

FÉM NANORÉSZECSKÉK KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI

Guczi László

a kémiai tudomány doktora, MTA Kémiai Kutatóközpont Izotóp- és Felületkéimiai Intézet
guczi@alpha0.iki.kfki.hu

Hordozós, közel egyforma méretű fém nanorészecskék előállítása, jellemzése és katalitikus sajátságainak tanulmányozása a 21. század nagy kihívása. Ily módon ugyanis különleges, nagy szelektivitású katalizátorok előállítása válik lehetségessé, továbbá a legmodernebb fizikai és kémiai módszerek felhasználásával a fémkatalízis mechanizmusának megértéséhez is közelebb juthatunk. Munkánkban néhány fizikai (elektronsugaras litográfia – ESL és pulzus lézer párologtatás – PLD technika), valamint nedves kémiai eljárás (fém-szol előállítás, *Controlled Colloidal Synthesis* – CCS), segítségével előállított modell- és hordozós, elsősorban aranykatalizátorok tulajdonságait mutatjuk be. Az ESL által sikerült $25 \pm 0,5$ nm átmérőjű részecskéket előállítani szabályos kétdimenziós elrendeződésben egyforma részecskék közötti távolságokkal (50 ± 2 nm) és egyforma magassággal ($20 \pm 0,5$ nm). A részecskék szűk mérettartományának és a hosszú távú rendeződésének (cm^2) köszönhetően az ESL által készült rendszermodell katalizátorként használható. A PLD által készített részecskék mérete 2–50 nm határok között változik a párologtatásnál használt nyomástól függően. Sol módszerrel stabilis, néhány nanométer átmérőjű palládiumrészecskék állíthatók elő. A nanorészecskék szerkezetének, morfológiájának tanulmányozása transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), atomi erő mikroszkópia (AFM), ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS) segítségével történt.

Bevezetés

Az anyagi részecskék bizonyos határon túli (1–10 nm tartományban) méretcsökkentése döntően befolyásolja a részecskék morfológiáját és elektronszerkezetét, ez viszont döntő mértékben befolyásolja a makroszkopikus tulajdonságokat. A méretcsökkentésnek nemcsak a kémiai és katalitikus tulajdonságok megváltoztatására van hatása, hanem a komplex funkcionális tulajdonságok megteremtését is befolyásolja, melyekről már készült összefoglalás (Gyulai, 2001).

A nanorészecskék előnyei – mint azt részben már említettük is – kis méretükből következnek: a morfológiából adódóan a felület/térfogat aránya jelentősen megnövekszik, következésképpen növekszik az élek, sarkok és hajlatok száma. Ez a felületi feleslegenergia megváltozásához, nevezetesen a felületi atomok koordinációjának csökkenésével, a szabad vegyértékek számának növekedéséhez vezet, és így a nanorészecskék reakcióképessége is megváltozik. A rendszer azonban metastabilis, viszonylag könnyen átrendeződik, és a hordozó felületén vándorol, így a részecskék összenövése, ezáltal méretnövekedése következhet be. Éppen ezért igen fontos a részecskék stabilizálásának fenntartása és az átrendeződés megakadályozása.

A méretcsökkenés másik eredménye az elektronszerkezet megváltozása. A Fermi-nívó eltolódik a tömbi anyagon mérthez ké-

pest, és az állapotsűrűség (local density of states – LDOS) is megváltozik. Ez viszont a nanorészecske és a szubsztátum, vagy a reaktáns közötti kötés erősödésével vagy gyengülésével jár együtt. A kötéserősség változása viszont lehetőséget ad másfajta kötések felbomlására illetve képződésére, így a kémiai szelektivitás befolyásolására adott katalitikus reakcióban.

Jól ismert tény, hogy az átmeneti fémek felületi szerkezete befolyásolja, sőt egyes esetekben döntően meg is határozza a reakciók sebességét és szelektivitását. Számos esetben az atomi lépcsők és hajlatok koncentrációja határozza meg az egyes elemi reakciólépések viszonyát, ami az átalakulási sebesség és a szelektivitás megváltozásához vezet. A különböző felületi helyek eltérő aktivitásából következően a különböző orientációjú egykristály-felületen lejátszódó reakcióutakat a felületi helyek eltérő aktivitása szabja meg.

A katalizátorok viselkedését tekintve az egykristályok ideálisak a felületi szerkezet hatásának tanulmányozására, számos ipari oxidhordozós fém nanorészecskét (átmérőjük 1-100 nm) tartalmazó katalizátor viselkedése azonban így nem tanulmányozható. A részecskeméret megváltoztatása hatással van a katalizátor számos tulajdonságára, mint például a részecskék (i) felületi szerkezete, (ii) eloszlása és (iii) elektron-kölcsönhatása a szubsztátummal. Hasonló módon kialakulhat a nanorészecske és az (oxid) hordozó között is kölcsönhatás, és ez az eredő katalitikus aktivitást illetve szelektivitást is megváltoztatja (ez nem létezik nagyobb fémrészecskék és a hordozó között). Ezenkívül a hordozón lévő felületi részecskék közötti távolság megváltozása is hatással van a szubsztátum ún. „túlcsordulási” (spillover) folyamataiban részt vevő felületi alakzatok stabilitására.

Nanorészecskék előállítása

Az irodalomban számos különféle nanorészecskéket előállító módszer ismeretes. A

modellkatalizátorok előállítására az egyik ilyen technika a fémek vákuumban történő párologtatása jól definiált szerkezetű hordozóra monoatomos rétegnél kisebb borítottsággal (Poppa, 1984; Somorjai, 1997). Könnyen elérhető, hogy az átlagos részecskeméret-intervallum 1,5 és 30 nm között legyen. A zeolitvázba beépülő részecskék méreteit a pórus- illetve a szuperüregek mérete határozza meg, amelyek az 1-2 nm tartományban esnek (Sachtler, 1993; Guzi, 1997). A 2-5 nm részecskeméret és keskeny méreteloszlás elérésére újszerű eljárást fejlesztettek ki (mikroemulziós technika), amelyben felületaktív anyag, olaj és víz keverékét használják (Touroude, 1992). Azonos részecskeméretű fémszolgok szintén alkalmasak hordozós fémkatalizátorok előállítására (Bönnemann, 1994). Ezeknek a módszereknek nagy előnye, hogy képesek szűk méreteloszlással kicsiny méretű részecskéket létrehozni. Hátrányuk viszont az, hogy ezáltal nem lehet egyforma elrendeződést biztosítani a hordozó felületén.

Egyforma elrendeződésű részecskék felületi koncentrációja általában csak pár négyzetmikrométeres területre korlátozódik. Az újabban bevezetett „forgótárcsás” (spin-coating) technika segítségével a katalizátor prekursorát oldat fázisból viszik fel a szubsztátumra (Doomkamp, 1995). Az oldat legnagyobb része a korongról eltávozik, de egy vékony réteg a korongon marad, amely megfelelő kezelések után használható egyforma méretű részecskék előállítására. E technikák alkalmazása a kicsiny felület miatt a modellkatalizátorok előállításában igen korlátozott.

Jelen tanulmányunkban nem ismertetjük részleteiben az eddig használt összes módszert, ezért csak (i) az elektronsugár litográfia (ESL) módszerét (amellyel egyforma méretű fém nanorészecskék szabályos elrendezésben állíthatók elő), (ii) a pulzus lézer párologtatás (PLD) módszerét, valamint (iii) a kolloid módszert írjuk le. A cél mind-

három esetben 1-10 nm átmérőjű részecskék kontrollált előállítására. Továbbá be kívánjuk mutatni a modellkatalizátor különböző technikákkal történő jellemzését, valamint a rajtuk lejátszódó katalitikus reakciókat.

A fentiekben közölt részecske-előállítási módszerek biztosítják ugyan a fent megjelölt célok némelyikét, egyetlen technika sem képes azonban létrehozni egyforma méretű részecskékből álló szabályos kétdimenziós részecskehálót. A hordozós modellkatalizátornak: (1) meglehetősen nagy fémfelülettel (1mm^2) kell rendelkeznie ahhoz, hogy mérhető mennyiségű reakciótermék keletkezzék, (2) 1-10 nm közötti átmérőjű részecskékből kell állnia és (3) a fém/hordozó megfelelő kombinációjára kell figyelemmel lenni. Az ESL egyforma méretű nanorészecskéket szabályos kétdimenziós rácszerű eloszlásban hoz létre nagy felületen (cm^2). A PLD is nagymértékben független a kívánt anyagtól, és új eljárás a nanorészecskék készítésére.

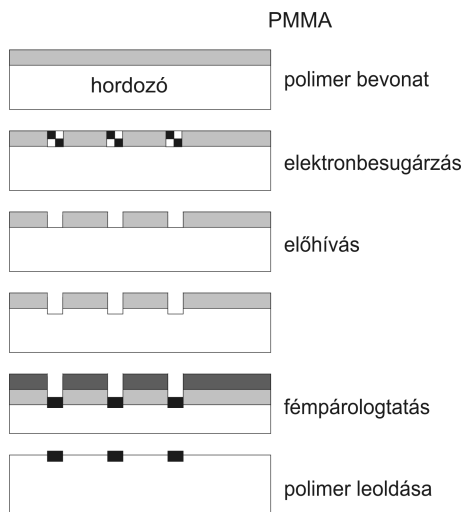
Elektronsugár litográfiával (ESL) előállított nanorészecskék

Annak érdekében, hogy megvizsgálhassuk a részecskeméret és a részecskék közti távolság hatását katalitikus reakciókban, modellrendszert kell használni, amelyben elemi követelmény az egyforma méretű részecskék előállítása, a részecskék közötti egyforma távolságokkal. Ilyen célra alkalmas az elektronsugár litográfia. Az ESL módszert kiterjedten használják a 100 nm alatti méretű, szabályos elrendezésű részecskék előállítására (Jacobs, 1996), és fő előnye más litográfiai technikákkal szemben (röntgen vagy ultraibolya gerjesztés) (1) a nagy térbeli felbontás, (2) a fókusz széles területen való mozgatása és (3) elfogadható sugárnyalábelőállító lehetősége (nincs szükség szinkrotron forrásra). A modern ESL rendszer néhány nanométer vastagságú, 10 nm átmérőjű részecskék előállítását teszi lehetővé. Az ESL eljárás fázisainak vázlata az 1. ábrán látható.

Az eljárás első lépésében elektronérzékeny polimert (például polimetil-metakrilátot, PMMA) *spin-coat* eljárással felrétegeznek a hordozóra. Azután számítógép által tervezett mintázat kerül a polimer rétegbe, amit pontosan irányított elektronsugár hoz létre. Így az elektronbecsapódás helyein a polimerréteg roncsolódik, és könnyen kioldható. A sérült polimer helyek kioldása után fémbevonatot párologtatnak az így módosított polimer rétegre, végezetül a maradék, nem sérült polimer réteget is leoldják a felületről (lift-off). A korábban roncsolt polimer helyeken a fémrészecskék szabályos elrendezésben maradnak vissza.

Nanorészecskék készítése lézer abláció (PLD) módszerével

Az Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetben az Izotóp- és Felületkémiail Intézzel közösen fém-nanorészecskék előállítására impulzus lézeres párologtatást (PLD), vagy más néven lézer ablációt alkalmaztak (Pásztai et al., 1997a). A PLD technikában a fém célanyag felületét lézerrel bombázzák. 30 ns



1. ábra • Elektronsugár litográfia vázlatos elrendezése

időtartamú 2 J energiájú impulzus Nd-tüveg lézerből származó impulzust használnak. A 30 ns időtartam alatt a fém felületi rétege energiát abszorbeál, megolvad a felületi fémréteg, majd plazma keletkezik, felrobban, és a megolvadt fémrészecskék a szubsztátum felületére párolognak. Párolgatás alatt a térben uralkodó nyomás 3×10^{-7} mbar. A keletkezett fém részecskéiből álló vékony réteg vastagságát kvarc kristály oszcillátorral mérték. A bombázott fém felületi hőmérséklete a lézersugárzás, a termikus diffúzió és a célanyag függvénye. Megfelelő beállítással sikerült nanorészecskéket felvinni a célponttal szemben elhelyezett hordozóra, például $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ egykristályra.

A PLD folyamat során előállított fémrészecskék méretét a párolgató kamrában uralkodó nyomás jelentősen befolyásolja. Például réz nanorészecskék mérete $\text{Si}(100)$ egykristályon vákuumban párolgattva 40 nm, míg 1 mbar nyomású argont tartalmazó térben 5 nm, amint ezt a 2. ábra mutatja.

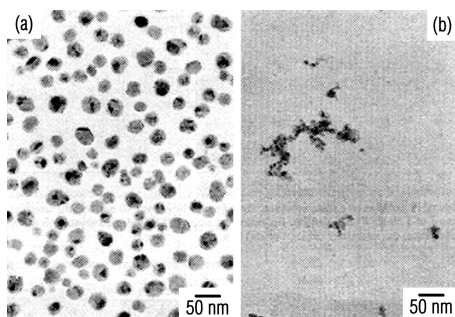
A vákuumban kialakult fémfilmről azonos szintén fém nanorészecskék állíthatók elő, ha a kialakult réteget 0,5 és 1,5 keV energiájú Ar^+ ionokkal bombázzák (Pásztai et al., 1997b).

A nanorészecskék kiemelkedő katalitikus aktivitása az arany nanorészecskék esetében

a legszembetűnőbb. Jól ismert a tömbi arany (például aranyékszerek, gyűrűk, stb), ellenállóképessége mindenfajta korrózióval szemben, ami igen kicsiny reakcióképességre mutat. Jelentős katalitikus aktivitás tapasztalható ugyanakkor a 3–4 nm átmérőjű aranyrészecskéken, különösen akkor, ha ezek például TiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , stb. oxidhordozón vannak elhelyezve (Haruta, 1997). Japánban például „szagtalanító”-ként használják ezeket, mivel már szobahőmérsékleten is jól működnek. Az arany nanorészecske továbbá számos más reakciót is katalizál, mint például a NO redukcióját, a CO_2 hidrogénezését, a metanol katalitikus bomlását. Számos egyéb kísérlet szerint ez a hatás a 3–4 nm átmérőjű arany nanorészecskék jelenlétének és az arany/oxid hordozó kölcsönhatásnak tudható be.

Kétségtelenül a jövő technológiáját vetíti elénk az arany nanorészecskék alkalmazása. Megemlítendő például a víz-gáz reakció (az a tüzelőanyag-celláknál játszik szerepet), ami az $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ katalizátoron a szénmonoxidot távolítja el a hidrogéngázból, mint a tüzelőanyag-cella egyik komponenséből. A reakció kisebb hőmérsékleten gazdaságosabban történik, mint a ma ismert katalizátorokon. Hasonlóan, az arany nanorészecske hatékony katalizátora nyomnyi szénmonoxid eltávolításának hidrogéngázból. Ez azért fontos, mert a szénmonoxid erősen mérgezi a tüzelőanyag-cellában elhelyezett, a hidrogén-oxigén reakcióra szolgáló katalizátort. Ezenkívül az aranykatalizátor a dízel motorok utóégető katalizátoraként is használható, amelyet igen kiterjedten kutatnak (Thompson, 2003; Cameron, et al., 2003).

Mi a titka az arany nanorészecskék kiváló katalitikus aktivitásának? Az arany nanorészecskék méretét tekintve felmerül a kérdés, hogy ilyen arany nanorészecskékben a fémes vagy az ionos állapot-e az aktív. Elektrospektroszkópiai vizsgálatok egyértelműen azt mutatják, a vegyértéksáv elektron-szerkezete megváltozik, ha a részecskék



2. ábra • PLD technikával készült rézfilmek TEM képe. (a) vákuumban párolt, (b) 1 mbar Ar atmoszférában párolt

mérete a kritikus 3–4 nm átmérőre csökken. Így a néhány száz atomból álló részecske elektronszerkezete a fém és az ionos állapot között van, és ez elősegíti az arany és hordozó közötti kölcsönhatás domináló tényezővé válását.

Összefoglalva megállapítható, hogy az arany nanorészecskék kimagasló katalitikus aktivitását (i) a fém állapotú aranyrészecskék (3–4 nm átmérőjű) és (ii) az amorf vas-oxid mint hordozó együttes jelenléte hozza létre. Így az aranyrészecske közvetlen környezetében fém/hordozó határfelület alakulhat ki, amelyen az oxigén hibahelyek elősegíthetik például az oxigén aktiválását.

Nanorészecskék előállítása kolloidkémiai módszerekkel

A fizikai módszerek mellett egyre nagyobb tért hódítanak a nanorészecskék nedves kémiai módszerekkel történő előállítási módszerei. A bevezetőben már említett zeolit üregeibe zárt nanorészecskék, a szol/gél technika és az inverz micellás előállítás a részecske méreteloszlását lényegében nem szabályozza.

A ma ismert leghatékonyabb módszer az ún. „kontrollált kolloid szintézis”, amelyben a gócképződés/részecskenyelődés sebességeinek aránya szabályozható. A módszer elve a következő: aerosol hordozó (SiO_2) felületén etanol/toluol elegyből kb. 1 nm-es vastag adszorpció határfelületi réteget hoznak létre, amelyben a Pd^{2+} -ionokat az etanol redukálja, ezáltal megindul a gócképződés a mellékelt séma szerint.

A fém góccok *in situ* képződnek a hordozó felületén, és stabilizálódnak. A részecske növekedése a határfelületi rétegben a prekursor ionok redukciójával történik. Lassú redukció esetén a kezdeti gócképződés homogén eloszlást mutat, és a góccok egyenletesen növekednek további gócképződés nélkül (Beck et al., 2000). A részecske méretét a gócképződés és a részecske-növeke-

dés sebességarányainak változtatása határozza meg.

A másik igen jól használható módszer a fém-szolk előállítása és felvitele a hordozóra. Ez esetben azonban a fém-szolk nem stabilisak, könnyen koagulálnak, így stabilizátor használata szükséges. A stabilizátorokat a szol adszorpciója után a felületről eltávolítják.

Megállapítható tehát, hogy a fém-prekursorok oldatban lejátszódó redukciója nanoméretű részecskéket eredményez, melyek megfelelő stabilizálási körülmények mellett megőrzik eredeti méretüket. A szolképződés során az oldatban jelen lévő polielektrolit szolgál stabilizátorként, mivel a fémrészecskéket körülvéve, megakadályozza azok aggregációját. A szolban lévő fémrészecskék szilárd felületen való megkötésével hordozós fémkatalizátor nyerhető.

A méretszabályozás egyszerre több, feltehetőleg egy irányba ható tényező változtatásával érhető el (például polimer és etanol mennyiségének növelésével). A hordozós mintákról készült TEM-felvételek szerint a fémrészecskék a hozzájuk hasonló méretű egyedi SiO_2 részecskék háromdimenziós hálózatszerkezetében, egyenletes eloszlásban találhatóak.

A katalizátorokban lévő fémrészecskék nulla oxidációs állapotban vannak (vagy parciálisan kissé pozitívan töltöttek az etanol/toluol elegyben készült mintákban), és nagyobb hőmérsékletű kezelések hatására nem szinterelődtek. Összehasonlítva a külföldi módon előállított katalizátorok felülete oxidálás/redukálás után sem változik számottevően (az oxidációs/redukációs kezelés utáni CO-kemisorpció csak csekély mértékű felületnövekedést jelzett).

A katalizátorok kiemelkedő aktivitást mutatnak a benzol hidrogénezési reakciójában. Kísérleteink igazolták, hogy az aktivitás megnövekedéséhez elegendő bizonyos mértékű felületi oxidáció, a kis hőmérsékletű redukciót megelőzően teljes tömbi oxidá-

cióra nincs szükség. Az általunk alkalmazott 80 °C-os hidrogénes kezelés után az előzetes oxidáció miatt sok hibahellyel rendelkező, rendezetlen Pd felület megmarad.

A kalcinálás utáni redukció hőmérsékletének változtatásával reverzibilisen változó reakciósebességi értékeket kaptunk. A nagyobb redukciós hőmérsékleten a Pd felület egyenetlensége kezd „kisimulni”, ami az aktivitás csökkenését eredményezi. Az ismételt oxidáció után az alacsony hőmérsékletű redukció révén létrejött rendezetlen Pd felület a hidrogén aktív formáját feltehetőleg ismét hatékonyabban hozza létre, és a benzol hidrogénezés reakciósebességének növekedését eredményezi.

Következtetések és összefoglalás

Mi tehát a következménye a fém részecskék méretcsökkentésének a katalízisre illetve a katalitikus aktivitásra? A katalizátor felületén a reagáló anyagok nemcsak maguk alakulnak át, hanem e kémiai reakciók a felület morfológiáját, összetételét, elektronos tulajdonságait, stb. is megváltoztatják. E változások legérzékenyebben a kis fémrészecskéket érintik, következésképpen a jelen nagy kihívása a néhány nanométer méretű részecskék szerkezete és reakcióképessége közötti összefüggések vizsgálata, azok stabilitásának, átrendeződésének és felületük, valamint a reagáló molekulák közötti kölcsönhatás következtében kialakuló ún. katalitikus rendszer sorsának nyomon követése. A kis részecskéket jellemzi nanométeres dimenziójuk, atomjaiknak rövid távú rendezettsége, és a részecskék kis mérete következtében megnövekedett számú sarkok, élek, hajlatok nagyobb reakcióképessége. E változások legérzékenyebben például a fém vegyértéksáv szerkezetének vizsgálatával észlelhetők, tehát ennek ismerete a megváltozott felületi szerkezetről nyújt felvilágosítást.

Az ismertetett módszerek a kutatók kezébe olyan eszközt adnak, amely segíti a kis

részecskékből álló modellkatalizátorok előállítását, tulajdonságaik megismerését és ezáltal, az optimálisan működő katalitikus rendszerek tervezését.

A nanorészecskékkal borított oxidhordozós fémkatalizátorok működésének jobb megértésére olyan modellkatalizátorokat készítünk, amelyeknek részecskeméretét és részecskéközi távolságát is szabályozni lehet. Az ESL lehetővé teszi, hogy nagy területen (cm² nagyságrend) néhány nanométer átmérőjű fémrészecskéket rendezetten alakítsunk ki. A technika lehetőséget nyújt arra is, hogy szisztematikusan változtassuk a részecske méretét és a részecskék közti távolságot. Az ESL ezért ideálisan alkalmas modellkatalizátorok készítésére, és jól használható a részecskeméret, a részecskék közti távolság és az aktivitásban és szelektivitásban szerepet játszó katalizátor összetétel-hatásának vizsgálatára.

A PLD olyan új technika, amelynek segítségével 1 nm-es és ennél nagyobb átmérőjű fém nanorészecskéket állíthatunk elő, de nem teljesen szabályos elrendezésben. A PLD használatával rendezett modellkatalizátorokat tudunk előállítani újszerű lehetőségekkel. Mind a két előállítási eljárás független az anyagtól, azaz a fémtől és a hordozótól, így tehát a fémek a hordozókkal jól kombinálhatók.

Az eddigi vizsgálatok két igen fontos megállapítást tesznek lehetővé. Az egyik az, hogy ma már a nanorészecskék szabályozott módon, mind fizikai, mind pedig kémiai módszerekkel előállíthatók. A másik fontos megállapítás az, hogy – ellentétben korábbi feltételezésekkel – e részecskék hiperaktivitásuk mellett sem veszítik el stabilitásukat. A jövőben tovább kell vizsgálni a nanoklaszter rendszerek termikus és kémiai stabilitását a részecskeméret és az oxidhordozó természetének függvényében. Ezenkívül alkalmas reakciókat kell keresnünk, ahol a szelektivitás döntő szerepet játszik. Példaként megemlíthető a gyógyszeripar, ahol királis molekulák

gyógyszerkémiai szempontból aktív módosulatának szelektív előállítására van mód. A jövő új irányzata a tüzelőanyag-cella. Az ún. metanol közvetlen oxidációjában nanoméretű platina mint elektród igen nagy hatékonysággal dolgozik. Nanoméretű arany részecskék illetve ezek módosított változatai hatékony katalizátorai a tüzelőanyagcellában használt hidrogén szénmonoxidtól történő megtisztításának. A hidrogén-oxigén égetés katalizátora ugyanis igen könnyen szennyezhető szénmonoxiddal. Számos egyéb reakcióban a nanorészecskék ugyancsak ígéretes eredményre vezethetnek.

A szerző köszönetét fejezi ki Pető Gábornak és Pászt Zoltánnak és az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetének, ahol a lézer ablációs kísérletek készültek. Az elektron litográfiai kísérletek a Berkeley Egyetem Lawrence Berkeley Nemzeti Laboratóriumában (Berkeley, California, USA) készültek. Ugyancsak köszönettel tartozom Dr. Beck Andreának, Dr. Horváth Anitának, Frey Krisztinának és Dr. Sárkány Antalnak (MTA Kémiai Kutatóközpont Izotóp- és Felületkémiai Intézet) kísérleti eredményeikért és a kísérleti anyagok értékelésében való közreműködéséért.

Kulcsszavak: *fém nanorészecskék, előállításuk, alkalmazásuk katalitikus reakciókban*

IRODALOM

- Beck Andrea – Horváth A. – Szűcs Z. – Schay Z. – Horváth E. – Zsoldos Z. – Dékány I. – Guzzi L. (2000): Pd Nanoparticles Prepared by "Controlled Colloidal Synthesis" in Solid/Liquid Interfacial Layer on Silica I. Particle Size Regulation by Reduction Time. *Catalysis Letters*. **65**, 33-42.
- Bönnemann, Helmut – Brijoux, W. – Brinkmann, R. – Fretzen, R. – Joussen, T. – Köppler, R. – Korall, B. – Neiteler, P. – Richter, Z. (1994): Preparation, Characterization, and Application of Fine Metal Particles and Metal Colloids Using Hydrotiorganoborates. *Journal of Molecular Catalysis*. **86**, 129-177
- Cameron, D. – Holiday, R. – Thompson, David (2003): Gold's Future Role in Fuel Cell Systems. *Journal of Power Sources*. megjelenés alatt
- Doornkamp, C. – Laszlo, C. – Wieldraaijer, W. – Kuipers, E. W. J. (1995): Exploration of the Deposition of Submicrometer Particles by Spin-Coating. *Journal of Materials Research*. **10**, 411-424.
- Guzzi László – Sundararajan, R. – Koppány Zs. – Zsoldos, Z. – Schay, Z. – Mizukami F. – Niwa, S. (1997): Structure and Characterization of Supported Ruthenium-Cobalt Bimetallic Catalysts. *Journal of Catalysis*. **167**, 482-494.
- Gyulai József (2001): A nanotudomány helyzete. *Magyar Kémikusok Lapja*. **56**, 169-173.
- Haruta, Masatake (1997): Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold. *Catalysis Today*. **36**, 153.
- Jacobs, P. W. – Ribero, F. H. – Somorjai G. A. – Wind, S. J. (1996): New Model Catalysts: Uniform Platinum Cluster Arrays Produced by Electron Beam Lithography. *Catalysis Letters*. **37**, 131-136.
- Pászt Zoltán – Horváth Z. E. – Pető G. – Karacs A. – Guzzi L. (1997b): Pressure Dependent Formation of Small Cu and Ag Particles During Laser Ablation. *Applied Surface Science*, **109/110**, 67-73.
- Pászt Zoltán – Pető G. – Horváth Z. E. – Karacs A. – Guzzi L. (1997a): Formation and Valence Band Density of States of Nanospherical Cu Nanoparticles Deposited on Si(100) Substrate. *Journal of Physical Chemistry B*. **101**, 2109-2115.
- Poppa Helmut (1984): Model Studies in Catalysis with UHV-Deposited Metal Particles and Clusters. *Vacuum*. **34**, 1081-1095.
- Sachtler, Wolfgang M. H. – Zhang, Z. (1993): Advances in Catalysis. **39**, 129.
- Somorjai Gábor A. et al., (1997): Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. **39**, 77-168.
- Thompson David T. (2003): Perspective on Industrial and Scientific Aspects of Gold Catalysis. *Applied Surface Science*. **A**, **243**, 201-205.
- Touroude, Raymonde – Bernhardt, P. – Maire, G. – Kizling, J. – Boutonnet-Kizling, M. – Stenius, P. (1992): in Friberg, Stig E. – Lindman, Björn (eds.): *Organized Solutions Surfactants in Science and Technology*. Marcel Dekker Inc., New York