Arany/átmenetifém-oxid határfelület módosítása: a szerkezet és a katalitikus tulajdonságok közötti összefüggés vizsgálata

Doktori értekezés tézisei

Frey Krisztina

Témavezető: Guczi László

MTA Izotópkutató Intézet, Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztály,
Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék

2006

1. Előzmények, célkitűzés

Napjainkban a nanométerű 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 nanométerű 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) nanométeretű 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.

Publikációk

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, in press

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.

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