

**ÖSSZEFÜGGÉS ARANY NANORÉSZECSKÉK
ELEKTRONSZERKEZETE, MORFOLÓGIÁJA ÉS
KATALITIKUS AKTIVITÁSA KÖZÖTT**

Ph.D. értekezés

Tézisek

Témavezető: Dr. Guzzi László

HORVÁTH DÉNES

Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék;
MTA KK, IKI Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztály

2000

1. Előzmények, célkitűzés

Az élet minden területén fellelhetőek azok a dolgok, amelyek létrehozásához egy jól megtervezett katalitikus rendszer szükséges, ennek ellenére a katalízis jelentősége talán fel sem tűnik mindennapi életünkben. 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 szigorodó környezetvédelmi előírások szintén arra készítetik a kutatókat, hogy egyre hatékonyabban működő és egyre olcsóbb katalizátorokat fejlesszenek ki. A korábbi évek adatai alapján a 2000. évben felhasználásra kerülő katalizátorok várható értéke 6,5 milliárd dollár lesz. A petrolkémiaiában az összes katalizátormennyiség 37,5 %-t használják fel, amellyel csak ebben az iparágban 2400 milliárd dollár értékű terméket állítanak elő. Az óriási számok tükrében látható, hogy akár csak néhány százalék megtakarítás is jelentős költség- és egyben árcsökkenő tényező lehet.

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

Az arany az egyik legrégebben ismert fém. Az emberiség évszázadok óta használja értékmérőként, mint az egyik legértékesebb fém. Értéke talán éppen az inertsége miatt kialakult tartósságában rejlik. Katalizátorként történő alkalmazása nem nagy múltra tekint vissza, egészen az 1970-es évekig a leginaktívabb fémnek tartották.

Galvagno és Parravano voltak az elsők, akik az aranyat széles körben vizsgálták katalitikus reakciókban. Azt állították, hogy az arany aktívnak tekinthető a heterogén katalitikus folyamatokban, ha megfelelően kicsi a mérete. Az ő kutatásaik alapvető jelentőségűek az aranyról alkotott kép megváltozásában. Az általuk előállított katalizátorokban a legjobb átlagos Au részecskeméret 15 nm volt. Megállapították, hogy a hordozó és a katalizátor előállítási módjának egyes kombinációi erősen befolyásolják a katalizátor belső kémiai tulajdonságait. A megfelelő kombináció esetén az arany aktivitása akár négy nagyságrenddel is nagyobb lehet a jól ismert Pt vagy Ru katalizátorokénál adott reakcióban. Nagy gondot jelentett azonban számukra, hogy még nem ismertek megfelelő módszert a stabilis arany nanorészecskék szintetizálására. Az arany esetében ugyanis, a Pt-hoz (1769 °C) és a Pd-hoz (1550 °C) képest alacsony olvadáspont miatt

(1063 °C), az egyébként a nanorészecskék előállítására használt impregnálás módszere nem volt megfelelő a kis részecskék preparálásához. Csak nagyon kicsi (0,2 m/m%) arany tartalom esetén kaptak 10 nm alatti részecskeméretet, ám ekkor a kis fémtartalom miatt a katalitikus aktivitás jelentősen lecsökkent.

Ma már rendelkezünk azokkal a módszerekkel, amelyekkel stabilis arany nanorészecskéket tudunk előállítani, és ezáltal lehetőségünk nyílik azok pontosabb, szélesebb körű vizsgálatára. Galvagno és Parravano kutatásai mindazonáltal az arany kutatás mérföldkövei voltak. Megállapításaik összhangban vannak a fémek azon jól ismert tulajdonságával, hogy a tömbi fémes sajátságok a méretcsökkenés következtében jelentősen megváltoznak egy bizonyos mérettartományban. A fémes tulajdonságok megváltozása a nanorészecskék esetében a katalitikus aktivitás változását is eredményezik. Ezek a változások az arany esetében kiemelkedően fontosak, hiszen ellentétben a tömbi arany teljes inaktivitásával, a nano méretű arany részecskék nagy aktivitást mutatnak egyes heterogén katalitikus reakcióban.

Az arany katalizátoron végzett kutatások szakirodalomban megjelent eredményei alapján azt állíthatjuk, hogy az arany katalitikus aktivitása alapvetően két tényezőtől függ: az arany részecske méretétől és a hordozó tulajdonságaitól. Az irodalmi adatokból azonban kitűnik, hogy az arany széles körű kutatása ellenére még mindig számos nyitott kérdés adódik. Eltérő adatok találhatóak az aktív arany vegyértékállapotáról, valamint a hordozó és az előkezelések hatásáról, ezért pillanatnyilag nem lehet egyértelműen megfogalmazni, hogy a tömbi fázisban egyébként teljesen inert arany miért válik aktívvá egyes katalitikus reakciókban.

Kutatásainkban célul tűztük ki az arany és a hordozó közötti kapcsolat feltárását, valamint vizsgáljuk a kölcsönhatás változását az alkalmazott előkezelések hatására. Modell katalizátoron végzett kísérletek után, a kapott eredmények tükrében, olyan katalizátort szintetizálunk, amely szerkezetében és összetételében közel áll a modell tulajdonságaihoz, aktivitása viszont megközelíti az irodalomban eddig leírt legaktívabb arany katalizátorét. Az arany és a hordozó között kialakult kölcsönhatás feltárása után HY zeolit szuperüregébe olyan arany nanorészecskéket szintetizálunk, amelyeket azokkal a fémionokkal veszünk körül, melyek a korábbi vizsgálatok eredményei alapján a hordozóban a katalitikus aktivitás kialakulásáért felelősek voltak. Vizsgálataink alapján összefüggéseket keresünk az arany aktivitása, elektronszerkezete és morfológiája között.

Gyakorlati munkámat az MTA Kémiai Kutatóközpont Izotóp- és Felületkémiai Intézet Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztályán végeztem.

2. Kísérleti rész

Munkám során három különböző módon preparált katalizátoron végeztem el kísérleteket. Impulzuslézeres párologtatással (PLD) készített modell katalizátorok (PLD I és PLD II) vizsgálatából szerzett ismeretek alapján együttlecsapás módszerével a valós katalitikus rendszerekhez közelebb álló, ám tulajdonságaiban a modell katalizátorhoz hasonló 1%Au/Fe₂O₃ katalizátort szintetizáltam, végül arany nanorészecskéket preparáltam HY zeolit szuperüregében. A korábban mások által az Au/HY katalizátor előállítására kifejlesztett autoredukciós módszert kiegészítettük azzal, hogy az arany etiléndiamin komplex mellett a vas prekursoraként a vas(II) etiléndiammónium szulfát tetrahidrát komplexet alkalmaztuk az Au-Fe/HY katalizátor szintetizálása során. Mindhárom katalizátoron vizsgáltam az arany nanorészecskék elektronszerkezetét, morfológiáját és katalitikus aktivitását CO oxidációs reakcióban.

A minták összetételét, a komponensek kémiai valamint elektronállapotát fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk. A modell katalizátorok kémiai analíziséhez KRATOS ES 300 típusú spektrométerben az atomi nívókat röntgen (Al K α gerjesztéssel, míg a valenciásávokat ultrabolya (He I és He II), valamint röntgen (Al K α gerjesztéssel is megmértük. A spektrumot FRR módban vettük fel, és referenciának a réz mintatartót használtuk.

Mindhárom katalizátor esetében az oxidációs és redukciós kezelések hatását egy KRATOS XSAM 800 XPS berendezéshez kapcsolt „in situ” reakció cellában vizsgáltuk. Minden egyes esetben ugyanazokat a kezeléseket használtuk, mint a katalitikus mérések előtt. A minták friss, oxidált és redukált állapotaiban is felvettük a spektrumokat. A felvételeket Al K α gerjesztéssel, FAT operációs módban készítettük és referenciának a szén csúcsot használtuk. A kapott csúcsok elemzését Gauss görbék illesztésével végeztük.

A kezeletlen és az előkezelt katalizátorok mikrostruktúráját és morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. A méréshez Philips CM-20, valamint JEOL JEM CX II típusú mikroszkópokat használtunk. A kristályszerkezet meghatározására elektron diffrakciós felvételeket is készítettünk a minták különböző módon kezelt állapotaiban. Zeolit hordozós katalizátor esetében mikrotom technikával azt vizsgáltuk, hogy az arany részecskék a zeolit üregeiben foglalnak-e helyet, vagy a külső falán.

A rácsszerkezet vizsgálatára egy Guinier kamerával felszerelt Philips röntgen-diffraktométert használtunk, amely Cu K α forrással volt szerelve. Az

együttlecsapással készített mintákról kezeletlen és kezelt állapotban is diffraktogramokat készítettünk.

A katalizátorok fémtartalmát röntgen fluoreszcencia és prompt- γ spektroszkópiás analízissel határoztuk meg. Prompt- γ spektroszkópiában az atommag a besugárzó neutronok hatására gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztett állapotból a mag egy, az atommagra karakterisztikus (foton kisugárzásával dezaktiválódik). E jelenség miatt a módszer alkalmas a mennyiségi analízisre.

Xe adszorpciót egy konvencionális térfogati adszorpciós berendezésben hajtottam végre. Ezt a mérési módszert a ^{129}Xe NMR mérésekkel együtt a porózus szilárd anyagok vizsgálatára alkalmazzák. Abban az esetben, ha a zeolit ürege elég nagy ahhoz, hogy a Xe atom be tudjon jutni, akkor megállapítható, hogy az üregeiben van-e valami, vagy üres. Az általam készített HY hordozós minták esetében az Y zeolit szuperürege megfelelő méretű ahhoz, hogy a Xe atom beleférjen, ezért a módszer az Y szuperüregének vizsgálatára alkalmas. Segítségével megállapítható, hogy az arany részecskék a zeolit külső felszínén, vagy a szuperüregben vannak-e. A ^{129}Xe NMR vizsgálatokat egy 400 MHz MSL Bruker spektrométeren végeztem 26 °C-on, a ^{129}Xe eltolódásait 110,64 MHz-en, 1s relaxációval és 0,5 ismétlési idővel mérve. Referenciának a nulla sűrűségre extrapolált tömbi xenon gáz eltolódását használtuk.

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

A méréseket statikus cirkulációs berendezésben tömegspektrometriás analízissel végeztük. A különböző katalizátorok jelenlétében követtük az azonos összetételű kiindulási gázkeverékben a CO és a CO₂ gázok koncentrációinak változását az idő függvényében. Az Au katalitikus hatásának bizonyítására, elvégeztük az aranyat nem tartalmazó, tiszta hordozók vizsgálatait is, ugyanolyan körülmények között mint az Au tartalmú mintáknál.

A katalizátorok és hordozók aktivitásának összehasonlítása miatt, minden esetben kiszámítottuk a szén-dioxid keletkezésének diagramja alapján a reakció kezdeti sebességét (r_p), ami az n_{CO_2} -idő grafikonok első néhány pontjára illesztett és a nulla pontba húzott egyenesének a meredeksége.

3. Az új tudományos eredmények összefoglalása

3.1. A modell katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

- 3.1.1.** Impulzuslézeres párologtatás (PLD) módszerével elsőként állítottunk elő hordozott arany nanorészecskéket $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ és $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ felületen. Az előkísérleteket követően kétféle $\text{Au}/\text{FeO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ mintát preparáltunk. A PLD I-nek nevezett mintát az arany egyszeri, a vas-oxid felületére történő párologtatásával készítettük, míg a PLD II-nek nevezett katalizátort az arany és a vas $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ felületre történő többszöri, egymás utáni párologtatásával.
- 3.1.2.** Előkísérletek során megállapítottuk, hogy az $\text{Au}/\text{FeO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ modell rendszerben az arany megtartja Au^0 oxidációs állapotát még az ionbombázás hatására történt méretcsökkenés során is. Az arany fémes jellege megmarad a különböző oxidációs és redukciós kezeléseket követően is, bár a vas-oxid réteg morfológiája és a vas oxidációs állapota függ a kezelésektől.
- 3.1.3.** A PLD I katalizátor TEM vizsgálata felfedte, hogy a friss és az oxidált mintában az arany részecskék mérete nem különbözik jelentősen, és azonos amorf vas-oxid hordozó réteg van jelen, bár a vas oxidációs állapotai különböznek. XPS mérések alapján az állíthatjuk, hogy nagy katalitikus aktivitás kialakulásához a fémes arany részecskék mellett a velük a határfelületi rétegben szoros kölcsönhatásban lévő, oxidált állapotú vas-oxid hordozó, valamint enyhén redukált vas-oxid együttes jelenléte szükséges.
- 3.1.4.** Az eredmények alapján a PLD I és PLD II típusú katalizátorok esetében az oxidált állapotú minta a legaktívabb a CO oxidációjában. Az eltérő preparálásból adódó különböző részecske geometria esetünkben nem befolyásolta a katalitikus aktivitást.
- 3.1.5.** A hidrogénes kezelésekre hatására a hordozó és az Au részecskék gyenge migrációja figyelhető meg, aminek következtében lecsökken a felületi arany koncentrációja. Redukáláskor az amorf vas-oxid réteg részlegesen kristályosodik, és a Fe^{3+} állapot Fe^{2+} és Fe^0 állapotúvá redukálódik.

3.2. Az 1% Au/Fe₂O₃ katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

- 3.2.1. A CO oxidációs reakcióban mutatott nagy aktivitás kialakulásához nem szükséges változás az arany részecske méretében és oxidációs állapotában, viszont alapvető fontosságú a hordozó és a részecske között kialakuló elektronos kölcsönhatás.**
- 3.2.2. A kölcsönhatás kialakulásához elengedhetetlen az arany/hordozó határfelületi rétegben megjelenő oxigén hibahely, és ugyanezen a határfelületi rétegen szuperoxid formájában aktiválódó oxigén.**
- 3.2.3. A legaktívabb az oxidált minta, ahol az arany fémes állapotú, a vas-oxid hordozó pedig az Fe₂O₃ hematit fázisa mellett még FeO-t és az FeO(OH) götit fázisát is tartalmazza.**
- 3.2.4. A redukciót követően csökkent a minta aktivitása, és a hordozóban megjelent az Fe₂O₃ maghemite-c fázisa is.**
- 3.2.5. Összhangban a modell kísérletek eredményeivel az oxidáció hatására mechanizmust javasoltunk, amelyben jelentős szerepe van a fém-hordozó határfelületi rétegben kialakuló O₂⁻ képződménynek, és amely megmagyarázza az általunk kapott eredmények közötti összefüggéseket. Ugyanakkor az egyes részeredményeink jó egyezést mutatnak az idekapcsolódó irodalmi adatokkal.**

3.3. Az Au-Fe/HY katalizátor vizsgálatából kapott új tudományos eredmények

- 3.3.1. Az általunk alkalmazott új preparálási módszerrel sikeresen készítettük el a fémes aranyat és a vasat a zeolit üregeiben egymás mellett tartalmazó Au-Fe/HY katalizátort. A szintézishez először mi használtuk együtt a vas(II) etiléndiammónium szulfát tetrahidrát komplexet és az arany etiléndiamin komplexet az autoredukciós módszer során. A vas komplex alkalmazása lehetővé tette, hogy megakadályozzuk a mintában az Fe³⁺ ion egyébként kizárólagos kialakulását.**

- 3.3.2. A vas jelenléte a katalizátorban megnövelte a mintában található arany nanorészecskék átlagos méretét, amelyet TEM vizsgálatokkal bizonyítottunk.
- 3.3.3. ^{129}Xe NMR vizsgálatok felfedték az Au/HY és az Au-Fe/HY mintákban az arany nanorészecskék Xe atommal szemben tanúsított adszorpciós képességbeli különbségeit. Az Au/HY mintában a kis Xe koncentrációnál megjelenő növekvő eltolódások az erős adszorpciós hely jelenlétét jelzik. A vas hozzáadásakor ez a jelenség nem figyelhető meg a mintában, vagyis a vas jelenléte megváltoztatja az arany adszorpciós képességét a Xe atommal szemben.
- 3.3.4. Korábbi, az irodalomban található vizsgálatok azt bizonyították, hogy arany tartalmú Y zeolit esetében az erős adszorpciós helyeket az elektronhiányos állapotban lévő Au^{5+} arany nanorészecskék jelentik. A vas hatására ezek az Au^{5+} részecskék Au^0 állapotban stabilizálódnak, és így már megszűnik az erős adszorpciós képességük a xenonnal szemben.
- 3.3.5. CO oxidációs reakcióban az Au-Fe/HY katalizátor mutatta a legnagyobb aktivitást. Ez szoros összefüggésben van a vas hatására stabilizálódott Au^0 részecskék jelenlétével, ami jó egyezést mutat azzal a korábbi eredményünkkel, miszerint a magas katalitikus aktivitás kialakulásához a fémes arany jelenléte szükséges. A vas tehát promótorként hat a HY zeolit üregeiben lévő arany nanorészecskék katalitikus aktivitására.
- 3.3.6. Az oxidációs és redukációs kezelések nem okoztak változást sem a katalizátor szerkezetében, sem az arany részecskék méretében. A katalitikus aktivitás azonban a redukciót követően volt a legnagyobb. Ennek az az oka, hogy az arany környezetében lévő Fe^{3+} és Fe^{2+} ionok aránya megváltozhat a kezelések során. Korábbi eredményeinket figyelembe véve, miszerint mindkét ion együttes jelenlétére szükség van az aktivitás kialakulásában, azt állíthatjuk, hogy az ionok arányának megváltozása a katalitikus aktivitás változását vonhatja maga után. A kezelések hatásának pontos megállapítására azonban még további vizsgálatok szükségesek.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A disszertációban összefoglalt munka alap kutatás jellegű, ugyanakkor az irodalmi áttekintés rámutat néhány alkalmazási területre, ahol az arany katalizátorok ígéretes eredményeket produkálnak összehasonlítva az általánosan használt katalizátorok teljesítményével.

Japánban már használnak arany tartalmú katalizátorokat egyes eljárásokban. Háztartások levegőjének tisztítására például éppen az általam vizsgált Au/Fe₂O₃ katalizátort alkalmazzák, melynek pontos összetétele természetesen nem ismerhető.

Az arany kutatása pillanatnyilag több szempontból is nagyon fontos. Azon túlmenően, hogy katalitikus tulajdonságai még kevésbé ismertek, az arany felhasználásával a széles körben használt Pt, Pd és Rh katalizátoroktól olcsóbb, és tömbe inertségéből adódóan stabilisabb katalizátorok előállítására nyílik lehetőség.

5. Publikációk

Az értekezés anyagához kapcsolódó tudományos publikációk jegyzéke

Tudományos cikk:

- 1. Modeling Gold Nanoparticles: Morphology, Electron Structure and Catalytic Activity in CO Oxidation**
L. Guzzi, D. Horváth, Z. Pászti, L. Tóth, Z. E. Horváth, A. Karacs and G. Pető
J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3183
- 2. Gold nanoparticles: effect of treatment on structure and catalytic activity of Au/Fe₂O₃ catalyst prepared by coprecipitation**
D. Horváth, L. Tóth and L. Guzzi
Catal. Letters 67 (2000) 117
- 3. Novel Preparation Method and Characterization of Au-Fe/HY Zeolite Containing Highly Stable Gold Nanoparticles Inside Zeolite Supercages**
D. Horváth, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard and L. Guzzi
Solide State Ionics, elfogadva

Poszter:

- 1. Modeling Gold Nanoparticles: Morphology, Electron Structure and Catalytic Activity in CO Oxidation**
Dénes Horváth, Zoltán Pászti, Gábor Pető and László Guzzi,
4th Pannonian International Symposium on Catalysis, 11-14 June 1998, Smolenice, Slovak Republic, P24

Előadások:

- 1. Nano-size particles in catalysis**
L. Guzzi, D. Horváth, Z. Pászti, G. Pető
4th Pannonian International Symposium on Catalysis,
11-14 June 1998, Smolenice, Slovak Republic, P24

2. **Nanoméretű arany-részecskék atomi szintű tanulmányozása**
Horváth Dénes
MTA IKI Tudományos Tanács, 1998. október 17.
3. **Összefüggés az arany-részecske elektronszerkezete, morfológiája és katalitikus aktivitása között**
Horváth Dénes, Pászti Zoltán, Tóth Lajos, Guzzi László
JATE, Szeged, 1998. november 14.
4. **Modeling nanoparticles: electronic structure, morphology and catalytic activity of gold nanoparticles**
Dénes Horváth
Pierre & Marie Curie University, Párizs, 1999. december 7.
5. **Investigation of gold nanoparticles on Au/Fe₂O₃ catalyst prepared by coprecipitation**
L. Guzzi and D. Horváth
ACS Meeting, San Francisco, 2000. márc. 26-31.
6. **Arany nanorészecskék modellezése: morfológia, elektronszerkezet és katalitikus aktivitás a CO oxidációs reakcióban**
Horváth Dénes
III. Doktori Iskola, Mátraháza, 2000. Április
7. **Arany nanorészecskék vizsgálata: morfológia, elektronszerkezet és katalitikus aktivitás CO oxidációs reakcióban**
Horváth Dénes
MTA Katalízis Munkabizottsági Ülés, Balatonalmádi, 2000. május 18.
8. **Arany nanorészecskék vizsgálata Au/FeO_x/SiO₂/Si(100) modell katalizátoron és együttelecsapással készített Au/Fe₂O₃ katalizátoron**
Horváth Dénes
MTA KK, Tudományos Napok, Budapest, május 25.

9. Novel preparation method and characterization of Au-Fe(HY Zeolite Containing Highly Stable Gold Nanoparticles Inside Zeolite Supercages

D. Horváth, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard and L. Guzzi
International Symposium on the Reactivity of Solids
2000, Budapest, 2000. augusztus 27-31.

Egyéb, nem a témával kapcsolatos közlemények

Tudományos cikk:

1. Study of copper and iron containing ZSM-5 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO

J. Varga, J. Halász, **D. Horváth**, D. Méhn, J.B. Nagy, Gy. Schöbel and I. Kiricsi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 116 (1998) 367

2. Nitrogén-oxidok ZSM-5 alapú zeolitikatalizátorokon történő bomlásának vizsgálata

Méhn Dóra, **Horváth Dénes**, Halász János, Schöbel György és Kiricsi Imre, *3. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás*, 1997.május 26-28., 565-574

3. Catalytic CO oxidation over pumice supported Pd-Ag catalyst

A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, **D. Horváth** and L. Guzzi
Appl. Catal., submitted

Poszter:

1. Study of copper and iron containing ZSM-5 zeolite catalysts: ESR spectra and initial transformation of NO

J. Varga, J. Halász, **D. Horváth**, D. Méhn, J.B. Nagy, Gy. Schöbel and I. Kiricsi, *Fourth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC 4)*, April 9-11, 1997, Brussels, Belgium, P22

- 2. The structure and catalytic properties of monodisperse Pd/SiO₂ prepared by Controlled Colloidal Synthesis (CCS)**
A. Beck, A. Horváth, D. Horváth, Zs. Koppány, Z. Schay, L. Guzzi, A. Szűcs, L. Turi, I. Dékány, Zs. Horváth and Z. Zsoldos
9th International Symposium on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 20-24 July 1998, Southampton, England, **P119**