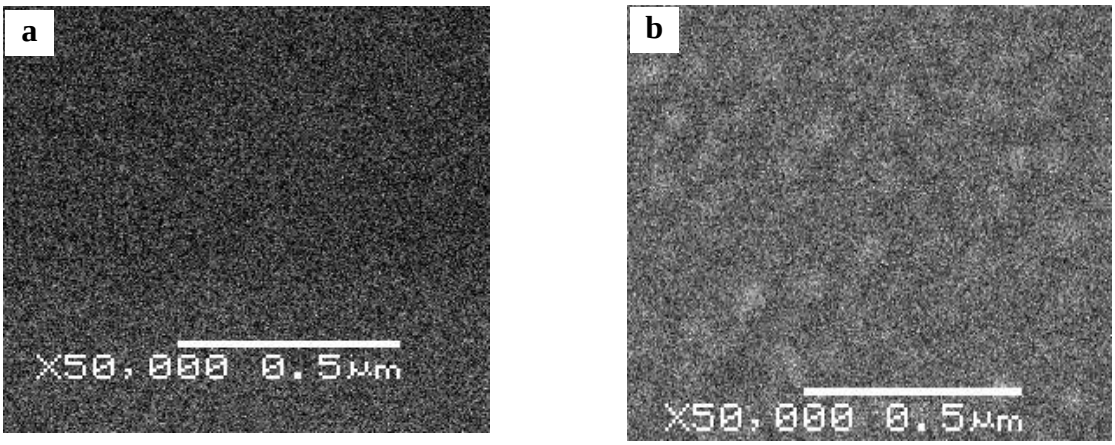
Mivel mind az XPS, UPS, TEM és AFM mérések azt bizonyították, hogy a 10 nm Au minta felszínén Ar^+ ion implantálás után nanorészecskék találhatók, ezért ezekre a mintákra a továbbiakban nanorészecskés Au mintaként hivatkozunk. A 80 nm Au filmet tartalmazó minta tömbi jellegű és filmet alkot, a továbbiakban ezekre az Au film elnevezést használjuk.

5.2. Az Au/SiO_2/Si(100) minták viselkedése a CO oxidációjában

Az első mintasorozatban készített minták CO oxidációban mutatott viselkedését mutatjuk be itt.

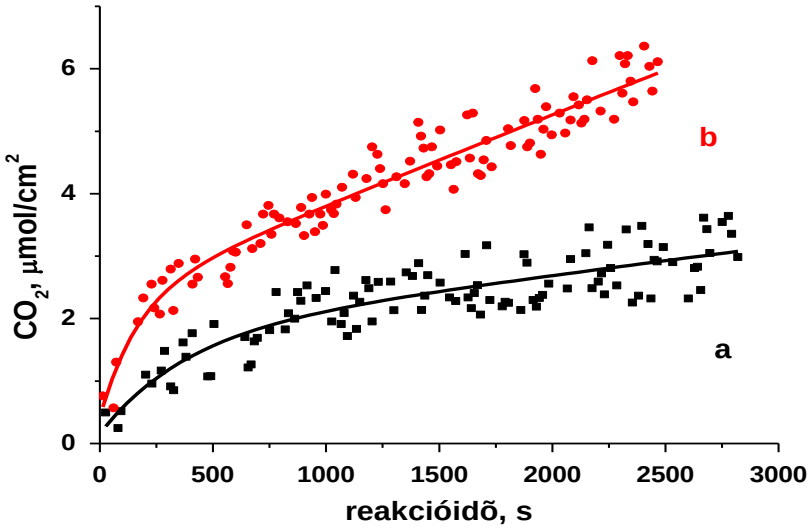
A katalitikus mérések során a különböző mintákon végzett CO oxidációs reakció kezdeti sebességét határoztuk meg. A gáztérben időegység alatt keletkezett CO_2 mennyiségét a katalizátorfelület 1 cm^2-ére vonatkoztatva adtuk meg azért, hogy az értékek összehasonlíthatóak legyenek az aranyat nem tartalmazó minták kezdeti reakciósebességi értékeivel. A kezdeti reakciósebesség (r_0) értékeket az 1 cm^2 felületre vonatkoztatott keletkezett CO_2 (μmol) [n_{CO2}/cm^2]-idő grafikonok meredeksége adja meg.

A katalitikus méréseket 803 K-en végeztük, és az alkalmazott gázelegy 9 mbar CO + 18 mbar O_2 + 153 mbar He volt minden esetben. Az alkalmazott hőmérséklet igen magas, a létrehozott felületek pedig sérülékenyek, ezért a kísérleti eredmények megbízhatósága érdekében szükség van a felületek vizsgálatára. A SEM mérések igazolják (5.11. ábra), hogy a néhány perces katalitikus mérés nem roncsolja a felszínt, tehát a számolt kezdeti reakciósebesség értékek jellemzőek a minta kiindulási szerkezetére.



5.11. ábra: SEM képek: (a) Au film/SiO_2/Si(100) és (b) nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) minta

Az 5.12. ábra az Au film/SiO_2/Si(100) és a nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) minták tipikus CO oxidációs konverziós görbéit mutatja be. Az 5.1. táblázat a katalitikus mérésekhez tartozó kezdeti reakciósebesség értékeket tartalmazza. A SiO_2/Si(100) hordozó katalitikus aktivitása több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint az arany tartalmú mintáké. A legnagyobb katalitikus aktivitása az arany nanorészecskéket tartalmazó mintának volt. Az AFM mérések alapján mindkét minta felszíne hasonló, azonban az implantált mintánál az arany borítottság 50 % körüli, míg a film esetében az arany teljesen beborítja a felszínt, tehát az implantált mintánál a valós arany felszín kisebb (kb. 50 %-a). Tehát az Au nanorészecskék egységnyi Au felületre vonatkoztatott aktivitása kb. 5-6-szorosa az Au film egységnyi felületre vonatkoztatott aktivitásának.

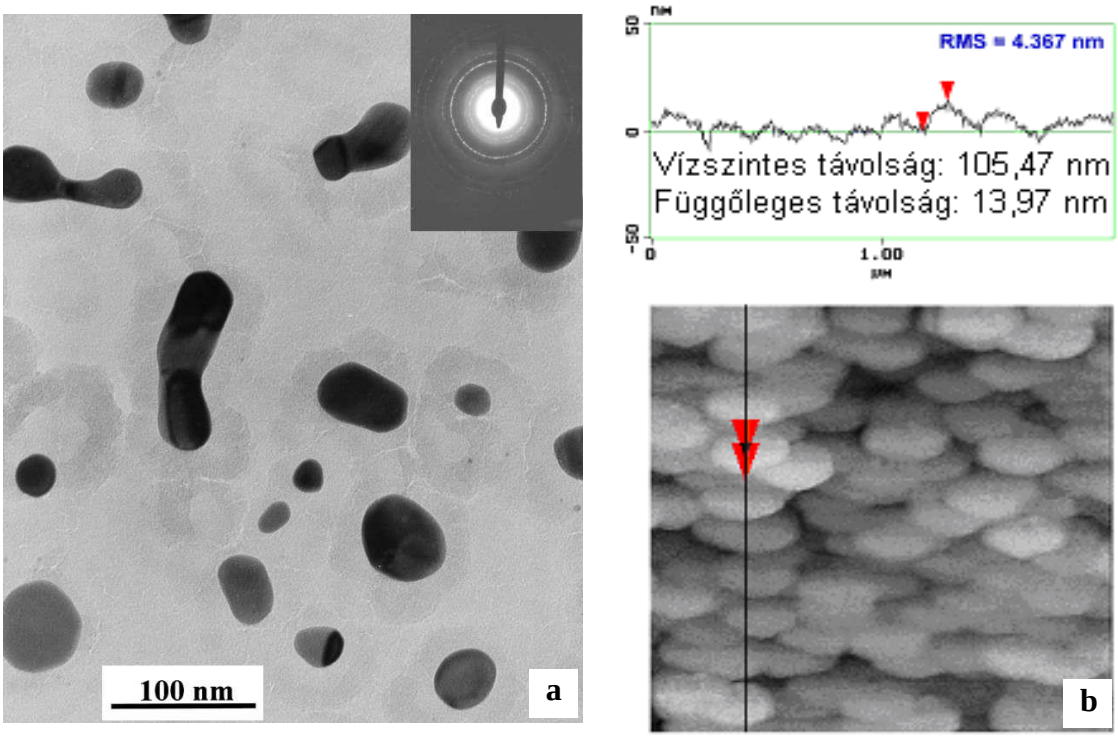


5.12. ábra: CO oxidáció konverziós görbéi: (a) Au film/SiO_2/Si(100) és (b) nanorészecskés Au /SiO_2/Si(100)

5.1. táblázat: Au/SiO_2/Si(100) minták katalitikus aktivitása a CO oxidációban

Minták	**reakciók**	**Kezdeti reakciósebesség (r_0) µmol · s^{-1} · cm^{-2}**
SiO_2/Si(100)	1. reakció	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Au film/SiO_2/Si(100)	1. reakció	$6,7 \cdot 10^{-3}$
	2. reakció, 573 K-en H_2-nel való redukálás után	$6,7 \cdot 10^{-3}$
Nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100)	1. reakció	$2,0 \cdot 10^{-2}$
	2. reakció, redukálás után	$2,0 \cdot 10^{-3}$

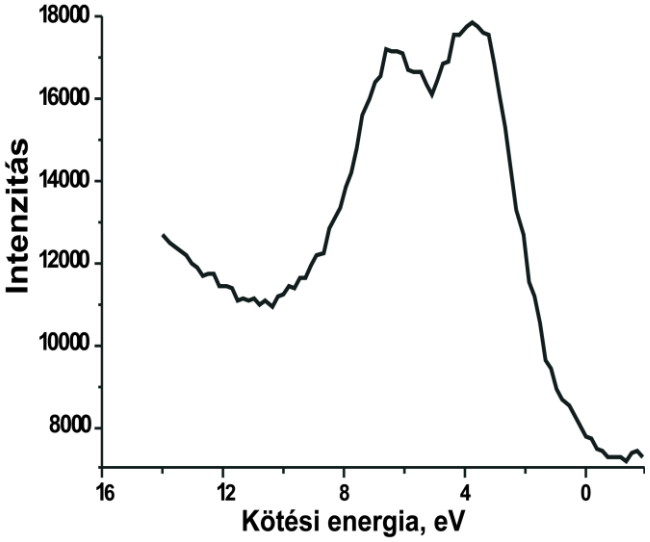
Az 5.1. táblázat kezdeti reakciósebességi értékeiből jól látszik, hogy a nanorészecskéket tartalmazó minták nem voltak stabilisak, azaz a második-harmadik mérésre igen jelentősen lecsökkent az aktivitásuk, az Au film viszont megőrzi az aktivitását. A kérdés, vajon mi történt a felületen, ami ilyen mértékű aktivitás csökkenéshez vezetett? A kérdés megválaszolásához a mért minták felületének újbóli vizsgálatára van szükség.



5.13. ábra: SiO_2/Si(100) hordozón lévő nanorészecskés Au minta TEM (a) és AFM (b) képe CO oxidációs mérés után

Az 5.13.a. TEM kép alapján megállapítható, hogy a katalitikus mérés után a legtöbb Au részecske gömbölyű, 30 – 60 nm átmérőjű. Ezek felülete többnyire <111> orientációjú, mely merőleges a hordozóra. A részecskék kompaktabbnak tűnnek, mint katalízis előtt. A TEM kép szerint a hordozó arany fedettsége jelentősen lecsökkent, ami ellentmondásban van az AFM felvétellel (5.13.b. ábra), amelyen megnövekedett 200 – 250 nm x 100 – 200 nm részecskék láthatók sokkal nagyobb fedettséggel. A TEM és az AFM eredmények között a különbséget az arany részecskéknek a HF-os mintapreparálási mód miatti elvesztése okozza, ezért az AFM eredmények megbízhatóbbak.

A nagy hőmérsékletű reakció után az implantált minta XPS spektrumából (5.14. ábra) megállapítható, hogy az aranyrészecskék vegyértéksávja a tömbi aranyra jellemző, vagyis eltűnik a nanorészecskékre jellemző megváltozott elektronszerkezet, amit a részecskék méretének megnövekedése okoz.



5.14. ábra: SiO_2/Si(100) hordozón lévő nanorészecskés Au minta XPS spektruma CO oxidációs mérés után

CO oxidáció hatására az arany részecskék agglomerálódása jön létre, ennek hatására a minta XPS spektruma hasonló lesz a kezeletlen Au film spektrumához. Ez jól látszik az 5.3.d és az 5.14. ábrán, azaz elveszti nanorészecskés jellegét, és tömbi tulajdonságot mutat.

A nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) minta katalitikus aktivitása egy nagyságrenddel csökken a második reakcióban (lásd 5.1. táblázatban). A katalitikus aktivitás csökkenése alapvetően a nanorészecskék agglomerálódásával magyarázható, amit a nagy reakcióhőmérséklet okoz.

A CO oxidációban használt reakcióhőmérséklet igen magas volt - 803 K – ennek oka a minták kis mérete – kb. 0,5 cm^2 az aktív felület. Más kutatók szintén igen kis aktivitás

értékeket kaptak a hasonló $Au/SiO_2/Si(100)$ minták esetén [82]. Munkánk célja viszont nem az volt hogy egy igen nagy aktivitású katalizátormintát állítsunk elő, hanem az, hogy összefüggést találjunk a részecskék mérete, elektronszerkezete és katalitikus aktivitása között.

Megállapítható tehát, hogy Ar^+ ion bombázással és implantációval arany nanorészecskék előállíthatók, és ezek a vegyértéksáv elektronjaival és morfológia alapján jellemezhetőek. A CO oxidációjában mutatott aktivitás jellemzően nagyobb a kis részecskék esetében, valamint az aktivitás csökkenése a második, ill. további reakciók után az arany részecskék méretnövekedésének tudható be. Kísérleteink egyértelműen bizonyítják, hogy a nanorészecske önmagában, hordozó nélkül is aktívabb a nagyobb részecskéknél illetve az arany filmnél.

5.3. CO oxidációs mérésben használt nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$ minták „dekorálása" vasoxiddal

Mint ismeretes, ha arany nanorészecskét változó oxidációs állapotú átmenetifém-oxidokra választunk le, akkor a határfelületen kialakuló katalitikus aktivitás ugrásszerűen megnövekedik a nanorészecskék és a hordozó határfelületét alkotó kerületen [32]. Az arany vegyértéksáv változása és az arany/oxid hordozó határfelület hatásának összehasonlítására egy CO oxidációs mérésben használt nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$ minta felületét FeO_x-dal „dekoráltuk" lézeres ablációs módszerrel (PLD). „Dekorálással" a nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$ minta felületén nem összefüggő vasoxid réteget hoztunk létre. Referenciaként, hasonló módon az arany nélküli $SiO_2/Si(100)$ felületét is „dekoráltuk" vasoxiddal. A minták teljesen azonos geometriai elrendezésben készültek, így közvetlenül összehasonlíthatók. Ezeket az új mintákat ugyanolyan módon, mint az előzőeket teszteltük CO oxidációs reakcióban, és hasonló eredményeket vártunk, mint a korábban Horváth Dénes által vizsgált $Au/FeO_x/SiO_2/Si(100)$ rendszer esetén. A kapott eredményeket az alábbi, 5.2. táblázatban foglaltam össze.

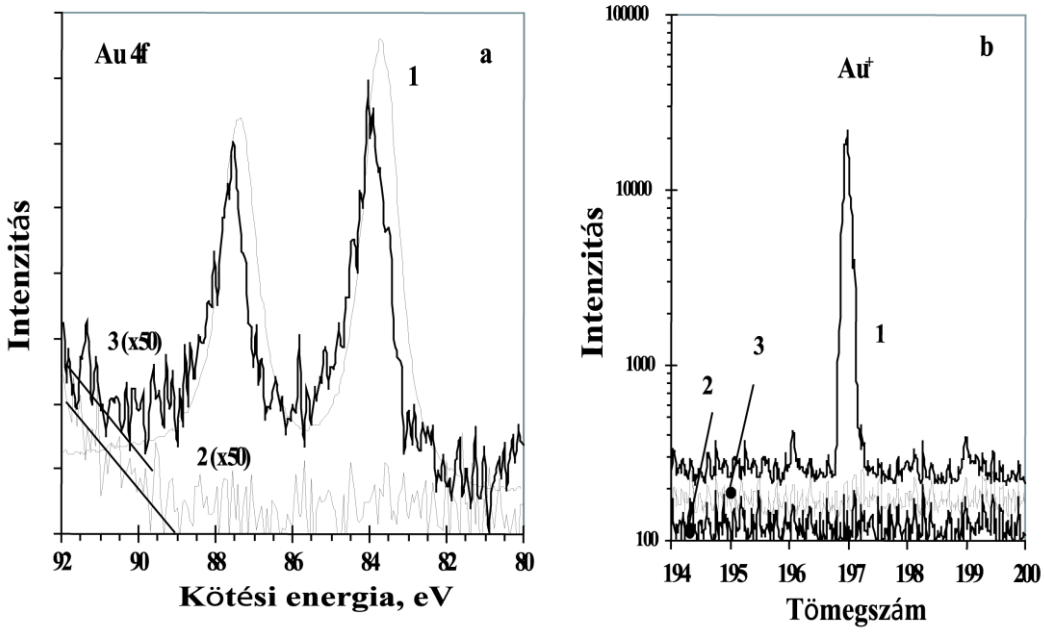
5.2. Táblázat: FeO_x dekorálás hatása a nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$ használt mintákra CO oxidációban

Minta	**Kezdeti reakciósebesség (r_0) $\mu mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$**
Nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$ 2. reakcióban	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
$FeO_x/SiO_2/Si(100)$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$
FeO_x/nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$

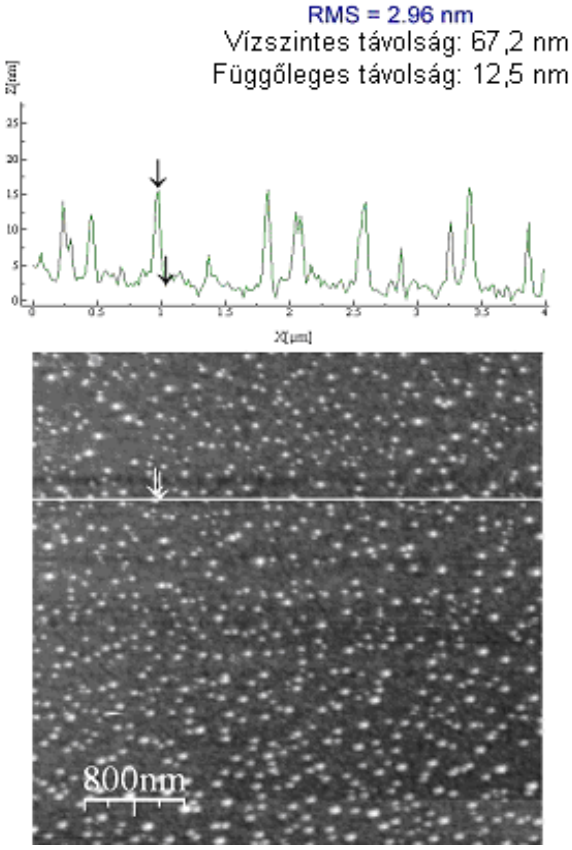
A táblázatból megállapítható, hogy a CO oxidáció kezdeti reakciósebesség értékei négyszeres növekedést mutatnak a FeO_x/nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$ mintánál, összehasonlítva a $FeO_x/SiO_2/Si(100)$-al, valamint 60-szoros növekedést a nanorészecskés $Au/SiO_2/Si(100)$ minta második reakcióban mért aktivitásához képest.

5.4. $FeO_x/Au/SiO_2/Si(100)$ minták jellemzése

Az előbbiekben jellemzett második mintasorozatból származó CO oxidációban még nem használt $Au/SiO_2/Si(100)$ mintákat vontunk be FeO_x-dal. A cél az volt, hogy ne csak „dekoráljuk” a felszínt, hanem teljesen befedjük néhány nanométer vastag oxidréteggel. Így egy „inverz” FeO_x/Au határfelfelültet hoztunk létre. Referenciaként az arannyal nem fedett szilícium egykristály lapkára is párologtattunk FeO_x-ot. A referenciaminták minden esetben egy preparálási kísérletben készültek, ezzel biztosítottuk a FeO_x réteg azonosságát. A CO katalitikus oxidációja előtt a párologtatott vasoxid rétegek jellemzését is elvégeztük. Elsőként arra voltunk kíváncsiak, hogy a párologtatott vasoxid réteg vajon befedi-e teljesen a felszínt? Erre a kérdésre az XPS és a Tof-SIMS módszerek (5.15. ábra) adnak választ. A szekunderion-tömegspektroszkópiával (SIMS) a legfelső atomréteg vizsgálható, míg a fotoelektron-spektroszkópia (XPS) információs mélysége 0,1-5 nm [79]. Au esetén az Au4f (E_{kin}: 1170 eV) és az Au5d (E_{kin}: 1254 eV) fotoelektronok szökési mélysége 3,7 – 3,9 nm. Az 5.15.a ábra 2. spektrumán az Au4f sávok hiánya, az 5.15.b ábra 2. spektrumán a 197-es tömegszámú csúcs hiánya bizonyítja, hogy nincs Au a minta felületén.



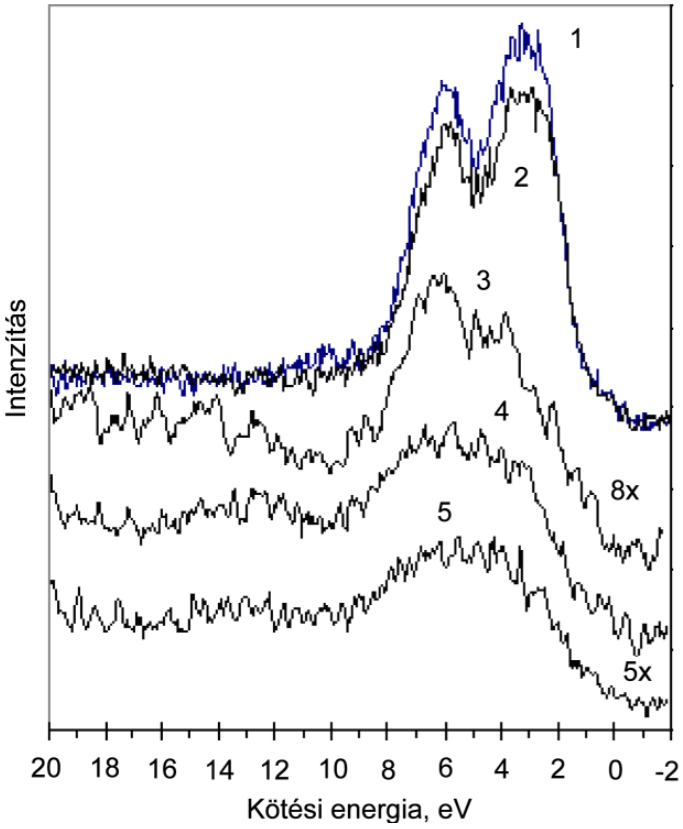
5.15. ábra: (a) Au 4f XPS spketrumok és az (b)arany környéki SIMS spektrumok: (1) az Au film/SiO_2/Si(100), (2)FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) valamint, (3) FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) CO oxidáció után



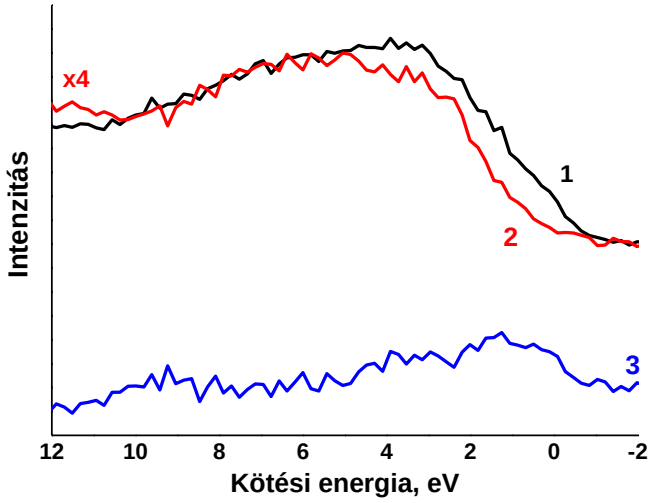
5.16. ábra: Kezeletlen FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) minta AFM képe

Az 5.16. ábra a FeO_x-dal fedett Au film/SiO_2/Si(100) minta felületéről készült AFM képet mutatja. A felületen magasabban látható részecskék (amelyek nem alkotnak zárt réteget) és a mélyebb réteget alkotó részecskék laterális mérete megegyezik (70-120 nm). Ez arra utal, hogy a részecskék valószínűleg azonos minőségűek, azaz FeO_x részecskék.

A FeO_x réteg jellemzésénél kíváncsiak voltunk arra, hogy vajon az oxidréteggel való fedés megváltoztatja-e az alatta lévő arany állapotát? Az 5.17. ábrán együtt ábrázoltam a vasoxidos borítás előtti és utáni minták XPS spektrumát. Jól látható, hogy az Au vegyértéksávja egybe esik a FeO_x vegyértéksávjával. A FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) és a FeO_x/SiO_2/Si(100) minták vegyértéksáv spektrumának különbségéből (5.18. ábra) már megállapítható, hogy nincs Au emisszió a FeO_x-dal fedett mintából.

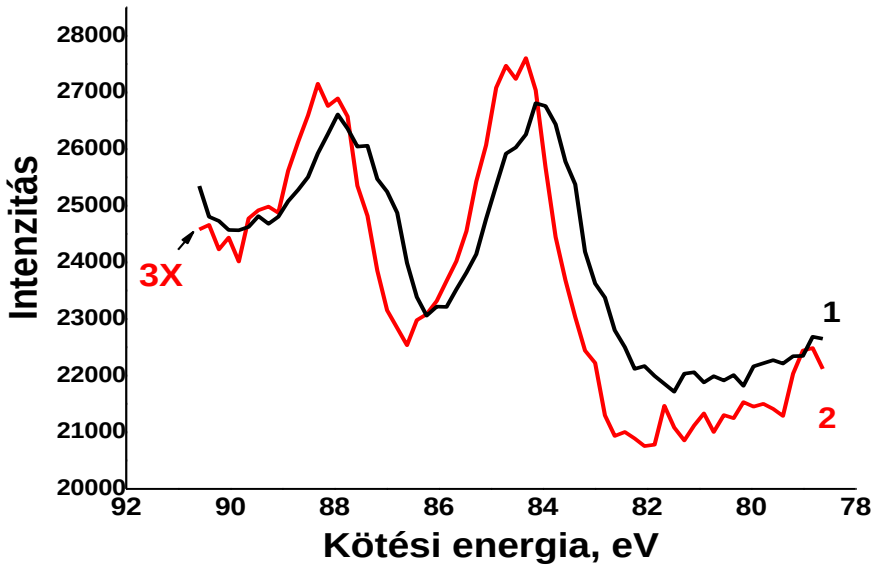


5.17. ábra: XPS vegyértéksáv spektrumok: (1) tiszta tömbi arany, (2) Au film/SiO_2/Si(100), (3) nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100), (3) FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100), (4) FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100), (5) FeO_x/SiO_2/Si(100)



5.18. ábra: (1) FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) és (2) FeO_x/SiO_2/Si(100) vegyértékspektrumai, valamint (3) ezek különbségspektruma

Az Au 4f törzsi nívó spektrumából (5.19. ábra) hosszú idejű mérés esetén kapunk információt a vasoxid réteg alatt lévő arany állapotáról. A FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) és a FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) minták spektrumai nem mutatnak változást az oxidréteggel való borítás után. Tehát a nanorészecskés minta spektruma nanorészecskés arany jelenlétét, míg a 80 nm vastag Au film tömbi jellegű sajátságot mutat a FeO_x réteg alatt.



5.19. ábra: Au 4f XPS spektrumok: (1) FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) és (2) FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100)

A FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) minta XPS spektrumából következtethetünk a vasoxid réteg vastagságára, amely körülbelül az Au 4f elektron (kinetikus energia 1170 eV) és a vegyértéksáv elektronok szabad úthosszának, ami 3,7-3,9 nm-nek felel meg. Azaz az előzőleg bemutatott SIMS és XPS eredmények alapján megállapítható, hogy a FeO_x réteg teljesen befedi az arany filmet, illetve az arany nanorészecskék felszínét, és a vastagsága helyenként 4 nm körüli, de a mintafelszín nagyobb hányadában ennél vastagabb is lehet, ugyanis a Brüsszelben készült mérések során nem kaptunk Au 4f csúcsokat egyetlen FeO_x-dal fedett minta esetén sem.

A PLD technikával párologtatott FeO_x rétegek kémiai jellemzését XPS és Tof-SIMS mérésekkel végeztük el a mintákon CO oxidációs reakció előtti és utáni állapotban. A FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) minta Fe $2p_{3/2}$ és az O 1s törzsállapot spektrumai aszimmetrikusak, ami a különböző oxidációs állapotú Fe jelenlétét jelzi. A görbékre a Shirley háttér kivonását, majd szimmetrikus Gauss-Lorentz illesztést (60/40) alkalmaztunk. Az illesztett görbék az 5.20. ábrán láthatók. A FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) minta CO oxidáció előtti spektrumán a Fe $2p_{3/2}$ spektrum 2 csúcsra bontható (5.20.a/1 ábra), ahol 711 eV-nál a Fe^{3+} és 709,8 eV-nál a Fe^{2+} [83] található, és a kettő atomaránya ~ 55/45. Az O 1s spektrum (5.20.b/1 ábra) szintén két csúcsot tartalmaz, ahol az O^{2-} 530 eV-nál és az OH-csoport 531,3 eV-nál található. Az oxigén formák mennyiségi eloszlása az 5.3. táblázat szerint alakult.

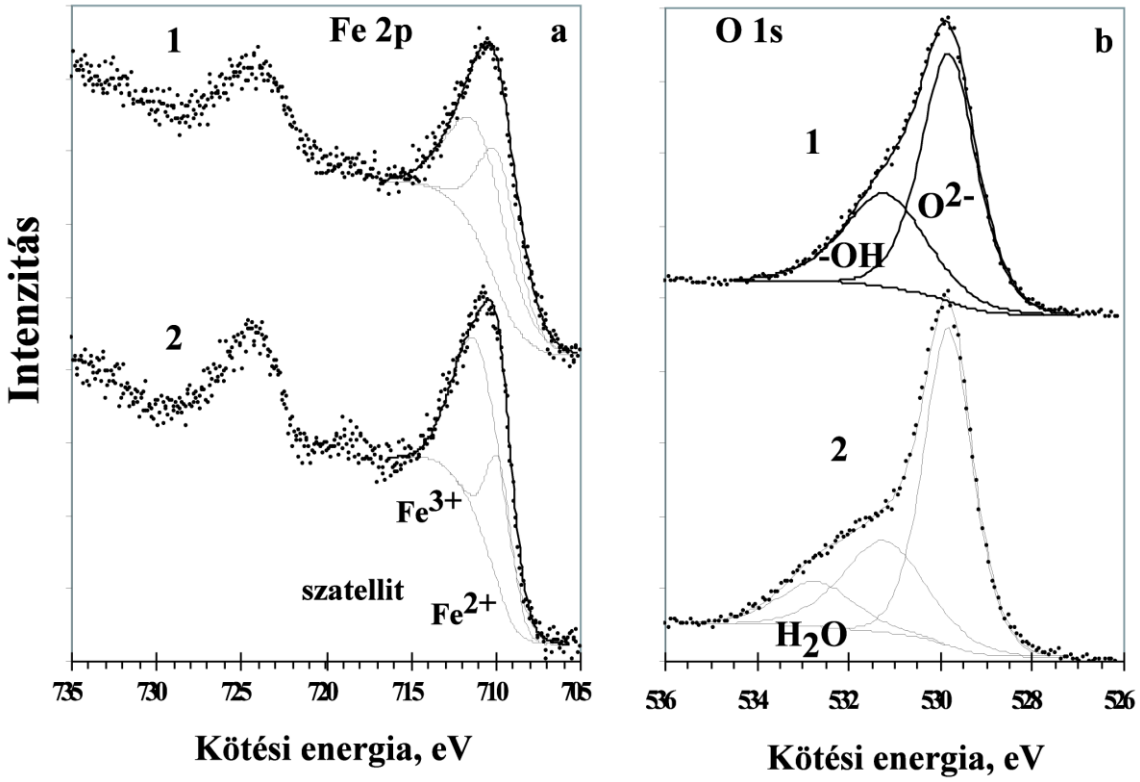
5.3. táblázat: Az O1s XPS spektrumok felbontása alapján a különböző formák aránya

Oxigén formák	**kezeletlen minta**		**CO oxidáció után**	
	O 1s (eV)	**%**	**O 1s (eV)**	**%**
O^{2-} rácsoxigén	530,0	61,7	530,0	57,0
-OH (FeO<u>OH</u>)	531,3	35,6	531,4	27,0
H_2O (kemiszorbeált víz)	-	-	532,8	11,2

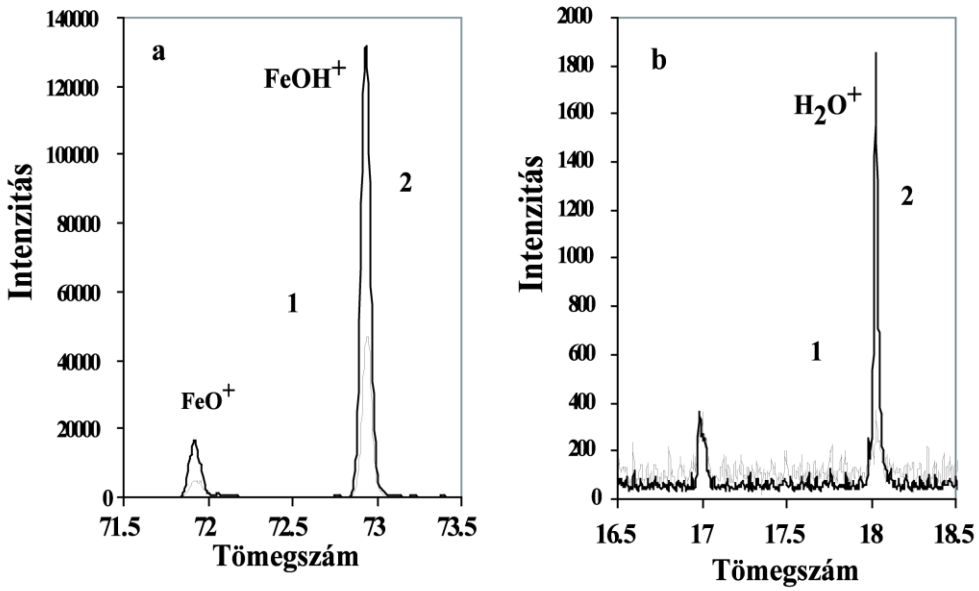
Horváth [84] FeO_x/Au/SiO_2/Si(100) modell mintáiról kapott eredményekben is hasonlóan hidroxil és víz jelenlétét mutatta ki a felületen. Tof-SIMS méréseink is a felületen FeOOH (Fe^{3+}) jelenlétét mutatták ki, amit a $FeOH^+$ szekunderion megjelenése jelzett (5.21. ábra). Az $FeOH^+/FeO^+$ arány ~ 0,02. Hasonló eredményeket kaptunk a FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) minta esetén is.

Tehát a PLD technikával párolt vasoxid réteg egy vegyes oxid, mely Fe_2O_3 (Fe^{+3})-ot és FeO (Fe^{2+})-ot tartalmaz [84]. Meg kell jegyezzük, hogy a mintáinkon a spektroszkópiai

valamint a katalitikus méréseket külön készülékben végeztük, ezért is a felületi hidroxil csoportok és/vagy víz szerepének tisztázására méréseink alapján nem vállalkozhatunk. Ugyanakkor amint a 4.3.10. kísérleti részben utaltunk rá, a katalitikus vizsgálatok során arra törekedtünk, hogy ezt a hatást állandó, minimális értéken tartsuk.



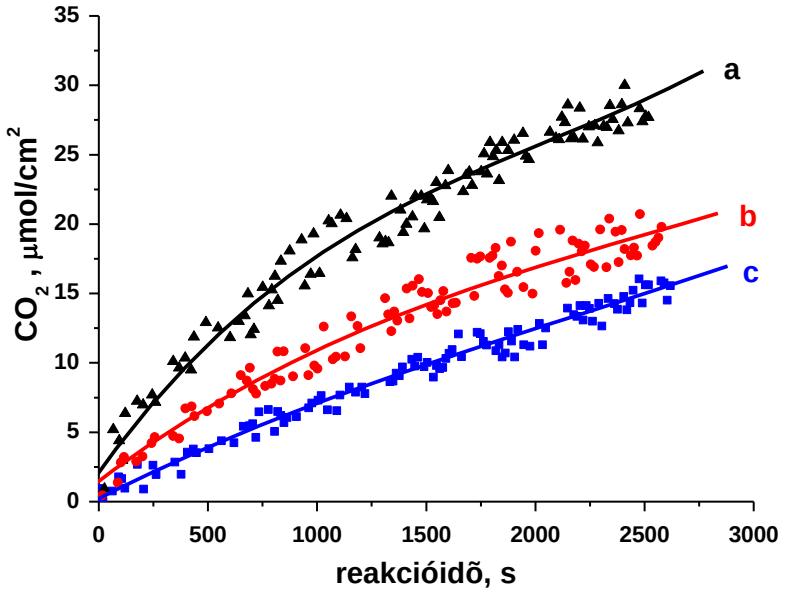
5.20. ábra: Fe $2p_{3/2}$ (a) és O 1s (b) XPS spektrumok FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) mintáról CO oxidáció előtt (1) és után (2)



5.21. ábra: $FeOH^+$ (a) és H_2O^+ (b) tömegszámához tartozó SIMS spektrum részletek a FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) mintáról CO oxidáció előtt (1) és után (2)

5.5. FeO_x-dal fedett Au/SiO_2/Si(100) minták viselkedése CO oxidációban

A mintákat CO oxidáció előtt előkezeltük 573 K-en 200 mbar hidrogénben 1 órán keresztül. Majd a katalitikus méréshez 9 mbar CO + 18 mbar O_2 és 153 mbar He elegyét használtuk. A reakcióhőmérséklet 803 K volt. A konverziós görbék az 5.22. ábrán láthatók, a kezdeti reakciósebességi értékeket pedig az 5.3. táblázat tartalmazza.



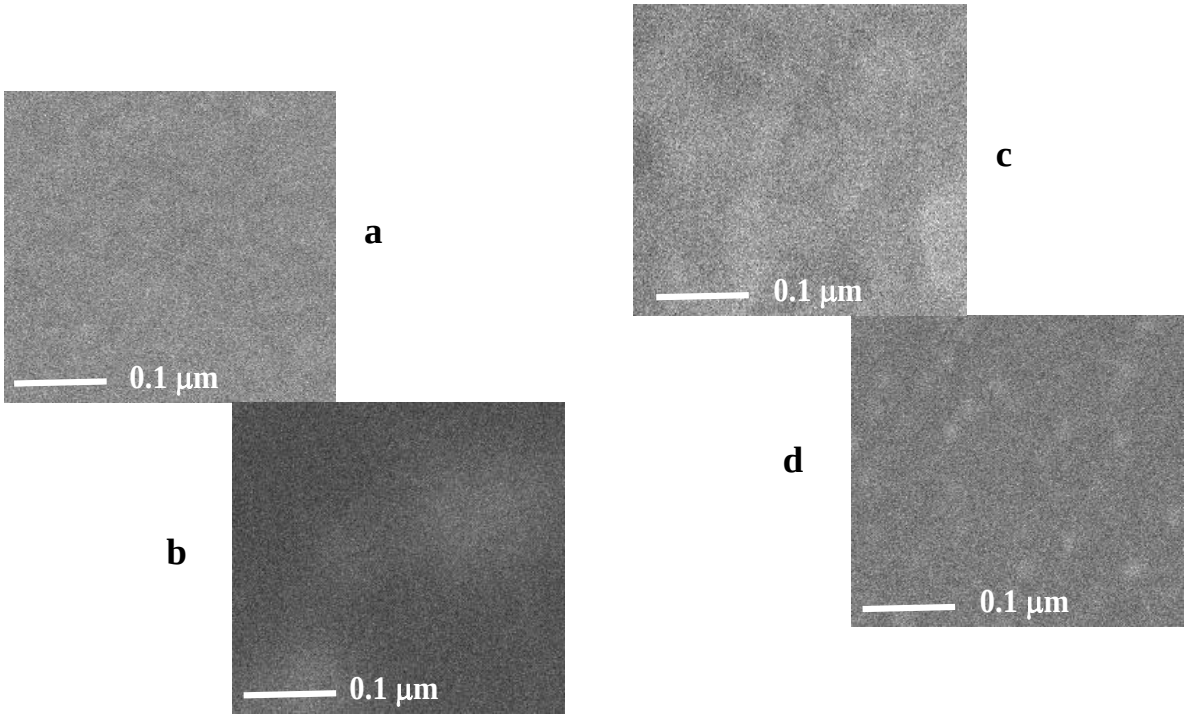
5.22. ábra: CO oxidáció konverziós görbéi: (a) FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100), (b) FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) és (c) FeO_x/SiO_2/Si(100)

5.3. táblázat: CO oxidáció kezdeti reakciósebesség értékei

Minta	Au réteg vastagsága (nm)	Kezdeti reakciósebesség ($\mu mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$)
SiO_2/Si(100)	-	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Au film/SiO_2/Si(100)	80	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100)	10	$4,7 \cdot 10^{-3}$
FeO_x/SiO_2/Si(100)	-	$7,9 \cdot 10^{-3}$
FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100)	80	$1,1 \cdot 10^{-2}$
FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100)	10	$7,9 \cdot 10^{-2}$

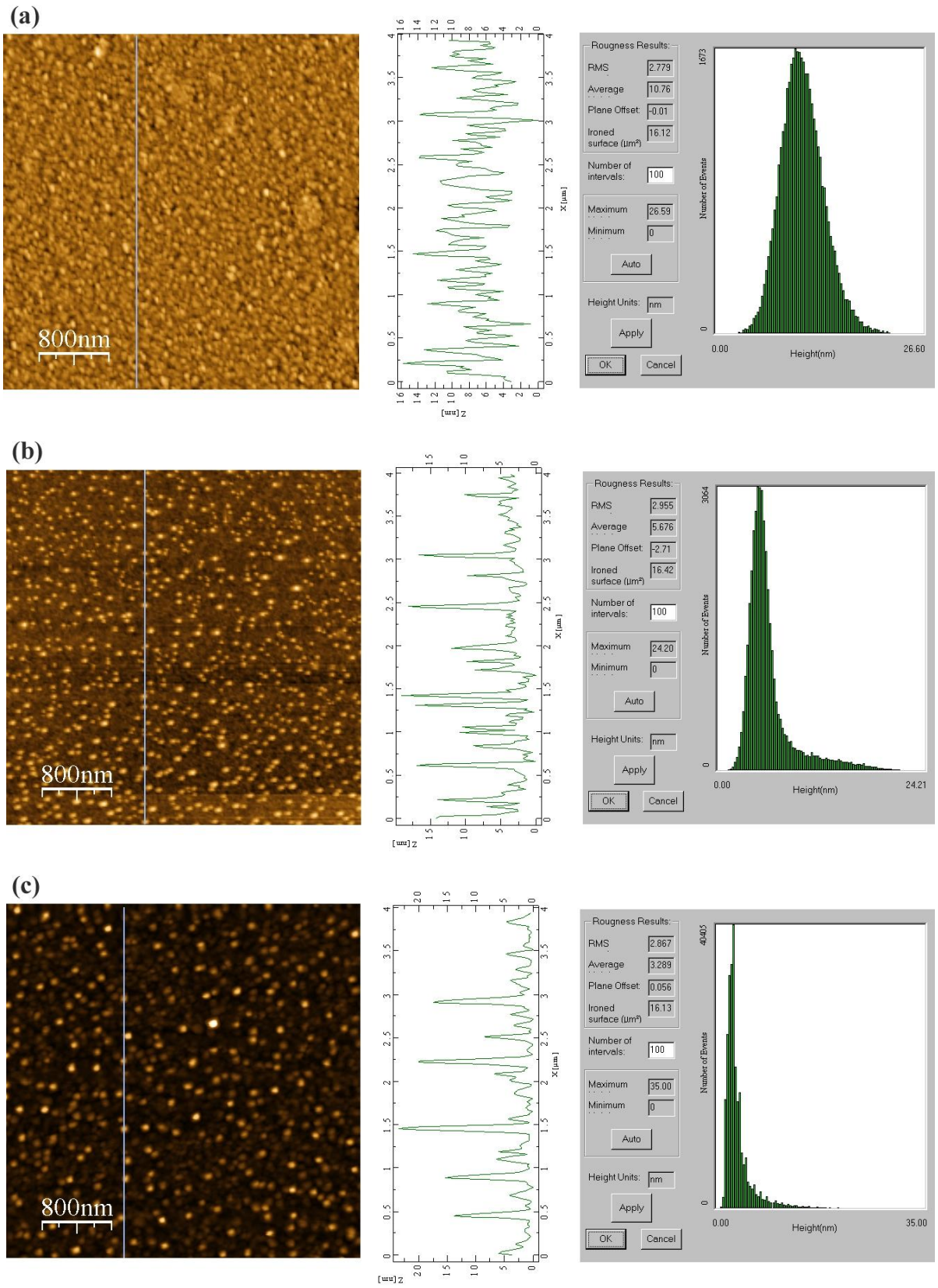
A katalitikus eredményekből megállapítható, hogy az arany nanorészecskék aktivitása nagyobb, mint az aranyfilmé, ahogy ezt a korábbi mintasorozat esetén is tapasztaltuk. Itt a két minta aktivitáskülönbsége kisebb, mint az első mintasorozatban (lsd. 5.1. táblázat). Ez magyarázható azzal, hogy ez esetben az Au fedettség kisebb a nanorészecskés mintában, mint az első mintasorozatban. A SiO_2/Si(100) hordozóra helyezett folyamatos FeO_x réteg aktivitása meghaladja az Au film és Au nanorészecskés/SiO_2/Si(100) minták aktivitását. A FeO_x aktivitása tovább nő, ha az oxidréteg alatt Au film található, és a növekedés mértéke még nagyobb, ha nanorészecskés arany van a FeO_x réteg alatt. Megállapítható tehát, hogy a katalitikus aktivitás mértéke még a vasoxiddal való befedés után is függ az Au részecskeméretétől. Mivel az XPS és a SIMS vizsgálatok alapján a vasoxid réteg folyamatos, az arany teljes mértékben fedett. A promoveáló hatást az Au az Au/vasoxid határfelület révén fejti ki. A folyamatos 80 nm vastag arany filmet tartalmazó minta esetében ez a határfelület nagyobb, mint az Au nanorészecskéket tartalmazó esetén.

Megállapíthatjuk, hogy a tömbi Au-FeO_x határfelület jelentősen kisebb aktivitásnövekedést okoz a FeO_x felületén, mint ugyanolyan nagyságú Au nanorészecske-FeO_x határfelület. Figyelemreméltó, hogy az Au részecskeméretének hatása nagyobb a vasoxid katalitikus aktivitására, mint az Au saját aktivitására. Megvizsgáltuk, hogy vajon ezeknél a mintáknál átrendeződik-e a felszín a CO oxidáció hatására? Az előkezelt (573K 200 mbar H_2, 1 óra) és 5 perces reakció után a minták felületét SEM -mel (5.23. ábra), és AFM -mel (5.24. ábra) vizsgáltuk meg. Mindkét módszer azt igazolta, hogy a felületek durvasága nem változott a reakció közben.



5.23. ábra: SEM felvételek katalízis után: (a) Au film/SiO_2/Si(100), (b) FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100), (c) nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) és (d) FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100)

Az 5.24. ábra (a) képe szerint a kezeletlen felületet zajszerű struktúrák borítják. A katalitikus reakció hatására a felület jellege megváltozik (b), noha az RMS (átlagos négyzetes szórás) értéke csupán alig növekedett (2,779 nm-ről 2,955 nm-re). Lényegesebb a magasságeloszlás megváltozása, amely a (b) kép szerint már nem szimmetrikus, hanem olyan, hogy a többségében alacsony magasságú tartományokból sokfelé 5-15 nm magas és 50-100 nm átmérőjű részek dudorodnak ki. Ha megnézzük a FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) mintáról katalitikus reakció után készült képet (c), megállapíthatjuk, hogy az RMS értéke ezúttal sem különbözik lényegesen (2,867 nm), ám ez úgy jön létre, hogy az észlelhető szemcsék ritkábbak és egyúttal magasabbak. Az AFM képből nem lehet biztosan eldönteni, hogy a vasoxid réteg alatt arany film van-e, vagy nanorészecske.



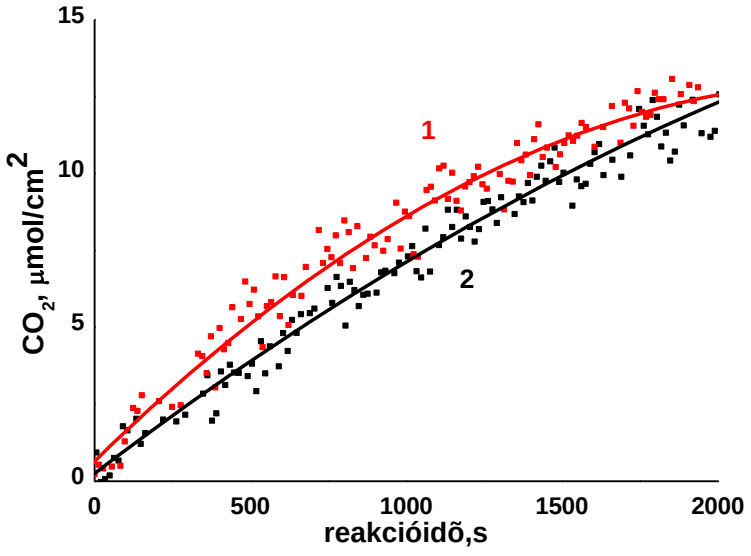
5.24. ábra: AFM felvételek 4 µm x 4 µm-es FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) felületről, (a) kezeletlen állapotban, (b) katalitikus reakció után, valamint (c) a FeO_x/nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) mintáról katalízis után.

Az előbbiekben a katalitikus mérés hatását tárgyaltuk a minták morfológiájára, a következőkben pedig a felület összetételének változását vizsgáljuk. Ha visszatekintünk az 5.15. a ábra 2. és 3. görbéire, azaz a CO oxidációs mérés előtti és utáni spektrumokat, az Au4f törzsállapotára jellemző kis intenzitású sávok megjelenését látjuk, a becsült Au koncentráció ~ 0,7 – 6 atom%. Azaz XPS mérésnél megjelenik az Au 4f törzsállapotára jellemző spektrum, míg a SIMS-el még nem látható az arany jelenléte a felszínen. Ennek a mennyisége igen kicsi. Az Au 4f sávoknál nagyobb kötési energiánál megjelenő alapvonalemelkedés az Au 4f fotoelektronok felsőbb rétegeken történő szóródásának tulajdonítható [85]. Az 5.15.b ábra 3. SIMS spektruma a reakcióban használt mintán sem mutat Au^+ jelet. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a nagy hőmérséklet hatására megindul az arany felület felé történő vándorlása a vasoxid rétegben, de nem éri el az 1 órás mérés után sem a felszínt.

CO oxidáció hatására a FeO_x réteg kémiai összetétele is megváltozik A FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) minta katalízis utáni Fe 2p XPS spektrumán (5.20.a. ábra, (2) görbe) a csúcsszélességek csökkennek, a Fe $2p_{3/2}$ csúcsszélessége 3,7 eV-ról 3,2 eV-ra változott. Az Fe^{3+} mennyisége az oxid rétegben 55 %-ról 78 %-ra növekedett a katalitikus reakció hatására. A Fe^{3+} forma nagy mennyiségét erősíti meg a karakterisztikus Fe^{3+} szatellit csúcs megjelenése 718,8 eV-nál (5.20.a. ábrán nyíllal jelölt rész). Az 5.20.b/2 spektrum a CO oxidáció utáni állapotot tükrözi. Ez esetben három állapotot különböztethetünk meg: 530 eV, 531,4 eV és 532,8 eV maximumokkal. A legutolsó forma erősen kemiszorbeált víz. A három forma mennyiségi eloszlása az 5.3. táblázat szerint alakult [86]. Az XPS adatok jó egyezésben vannak a SIMS eredményekkel (5.20. ábra), a CO oxidáció után a FeO^+ és a $FeOH^+$ szekunder ionok emissziója megnövekedett körülbelül háromszoros mértékben ($FeOH^+/Fe^+ \approx 0{,}06$), ami bizonyíték a katalizátor felületének nagyobb fokú oxidációjára és hidratációjára, valamint a Fe^{3+} forma mennyisége is jelentősen megnőtt. A H_2O^+ csúcs intenzitásának háromszoros növekedése figyelhető meg a CO oxidáció után (5.21.b. ábra, 2. görbe).

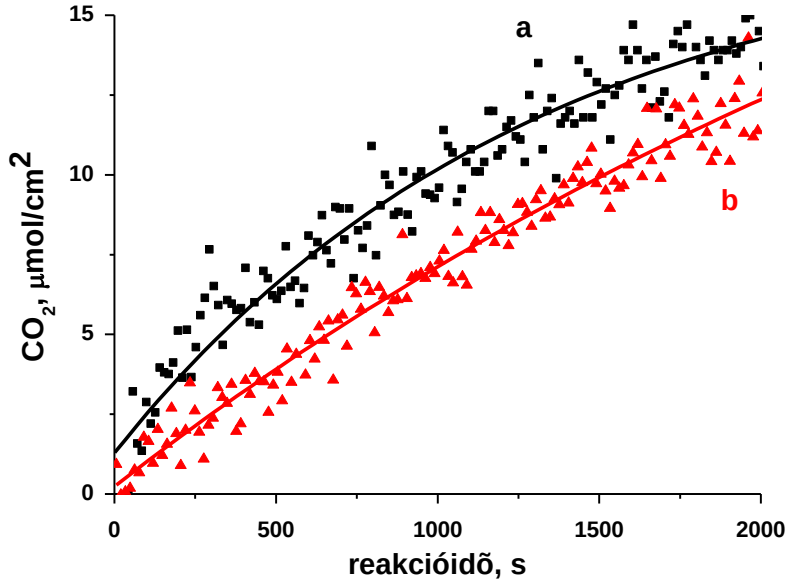
Összegezve, a katalitikus mérés után a vasoxiddal fedett minták felszínén túlnyomóan Fe_2O_3 és FeOOH van jelen.

Megvizsgáltuk, hogy a lényeges vastagabb kb. 40 nm vastagságú vasoxid réteget párolva az arany film felületére hogyan változik a CO oxidációjában az aktivitás (5.25. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy az Au már nincs befolyással az aktivitásra, hisz közel azonos konverziós görbéket kaptunk.



5.25. ábra: (1) ~ 40 nm FeO_x/Au film/SiO_2/Si(100) és (2) ~ 40 nm FeO_x/SiO_2/Si(100) minták CO oxidációs konverziós görbéi

Az arany promoveáló hatása függ a vasoxid réteg vastagságától. A promoveáló hatás hatótávolsága 40 nm-nél kisebb. A rétegvastagság ilyen hatása alátámasztja, hogy a FeO_x réteg nem porózus, hisz ha az lenne, akkor az oxidréteg vastagsága ellenére is fennmaradt volna az arany/hordozó határfelület átjárhatósága, és a katalitikus aktivitás is nagyobb lenne.



5.26. ábra: (a) 5-10 nm és (b) ≈ 40 nm vastag FeO_x réteggel borított SiO_2/Si(100) minták CO oxidációs konverziós görbéi

A FeO_x réteg nem pórusos voltát igazolja még, hogy a különböző vastagságú FeO_x réteggel borított arany nélküli SiO_2/Si(100) minták CO oxidációban mutatott katalitikus aktivitása független az oxidréteg vastagságától (5.26. ábra). Porózus vasoxid réteg esetén a párologtatással egyre nagyobb katalitikusan aktív felület jönne létre, ami az aktivitás növekedéséhez vezetne, de nem ezt tapasztaltuk.

5.6. Az Au/SiO_2/Si(100) modell rendszer eredményeinek összefoglalása

Párologtatással 10 nm illetve 80 nm vastag Au filmeket hoztunk létre SiO_2/Si(100) lapkán, a 10 nm-es mintából Ar^+ implantációval (40 keV, 10^{15} atom/cm^2) SiO_2/Si(100) hordozós Au nanorészecskéket alakítottunk ki. Lézer ablációval (PLD) 5-10 nm vastag FeO_x réteget párologtattunk a különböző arany felületekre. A létrehozott Au/SiO_2/Si(100) és FeO_x/Au/SiO_2/Si(100) rendszerek felületét vizsgáltuk AFM, SEM, TEM, XPS, UPS és SIMS módszerekkel. Az implantált 10 nm Au/SiO_2/Si(100) mintának az elektronszerkezete nano jellegű, míg a folyamatos 80 nm-es Au/SiO_2/Si(100) rendszeré tömbi szerkezetű. Az arany részecske nano sajátsága megmarad a FeO_x réteg párolása után is. XPS, SIMS és SEM mérésekből megállapítottuk, hogy a FeO_x réteg teljesen befedi az arany felületét. A párologtatott vasoxid réteg vegyes oxid, mely Fe_2O_3 (Fe^{3+})-ot és FeO (Fe^{2+})-ot tartalmaz.

Az elkészített és jellemzett mintákat CO oxidációs reakcióban vizsgáltuk és kimutattuk az elektronszerkezet és a katalitikus aktivitás részecskeméret-függését. A nanorészecskék (6-8 nm-es Au) katalitikus aktivitása nagyobb a tömbi arany mintákéhoz képest. A vasoxid nélküli nanorészecskés Au/SiO_2/Si(100) minta a második CO oxidációs reakció után elveszíti katalitikus aktivitását, ami a nanorészecskék agglomerálódásával magyarázható, melynek az XPS spektruma tömbi jellegű.

Az "inverz" vasoxid/arany határfelületet tartalmazó rendszerekben kimutattuk, hogy az arany promoveáló hatása a vasoxid aktivitás növekedését eredményezi. Bizonyítottuk, hogy az Au nanorészecskék hatása szignifikánsan nagyobb a CO oxidációs aktivitásra a kb. 5-10 nm vastag vas-oxid rétegen keresztül, mint a 80 nm Au filmnek. Az arany promoveáló hatása már nem észlelhető 40 nm vastag vasoxid felületén.

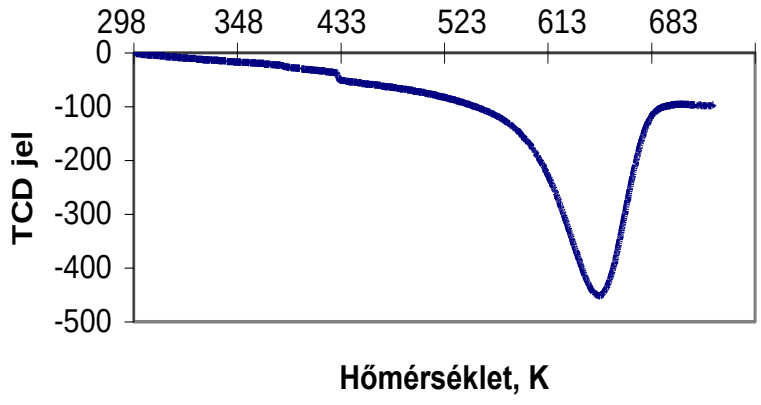
6. A hordozós kétfémes AuPd minták kísérleti eredményei

A határfelület módosítását nemcsak oxiddal hanem egy másik fém hozzáadásával (pl. Pt, Pd) [87] is létre lehet hozni. A Pd önmagában is jó oxidációs katalizátor különböző hordozón. A kísérleti munkánk további részében szeretnénk megtudni, hogyan kooperálhat az Au az aktív Pd-al a CO oxidációs reakcióban. Azért, hogy a kétfémes és a hordozó hatást különválasszuk, inert SiO_2-ot használtuk hordozóként, mert ebben az esetben az Au/SiO_2 határfelületi hatás elhanyagolható. A másik hordozó (TiO_2) esetén a három aktív komponens, úgymint az Au, Pd, TiO_2 kölcsönös egymásra hatását vizsgáltuk.

6.1. A kétfémes AuPd/SiO_2 katalizátorminták kísérleti eredményei

6.1.1. Szennyezettség mértékének meghatározása TPO-val

A minták preparálásához nagy mennyiségű polimert (PVP, poli(N-vinil-2-pirrolidon) használtunk, amelynek a teljes mennyisége vizes mosással nem távolítható el, tehát a kezeletlen minták szerves maradékot tartalmaznak. A 6.1. ábrán egy tipikus, a többi mintára is jellemző TPO görbe látható a kezeletlen 90Au10Pd/SiO_2 mintáról.



6.1. ábra: 90Au10Pd/SiO_2 TPO görbéje

A TCD (termikus vezetőképességi detektor) jel maximális oxigén felvételt mutat 630 K körül. A felvett O_2 mennyisége jóval nagyobb, mint ami a teljes Pd oxidálásához szükséges, tehát a legtöbb oxigén a szerves maradék oxidálására használódott. A mintákban a becsült széntartalom körülbelül 0,4 mmol/g_{kat}.

A katalitikus mérések előtt a szerves szennyezést el kell távolítani. A mintákat előkezeltük. A TPO eredményeket felhasználva a mintákat mérés előtt 673 K-en levegőn 4 órán át oxidáltuk, majd redukáltuk hidrogénben 473 K-en fél órán keresztül. A katalitikus méréseket és a CO kemiszorpciós vizsgálatokat ezen előkezelések után végeztük el.

6.1.2. Részecskeméret és összetétel

A minták fémtartalmát XRF méréssel, a részecskék méretét és eloszlását pedig TEM méréssel határoztuk meg. Az alábbi 6.1. táblázatban foglaltuk össze a kapott eredményeket.

6.1. táblázat: XRF és TEM eredmények

	Pd tartalom tömeg %	**Au tartalom tömeg %**	**D_{TEM} kezeletlen nm**	**D_{TEM} kalc/red. nm**
Pd/SiO_2	1,53	0	5,2 ± 1,1	9,2 ± 3,6
$25Au75Pd/SiO_2$	1,27	0,43	n.a.	9,3 ± 3,4
$50Au50Pd/SiO_2$	0,65	0,63	3,5 ± 0,7	6,2 ± 2,1
$90Au10Pd/SiO_2$	0,06	1,32	9,2 ± 2,3	7,2 ± 3,4
Au/SiO_2	0	0,73	25,3 ± 4,3	95,1 ±28,7

A minták készítésénél 2 tömeg% volt a számított összfémtartalom. Az XRF értékek jelzik, hogy a kapott fémtartalom kisebb, mint a számított mennyiség.

A TEM mérések azt mutatják, hogy a kezeletlen állapotban a részecskék valamelyest kisebbek és szűkebb a mérettartományuk is, mint a kalcinálás és redukálás utáni minták esetén. Az egyfémes Au/SiO_2 mintánál tapasztaltunk erős szinterelődést, amely esetben a kiindulási arany részecskeméret is nagyon nagy volt. A második fém hozzáadása csökkenti a részecskeméretet az egyfémes Au és Pd mintákhoz képest.

6.1.3. CO kemiszorpció

A mintákat CO kemiszorpcióval jellemeztük kalcinálás és redukálás után, a kapott eredményeket a 6.2. táblázat tartalmazza. A fenti előkezeléseket követően mindkét fém redukált állapotban lehet és a katalizátor Au, Pd és AuPd részecskéket tartalmazhat. Az aranyrészecskék felületén nem adszorbeálódik CO az alkalmazott körülmények között, így a CO kemiszorpcióval a felületen kévő palládium jellemezhető, valamint a lehetséges

fémrészecskék mennyiségi eloszlására következtethetünk. A 90Au10Pd/SiO_2 minta esetében nem tapasztaltunk kemiszorpciót, a felszínen lévő Pd mennyisége nem volt mérhető. A több palládiumot tartalmazó mintáknál kiszámoltuk a Pd diszperzitását. A számításhoz katalizátoronként különböző kemiszorpciós megoszlást tételeztünk fel, amit a Pd/CO = 1 - ami a lineáris adszorpcióra vonatkozik - és Pd/CO = 2 - amely a híd formájú adszorpciót jelenti – értékek között becsültünk meg. Az irodalmi adatok felhasználásával és IR (Infravörös spektroszkópia) mérések alapján [88, 89, 90] adtuk meg a sztöchiometriát a különböző minták esetében. A növekvő arany koncentráció esetén, amikor a szomszédos Pd atomok koncentrációja csökken, a lineárisan kemiszorbeált CO mennyisége nagyobb, mint a hídformáé. A feltételezett sztöchiometriára vonatkozó számértékeket a 6.2. táblázatban zárójelben tüntettük fel.

A diszperzitás értékekből megállapítható, hogy a palládium diszperzitása növekszik a növekvő arany tartalommal, ami jó egyezésben van a TEM eredményekkel, azaz a részecskeméret csökkenésével.

6.2. táblázat: Az AuPd/SiO_2 minták CO kemiszorpciós eredményei

	CO_{adsz} µmol/g_{kat}	$D_{(különböző\ Pd/CO)}$ %	$d_{CO\ adsz}$ nm
Pd/SiO_2	6,5	8,6 (1,9)	13,04
25Au75Pd/SiO_2	7,5	10,7 (1,7)	10,49
50Au50Pd/SiO_2	11,5	22,6 (1,2)	4,96
90Au10Pd/SiO_2	0	-	-
Au/SiO_2	0	-	-

6.1.4. Röntgendiffrakciós (XRD) eredmények

Az XRD mérés eredményeit a 6.3. táblázat tartalmazza, amelyek jó összhangban vannak a TEM mérések eredményeivel (6.1. táblázat). A fém krisztallitméretek alapján megállapítható, hogy általában a kétfémes részecskék kisebbek az egyfémeseknél. Az egyfémes Pd mintánál bimodális eloszlást kaptunk, ennek megfelelően 4,5 nm-es kicsi és 34,5 nm-es nagy részecskéket tartalmaz. Ezt a jelenséget különböző összetételű Au/Pd katalizátorok esetében SiO_2 hordozón megfigyelték [91]. A részecskeméret az előkezelés

hatására megnő. A kalcinált mintákban az arany mennyiségének növekedésével az AuPd ötvözet mennyisége jelentősen megnő a nem kezelt mintákhoz képest. Tehát a kalcinálás hatására az egyfémes fázis egy része ötvözetet képez az AuPd kétfémes fázissal. Ellentmond a TEM-mel meghatározott részecskeméreteknek, hogy az egyfémes Au-at tartalmazó mintánál az oxidáció hatására a krisztallitméret nem változott. Ezt magyarázhatjuk azzal, hogy a kalcinálás hatására az Au részecskék aggregálódtak, de nem történt meg a kristályosodásuk. A legfontosabb eredmény, hogy az Au és Pd tartalmú kétfémes mintákban a különböző összetételű kétfémes ötvözetfázisok mellett Au vagy Pd egyfémes fázis is található a mintákban, valamint a kalcinálás hatására a kétfémes AuPd részecskék és az egyfémes Au megmaradnak fémes állapotban, míg a Pd-ból PdO lesz.

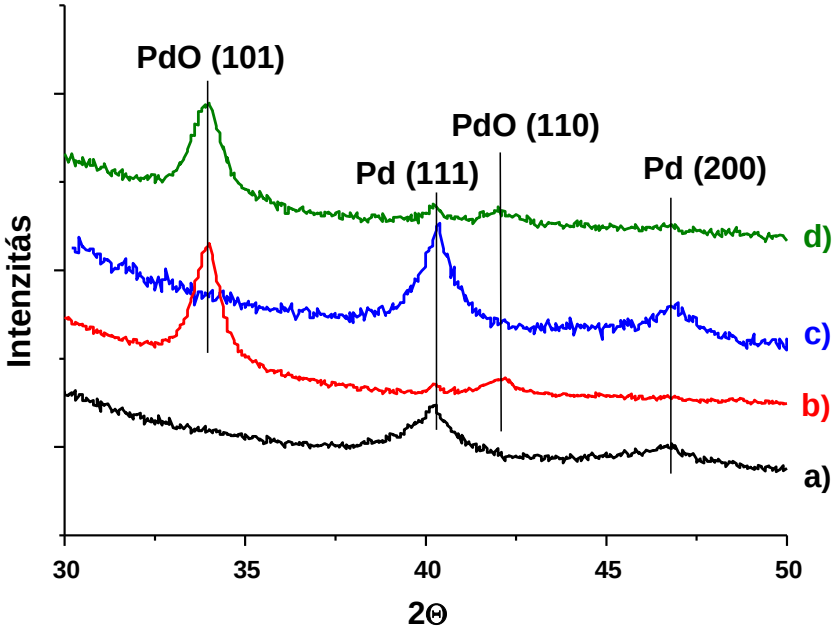
A kalcinálás után kapott XRD eredmények jó összhangban vannak a Venezia által mért hasonló mintákkal [78].

6.3. táblázat: AuPd/SiO_2 minták XRD eredményei: kezeletlen és kalcinálás utáni állapotban

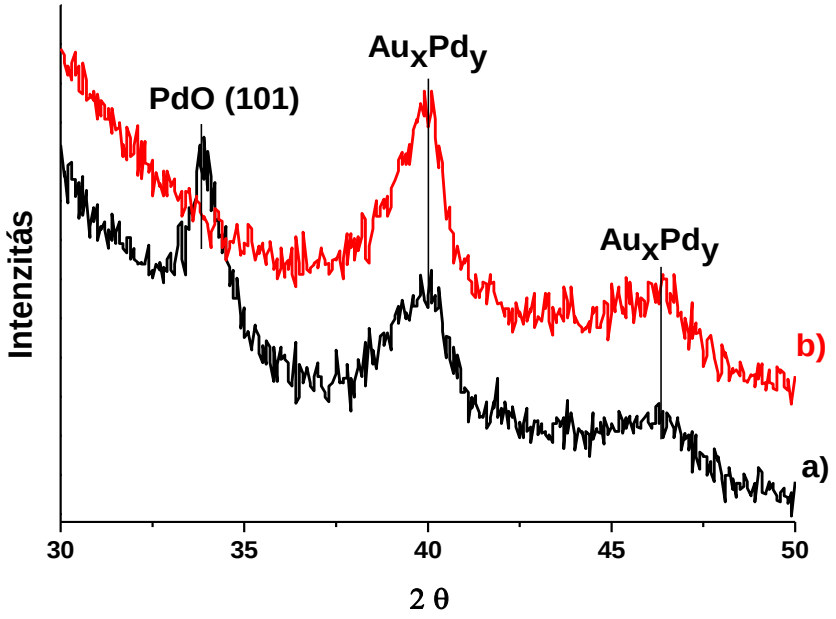
	Krisztallit fázisok összetétele, méret/nm és moláris koncentráció/%	
Katalizátorok	**Kezeletlen**	**Kalcinált (673K/levegő/4h)**
Pd/SiO_2	Pd (4,5) 90 % Pd (34) 10 %	PdO (10,5) 98 % Pd (39) 2 %
25Au75Pd/SiO_2 ($Au_{16}Pd_{84}$)	-	PdO (8,0) 78 % $Au_{43}Pd_{57}$ (4,2) 22 %
50Au50Pd/SiO_2 ($Au_{34}Pd_{66}$)	Pd (3,0) 68 % $Au_{88}Pd_{12}$ (3,1) 32 %	PdO (8,7) 19 % $Au_{52}Pd_{48}$ (3,7) 81 %
90Au10Pd/SiO_2 ($Au_{92}Pd_{8}$)	Au (8,3) 90 % $Au_{51}Pd_{49}$ (8,0) 10 %	Au (27,5) 24 % $Au_{87}Pd_{13}$ (7,0) 76 %
Au/SiO_2	Au (32) 100 %	Au (32,0) 100 %

Minden katalizátorban kalcinálás hatására a Pd fázis egy része PdO formává alakul, és egy része beépül a kétfémes részecskékbe. Az 50Au50Pd/SiO_2 és a 10Au90Pd/SiO_2 mintákban a kétfémes Au_xPd_y ötvözet mellett megtaláljuk a tiszta Pd-ot is, míg a 90Au10Pd/SiO_2 minta esetében marad még egyfémes Au.

A 6.2. és 6.3. ábrán a Pd/SiO_2 és az $50Au50Pd/SiO_2$ diffraktogramjai láthatók. A Pd/SiO_2 minta kezeletlen állapotban (6.2.a ábra) és 473K-es redukció után (6.2.c ábra) csak fémes Pd-ot tartalmaz. A kalcinálás hatására az egyfémes Pd katalizátorban lévő palládium könnyen PdO-dá oxidálódik (6.2.b ábra és 6.3. táblázat). Ugyanezt tapasztaltuk CO oxidációs mérés után is (6.2.d ábra). A kétfémes AuPd katalizátor kevésbé érzékeny az oxidációval szemben és az AuPd ötvözet megőrzi fémes karakterét, az egyfémes Pd oxidálódik (6.3.a ábra) [91]. A redukció (473 K) után kissé nagyobb méretű ötvözet részecskék jelentek meg a kétfémes $50Au50Pd/SiO_2$ mintában, ami az Au_xPd_y diffrakciós csúcsokból látható (6.3.b ábra).



6.2. ábra: Pd/SiO_2 minta XRD diffraktogramjai: (a) kezeletlen, (b) kalcinálás (673 K) után, (c) redukálás (473 K) után és (d) CO oxidáció után

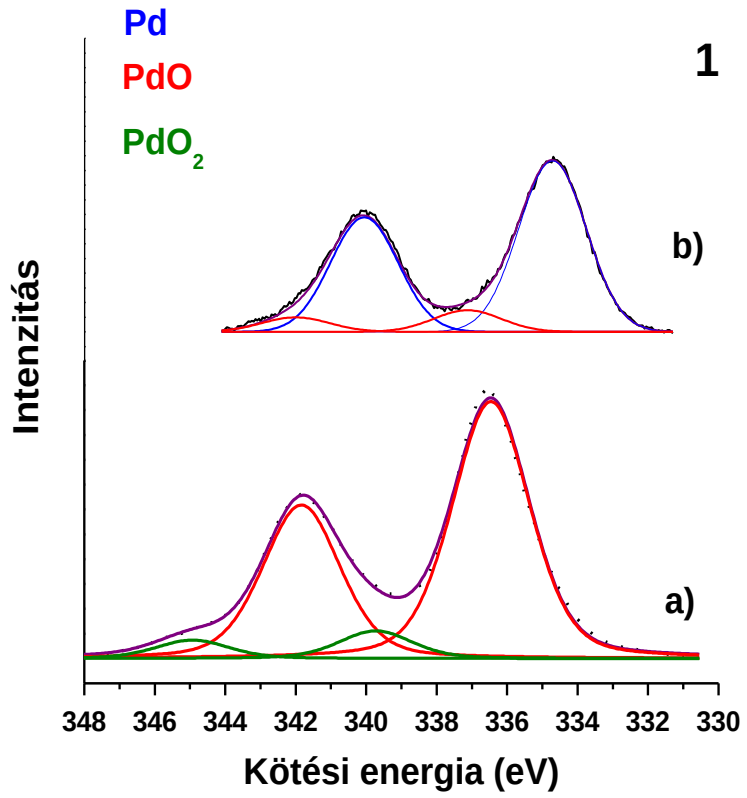


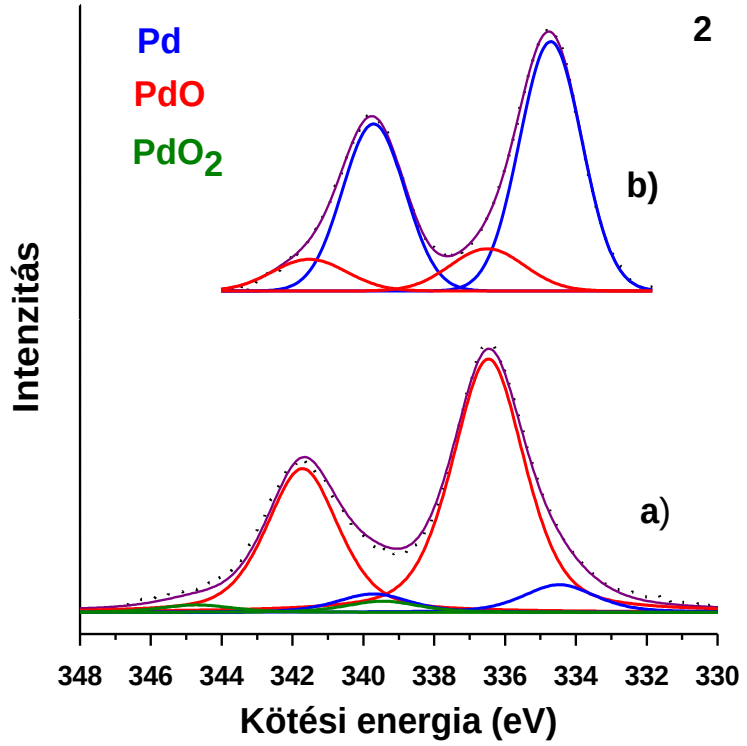
6.3. ábra: 50Au50Pd/SiO_2 minta XRD diffraktogramjai: (a) kalcinálás (673 K) után, (b) redukálás (473 K) után

6.1.5. XPS mérések

Ezzel a technikával megállapítható a katalizátor felületén lévő elemek oxidációs állapota, azok mennyiségi viszonya, valamint az is, ha valamelyik komponens jelen van a mintában. Jelen esetben a klór az, ami a minta készítésekor belekerült, és a későbbi kezeléssel (pl. mosással) sikerül eltávolítani. A katalizátor felületén igen nagy hőstabilitással rendelkező halogének – így a klór – blokkolná a felületet, megakadályozná a katalitikus helyek kialakulását.

A 6.4. ábra mutatja be a Pd/SiO_2 és 25Au75Pd/SiO_2 katalizátorokon a kezelések után mért XPS spektrumok Pd 3d tartományát. Az egyes spektrumokat felbontottuk, amely során rögzítettük a kettős csúcs, a $3d_{5/2}$ és a $3d_{3/2}$ távolságát állandó 5,4 eV-on, a félértékszélességet pedig fém Pd-ra jellemző értéken rögzítettük. Az illesztések során fémes állapotú palládium mellett PdO és PdO_2 jelenlétét tételeztük fel. A felbontás után az intenzívebb, $3d_{5/2}$ sáv maximuma a PdO-nál 336,5 eV, a fémes Pd esetén 335,0 eV-nál volt a 6.4.1 ábra b spektrumban [80,92].





6.4. ábra: Pd 3d XPS spektrumai (1) Pd/SiO_2 és (2) 25Au75Pd/SiO_2 mintákon: (a) kalcinálás (673 K) után, (b) redukálás (473 K) után

Mint látható, kalcinálás (6.4.1.a és 6.4.2.a spektrumok) hatására a palládium egy része PdO_2-dá oxidálódik, azaz Pd $3d_{5/2}$-hez tartozó kötési energia 339,4 eV [80].

Redukálás után (6.4.b ábrák) az XPS spektrumban kis mennyiségű PdO található, ami valószínű, a katalitikus készülékből az XPS-be való áthelyezéskor, az O_2-nel való érintkezés hatására keletkezett. A jobb áttekinthetőség kedvéért különböző Pd és Au tartalmú katalizátor mintákon végzett csúcsfelbontások eredményeit a következő táblázatban foglaljuk össze:

6.4. táblázat: SiO_2 hordozós AuPd kétfémes minták XPS csúcsfelbontásból származó értékei

Palládium vegyértékállapota	A Pd $3d_{5/2}$ sáv helyzete
Fémes Pd	334,6 - 335,2
PdO	336,5 - 337,6
PdO_2	339,0 - 339,4

A 6.5. és 6.6. táblázatban a Pd $3d_{5/2}$ és Au $4f_{7/2}$ kötési energiákat; az XPS-ből származó $(Pd/Si)_{XPS}$, $(Pd/Au)_{XPS}$ atomarányokat, valamint a megfelelő tömbi atomarányokat $(Pd/Au)_b$ tartalmazza a kezeletlen és a kalcinált minták esetén.

6.5. táblázat: XPS Pd $3d_{5/2}$ és Au $4f_{7/2}$ kötési energiák, $(Pd/Si)_{XPS}$, $(Pd/Au)_{XPS}$ atomarányok és tömbi $(Pd/Au)_b$ atomarányok a kezeletlen katalizátormintákban

Katalizátor	Pd 3d $_{5/2}$ (eV)	Au 4f $_{7/2}$ (eV)	$(Pd/Si)_{xps}$	$(Pd/Au)_{xps}$	$(Pd/Au)_b$
Pd/SiO_2	335,2 (1,9) 70% 337,4 (1,9) 30%	-	0,48	-	
$50Au50Pd/SiO_2$	335,2 (2,1) 91% 337,6 (1,9) 9%	83,7 (1,7)	0,18	1,9	1,8
$90Au10Pd/SiO_2$	334,8 (2,1)	83,8 (2,3)	0,02	0,2	0,2
Au/SiO_2	-	84,7 (1,9)	-	-	-

6.6. táblázat: XPS Pd $3d_{5/2}$ és Au $4f_{7/2}$ kötési energiák, $(Pd/Si)_{XPS}$, $(Pd/Au)_{XPS}$ atomarányok és tömbi $(Pd/Au)_b$ atomarányok a kalcinált katalizátormintákban

Katalizátor	Pd 3d 5/2 (eV)	Au 4f 7/2 (eV)	$(Pd/Si)_{xps}$	$(Pd/Au)_{xps}$	$(Pd/Au)_b$
Pd/SiO_2	336,5 (2,4) 85% 339,3 (2,9) 15%	-	0,47	-	-
$25Au75Pd/SiO_2$	334,5 (2,4) 9% 336,5 (2,4) 87% 339,4 (2,5) 4%	83,4 (2,4)	0,05	8,9	5,5
$50Au50Pd/SiO_2$	334,6 (3,0) 84% 336,8 (3,0) 16%	83,4 (2,3)	0,07	2,7	1,8
$90Au10Pd/SiO_2$	334,6 (1,9)	83,7 (2,3)	0,01	0,2	0,2
Au/SiO_2	-	84,4 (1,9)	-	-	-

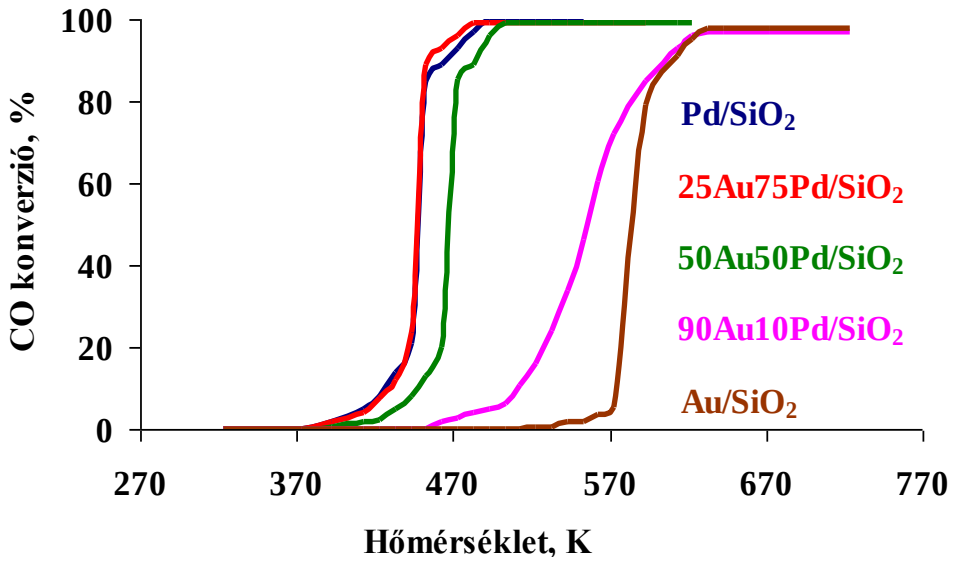
Az atomarányok számításánál a Pd $3d_{5/2}$ és az Au $4f_{7/2}$ csúcsterületeket vettük figyelembe. A 6.5. táblázatban szereplő adatokból látszik, hogy a kezeletlen minták $(Pd/Au)_{XPS}$ aránya megegyezik a $(Pd/Au)_b$ tömbi arányokkal. Ezek az értékek kalcinálás hatására megváltoznak, azaz kalcinálás után a $(Pd/Au)_{XPS}$ arány nőtt, míg a $(Pd/Si)_{XPS}$ arány csökkent (6.6. táblázat). A kalcinálás során egyrészt távoznak a szerves szennyeződések a felületről, másrészt aggregáció következik be, ugyanakkor szegregációs folyamatok is feltételezhetők. A 6.5. táblázat értékeiből látszik, hogy a növekvő aranykoncentrációval a fémes Pd komponens részaránya növekszik. A 6.5. és 6.6. táblázatban az Au $4f_{7/2}$ kötési energia negatív eltolódása (0,5 – 0,8 eV) figyelhető meg a kétfémes katalizátorokban az egyfémes Au mintákhoz képest, ami az irodalmi adatokkal megegyezik [91, 93]. A fém Pd 3d kötési energiájában is megfigyelhető negatív eltolódás az egyfémes Pd-ban (335,2 eV), az aranyban gazdag $90Au10Pd/SiO_2$ (334,8 eV) mintához képest. Mind az Au, mind a Pd eltolódása az ötvözet jelenlétét jelzi [94]. Kalcinálás után a Pd $3d_{5/2}$ jellemzéséből a 339,4 eV-os komponenst is kimutattuk, amit nagyobb oxidációs állapotú, több oxigént koordináló Pd-nak tulajdonítunk [80].

Megjegyezzük, hogy a két független módszer, az XPS és az XRD eredményei jó egyezést mutatnak. Mindkét módszer mutatja, hogy a kétfémes katalizátorban a Pd egy részének oxidációja gátolt az ötvözetszemcsék képződésének következtében. A kalcinálás

hatására bekövetkező aggregálódásra mutatnak mind az XRD, XPS és TEM mérések. A kétfémes részecskékben kalcinálás/redukálás hatására bekövetkező szegregációra, valamint a tömbinél kissé nagyobb relatív felületi Pd koncentrációra utalnak az XPS és a CO kemiszorpciós mérések.

6.1.6. Az AuPd/SiO_2 minták viselkedése CO oxidációban

A mintákat CO oxidációban vizsgáltuk. Az alábbi, 6.5. ábrán a konverziós görbék a hőmérséklet függvényében láthatók. Az alacsony konverziójú hőmérséklettartományban (10 % alatt) az Arrhenius görbék lineárisak és az aktiválási energia 15 és 24 kJ/mol között változik.



6.5. ábra: AuPd/SiO_2 minták konverziós görbéi CO oxidációs reakcióban

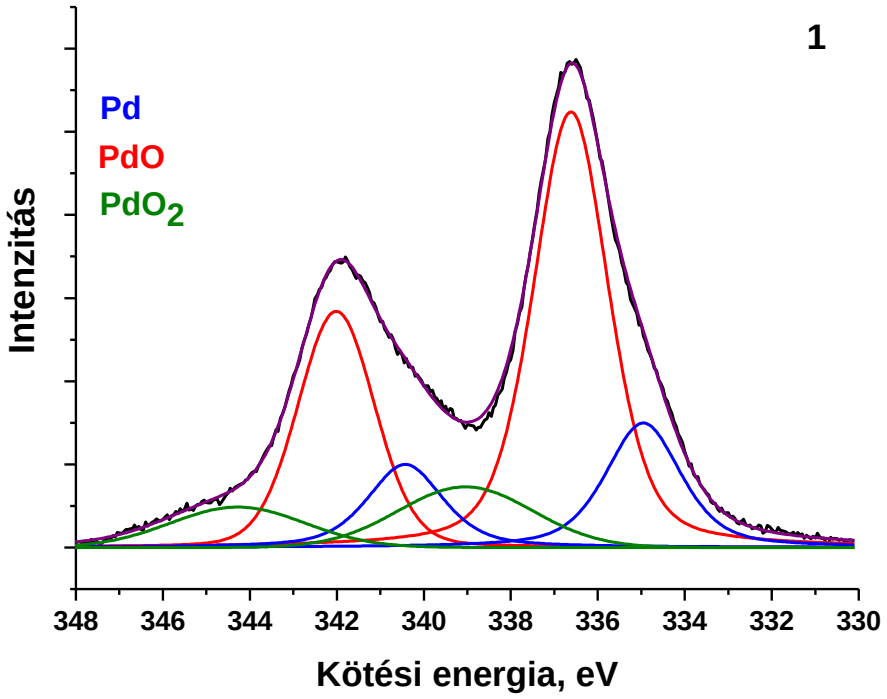
Az 6.5. ábrán jól látható, hogy a palládiumban dús minták aktívabbak, mint az aranyban dúsak. A kezdeti reakciósebességi értékeket a 6.7. táblázat tartalmazza. A kezdeti reakciósebességet 413 K-en számoltuk ki a 3 aktívabb mintánál. Ezen a hőmérsékleten az egyfémes Au/SiO_2 és a 90Au10Pd/SiO_2 minták nem dolgoztak, ezért ennél a két mintánál a kezdeti reakciósebességet 493 K-en adtuk meg.

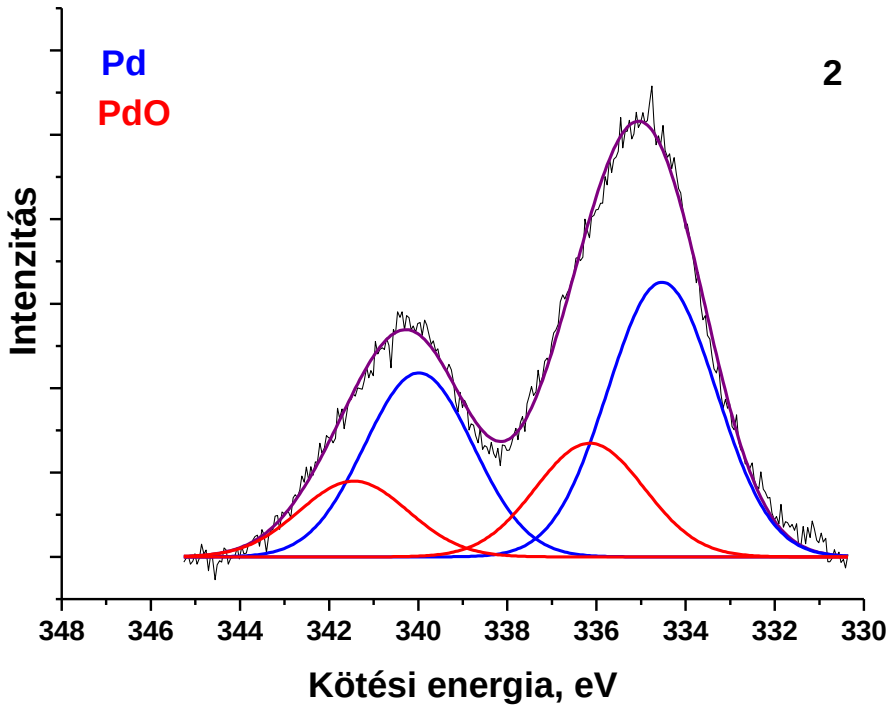
6.7. táblázat: Az AuPd/SiO_2 minták kezdeti reakciósebességi értékei CO oxidációs reakcióban

	Hőmérséklet K	Kezdeti reakciósebesség r_0($\mu mol \cdot min^{-1} \cdot g_{kat}^{-1}$)
Pd/SiO_2	413	9,3
25Au75Pd/SiO_2	413	7,7
50Au50Pd/SiO_2	413	3,6
90Au10Pd/SiO_2	493	9,1
Au/SiO_2	493	0,2

CO oxidációs mérés után a mintákat fotoelektron-spektroszkópiával jellemeztük.

Ha a 6.6. ábra 1 és 2 spektrumait összehasonlítjuk, megállapíthatjuk, hogy a CO oxidáció hatására a Pd részlegesen oxidálódott. A PdO és a Pd relatív intenzitásaiból megfigyelhető, hogy az arany jelenléte korlátozza a Pd oxidációját, azaz nagyobb mennyiségű fémes Pd marad CO oxidáció után. A megfelelő kötési energiákat és atomarányokat a 6.8. táblázat tartalmazza. A csökkenő $(Pd/Si)_{XPS}$ és $(Pd/Au)_{XPS}$ arány értékek (a 6.6. táblázat értékeivel összehasonlítva) jelzik a reakcióindukált részecskeszinterelődést és némileg a Pd belső diffúzióját.





6.6. ábra: Pd 3d XPS spektrumai (1) Pd/SiO_2 és (2) 25Au75Pd/SiO_2 mintákon CO oxidáció után

6.8. táblázat: Pd $3d_{5/2}$ és Au $4f_{7/2}$ XPS kötési energiái (eV), valamint $(Pd/Si)_{XPS}$ és $(Pd/Au)_{XPS}$ atomarányok CO oxidáció után

Katalizátor	Pd 3d $_{5/2}$	Au 4f $_{7/2}$	$(Pd/Si)_{xps}$	$(Pd/Au)_{xps}$
Pd/SiO_2	334,9 (2,0) 21% 336,6 (2,0) 63% 339,0 (3,5) 16%		0,07	-
25Au75Pd/SiO_2	334,6 (2,7) 77% 336,3 (2,7) 23%	83,4 (2,4)	0,02	6,0

6.2. A kétfémes AuPd/TiO_2 minták kísérleti eredményei

6.2.1 Szerkezeti és katalitikus jellemzés

A kétfémes AuPd/TiO_2 minták jellemzését nem végeztük el olyan részletességgel, mint a SiO_2 hordozósakat, mert ebben az esetben csak arra szerettünk volna választ kapni, hogy a CO oxidációs reakcióban az AuPd kétfémes rendszer hogyan működik, ha az inert SiO_2 hordozót egy oxidációs folyamatokban aktív TiO_2 hordozóra cseréljük le. E célból AuPd ötvözetrészecskéket tartalmazó mintát hasonlítottunk össze az egyfémes katalizátorokkal. A katalitikus aktivitások összevetését felületi fématomokra vonatkoztatva végeztük. A részecskeméretre, részecskeösszetételre valamint a felületi fématomok számának becslésére szerkezetvizsgálati méréseket végeztünk, és ezek alapján értékeltük a katalitikus aktivitásokat.

A különböző vizsgálati módszerekből származó kísérleti eredményeket a 6.9. táblázat tartalmazza. Azért, hogy összehasonlítható legyen a TiO_2 a SiO_2 hordozós rendszerrel, néhány SiO_2 hordozós eredményt ismét feltüntettünk a 6.9. táblázatban. A TPO mérési eredmények szerint a TiO_2 hordozós minták szennyezettek maradnak a preparálás után, ezért ezeknél a mintáknál is - a SiO_2 hordozósokhoz hasonlóan - szükség van előkezelésre a katalitikus mérés előtt. A TiO_2 hordozós rendszernél is megállapítható, hogy az alkalmazott előkezeléssel (673 K / 5 % O_2 He-ban /1 óra, majd 473 K / H_2 / 1 óra) a részecskeméret nő és a méreteloszlás szélesedik. Az egyfémes és kétfémes mintákban a részecskeméretet TEM mellett még XRD mérésekkel határoztuk meg mindkét hordozónál. A kapott TEM és XRD méretértékek jó korrelációban vannak egymással. A 66Au34Pd/TiO_2 mintában csak kétfémes AuPd részecskék jelenlétét mutatja ki az XRD, tehát nem látunk egyfémes Au vagy Pd fázisokat. Ez a megállapítás különbözik a kétfémes AuPd/SiO_2 mintáktól, ugyanis ezeknél marad egyfémes Au vagy Pd az ötvözés után (6.3. táblázat). Ahhoz, hogy a katalitikus aktivitás értékeket össze tudjuk hasonlítani, ezeket egy felületi fématomra vonatkoztatjuk. Az utolsó két oszlopban számított értékek vannak, melyeket a TOF (a felületen lévő 1 fématomon történő átalakulások száma) számításához használtunk fel. Az első oszlopban a TEM részecskeátmérőből számított felületi fém atomok száma található 1 g katalizátorra vonatkoztatva, az utolsó oszlopban pedig a Pd atomok CO kemiszorpcióból meghatározott száma 1 g katalizátorra vonatkoztatva szerepel. Ezeket az értékeket mindkét hordozó esetén kiszámítottuk.

6.9. táblázat: TiO_2 és SiO_2 hordozós AuPd minták XRF, TEM és XRD eredményei

Minták	Kezeletlen állapot				Kalcinált/redukált állapot			
	Au tömeg%	Pd tömeg%	d_{TEM} nm	XRD fázisok (méret/nm)	d_{TEM} nm	XRD fázisok (méret/nm)	$M_{felület,TEM}$ $\mu mol \cdot g_{kat}^{-1}$	$Pd_{felület,CO}$ $\mu mol \cdot g_{kat}^{-1}$
Au/TiO_2	1,95	-	7,3±2,6	Au (8)	12,9±5,9	Au (8)	9,0/Au	-
Pd/TiO_2	-	1,10	4,2±1,2	Pd (≤4)	8,8±3,6	Pd (8)	13,2/Pd	18,8
66Au34Pd/TiO_2	1,08	0,55	4,3±0,9	Au75Pd25 (5)	9,6±4,0	Au75Pd25 (8)	6,2/Pd, 6,5/Au	17,0
Au/SiO_2	0,73	-	25,3 ± 4,3	Au (32)	95,1±28,7	Au(32)	0,46/Au	-
Pd/SiO_2	-	1,53	5,2 ± 1,1	Pd (4,5) 90 % Pd (34) 10 %	9,2±3,6	PdO (10) 98% Pd(4) 2%	17,5/Pd	16,7
50Au50Pd/SiO_2	0,65	0,63	3,5 ± 0,7	Pd (3,0) 68 % Au88Pd12 (3,1) 32 %	6,2±2,1	PdO (9) 19% Au52Pd48 (4) 81%	11,1/Pd 5,8/Au	10,1

A számítási eredményeket a 6.10. táblázat tartalmazza, valamint elvégeztünk egy becslést a kezdeti reakciósebességre XRD, TEM és CO kemiszorpció alapján egy olyan Au/TiO_2 és Pd/TiO_2 mintakeverék aktivitására, amelyben ugyanakkora a felületi Au és Pd atomok száma, mint a $66Au33Pd/TiO_2$ mintában, azaz kiszámoltuk az Au és Pd aktivitását külön-külön, majd összegeztük. Mindhárom (XRD, TEM és CO kemiszorpcióból számított értékek) esetben kisebb értéket kaptunk a kísérletinél, ami az Au és a Pd kis mértékű szinergizmusát mutatja.

A SiO_2 mintáknál a TOF értékek a Pd-ra vonatkoznak (mert itt az Au inaktív). Az aktivitás körülbelül felére csökken le az $AuPd/SiO_2$ mintákban, azaz az AuPd tartalmú kétfémes minták rosszabbul működnek, mintha csak ugyanolyan nagy felületű egyfémes Pd katalizátor lenne.

6.10. táblázat: SiO_2 és TiO_2 hordozós AuPd kétfémes rendszerek katalitikus eredményei

Minta	Hőmérséklet K	Kezdeti reakciósebesség $\mu mol \cdot min^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$	TOF^{*}_{XRD} min^{-1}	TOF^{*}_{TEM} min^{-1}	TOF^{*}_{CO} min^{-1}
Au/TiO_2	333	12,1	0,84	1,35	-
Pd/TiO_2	333	13,7	0,95	1,04	0,73
$66Au34Pd/TiO_2$	333	22,9	-	-	-
Au/SiO_2	493	0,16	-	0,36	-
Pd/SiO_2	413	9,3	0,59	0,53	0,56
$50Au50Pd/SiO_2$	413	3,6	$0,24^{**}$	$0,32^{**}$	$0,36^{**}$
			Becsült kezdeti reakciósebesség $\mu mol \cdot min^{-1} \cdot g_{kat}^{-1}$		
			XRD	TEM	CO_{adsz}
$Au/TiO_2+Pd/TiO_2$ becsléshez	333		13,6	15,2	22,1

* A felületi Pd illetve Au atomra vonatkoztatott átalakulások száma percenként.

** A felületi Pd-ra vonatkoztatott átalakulások száma, a felületi Au atomokon nem tételezünk fel átalakulást, mivel az egyfémes Au/SiO_2 az adott hőmérsékleten nem mutat aktivitást.

6.3. Az AuPd/SiO_2 és az AuPd/TiO_2 kétfémes rendszerek eredményeinek összefoglalása

A kétfémes AuPd és a megfelelő egyfémes nanorészecskéket viszonylag szűk mérettartományban állítottuk elő folyadékfázisú redukálással szerves stabilizátor jelenlétében és vittük fel a hordozókra (SiO_2 és TiO_2). A katalizátorok előállítása során nagymennyiségű szerves anyag maradt a mintákban, melyet oxidációs/redukciós kezeléssel távolítottunk el, ami a részecskeméret növekedését eredményezte. A kalcinálás és a CO oxidáció során a Pd részecskék oxidálódtak, míg a kétfémes részecskék nem.

A kétfémes és az egyfémes részecskék aktívabbak a TiO_2 hordozón, mint a SiO_2-on. A SiO_2-on a nagy Au részecskéknek kicsi az aktivitásuk. A kis Pd tartalmú 90Au10Pd/SiO_2 mintában, ahol a kétfémes részecskék mérete kisebb mint 7 nm, ami összemérhető a nagyobb Pd tartalmú minták részecskeméretével, szintén nincs mérhető aktivitás 413K-en. A SiO_2-on a Pd aktivitása csökkent az Au-val való ötvözés hatására. A TiO_2-on az Au és a Pd csekély szinergizmusát figyeltük meg a CO oxidációban.

A CO oxidációban a két fém ötvözése SiO_2 hordozón csökkentette a katalitikus aktivitást ugyanakkora Au és Pd felületű egyfémes minták együttes aktivitásához képest. Ennek a lehetséges magyarázata, hogy a kétfémes részecskék az oxidációval szemben ellenállóak, a Pd egy része nem képes részt venni az O_2 aktiválásában, valamint az ötvözés csökkentette a felületi Pd atomok mennyiségét, így a CO és az O_2 egymás melletti aktiválásának valószínűsége kisebb.

TiO_2 hordozó esetében a CO oxidálásában a két fém ötvözése csekély mértékben növelte a katalitikus aktivitást az ugyanakkora Au és Pd felületű egyfémes minták együttes aktivitásához képest. Ennek a magyarázata az, hogy a TiO_2 hordozó biztosítja az O_2 aktiválást, így nincs hatása az aktív Pd helyek ötvözés miatti csökkenésének, mint a SiO_2 hordozó esetében.

7. Új tudományos eredmények

7.1. Au/SiO_2/Si(100) modell rendszer vizsgálata

1. Megállapítottuk, hogy az eredetileg 10 nm Au/SiO_2/Si(100) minta 30 perces Ar^+ ion implantálásával Au nanorészecskék jönnek létre a felszínen. A nanorészecske jelleget bizonyítja, hogy az Au 5d vegyértéksávja implantálás hatására átrendeződik, azaz a 2-3 eV-nál és 6-7 eV-nál lévő sávok lecsökkennek, továbbá az Au 4f törzsállapot kötési energiája körülbelül 1 eV-tal eltolódik a nagyobb kötési energia értékek felé.
2. A nanorészecskét tartalmazó Au/SiO_2/Si(100) minta katalitikus aktivitása a CO oxidációjában szignifikánsan nagyobb, mint a tömbi jellegű arany filmé, ez utóbbi aktivitása viszont egy nagyságrenddel nagyobb a SiO_2/Si(100) hordozó aktivitásánál. A SiO_2/Si(100) hordozó aktivitása több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint az arany tartalmú mintáké.
3. Az arany nanorészecskét tartalmazó minta katalitikus aktivitása ismételt reakcióban jelentősen lecsökken, ami az arany részecskék agglomerálódásával magyarázható. Az XPS mérés bebizonyította, hogy a katalitikus mérés után mért, a tömbi aranyra jellemző spektrum alapján részleges agglomerálódás következett be. AFM és TEM mérések a fenti állítást megerősítették.
4. XPS mérésekkel megállapítottuk, hogy az Au/SiO_2/Si(100) mintákra 5-10 nm vastag FeO_x réteg PLD technikával történő párologtatása után az implantált Au minta megőrzi nanorészecskés jellegét.
5. A ToF-SIMS és az XPS mérési eredmények alapján megállapítottuk, hogy a párologtatott vasoxid zárt réteget képez, amely Fe_2O_3 (Fe^{3+})-ot és FeO (Fe^{2+})-ot tartalmaz.
6. Megállapítottuk, hogy az 5-10 nm FeO_x fedőréteg CO oxidációs aktivitását a vele érintkező, de a gázfázissal nem érintkező Au megnöveli. A FeO_x/Au/SiO_2/Si(100) aktivitása nagyobb, mint az analóg FeO_x/SiO_2/Si(100) mintáé.
7. Kimutattuk, hogy az Au promoveáló hatása részecskeméret-függő, azaz a nanorészecskés Au esetén szignifikánsan nagyobb, mint a tömbi jellegű Au film esetén.

8. XPS és Tof-SIMS mérések segítségével megállapítottuk, hogy a mérés során megindul az aranynak a FeO_x rétegben a külső felszín felé történő vándorlása, de nem éri el az 1 órás mérés után sem a felszínt.
9. Kimutattuk, hogy az Au promoveáló hatása 40 nm vastag vasoxid réteg felületén már nem érvényesül.

7.2. A kétfémes $AuPd/SiO_2$ és $AuPd/TiO_2$ nem modell rendszerek vizsgálata

1. Új módszerrel SiO_2 és TiO_2 hordozós, hasonló méretű (6-13 nm) AuPd ötvözetet és egyfémes Au és Pd részecskéket állítottunk elő, amellyel az Au és a Pd egymásra hatása vizsgálható.
2. Megállapítottuk, hogy a Pd a kétfémes részecskében oxidációval szemben ellenálló, ugyanis 673 K-en levegőben kalcinálva is megőrzi fémes állapotát.
3. Az Au/SiO_2 aktivitása kisebb, mint a Pd/SiO_2 mintáé. Az arannyal történő ötvözés lecsökkenti a palládiumnak az egy felületi Pd atomra vonatkoztatott aktivitását. Ezt a Pd megváltozott oxidációs sajátságából és a több Pd atomból álló felületi centrumok csökkenéséből következő csökkent oxigénaktiváló képességnek tulajdonítjuk.
4. Az Au/TiO_2 és a Pd/TiO_2 minták aktivitása hasonló. Az Au-Pd ötvözés esetén gyenge szinergikus hatást mutattunk ki. A SiO_2-on mutatkozó O_2 aktiválóképesség csökkenés hatása a TiO_2 hordozón nem jelentős, mivel a fém/TiO_2 határfelület átveheti ezt a szerepet.

8. Publikációk

8.1. Az értekezés alapját képező cikkek

- László Guczi, Gábor Pető, Andrea Beck, **Krisztina Frey**, Olga Geszti, György Molnár and Csaba Daróczi: Gold Nanoparticles Deposited on SiO_2/Si(100): Correlation between Size, Electron Structure and Activity in CO Oxidation
  J. Am. Chem. Soc. **125**, (2003) 4332
  IP: 6,20 Független idéző közlemények száma: 26
- L. Guczi, A. Beck, A. Horváth, Zs. Koppány, G. Stefler, **K. Frey**, I. Sajó, O. Geszti, D. Bazin and J. Lynch: AuPd bimetallic nanoparticles on TiO_2: XRD, TEM, in situ EXAFS study and catalytic activity in CO oxidation
  J. Mol. Catal., **204/205**, (2003) 545
  IP: 1,73 Független idéző közlemények száma: 12
- A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Pantaleo, V. La Parola, G. Deganello, A. Beck, Zs. Koppány, **K. Frey**, D. Horváth and L. Guczi: Activity of SiO_2 Supported Gold Palladium Catalysts in CO Oxidation
  Appl. Catal. A., **251**, (2003) 359
  IP: 1,92 Független idéző közlemények száma: 12
- G. Pető. O. Geszti, G. Molnár, Cs. S. Daróczi, A. Karacs, L. Guczi, A. Beck, **K. Frey**: Valence band and catalytic activity of Au nanoparticles in Fe_2O_3/SiO_2/Si(100) environment
  Material Science and Engineering,C., **23**, (2003) 733
  IP: 0,73 Független idéző közlemények száma: 0
- László Guczi, **Krisztina Frey**, Andrea Beck, Gábor Pető, Csaba S. Daróczi, Norbert Kruse and Sergey Chenakin: Iron oxide overlayers on Au/SiO_2/Si(100): Promoting effect of Au on the catalytic activity of iron oxide in CO oxidation
  Applied Catalysis A. General, **291**, (2005) 116
  IP: 1,38 Független idéző közlemények száma: 1
- L. Guczi, Z. Pászti, **K. Frey**, A. Beck, G. Pető and Cs. S. Daróczi: Modelling gold/iron oxide interface system
  Topics in Catalysis (2006) in press

8.2. Az értekezéshez kapcsolódó előadások és poszterek

- **K. Frey**, D. Horváth, Zs. Koppány, A. Beck, A. M. Venezia and L. Guczi: SiO_2 supported Au-Pd Nanoparticles: Structure and Catalytic Activity in CO Oxidation
  6th Pannon Conference on Catalysis, September 2002, Ötztal, Ausztria
- **K. Frey**, D. Horváth, Zs. Koppány, A. Beck, L. F. Liotta, G. Pantaleo, A. M. Venezia and L. Guczi: SiO_2 Supported Au-Pd Nanoparticles: Structure and Catalytic Activity in CO Oxidation
  EFCATS School, September 26-29, 2002, Tihany, Hungary
- **K. Frey**, A. Beck, A. Horváth, Zs. Koppány, G. Stefler, D. Bazin and L. Guczi: AuPd/TiO_2 bimetallic nanoparticles: XRD, TEM, in situ EXAFS studies and catalytic activity in CO oxidation
  EUROPACAT6, Innsbruck, 2003, August 31-September 5
- **Frey Krisztina**: A SiO_2 és TiO_2 hordozós AuPd kétfémes nanorészecskék katalitikus vizsgálata a CO oxidációban
  VII. Doktori Kémiai Iskola, Tahi 2004, április 27-28.
- **Frey Krisztina**: SiO_2 és TiO_2 hordozós AuPd kétfémes nanorészecskék katalitikus vizsgálata a CO oxidációban
  MTA KK IKI, Tudományos Tanácsülés 2004. május 10.
- **Frey Krisztina**, Guczi László, Pető Gábor, Beck Andrea: Arany nanorészecskék határfelületi szerkezetének modellezése: elektronszerkezet és aktivitás
  Kutatóközponti Tudományos Napok, MTA KK, 2004. Június 2-3.
- **Frey Krisztina:** Módosított Au nanorészecskék: szerkezet és katalitikus tulajdonságok közötti összefüggés vizsgálata
  Felületkémiai és Nanoszerkezeti Munkabizottsági ülés 2004. június 8.
- **Frey Krisztina**: Modelling interfacial structure of gold nanoparticles: electron properties and activity
  Tanácsadó Testület, MTA KK, 2004, szeptember 2.
- **K. Frey**, A. Beck, A. Horváth, Zs. Koppány, Gy. Stefler, D. Bazin, L. Liotta, A.M. Venezia and L. Guczi: Catalytic activity of SiO_2 and TiO_2 supported AuPd bimetallic nanoparticles in CO oxidation
  Third International Taylor Conference, Belfast, 2004, 5th – 8th september

- **Krisztina Frey,** Gábor Pető, Andrea Beck, László Guczi: Iron oxide overlayer on Au film and Au nanoparticles supported by SiO_2/Si(100): Promoting effect of Au on the catalytic activity of iron oxide
  7th Pannonian International Symposium on Catalysis, Srni, 2004, 12th – 16th september
- **Frey Krisztina,** Guczi László, Pető Gábor, Beck Andrea: Módosított Au nanorészecskék: szerkezet és katalitikus tulajdonságok közötti összefüggés vizsgálata
  Katalízis Munkabizottsági ülés, Szeged, 2004. október 27.
- **K. Frey,** G. Pető, A. Beck, L. Guczi: Au/SiO_2/Si(100) and Fe_2O_3/Au/SiO_2/Si(100) model nanosystems: size effect on electron structure and catalytic activity in CO oxidation
  COST D15, Interfacial Chemistry and Catalysis, Maribor, 2005, 2nd – 5th February
- **Krisztina Frey**, Gábor Pető, Andrea Beck, László Guczi: Iron oxide overlayer on Au layer and Au nanoparticles supported by SiO_2/Si(100): Promoting effect of Au on the catalytic activity of iron oxide
  Ph.D. Hallgatók V. Nemzetközi Konferenciájára, Miskolc, 2005. augusztus 14.-20.
- **Krisztina Frey**, Gábor Pető, Andrea Beck, László Guczi, Csaba Daróczi, Norbert Kruse, Sergey Chenakin: Iron oxide overlayer on Au layer and Au nanoparticles supported by SiO_2/Si(100): Promoting effect of Au on the catalytic activity of iron oxide
  EUROPACAT7, Sofia, 2005, August 28-September 1.
- **Krisztina Frey**, Gábor Pető, Andrea Beck, László Guczi, Csaba Daróczi, Norbert Kruse, Sergey Chenakin: Iron oxide overlayer on Au layer and Au nanoparticles supported by SiO_2/Si(100): Promoting effect of Au on the catalytic activity of iron oxide
  COST Training School Support, COST D30, Liverpool, 2005, szeptember 12-16.

8.3. Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó cikkek

- Imre B., Halász J., **Frey K.**, Varga K., Kiricsi I.: Oxidative hydroxylation of benzene and toluene by nitrous oxide over Fe-containing ZSM-5 zeolites
  React Kinet Catal L **74** (2), (2001) 377-383
- M. Miklós, Z. Kántor, A. Simon and **K. Frey**: Reconstruction of low-count step-like signals in ion microbeam analysis
  Vacuum **71**(1-2), (2003) 53-57.
- **Krisztina Frey**, Andrea Beck, Gábor Pető, György Molnár, Olga Geszti and László Guczi: Activity of TiO_2 overlayer deposited on $Au/SiO_2/Si(100)$ model system
  Catalysis Communications, **7**, (2006) 64

9. Irodalomjegyzék

[1] Editorial: David T. Thompson: Applied Catalysis A: General, 243 (2003) 201-205

[2] Christopher W. Corti, Richard J. Holliday and David T. Thompson, Gold Bulletin, 35/4 (2002) 111-117

[3] Helmut Knosp, Richard J. Holliday and Christopher W. Corti, Gold bulletin, 26/3 (2003) 93-102

[4] Simon P. Fricker, Gold bulletin, 29/2 (1996) 53-59

[5] Sabine L. Best and Peter J. Sadler, Gold Bulletin, 29/3 (1996) 87-93

[6] Edward R. T. Tiekink, Gold Bulletin, 36/4, (2003) 117-124

[7] Ben Nieuwenhuys, Astrid Frehen, Diana Henning, Michel Ligthart and Sanne Wijnans, Chemistry of catalytic sytems II: Catalysis by Gold, (2004) 1-39

[8] W. A. Bone and R. V. Wheeler, Phil. Trans., 206A (1906) 1

[9] W. A. Bone and G. W. Andrew, Proc. Roy Soc. A, 109 (1925) 409

[10] G. C. Bond, Gold Bull., 5 (1971)11

[11] R. S. Yolles, B. J. Wood and H. Wise, J. Catal., 21 (1971) 66

[12] G. J. Hutchings, Gold Bull., 29 (1996) 123

[13] G. C. Bond and P. A. Sermon, Gold Bulletin, 6 (1973) 102-105

[14] Cha D. Y. and Parravano G., J. Catal., 18/2 (1970) 200-211

[15] G. J. Hutchings: Gold Bull., 5 (1971) 11

[16] G. J. Hutchings: J. Catal., 96 (1985) 292

[17] Johannes Schwank, Gold Bulletin, 18/1 (1985) 2-10

[18] M. Haruta, J. Catal., 115 (1989) 301

[19] Graham J. Hutchings, Gold Bulletin, 37/1-2 (2004) 3-11

[20] G. C. Bond: Heterogén katalízis, Elvek és alkalmazások, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1990

[21] J. M. C. Soares, P. Morral, Alison Crossley, Peter Harris and Michael Bowker, Journal of catalysis, 219 (2003) 17-24

[22] M. Che and C. O. Benett, Adv. Catal., vol. 36 (1985) 55

[23] G. C. Bond and D. T. Thompson, Catal. Rev.-Sci. Eng., 41 (1999) 319

[24] J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatzki and R. J. Behm, Surface Science, 365 (1996) 647-651

[25] Y. Takashu, R. Unwin, B. Tesche, A. M. Bradshaw and M. Grundze, Surf. Sci., 79 (1978) 219

[26] R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov and H.-J. Freund, Gold Bulletin, 37/1-2 (2004) 73-124

[27] M. B. Cortie and E. van der Lingen, Materials Forum, 26 (2002)1-14

[28] M. Haruta, Cattech., 6 (2002) 3

[29] Z. Pászti, Z. E. Horváth, G. Pető, A. Karacs and L. Guczi, Appl. Surf. Sci., 109/110 (1997) 67-73

[30] L. Guczi, G. Pető, A. Beck and Z. Pászti, Topics in Catalysis, 29/3-4 (2004) 129-138

[31] Z. Pászti, G. Pető, Z. E. Horváth, A. Karacs and L. Guczi, Solid State Commun., 107 (1998) 329-333

[32] L. Guczi, D. Horváth, Z. Pászti, L. Tóth, Z. E. Horváth, A. Karacs and G. Pető, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 3183

[33] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, J. Catal., 115 (1989) 301-309

[34] R. Grisel, K. Weststrate, A. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, Gold Bulletin, 35/2 (2002) 39-45

[35] H. Sakurai, S. Tsubota and M. Haruta, Appl. Catal. A: General, 102 (1993) 125

[36] H. Sakurai and M. Haruta, Appl. Catal. A: General, 127 (1995) 93-105

[37] M. Haruta, Catalysis Today, 36 (1997) 153-166

[38] A. C. Gluhoi, M. A. P. Dekkers, B. E. Nieuwenhuys, Journal of Catalysis, 219 (2003) 197-205

[39] A. Ueda and M. Haruta: Gold Bulletin, vol. 32(1), (1999) 3-11

[40] S. Galvagno and G. Parravano, J. Catal., 55 (1978) 178-190

[41] J. Y. Lee and J. Schwank, J. Catal., 102 (1986) 207-215

[42] A. Ueda, M. Haruta, Applied Catal. B: Environmental, 18 (1998) 115-121

[43] S. Qui, R. Ohnishi and M. Ichikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992) 1425

[44] T. M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido and M. Ichikawa, J. Catal., 162 (1996) 169-178

[45] M. Haruta, H. Ueda, A. Tsubota and R. M. Torres Sanches, Catal. Today, 29 (1996) 443

[46] R. D. Waters, J. J. Weimer and J. E. Smith, Catal. Lett., 30 (1995) 181

[47] Graham J. Hutchings, Cat. Today, 100 (2005) 55-61

[48] Masatake Haruta, Nature, Vol. 437 (2005) 1098-1099

[49] H. Sakurai and M. Haruta, Catal. Today, 29 (1996) 361

[50] T. Aida, R. Higuchi and N. Niijama, Chem. Lett., (1990) 2247

[51] David Thompson, Gold Bulletin, 31/4 (1998) 111-118

[52] D. Y. Cha and G. Parravano, J. Catal., 18 (1970) 200-211

[53] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, Chem. Lett., (1987) 405-408

[54] M. Haruta, Catal. Surveys from Asia, 1 (1997) 61-73

[55] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, J. Catal., 144 (1993) 175-192

[56] Masatake Haruta, Gold Bulletin, 37/1-2 (2004) 27-36

[57] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando and M. Haruta, in: Preparation of Catalysis 6, (Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1995) p.227

[58] François Moreau and Geoffrey C. Bond, Appl. Cat. A: General, 302 (2006) 110-117

[59] M. Haruta, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 7 (2004) 163-172

[60] S. Qui, R. Ohnishi and M. Ichikawa, J. Phys. Chem., Vol. 98, 11 (1994) 2719-2721

[61] S. Minico, S. Sciere, C. Crisafulli, A. M. Visco and S. Galvagno, Catal. Lett., 47 (1997) 273

[62] D. Horváth, L. Tóth and L. Guczi, Catal. Letters, 67 (2000) 117-128

[63] D. Horváth, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard and L. Guczi, Solide Sate Ionics, 141-142 (2001) 153-156

[64] Q. Fu, A. Weber and M. Flytzani-Stephanopoulos, Catal. Lett., 77 (2001) 87

[65] Maela Manzoli, Anna Chiorino and Flora Boccuzzi, Appl. Cat. B: Environmental, 52 (2004) 259-266

[66] M. Mavrikakis, P. Stoltze and J. K. Nørskov, Cat. Lett., 64 (2000) 101-106

[67] Ioannis N. Remediakis, Nuria Lopez and Jens K. Nørskov, Appl. Cat. A: General, 291 (2005) 13-20

[68] W. T. Wallace and R. L. Whetten, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 7499

[69] Xin Zhang, Hui Shi and Bo-Quing Xu, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 7132-7135

[70] H. H. Kung, M. C. Kung and C. K. Costello, J. Cat., Vol. 216, Is. 1-2, (2003) 425-432

[71] Y. Kobayashi, S. Nasu, S. Tsubota and M. Haruta, Hyperfine Interactions, 126 (2000) 95-99

[72] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, Mat. Sci. and Eng. C, 15 (2001) 215-217

[73] M. Haruta and M. Daté, Appl. Cat. A: General, 222 (2001) 427-437

[74] G. C. Bond and D. T. Thompson, Gold Bull., 33 (2000) 41

[75] Aaron S. Eppler, Günther Rupprechter, László Guczi and Gábor A. Somorjai, J. Phys. Chem. B., 101 (1997) 9973-9977

[76] Naoki Toshima, Masafumi Harada, Yoshinao Yamazaki and Kiyotaka Asakura, J. Phys. Chem., 96 (1992) 9927-9933)

[77] Masafumi Harada, Kiyotaka Asakura and Naoki Toshima, J. Phys. Chem., 97 (1993) 5103-5114

[78] A. M.Venezia, V. La Parola, G. Deganello, B. Pawlec, J. L. G. Fierro, J. Catal., 215 (2003) 317

[79] Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugarakkal, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984

[80] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E, Bomben K. D., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota (1992)

[81] B. T. Upchurch, E. J. Kielin and D. R. Schryer, Catal. Lett., 31 (1995) 133-141

[82] M. M. Schubert, S. Hacjenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak and R. J. Behm, J. Catal., 197, (2001) 113

[83] D. D. Hawn, B. M. DeKoven, Surf. Interface Anal., 10 (1987) 63

[84] Horváth Dénes Ph.D. értekezés, (2000) 24-34

[85] J. E. Castle, R. Ke, J. F. Watts, Corros. Sci., 30 (1990) 771

[86] T. Belmonte, J. M. Thiébaut, D. Mézerette, J. Phys. D: Appl. Phys., 35 (2002) 1919-1926

[87] J. W. A. Sachtler, M. A. Van Hove, J. P. Bibérian and G. A. Somorjai, Physical Review Letters, 45/19 (1980) 1601-1603

[88] Y. Soma-Noto, W. M. H. Sachtler, J. Catal., 32 (1974) 315

[89] E. L. Kugler, M. Boudart, J. Catal., 59 (1979) 201

[90] E. A. Sales, J. Jove, M. J. Mendez, F. Bozon-Verduraz, J. Catal., 195 (2000) 88

[91] A. M. Venezia, V. La Parola, V. Nicoli, G. Deganello, J. Catal., 212 (2002) 56

[92] A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, D. Horváth and L. Guczi, Appl. Catal. A., 211 (2001) 167

[93] S. Deki, K. Akamatsu, Y. Hataneka, M. Mizuhata and A. Kajinami, Nanostruct. Mater., 11 (1999) 59

[94] P. A. P. Nascente, S. G. C. de Castro, R. Landers and G. G. Kleiman, Phys. Rev. B., 43 (1991) 4659

10. Az értekezés összefoglalása

1. Előzmények, célkitűzés

Napjainkban a nanoméretű anyagok alkalmazása egyre nagyobb tért hódít, felhasználásuk széleskörű, megtaláljuk őket a félvezető és elektronikai iparban, valamint a környezetvédelemben (pl. szenzorok, katalizátorok) is. A katalízis alapvetően nanoméretű anyagokkal foglalkozik, teljes körűen azonban nem tisztázottak még e nanorészecskék elektronos és morfológiai tulajdonságai. A fokozott elvárások miatt a már jól bevált katalizátorok módosítása mellett az eddig nem, vagy csak kevéssé ismert katalitikus tulajdonságú anyagokra is ki kell terjeszteni a kutatásokat, mint pl. az arany, amellyel az utóbbi évtizedben már egyre növekvő intenzitással foglalkoztak. Kimutatták ugyanis, hogy az arany nanorészecskék változó vegyértékű fémoxidokon kiemelkedő katalitikus aktivitást mutatnak szén-monoxid oxidációban. Megállapították, hogy e kivételes viselkedésben az arany kis részecskeméretének és az arany/hordozó *határfelületi kölcsönhatásnak* egyaránt meghatározó jelentősége van.

Az arany nanorészecskék külső tényezők (határfelület szerkezete, második fém hozzáadása, stb.) által kiváltott módosításának és az arany-fémoxid határfelület szinergikus együttműködésének részletei azonban még nem tisztázottak. Jelen munka keretében modellvizsgálatokat végeztünk és választ vártunk a következőkre:

(i) Miként módosítja az arany részecskemérete, morfológiája az arany elektronszerkezetét, és az Au ill. Au/oxid határfelület CO oxidációban mutatott aktivitását?

(ii) Milyen kölcsönhatások alapozzák meg az Au/oxid határfelület szinergikus működését? Kimutatható-e az egyes komponenseknek a másik saját aktivitására kifejtett hatása? Módosítja-e az arany a vele érintkező oxid katalitikus tulajdonságait?

(iii) Helyettesíthető-e az aktív Au/oxid határfelület oxid komponense Pd-mal, amely az aktív oxidokhoz hasonlóan maga is jó oxidálószer?

Kísérleteinkben az Au/vasoxid, ill. az Au és AuPd/titán-dioxid határfelületeket tanulmányoztuk, előbbit modell rendszerben SiO_2/Si(100) hordozón fizikai módszerekkel kialakítva, utóbbit nagyfelületű hordozót alkalmazva kémiai módszerrel előállítva.

Az Au/Fe_2O_3 rendszer a kutatócsoport korábbi porkatalizátoron és modell rendszerben folytatott kutatásainak kiterjesztése. Az Au-Pd együttműködés vizsgálatát, amelynek nem

voltak előzményei, nagy felületű hordozós katalizátoron kezdtük meg. Munkánk során két eltérő hordozóra felvitt AuPd részecskéket tanulmányoztunk. Az inertnek tekinthető SiO_2 hordozó alkalmazásával mód nyílt a két fém együttes hatásának tanulmányozására, ahol az arany/SiO_2 határfelület járulékos hatása elhanyagolhatónak tekinthető. Az aktív TiO_2 hordozó bizonyítottan együttműködik az Au nanorészecskékkel a katalitikus folyamatban, így az AuPd/TiO_2 rendszerben a három aktív komponens kölcsönös hatása vizsgálható.

2. Kísérleti rész

A modell katalizátormintáknál a 10 és 80 nm vastag arany filmet párologtatással hoztuk létre a természetes SiO_2-dal borított Si(100) lapkán, majd a 10 nm Au/SiO_2/Si(100) minta 30 perces Ar^+ ion implantálásával (40 keV, 10^{15} atom/cm^2) nanoméretű arany részecskéket hoztunk létre az egykristály felszínén. Az Au film és a nanorészecskés Au minták felületére 5-10 nm vastag FeO_x réteget készítettünk lézeres ablációval (PLD).

A nem modell rendszerben nagyfelületű SiO_2 és TiO_2 hordozós kétfémes AuPd és megfelelő egyfémes katalizátormintákat állítottunk elő. Az AuPd/SiO_2 minták $PdCl_2$ és a $HAuCl_4$ egyidejű etanolos redukcióval készültek 363 K-en, N_2 atmoszférában, PVP mint stabilizátor és SiO_2 jelenlétében. A TiO_2 hordozós AuPd kétfémes és az Au ill. Pd egyfémes mintákat a megfelelő fémhidroszolok adszorpciójával készítettük.

Fotoelektron-spektroszkópiával (XPS, UPS) vizsgáltuk az Au/SiO_2/Si(100) és FeO_x/Au/SiO_2/Si(100) rendszerekben az Au és a Fe, valamint az AuPd/SiO_2 mintákban az Au és Pd oxidációs állapotát és elektronszerkezetét. A vasoxiddal borított és nem fedett Au/SiO_2/Si(100) minták felületének morfológiáját atomerő-mikroszkópiával (AFM) tanulmányoztuk. A szekunderion-tömegspektroszkópia (Tof-SIMS, time of flight secondary ion mass spectrometry) segítségével választ kapunk a modell rendszereknél hogy a vasoxid teljesen befedi-e az Au felszínét. A kétfémes TiO_2 és SiO_2 hordozós AuPd rendszerekben az Au és Pd részecskék méretét transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és CO kemiszorpció segítségével határoztuk meg. A kristályos Pd és Au fázisok jelenlétét röntgendiffrakcióval (XRD) mutattuk ki. A nem modell rendszerekben a fémtartalmat röntgenfluoreszcencia (XRF) mérésekkel határoztuk meg, valamint az előállítás körülményeiből adódó szerves maradványok mennyiségéről és minőségéről hőmérséklet programozott oxidációs (TPO) mérések adtak információt.

A minták katalitikus aktivitását a CO oxidációs reakcióban vizsgáltuk. A SiO_2/Si(100) hordozós minták katalitikus mérését egy statikus cirkulációs rendszerben,

tömegspektrometriás analízissel végeztük 803 K-en, 9 mbar CO-ot, 18 mbar O_2-t és 153 mbar He-ot tartalmazó reaktánselegyben, és határoztuk meg a kezdeti reakciósebességet. A katalitikus méréseket 803 K-en végeztük. A nem modell kétfémes AuPd/SiO_2 és AuPd/TiO_2 minták CO oxidációs mérései három készülékben készültek: (i és ii) Budapesten és (iii) Palermóban. Ezeket a mintákat Budapesten (i) egy statikus cirkulációs rendszerben vizsgáltuk. Itt a bemért gázelegy 9 mbar O_2-t és 9 mbar CO-ot tartalmazott 162 mbar He-ban. A TiO_2 hordozós mintákat szintén Budapesten (ii) mértük átáramlásos reaktorban, gázkromatográfiás analízissel. A reaktáns gázelegy összetétele 0,55 % CO és 9,1 % O_2 volt He-ban. A palermói rendszer (iii) impulzus-áramlásos készülék, melyben a SiO_2 hordozós mintákat mértük. A katalitikus méréseknél használt gázelegy 4500 ppm CO-ot és 5000 ppm O_2-t tartalmazott héliumban.

3. Új tudományos eredmények

1. Au/SiO_2/Si(100) modell rendszer vizsgálata

1.1. Megállapítottuk, hogy az eredetileg 10 nm Au/SiO_2/Si(100) minta 30 perces Ar^+ ion implantálásával Au nanorészecskék jönnek létre a felszínen. A nanorészecske jelleget bizonyítja, hogy az Au 5d vegyértéksávja implantálás hatására átrendeződik, azaz a 2-3 eV-nál és 6-7 eV-nál lévő sávok lecsökkennek, továbbá az Au 4f törzsállapot kötési energiája körülbelül 1 eV-al eltolódik a nagyobb kötési energia értékek felé.

1.2. A nanorészecskét tartalmazó Au/SiO_2/Si(100) minta katalitikus aktivitása a CO oxidációjában szignifikánsan nagyobb, mint a tömbi jellegű arany filmé, ez utóbbi aktivitása viszont egy nagyságrenddel nagyobb a SiO_2/Si(100) hordozó aktivitásánál. A SiO_2/Si(100) hordozó aktivitása több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint az arany tartalmú mintáké.

1.3. Az arany nanorészecskét tartalmazó minta katalitikus aktivitása ismételt reakcióban jelentősen lecsökken, ami az arany részecskék agglomerálódásával magyarázható. Az XPS mérés bebizonyította, hogy a katalitikus mérés után mért, a tömbi aranyra jellemző spektrum alapján részleges agglomerálódás következett be. AFM és TEM mérések a fenti állítást megerősítették.

1.4. XPS mérésekkel megállapítottuk, hogy az Au/SiO_2/Si(100) mintákra 5-10 nm vastag FeO_x réteg PLD technikával történő párologtatása után az implantált Au minta megőrzi nanorészecskés jellegét.

1.5. A ToF-SIMS és az XPS mérési eredményei alapján megállapítottuk, hogy a párologtatott vasoxid zárt réteget képez, amely Fe_2O_3-ot (Fe^{3+}) és FeO-ot (Fe^{2+}) tartalmaz.

1.6. Megállapítottuk, hogy az 5-10 nm FeO_x fedőréteg CO oxidációs aktivitását a vele érintkező, de a gázfázissal nem érintkező Au megnöveli. A $FeO_x/Au/SiO_2/Si(100)$ aktivitása nagyobb, mint az analóg $FeO_x/SiO_2/Si(100)$ mintáé.

1.7. Kimutattuk, hogy az Au promoveáló hatása részecskeméret-függő, azaz a nanorészecskés Au esetén szignifikánsan nagyobb, mint a tömbi jellegű Au film esetén.

1.8. XPS és Tof-SIMS mérések segítségével megállapítottuk, hogy a mérés során megindul az aranynak a FeO_x rétegben a külső felszín felé történő vándorlása, de nem éri el az 1 órás mérés után sem a felszínt.

1.9. Kimutattuk, hogy az Au promoveáló hatása 40 nm vastag vasoxid réteg felületén már nem érvényesül.

2. A kétfémes $AuPd/SiO_2$ és $AuPd/TiO_2$ nem modell rendszerek vizsgálata

2.1. Új módszerrel SiO_2 és TiO_2 hordozós, hasonló méretű (6-13 nm) AuPd ötvözetet és egyfémes Au és Pd részecskéket állítottunk elő, amellyel az Au és a Pd egymásra hatása vizsgálható.

2.2. Megállapítottuk, hogy a Pd a kétfémes részecskében oxidációval szemben ellenálló, ugyanis 673 K-en levegőben kalcinálva is megőrzi fémes állapotát.

2.3. Az Au/SiO_2 aktivitása kisebb, mint a Pd/SiO_2 mintáé. Az arannyal történő ötvözés lecsökkenti a palládiumnak az egy felületi Pd atomra vonatkoztatott aktivitását. Ezt a Pd megváltozott oxidációs sajátságából és a több Pd atomból álló felületi centrumok csökkenéséből következő csökkent oxigénaktiváló képességnek tulajdonítjuk.

2.4. Az Au/TiO_2 és a Pd/TiO_2 minták aktivitása hasonló. Az Au-Pd ötvözés esetén gyenge szinergikus hatást mutattunk ki. A SiO_2-on mutatkozó O_2 aktiválóképesség csökkenés hatása a TiO_2 hordozón nem jelentős, mivel a fém/TiO_2 határfelület átveheti ezt a szerepet.

11. Summary

1. Introduction

The nanosize materials have increasing importance as they are widely used in different areas, like semiconductor and electronic industry, the environmental protection (e.g. sensors, catalysts) etc. The heterogeneous catalysts are basically nanosize materials but the specific electron, morphological and catalytic properties and the controlled preparation of the nanoparticles still contain several unsolved problems. Besides the improvement of known catalytic systems, the catalytic research should be expanded towards new catalytic materials. The gold was regarded earlier as catalytically inactive metal, however, in nanoscale it results in outstanding activity when deposited on a reducible metal oxide. The nanosize of gold and the Au/support interface have key importance in the exceptional catalytic behaviour.

However, the details of the modification of gold nanoparticles by external effects (structure of the interface, addition of second metal) and the synergism between Au and metal oxide is not well understood yet. In the presented work model studies were perfprmed to answer the following questions.

(i) How does the particle size and morphology of gold and the Au/iron oxide interface modify the electron structure and CO oxidation catalytic activity of gold?

(ii) What kind of interactions co-operate in the synergism at the Au/metal oxide perimeter. Do the components modify each other's own catalytic properties? Namely, does affect and how affect Au the activity of iron oxide itself?

(iii) Could the metal oxide component in the active Au/metal oxide perimeter be substituted by palladium, which is also a very good oxidising catalyst as the so called active metal oxide themselves are? How does this interface interaction work if we modify the gold by Pd?

Au/iron oxide and Au, AuPd/titania interfaces were studied by model systems prepared by physical methods on SiO_2/Si(100) support, and by high surface area oxide supported Au, Pd nanoparticles prepared by chemical methods, respectively.

The model study on Au/iron oxide system is the continuation of the earlier research pursued in our laboratory using both high surface area powder and model systems. The investigation of Au-Pd co-operation in CO oxidation, which had no antecedents in our laboratory, was started by high surface area powder catalysts, since the catalytic properties

can be studied better by these systems. The Au-Pd co-operation was studied in alloyed particles on two different supports. SiO_2 can be regarded as an inert support, on which the exclusive effect of Au-Pd interaction can be studied, TiO_2 is an active partner of Au, in $AuPd/TiO_2$ samples the co-operation of three active component can be investigated.

2. Experimental

Model catalysts were prepared by evaporation of gold onto native SiO_2 covered Si(100) wafers producing gold film of 10 and 80 nm thickness. The 10 nm $Au/SiO_2/Si(100)$ sample was implanted by Ar^+ ions (40 keV, 10^{15} atom/cm^2) for 30 minutes creating nanosize gold particles on the support surface. $FeO_x/Au/SiO_2/Si(100)$ were prepared by pulse laser deposition (PLD) of Fe_2O_3 on the surface of 80 nm Au film and Au nanoparticles supported on $SiO_2/Si(100)$.

$AuPd/SiO_2$ samples and the monometallic analoguous were prepared by ethanol reduction of the $HAuCl_4$ and $PdCl_2$ precursors in the presence of PVP as stabilizer and high surface area SiO_2 powder as support at 363 K in N_2 atmosphere. The TiO_2 supported AuPd, Au and Pd nanoparticles were produced by adsorption of appropriate metal hydrosols prepared from the same precursors by tannic acid-sodium citrate reduction and stabilization.

The electron properties of the model systems were characterised by UV-photoelectron spectroscopy (UPS), the oxidation state and surface composition the samples were studied by X-ray photoelectron-spectroscopy (XPS). The surface morphology of the model samples supported on $SiO_2/Si(100)$ were determined by atomic force microscopy (AFM). The composition of the outermost atomic layer of the surface in the model samples was measured by secondary ion mass spectroscopy (Tof-SIMS, time of flight secondary mass spectrometry). The metal particle sizes were measured by transmission electron microscopy (TEM). The crystalline phases in $AuPd/SiO_2$ and $AuPd/TiO_2$ samples were characterised X-ray powder diffraction (XRD). The Pd surface was estimated by CO-chemisorption measurements. X-ray fluorescence (XRF) was used to determine the metal content of the powder systems. Temperature programmed oxidation (TPO) measurements gave information on the amount and the nature of organic contamination originating from the preparation conditions.

The catalytic activity of the samples was tested in CO oxidation. The $SiO_2/Si(100)$ supported samples were measured in an all-glass circulation reactor connected to a

quadrupole mass spectrometer using 9 mbar CO + 18 mbar O_2 + 153 mbar He reactant mixture at 803 K. The AuPd/SiO_2 és AuPd/TiO_2 powder samples were measured in 3 different catalytic aparatuses: (i) in Palermo/Italy and (ii és iii) in Budapest/Hungary. AuPd/SiO_2 samples were tested in apparatus (i), in a pulse flow system equipped with QMS, in 4500 ppm CO + 5000 ppm O_2/He reactant mixture and in apparatus (ii), in a static circulation reactor with QMS analysis, in 9 mbar O_2 + 9 mbar CO + 162 mbar He reaction mixture. The AuPd/TiO_2 samples were measured in apparatus (iii), in a plug flow reactor with GC analysis, in 0,55 % CO + 9,1 % O_2/He.

3. New scientific results

1. Au/SiO_2/Si(100) model system

1.1. The formation of Au nanoparticles by Ar^+ ion implantation of the 10 nm Au film/SiO_2/Si(100) sample was established. The nanoparticle character was proved by the rearrangement of the Au 5d valence band, namely the decrease of the bands at 2-3 eV and at 6-7 eV, and by the 1 eV shifts of the Au 4f core level binding energies to the higher values.

1.2. It was shown that the catalytic activity of the Au nanoparticles/SiO_2/Si(100) sample in CO oxidation is significantly higher than that of the 80 nm Au film/SiO_2/Si(100) having Au with bulk character and higher surface area. Activity of the SiO_2/Si(100) support is more than one order of magnitude lower than that of gold containing samples.

1.3. The activity decrease of Au nanoparticle containing samples in the repeated reaction was explained by the agglomeration of gold particles demonstrated by AFM and TEM measurements, accompanied by the reformation of the characteristic bulk XPS spectrum of gold.

1.4. The XPS spectra confirmed that the gold retains its nanoparticle or bulk character after the PLD deposition of 5-10 nm thick FeO_x overlayer onto Au/SiO_2/Si(100) samples.

1.5. Tof-SIMS and XPS studies revealed that in FeO_x/Au/SiO_2/Si(100) samples the FeO_x overlayer is continuous, fully covers the Au/SiO_2/Si(100) surface and it is composed of Fe_2O_3 (Fe^{3+}) and FeO (Fe^{2+}).

1.6. An increased activity of the 5-10 nm FeO_x/Au/SiO_2/Si(100) as compared to the corresponding FeO_x/SiO_2/Si(100) was demonstrated, which is regarded as the

promotion effect of gold not exposed to the gas phase, on the contacting iron oxide.

1.7. The promoting effect of Au depends on the Au particle size, in the case of nanoparticles it is significantly higher than in the case of the bulk type Au film.

1.8. The migration of Au into the FeO_x overlayer during the catalytic reaction test was detected by XPS and SIMS, but Au did not reach the surface.

1.9. The promoting effect of Au depends on the thickness of the iron oxide: it could not be observed on the surface of a 40 nm thick FeO_x overlayer.

2. Bimetallic AuPd/SiO2 and AuPd/TiO2 systems

2.1. We produced SiO_2 and TiO_2 supported bimetallic AuPd and monometallic Au and Pd particles of similar size (6-13 nm in diameter) using a novel preparation method to clarify the cooperation of the two metals in alloyed phase.

2.2. The increased resistance of Pd in the bimetallic particles toward the oxidation was shown, Pd retained its metallic state during calcination in air at 673 K.

2.3. The activity of Au/SiO_2 was significantly lower than that of Pd/SiO_2. The alloying of Pd with gold decreased the activity of Pd related to one surface Pd atom. This was attributed to the modified oxidation properties of Pd and the decreased number of the active sites containing more neighbouring Pd atoms, which could cause the reduced oxygen activation ability of palladium.

2.4. The activity of Au/TiO_2 and Pd/TiO_2 was similar. The alloying of Au and Pd showed slight synergism. The different effect compared to the SiO_2 supported AuPd system was explained by the O_2 activating ability of the metal/TiO_2 perimeter.