

# Hordozós fém nanorészecskék szabályozott előállítás

HORVÁTH Anita, BECK Andrea, SÁRKÁNY Antal és GUCZI László\*

MTA KK Izotópkutató Intézet, Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztály, Konkoly Thege M. u. 29-33. 1121 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Napjainkban a modern anyagtudomány felgyorsult fejlődésének lehetünk tanúi. Az űrtechnika, az elektronikai- és félvezető-ipar új típusú anyagokat igényel, melyek különleges mechanikai, optikai, kémiai tulajdonságokkal és különleges elektronszerkezettel rendelkeznek. Így a nanoméretű anyagok vizsgálata is egyre nagyobb szerepet kap, hiszen a néhány száz atomból álló részecskék a tömbfázistól eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek.

A modern anyagtudományban a 100-200 nm-nél kisebb részecskék kiemelt jelentőséggel bírnak, hiszen e határ alatt a részecskeméretből következően különleges fizikai és kémiai tulajdonságok lépnek fel. A néhány nanométeres részecskék rendkívül érzékenyek környezetük változásaira (hőmérséklet, atmoszféra, stb.). A nagy felület/térfogat arány következményeként nagy felületi szabadenergiával rendelkeznek, ezért instabilisak, és a termodinamikai hajtóerő a részecskék aggregációjához vezet. A részecskék összeolvadását, azaz a felületi energia csökkenését korlátozhatjuk, ha a nanoméretű egységeket egymástól viszonylag távol, szilárd felületű hordozóhoz kötjük. A heterogén katalízis az a terület, ahol a nanoméretű anyagok (fémek) hordozón szétoszlata már tulajdonképpen nagyon régóta használatban vannak. A hordozó felületén diszpergált rendszerint drága fém kis szemcseméretének köszönhetően nagy felületet biztosít a katalitikus folyamatok számára. A kis részecskeméret már magában vagy esetleg a hordozóval kialakított erősebb kapcsolat révén megváltozott katalitikus aktivitáshoz vezethet, amely nagymértékben eltér a tömbi fém viselkedésétől. A nanorészecskék megváltozott katalitikus aktivitása egyrészt a részecskék felületének megnövekedett reaktivitásával, másrészt különleges elektronszerkezeti sajátágaival hozható összefüggésbe<sup>1</sup>. A részecskeméret csökkenésével a felületen lévő atomok közvetlen szomszédainak száma egyre csökken, hiszen egyre nagyobb lesz a sarok- és élatomok hányada. A részecske rövid távú rendezettsége és a telítetlen koordinációs terű fématomokon lévő szabad vegyértékek speciális fizikai és kémiai sajátágok megjelenéséhez vezetnek, melyek általában a fémes jelleg megszűnésének határán, az 1-2 nm-es tartományban fokozottabban észlelhetők<sup>2</sup>.

A fémrészecskék különleges méretfüggő tulajdonságainak vizsgálatához olyan katalizátorkészítő módszerekre van szükség, melyek lehetőséget adnak a kívánt szerkezet és morfológia megvalósítására, azaz lehetővé teszik szűk méreteloszlással rendelkező, tiszta felületű, hordozós nanorészecskék előállítását. Kinetikailag stabil nanorészecskék előállítására többféle lehetőséget ismerünk. A fémionok fémrészecskékké történő redukciója során szükség van a részecskék méretének szabályozására, amely

megoldható például folyadék fázisban, ha optimálisra állítjuk a göcképződés és göcnövekedés sebességét<sup>3</sup>, vagy úgy, hogy a részecskék növekedését térbelileg korlátozzuk, például egy inverz micella magjában<sup>4</sup> vagy egy zeolit szuperüregében<sup>5</sup>. A fémrészecskék szabályozott módon történő előállítására folyadékfázisban kedvezőbb körülmények alakíthatók ki, mint a szilárd/folyadék vagy szilárd/gáz határfelületen, ezért a szol-módszer ugyancsak alkalmas technika heterogén katalizátorok készítésére, hiszen az előre elkészített, stabilizált fémrészecskék a szintézist követően a hordozóra köthetők<sup>6</sup>. Nanorészecskék előállítására reményteljes megoldásnak tűnik, ha jól meghatározott szerkezetű molekuláris fémkarbonil klaszterekből indulunk ki, és a stabilizáló ligandumokat szabályozott módon távolítjuk el. Ha a nanoméretű egységeket hordozón diszpergáljuk, a köztük lévő távolság megnövelhető, és ha a felületi vándorlási hajlamot csökkenteni tudjuk, stabilis nanoméretű fémrészecskéket kaphatunk. Minél erősebb a hordozó-fém kölcsönhatás, annál biztosabban stabilizálható a részecske, akár magasabb hőmérséklet esetén is, viszont a nagyon erős kölcsönhatás kerülendő, mert az kémiai változást okozhat (például a szemcse oxidációját). Ha tisztán a nanoméret okozta hatásokat akarjuk vizsgálni, akkor a fém és a hordozó közti kis mértékű töltésátvitel is zavaró lehet és gyakran a geometriai és elektronos hatások nem szétválaszthatóak.

A jelen közlemény katalitikus célra előállított hordozós nanorészecskék készítése és vizsgálata során szerzett tapasztalatainkat foglalja össze. Kiemelve az egyes módszerek előnyeit és hátrányait, a következő három előállítási módszer kerül tárgyalásra: fémrészecskék létrehozása (1) fémkarbonil-klaszterekből kiindulva, (2) zeolit-hordozót alkalmazva, (3a) folyadékfázisú redukció útján, a részecskék hordozóhoz kötésével és (3b) a részecskéknek a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében történő kialakítása révén. A szintetizált fém-hordozó rendszereket fizikai és kémiai módszerekkel jellemeztük.

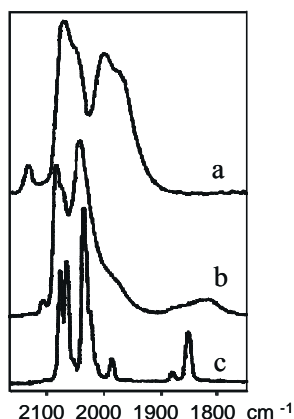
## 2. Fémkarbonil-klaszterektől a nanorészecskékig

Az ideális módszer fémrészecskék létrehozására a hordozóra felvitt molekuláris fémkarbonil-klaszterekből kiindulva az lenne, ha a fémváz jelentős összeomlása nélkül a CO ligandumokat el tudnánk távolítani, és így a következő lépés során – amely a kontrollált aggregáció - a néhány atomból álló szerkezetek lennének a létrejövő fémrészecske építőkövei. A valóságban lezajló folyamatok nem ilyen egyszerűek, ahogyan azt a SiO<sub>2</sub> és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozós vas-ruténium kétfémes karbonil klaszterek példáján látni fogjuk<sup>7-14</sup>.

\* Főszerző. Tel.: 1-392-2534; fax: 1-392-2703; e-mail: guczy@sunserv.kfki.hu

A hordozós Fe- és Ru-karbonilok készítése és jellemzése az alábbiak szerint történt. Oxigén és vízmentes közegben pentánban oldott  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  és  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$  molekuláris klasztereket vittünk fel részlegesen dehidratált  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozókra (vákumban 573 K-en kezelt) impregnálással, majd a mintákat vákuumban szárítottuk. A mintákat röntgenfluoreszcencia-spektroszkópiával (XRF), CO kemiszorpciós és FTIR technikával vizsgáltuk és a CO hidrogénezési reakciójában teszteltük.

A hordozóra vitt klaszterekből a CO ligandumok hőkezeléssel eltávolíthatóak, de a kezelés hatása nagyban függ a hordozó minőségétől és a klaszter-hordozó kölcsönhatás erősségétől. Alumínium-oxid hordozón ez utóbbi kölcsönhatás erős, így a klaszterszerkezet megbontásával egyidejűleg a felületi OH csoportok a Fe és Ru oxidációját okozzák. A részleges dekarbonileződés akár szobahőmérsékleten megtörténhet. A kevésbé reaktív  $\text{SiO}_2$ -n a felületi folyamatok még magasabb hőmérséklet esetén is sokkal lassabban játszódnak le, így a részleges dekarbonileződés, a klaszter részleges megbomlása és a többmagvú karbonilok keletkezése több különböző köztiterméket eredményez. A stabilitás természetesen a karbonil-klaszter összetételétől is függ. Például a  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  erősen hajlamos az oxidációra, és viszonylag gyorsan vas-oxid képződik a szilícium-dioxidon és az alumínium-oxidon is. Mindkét hordozón stabilis és jellemző köztitermékek a felületen kötött Ru-dikarbonilok ( $\text{Ru(III)(CO)}_2$ ,  $\text{Ru(II)(CO)}_2$ ,  $\text{Ru(0)(CO)}_2$ )<sup>7-14</sup>.

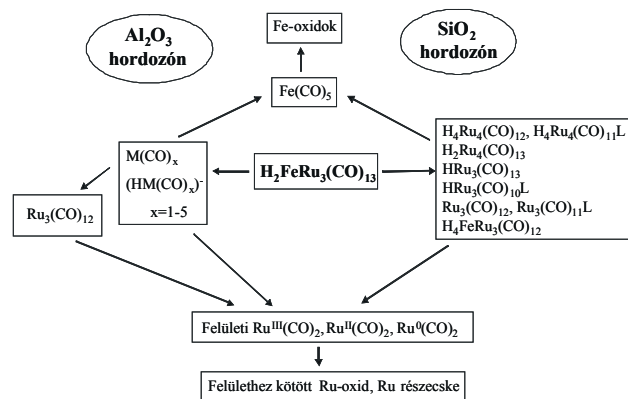


1. Ábra.  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$  FTIR spektruma (a) alumínium-oxidon, (b) szilícium-dioxidon és (c) hexános oldatban

A  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3$  és a  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}/\text{SiO}_2$  minták IR spektrumai különböző kölcsönhatásokat tükröznek (lásd 1. ábra (a) és (b)). A szilícium-dioxid hordozón az eredeti karbonil-klaszter kiszélesedett sávszerkezete látható (1. ábra (c)), mely gyenge fiziszorpcióra és egy enyhe szerkezeti torzulásra utal csupán. Ezzel ellentétben alumínium-oxidon az eredeti klaszter részleges elbomlásával keletkezett  $\text{Ru(III)(CO)}_2$  (2140, 2170  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Ru(II)(CO)}_2$  (2070, 2000  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Ru(0)(CO)}_2$  (2050, 1970  $\text{cm}^{-1}$ ) termékek észlelhetők, míg a vas-karbonil kötésnek nyoma sincsen<sup>9</sup>.

A 2. ábra az FTIR mérésekből szerzett ismereteink alapján a szilícium- illetve alumínium-oxid hordozóra vitt  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$  felületi átalakulásait mutatja, amelyeket a hordozó-klaszter kölcsönhatás és a hőkezelés irányított<sup>9-11</sup>. Szilícium-dioxidon számos különféle molekuláris klaszter képződik, míg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -on a klaszter vázszerkezetének megbomlása és a mobilis szubkarbonilok keletkezése

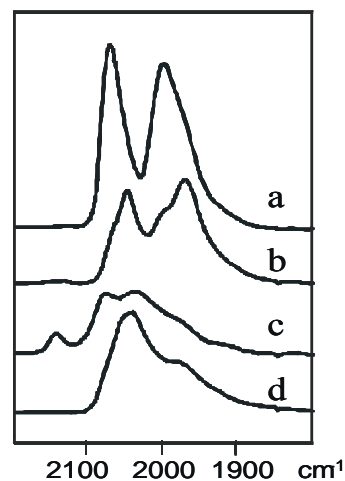
a fő irány. A további átalakulások mindkét hordozó esetében felülethez kötött dikarbonilokat eredményeznek,



2. Ábra.  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozókra vitt  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$  átalakulásai

amelyekben a Ru atomosan diszpergált. A Ru-dikarbonilek dekarbonileződési körülményei határozzák meg a fém végső diszperzitását.

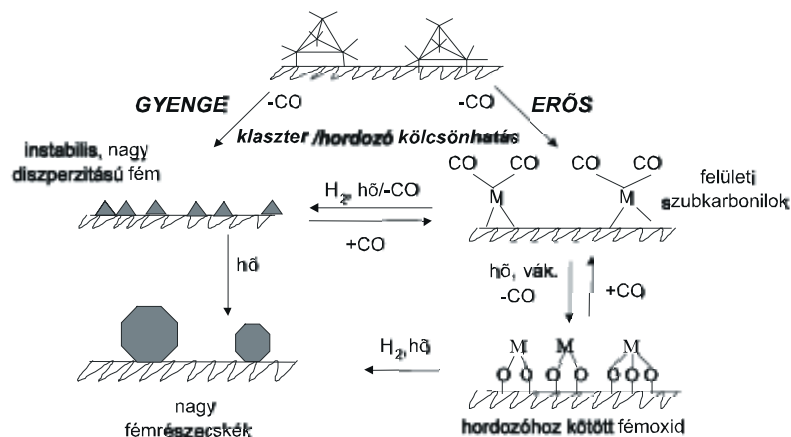
A 3. ábra (a) görbéje a  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vákuumban, 523 K-en végzett kezelése után kapott Ru(II)-dikarbonilek IR spektrumát mutatja. A CO/ $\text{H}_2$  keverékben 493 K-en nagy mennyiségű Ru(II)(CO)<sub>2</sub> redukálódik Ru(0)(CO)<sub>2</sub>-lá (3. ábra (b)). Izotópjelzéssel kimutattuk, hogy e karbonilokban a CO ligandumok a CO hidrogénezés szempontjából aktivált állapotban vannak<sup>15</sup>. A Ru-dikarbonilok 673 K-es vákuumkezeléssel (részben) reverzibilisen dekarbonilezhetőek, ahogy azt a hőkezelés utáni CO kemiszorpció során felvett spektrum bizonyítja (3. ábra (c)). A spektrum a Ru(III), Ru(II), Ru(0)-dikarbonilok újraképződését és ezzel párhuzamosan Ru-monokarbonilok keletkezését mutatja (2030  $\text{cm}^{-1}$ ), mely utóbbi a nagyobb Ru részecskék jelenlétére utal. A legnagyobb diszperzitási fokot a fenti kezeléssel lehet leginkább elérni.



3. Ábra. A  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$  FTIR spektruma különböző kezelése után: (a) 593 K/vákuum; (b) 493 K/ $\text{CO}/\text{H}_2$ ; (c) 673 K/vákuum+CO adszorpció 298 K-en; (d) 623 K/ $\text{H}_2$  + CO adszorpció szobahőmérsékleten

A  $\text{H}_2$  atmoszférában 623 K-en végzett kezelés többnyire a szubkarbonilok irreverzibilis dekarbonileződését és a fémrészecskék szinterelődését okozta, amint azt a megfelelő CO kemiszorpciós teszt (3. ábra (d) spektruma) érzékelteti:

a monokarbonil/dikarbonil megnövekedett aránya szembevetendő. Összefoglalva az eddigieket, a Ru-dikarbonil felületi formátumok stabilizálják a fém nagy diszperzitású állapotát. A gáz minőségétől függően a dekarbonileződés nagy diszperzitású fémfázist vagy hordozóhoz kötött oxid fázist eredményez. Mivel az előbbi nem stabilis, magasabb hőmérsékleten aggregáció miatt nagy Ru részecskék jönnek létre, melyeket már nem lehetséges újradiszpergálni. A fent említett nagy diszperzitású Ru-oxid fázis a szinterelődéssel szemben kevésbé érzékeny, így CO adszorpció útján



4. Ábra. Hordozó felületén kötött karbonilok fémrészecskékké történő átalakulási lehetőségei

Ha összehasonlítjuk a Ru- és Fe-Ru-karbonilokból előállított Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a kétfémes minták kemiszorpciós mérések alapján számolt részecskeátmérőjét (lásd 1. táblázat), láthatjuk, hogy a kétfémes prekursorok használata esetén kisebb részecskeméretet kaptunk, mely feltehetőleg azzal magyarázható, hogy a vas-oxid gátolja a Ru agglomerációját.

1. Táblázat. Karbonil-klaszterekből készült Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Ru,Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> minták részecskeméretei a CO kemiszorpciós mérésekből meghatározott diszperzitás alapján (gömb alakú részecskéket feltételezve)

Prekursor	d <sub>Ru</sub> (nm)
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	17
Fe <sub>2</sub> Ru(CO) <sub>12</sub>	4
H <sub>2</sub> FeRu <sub>3</sub> (CO) <sub>13</sub>	4

### 3. Fémrészecskék a zeolitváz üregeiben

Annak érdekében, hogy a fémrészecskék szinterelődését megakadályozzuk, a karbonil-prekursorokat egy zeolitváz üregeibe kellene bevinni, mely szterikus gátolná a részecskék növekedését. Az azonban nyilvánvaló, hogy még a legkisebb karbonil-klasztert sem lehetne beprésselni egy zeolit pórusaiba. Ha viszont fémion prekursorokat alkalmazunk, a zeolitrácsüregei hasznosíthatóak. Az Au/NaY, Au/HY és Au-Fe/NaY rendszerek vizsgálata során kapott eredményeinket keresztül szeretnénk bemutatni, hogyan képes a pórusszerkezet a zeolithordozós fémrészecskék méretének szabályozására. Ichikawa és munkatársai AuCl<sub>3</sub> monoréteggel borított zeolitokból készült NaY<sup>16</sup> és ZSM-5 hordozós<sup>17</sup> Au katalizátorokat vizsgáltak. Kang és munkatársai HAuCl<sub>4</sub> oldattal végzett ioncserével készítettek Au/NaY és Au-Fe/NaY katalizátorokat<sup>18</sup>. Az egyfém

a dikarbonil állapot ismét kialakítható<sup>13</sup>. A 4. ábra érzékelteti azt a folyamatot, amelynek során a hordozós fémkarbonilekből hordozós fémrészecskék keletkeznek. Az átalakulás függ a klaszter/fém-hordozó kölcsönhatásoktól, a hőmérséklettől, a gázatmosfera minőségétől. E módszert alkalmazva a nanorészecskék méretszabályozási lehetőségei meglehetősen korlátozottak, mivel a szinterelődési folyamat nehezen kézbe tartható, és végül viszonylag nagy és eltérő méretű fémrészecskéket kapunk.

arany esetében 10-40 nm-es részecskéket kaptak, melyek a méretüknél fogva csupán a zeolit felszínén helyezkedhettek el. Valószínűleg vagy a prekursor pórusokba vitele, de még inkább a részecskék szerkezeten belüli rögzítése nem volt sikeres. A vasat is tartalmazó mintákban a részecskeméret 5-8 nm-re csökkent, ami azt sugallja, hogy a vas jelenléte gátolja az arany szinterelődését.

Az zeolithordozós arany katalizátorokat Fraissard és munkatársai által kidolgozott módszer alapján készítettük, mely az ioncserével bevitt arany-etiléndiamin komplex autoredukcióján alapszik<sup>19,20</sup>. Az Au/HY, Au/NaY és Au-Fe/HY minták készítésekor megfelelő mennyiségű zeolitot adtunk a megfelelő prekursorok (Au(NH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> és (NH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>)SO<sub>4</sub>\*FeSO<sub>4</sub>\*4H<sub>2</sub>O) vizes oldatához, majd az Au autoredukcióját He áramban hajtottuk végre. A katalizátorok jellemzéséhez röntgenfotoelektron-spektroszkópiát (XPS) transzmissziós elektron-mikroszkópiát (TEM), <sup>129</sup>Xe adszorpciós és NMR vizsgálatokat használtunk. Tesztreakcióként pedig CO oxidációját alkalmaztuk.

2. Táblázat. Au/HY, Au/NaY és Au-Fe/HY minták részecskemérete és katalitikus aktivitása a CO oxidációs reakcióban (körülmények: 573 K, 10 mbar CO, 10 mbar O<sub>2</sub> és 180 mbar He)

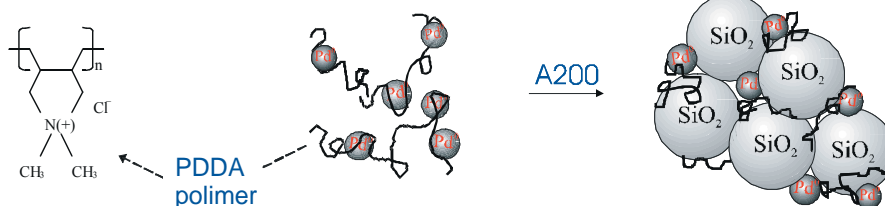
Minta	Fém tart. (m/m%)	d <sub>Au</sub> (nm)	TOF <sup>a</sup> (s <sup>-1</sup> )
Au/HY	0,89	3,7	7x10 <sup>-3</sup>
Au/NaY	1,3	3,6	9x10 <sup>-3</sup>
Au-Fe/HY	Au: 0,89 Fe: 0,46	5,6	2x10 <sup>-2</sup>

<sup>a</sup> TOF az Au részecskemérete alapján számolva, felületi Au atomra vonatkoztatva



Az egyfémű minták esetében az Au részecskemérete 3-4 nm körülnek adódott (2. táblázat). Az ilyen méretű részecskék a zeolit szuperüregeiben is elférhetnek<sup>21</sup>. Annak ellenére, hogy mindkét fém mennyisége a detektálási határ fölé esett, az Au 4f és a Fe 2p XPS jelei még egy 623 K-es oxidációt követő redukció után sem voltak észlelhetőek. Ez azt valószínűsíti, hogy a fémrészecskék a zeolit szuperüregeiben helyezkedtek el. A <sup>129</sup>Xe adszorpció és <sup>129</sup>Xe NMR vizsgálatok szintén ezt a feltevést erősítették meg<sup>22</sup>. Kang és munkatársainak eredményeivel ellentétben<sup>18</sup> a vas jelenlétében keletkezett Au részecskék egy kissé nagyobbak (5-6 nm) mint az Au/HY mintában találhatóak, viszont még hőkezelés után is megtartották eredeti méretüket. A vasnak az arany részecskeméretére gyakorolt eltérő hatása feltehetőleg a különböző előállítási módszerek tulajdonítható.

A tesztreakcióként alkalmazott CO oxidációs reakcióban a legaktívabbnak az oxidált/redukált Au-Fe/HY minta mutatkozott, míg a Fe/HY aktivitása egy nagyságrenddel kisebb volt (2. táblázat). Ez az eredmény mutatja a vasnak az arany részecskékre kifejtett promoteáló hatását, melyet a zeolit savassága jelentősen nem befolyásol. Az Au/FeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)<sup>23</sup> és Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>24</sup> minták esetében az aktív centrumok elhelyezkedését a vas/arany határfelülethez rendeltük. Az Au-Fe/HY katalitikus aktivitása kisebb, mint az Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mintáé, de nagyobb, mint az egyfémű Au-zeolit rendszereké. Feltehetőleg a különböző fémkomponensek a zeolit szuperüregeiben egymáshoz közel helyezkednek el, de az Au/Fe határfelület kicsi. A zeolitrács stabilizálta az arany



5. Ábra. Polimerrel stabilizált Pd szol adszorpciója a hordozó felületén (A200: Aerosil SiO<sub>2</sub>)

A stabilizálószer alkalmazását elkerülendő, de a folyadékfázisú redukció előnyeit (méretszabályozás) megtartva egy sajátos előállítási módszerként a kontrollált kolloidkémiai szintézis (Controlled Colloidal Synthesis, CCS) érdemel említést (lásd 6. ábra). Ebben az esetben a részecskénövekedés a hordozó szilárd/folyadék (Sz/F) határfelületi rétegében történik a prekursor ionok redukciója által<sup>27,28</sup>. A módszer alapja, hogy a hordozót egy etanol-tartalmú kétkomponensű oldószerkeletben szuszpendáljuk. Megfelelő elegyösszetételnél a redukálószerként ható etanol az adszorpció rétegben feldúsul, így a Pd ionok redukciója is itt zajlik. A fémrészecskék a hordozó felületének köszönhetően helyhez kötöttek, míg a folyadékfázis megfelelő mobilitást biztosít a fémionok és a redukálószer számára. A kezdeti göcképződés után a lassú redukciós folyamat egyforma méretű részecskéket eredményez további nukleációs folyamat beindulása nélkül<sup>29</sup>.

A 3. táblázatban szereplő Pd/SiO<sub>2</sub> katalizátorokat a következő módon készítettük és vizsgáltuk. Polidialildimetilammónium-kloriddal (PDDA) stabilizált és etanollal redukált

részecskéket és az 573 K-en végzett oxigénes és hidrogénes kezelések nem okozták a részecskék szinterelődését se az Au/HY se az Au-Fe/HY esetében.

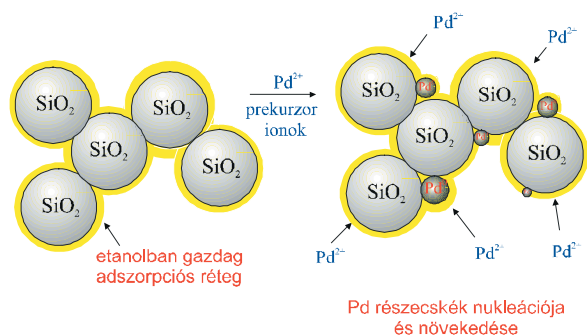
#### 4. Folyadékfázisban keletkezett nanorészecskék hordozóra kötve

A lehető legjobb módszer nanorészecskék előállítására nem csupán a részecskék növekedésének megakadályozása, hanem a nukleáció/részecskénövekedés sebességárányának szabályozása, mely egy folyadékfázisú redukcióban könnyebben megvalósítható.

Néhány nanométeres fémrészecskéket tartalmazó szolok előállítása a legtöbb katalitikusan fontos átmenetifém esetében már megtörtént<sup>25, 26</sup>. Az ilyen kis részecskék stabilitása csupán ionos vagy sztérikus stabilizátorokkal – általában nagy szerves molekulákkal vagy ionokkal – biztosítható. A legjobb módszer a nanorészecskék hordozóra vitelére maga az adszorpció. A sikeres adszorpcióhoz sokszor a hordozó módosítására (például megfelelő felületi töltés beállítása) vagy a stabilizátor minőségének változtatására van szükség. Az általunk alkalmazott szolos módszer alapjait sematikusan az 5. ábra mutatja. Első közelítésben a legoptimálisabb katalitikus aktivitást a tiszta fémfelület adja, ezért szükséges a szerves maradványok eltávolítása olyan módon, hogy az a fémrészecskéket ne befolyásolja, tehát ne okozzon szerkezeti átrendeződést.

Pd nanorészecskéket tartalmazó hidroszolt adszorbeáltattunk szilícium-dioxid hordozón (S1 és S2 minták), illetve Pd/SiO<sub>2</sub> katalizátorokat készítettünk a toluol-etanol oldószerkeletben szuszpendált SiO<sub>2</sub>-hoz Pd(II)acetátot adva és a redukció idejét variálva (TCCS1-4 jelű minták) vagy a víz-etanol oldószerkeletben szuszpendált SiO<sub>2</sub>-hoz Pd(II)kloridot adva és a PdCl<sub>2</sub> koncentrációját változtatva (VCCS1-3 jelű minták). A referenciaként használt impregnált Pd/SiO<sub>2</sub> minták PdCl<sub>2</sub> prekursor felhasználásával és különféle kalcinálási és redukálási hőmérséklet alkalmazásával készültek (I1-2 minta). XRF, TEM, CO kemisorpció, XPS, TPO technikákat és acetilén hidrogénezését használtuk a minták jellemzésére. A méretszabályozás lehetősége, a szerves maradványok eltávolíthatósága és a katalitikus aktivitás került összehasonlításra.

A 3. táblázat néhány előállítási körülménynek a Pd átlagos részecskeméretre és szórására gyakorolt hatását foglalja össze. A legkisebb részecskéket a szol-módszerrel kaptuk. A CCS részecskénövesztéses módszer nagyobb részecskéket eredményezett.



6. Ábra. Pd/SiO<sub>2</sub> katalizátor készítése a hordozó Sz/F határfelületében történő szelektív redukcióval

3. Táblázat. Pd/SiO<sub>2</sub> minták előállítási körülményei és részecskemérete

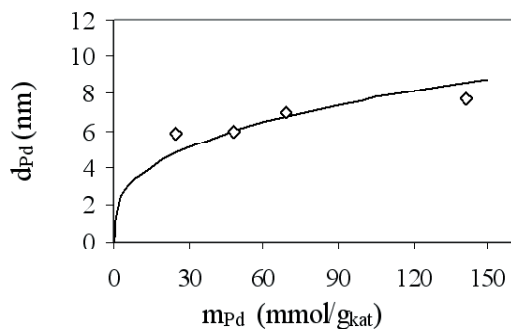
Minta	Fém tart. (w%)	d <sub>TEM</sub> (nm)	Változtatott paraméterek	
			Monomer/fém (mol/mol)	Etanol konc. (M)
S1 <sup>a</sup>	1,13	6,5±2,4	0,23	0,35
S2 <sup>a</sup>	1,08	3,2±1,0	1,25	0,93
Redukciós idő				
TCCS1 <sup>b</sup>	0,27	6,0±2,3	90	
TCCS2 <sup>b</sup>	0,52	6,0±2,5	180	
TCCS3 <sup>b</sup>	0,74	7,0±2,4	240	
TCCS4 <sup>b</sup>	1,50	8,0±2,5	720	
PdCl <sub>2</sub> koncentráció (mM)				
VCCS1 <sup>c</sup>	0,94	8,8±2,3	0,97	
VCCS2 <sup>c</sup>	1,84	13,1±4,5	1,94	
VCCS3 <sup>c</sup>	2,45	18,1±10,9	2,92	
Kalcinálás hőm. (K)      Redukció hőm. (K)				
I1 <sup>d</sup>	1,85	13,0±7,5	773	773
I2 <sup>d</sup>	1,18	5,5±4,1	573	573

<sup>a</sup> Szol-módszer (PdCl<sub>2</sub> etanos redukciója PDDA jelenlétében, vizes oldatban 335K-en, majd a szol adszorpciója A200-on)

<sup>b</sup> Részecskenyvesztés a Sz/F határfelületi rétegben (1g A200 SiO<sub>2</sub>, 94 cm<sup>3</sup> toluol, 6 cm<sup>3</sup> etanol, 30 cm<sup>3</sup> 45mM Pd(II)-acetát toluolos oldatban, 298K)

<sup>c</sup> Részecskenyvesztés a Sz/F határfelületi rétegben (2g A200 SiO<sub>2</sub>, 85 cm<sup>3</sup> víz, 10 cm<sup>3</sup> etanol, 80 cm<sup>3</sup> PdCl<sub>2</sub> vizes oldata, 338 K, 60 min redukciós idő)

<sup>d</sup> Impregnálás PdCl<sub>2</sub> vizes oldatával



7. Ábra. A részecskeméret változása a redukált Pd függvényében a részecskenyvesztéses módszer esetében: (-) elméleti görbe, (◊) valódi minták

Megállapítottuk, hogy a részecske méretének változása összhangban van az elméleti számítások során nyert eredményekkel. Ez utóbbi az átlagos részecskeátmérőnek ( $d_{Pd}$ ) változását írja le a redukált palládium mennyiségének ( $m_{Pd}$ ) függvényében, azaz  $d_{Pd} = (K/N_p)^{1/3} m_{Pd}^{1/3}$ , ahol  $K$ =állandó és  $N_p$ =részecskék száma, feltételezve, hogy a redukációs folyamat során a kezdetben keletkezett részecskék egyenesen növekednek, és a részecskék száma ( $N_p$ ) időben nem változik (7. ábra).

A kezdeti Pd<sup>2+</sup> ion koncentrációjának növelése a részecskék átmérőjének növekedését okozza (3. táblázat). A CCS módszer esetében az előállítás különböző paramétereinek

változtatásával kapott összefüggés, mely a részecskeátmérő és a redukált palládium mennyiségének viszonyát írja le (lásd fentebb), arra utal, hogy jelentős méretcsökkenés csupán kis Pd tartalmú minták készítésével lehetséges. A szol-módszer esetében a fém tartalom sokkal rugalmasabban változtatható<sup>30</sup>. A szilárd/folyadék határfelülethez köthető részecskenyvesztés (CCS) és a szol-módszer is szűkebb méreteloszlást eredményezett, mint az impregnálás. A VCCS2 és VCCS3 minták esetében a méreteloszlás viszont jelentősen kiszélesedett: a nagyobb Pd<sup>2+</sup> koncentráció megnövelte a redukációs sebességet, amely feltehetőleg elegendően nagyra vált ahhoz, hogy a redukáció alatt elhúzódnak a nukleációt okozzon.

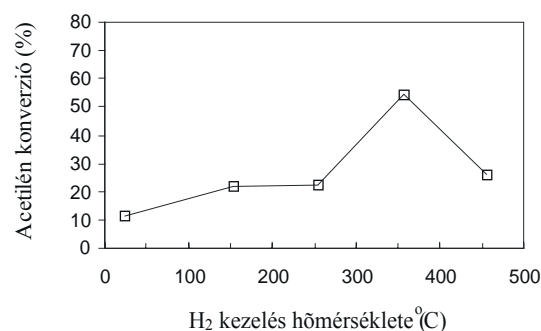
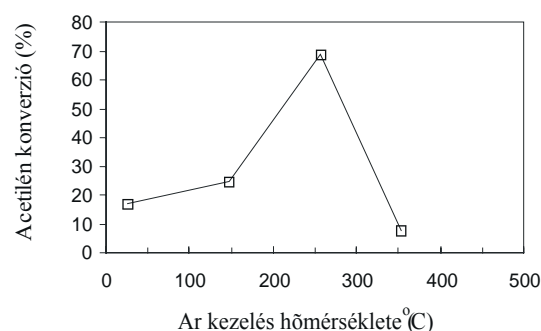
A 4. táblázat tartalmazza néhány Pd/SiO<sub>2</sub> mintában található szerves maradványok mennyiségét. A TPO mérések során keletkezett CO<sub>2</sub> a szénmaradványok jelentős mennyiségére utal, kivéve az impregnálással kapott mintákat. A viszonylag magas hőmérsékleten észlelhető CO<sub>2</sub> képződés azt sugallja, hogy e szerves maradványok főként a hordozó felületén találhatóak, feltehetőleg a fémrészecskék közelében. E feltevést az XPS és a CO kemiszorpciós mérések is megerősítették<sup>31,32</sup>. A szerves maradványok 573 K-es levegős kezeléssel eltávolíthatók voltak, mely azonban előidézte a Pd oxidációját is. A 353 K-en végzett hidrogénes redukció a Pd fémes állapotát az eredeti méreteloszlással állította vissza, ahogyan azt a TEM alapján kapott részecskeméretek is igazolták<sup>31</sup>.

**4. Táblázat.** Pd/SiO<sub>2</sub> minták szénmaradványainak vizsgálata TPO módszerrel

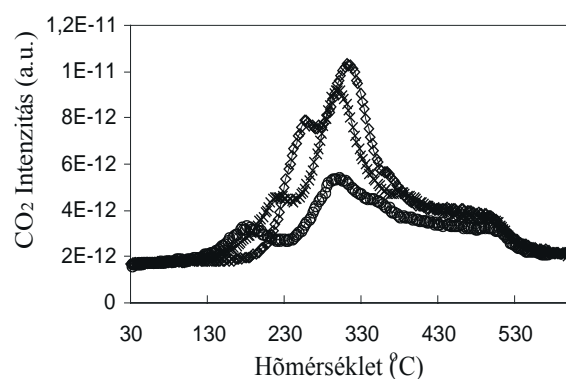
Minta	Keletkezett CO <sub>2</sub> (w % C <sub>s</sub> )	A CO <sub>2</sub> képz. maximuma(i) (K)
S1	0,24	633
S2	0,53	540, 590
TCCS3	0,09	563
VCCS1	0,07	568
II	0,006	368, 653

Érdekes feladat azt megvizsgálni, hogy vajon az előállítás körülményeiből adódó szerves maradványok jelenléte milyen mértékben módosíthatja egy katalitikus reakció lefutását. E célból a legtöbb szerves maradványt tartalmazó S2 mintát választjuk, hiszen e minta esetében a CO molekula által hozzáférhető szabad Pd felület ( $D_{CO}=13\%$ ) eltért a TEM által meghatározott geometriai felület értékétől ( $D_{TEM}=36\%$ ), ami arra utal, hogy a Pd részecskék felülete részben fedett. Az acetilén hidrogénezési reakcióját tesztként használva megállapíthatjuk, hogy a minta „ahogy jött” állapotban is képes a reakciót katalizálni. Az igazi érdekességet azonban az adja, hogy bizonyos enyhe előkezelési körülményeket (nem oxidáció) alkalmazva az acetilén konverziója megnövekedik. Az argonos illetve hidrogénes kezelést követő aktivitás-növekedés a 8. Ábrán követhető nyomon.

Szembetűnő a 343°C-os hidrogénezés utáni aktivitásbeli ugrás. A még magasabb hőmérsékletű hidrogénezés viszont (450°C) kevésbé aktív katalizátort eredményez, feltehetőleg a felület mérgeződése és szinterelődése következtében. Az argonos atmoszférában végzett előkezelés konverziót növelő hatása 263°C-nál éri el a maximumát. A 8. Ábrán látható aktivitásbeli növekedés arra utal, hogy a Pd centrumok a reaktáns acetilén számára egyre jobban hozzáférhetővé válnak, illetve a PDDA fragmentációjakor úgy módosulnak, hogy ez reakciósebességi változást okoz. A PDDA fragmentációját TPO-val és TPD-vel követve az a következtetés vonható le, hogy a polimerláncról metilcsoportok távoznak. A konverziós görbék maximumához tartozó állapotban a PDDA csupán részlegesen bomlott, nem távozott el teljes mértékben, ahogyan azt a 9. ábra TPO görbéi is alátámasztják. A további 400°C-on végzett kalcinálás természetesen eltávolítja a szerves maradványokat, viszont bizonyos fokú szinterelődést okoz. Úgy tűnik tehát, hogy a felületen maradt polimerláncoknak a kis Pd részecskék stabilizálásában is szerepe van<sup>33</sup>.



**8. Ábra.** A szerves maradványok részleges eltávolításának hatása az S2 minta katalitikus aktivitására (acetilén hidrogénezése)



**9. Ábra.** Az S2 minta TPO görbéi: (◇) „ahogy jött” állapotban; (x) Ar/263°C előkezelés után; (○) H<sub>2</sub>/343°C előkezelés után

## 5. Összefoglalás

Munkánk során hordozós nanorészecskéket vizsgáltunk, melyeket a következő módon állítottunk elő: (1) fémkarbonil klaszterekből kiindulva, (2) zeolit hordozót alkalmazva és (3) folyadékfázisban részecskéket képezve majd hordozóra kötve, illetve a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében kiredukálva.

A részecskeméret leghatékonyabban a szol-módszerrel szabályozható. Nehézséget jelenthet a stabilizátor eltávolítása, de ez az itt bemutatott esetekben a részecskeméret jelentős változása nélkül megoldható volt.

A szilárd/folyadék határfelületi réteghez kötött részecskenyomosztás módszere a méretszabályozás szempontjából, főként a mérettartomány kiszélesítését tekintve, további vizsgálatokat igényel. A CCS által kapott minták viszonylag „ártatlan” és eltávolítható szénzennyézést tartalmaznak.

Zeolitokkal megvalósítható a méretszabályozás, ha a fémkomponens bevihető és stabilizálható a pórusok belsejében. A fém beviteléhez léteznek megfelelő technikák, de a részecskék pórusokban tartása már jóval összetettebb feladat.

Tekintve a méretszabályozás nehézségeit, a fémkarbonil-klaszterek használata nanorészecskék előállítására nem

tűnik megfelelő eszköznek. A szinterelődés egy olyan folyamat, amelyet nagyon nehéz kézben tartani.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA (T034920 és T032017) támogatását.

### Hivatkozások

- Che, M.; Bennett, C. O. *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 55.
- Schmid, G.; Maihack, V.; Lautermann, F.; Peschel, S. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589.
- Busser, G. W.; van Ommen, J. G.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1651.
- Boutonnet, M.; Kizling, J.; Mintsá-Eya, V.; Choplin, A.; Touroude, R.; Maire, G.; Stenius, P. *J. Catal.* **1987**, *103*, 95; Kishada, M.; Umakoshi, K.; Ishiyama, J. I.; Nagat, H.; Wakabayashi, K. *Catal. Today* **1996**, *29*, 355.
- Homeyer, S. T.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1989**, *118*, 266.
- Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M.; Coluccia, S.; Martra, G. *Catalysis Today* **2000**, *61*, 165.
- Beck, A.; Dobos, S.; Guzzi, L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3220.
- Böszörményi, I.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *12*, 5.
- Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 135.
- Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 145.
- Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *134*, 203.
- Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *144*, 37.
- Guzzi, L.; Beck, A.; Dobos, S. *J. Mol. Catalysis* **1992**, *74*, 317.
- Guzzi, L.; in Phillips, M. J. and Ternan M. (eds.), *Proc. 9<sup>th</sup> Intern. Congr. Catalysis*, Chem. Inst. of Canada, Ottawa, **1989**; Vol. 5, p. 114.
- Beck, A.; Dobos, S.; Guzzi, L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3220.
- Salama, T. M.; Ohnishi, R.; Shido, T.; Ichikawa, M. *J. Catal.* **1996**, *162*, 169.
- Qui, S.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.* **1997**, *98*, 2719.
- Kang, Y.-M.; Wan, B.-Z. *Catal. Today* **1997**, *35*, 379.
- Guillemot, D.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J. *Catal. Letters* **1996**, *41*, 143.
- Guillemot, D.; Borovkov, V. Yu.; Kazansky, V. B.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3587.
- Jaeger, N. I.; Ryder, P.; Schulz-Ekloff, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1984**, *18*, 299.
- Horváth, D.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J.; Guzzi, L. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 153.
- Guzzi, L.; Horváth, D.; Pászti, Z.; Tóth, L.; Horváth, Z. E.; Karacs, A.; Pető, G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3183.
- Horváth, D.; Tóth, J.; Guzzi, L. *Catal. Letters* **2000**, *67*, 117.
- Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Joussen, T.; Köppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129-177.
- Duff, D. G.; Baiker, A.; Edwards, P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 96.
- Dékány, I.; Nagy, L.; Túri, L.; Király, Z.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *Langmuir* **1996**, *12*, 3709.
- Király, Z.; Dékány, I.; Mastalir, Á.; Bartók, M. *J. Catal.* **1996**, *161*, 401.
- Beck, A.; Horváth, A.; Szűcs, A.; Schay, Z.; Horváth, Z. E.; Zsoldos, Z.; Dékány, I.; Guzzi, L. *Catal. Letters* **2000**, *65*, 33.
- Horváth, A.; Beck, A.; Koppány, Zs.; Sárkány, A.; Guzzi, L. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *182-183*, 295.
- Horváth, A.; Beck, A.; Sárkány, A.; Koppány, Zs.; Szűcs, A.; Dékány, I.; Horváth, Z. E.; Guzzi, L. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 147.
- Horváth, A.; Beck, A.; Sárkány, A.; Guzzi, L. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 219.
- Sárkány, A.; Beck, A.; Horváth, A.; Révay, Zs.; Guzzi, L. *Applied Catal. A: General* **2003**, *253*, 283.

### Controlled formation of supported metal nanoparticles

The present paper summarizes the experiences resulting from our earlier and recent works, which consider the preparation of supported metal nanoparticles for catalytic purposes. Three preparation methods are discussed: (i) starting from metal carbonyl clusters, (ii) using zeolite support and (iii) growing particles in liquid phase followed by deposition on support or forming them on the support in solid/liquid interfacial layer. We intended to highlight the advantages and disadvantages of the different techniques. As for the (i) method, the ideal way is to remove CO ligands maintaining the non-disrupted metal framework which could serve as building blocks for nanoparticles in a controlled aggregation. However, the real transformation is far more complex which is presented by the example of Ru (and Fe-Ru) carbonyl clusters supported on silica and alumina. Our results show that decarbonylation depending on the gas atmosphere produces highly dispersed metallic Ru or support bonded Ru-oxide. The former is not stable at higher temperature and aggregation forms large Ru particles, while the latter highly dispersed Ru-oxide is much more stable against sintering, and by CO chemisorption the dicarbonyl state can be reformed. Size-controlled preparation of the nanoparticles in this way is rather limited, because the sintering cannot easily be controlled and it produces rather non-uniform large metal particles. By our work

on Au/NaY, Au/HY and Au-Fe/NaY systems we wish to illustrate how the controlling effect of the pore structure on the size of metal particles supported on zeolites, operates (method (ii)). In the case of the monometallic samples the gold particle size was found to be around 3-4 nm. The particles of this size can be accommodated inside the zeolite supercages. According to our measurements, Fe and Au components are in the neighbourhood of each other in the zeolite supercage, but presumably only small amount of gold/iron oxide perimeter is formed. The best possible way in preparation of nanoparticles is to control the ratio of nucleation/growth rate, which successfully can be done in liquid phase reduction (method (iii)). Formation of Pd nanoparticles in the form of metal sols in the presence of stabilizers and their adsorption on silica support results in highly dispersed heterogeneous catalysts. For avoiding the use of stabilising agents, a relatively new method is introduced, viz. the "Controlled Colloidal Synthesis" (CCS). In this case, the Pd particle growth proceeds by reduction of precursor ions in the solid/liquid interfacial layer formed on silica. The smallest particles were prepared by sol technique (3 nm), while CCS method gave larger particles. The relatively high temperature of CO<sub>2</sub> formation during TPO suggests, that the carbonaceous contamination is located mainly on the support likely in close vicinity of metal



particles (except for sample containing much stabilizer). The polymer-stabilized Pd particles after adsorption on silica provided a catalyst showing acceptable hydrogenation activity in acetylene hydrogenation. However, pretreatments in  $H_2$  or Ar brought about an increase in the hydrogenation rate of acetylene due to enhancement in the number of available surface sites caused by partial removal of stabilizer during the preceding treatments.

In conclusion, the particle size can be most efficiently controlled using sol deposition method. Problems can arise with the elimination of stabilising agent, but in the presented cases it

could be removed without significant change in the particle size. The particle growth in solid/liquid interfacial layer needs further investigation for the size control in wider particle size range. The product of this method contains rather "harmless" and removable carbonaceous residues. Zeolites accomplish size regulation, when the metal component is introduced and retained indeed in the pores. There are proper methods for the former requirement, but stabilisation of the particles inside the pores is a complex process. The use of metal carbonyl clusters as precursors of nanoparticles seems to be not efficient regarding the difficulties of size regulation. Sintering is a process difficult to control.