

Titanát nanoszerkezetek és fémek felületi kölcsönhatásai: ioncsere vagy klaszterképződés?

MADARÁSZ Dániel,^a KUKOVECZ Ákos^b, KISS János^c és KÓNYA Zoltán^{a,c,*}

^aSzegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

^bMTA-SZTE „Lendület” Pórusos Nanokompozitok Kutatócsoport, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

^cMTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

1. Általános bevezetés az 1D struktúrákról

Az egydimenziós (1D) nanoszerkezetek (nanocsövek, nanoszálak, nanorudak) története a szén nanocsövek felfedezésével kezdődött, de napjainkra már számos egyéb anyagból sikerült 1D-s struktúrát előállítani (ezüst, réz, wolfram-oxid, cérium foszfát, titán-dioxid vagy az ebben a dolgozatban is tárgyalt trititanát)²⁻⁶. Közös tulajdonságuk, hogy igen nagy hossz/keresztmetszet aránnyal rendelkeznek. Az 1D-s nanostruktúrák szerkezetüknek köszönhetően tulajdonságaikban eltérnek a tömbfázisú anyagoktól. Nagy a fajlagos felületük és a kvantum korlátozottság („*quantum confinement*”) miatt különleges elektromos, optikai és kémiai tulajdonságokat mutatnak.

2. Titanát nanocsövek és nanoszálak előállítása, jellemzése

A titanát nanocsövek és nanoszálak előállítása alkáli hidrotermális eljárással történik. TiO_2 és 10 M-os NaOH homogén szuszpenzióját reagáltatjuk 24 órán át teflon bélésű autoklávban 150-190 °C-on^{7,8}. Az autoklávot rövidebb tengelye körül forgatjuk. Lassú forgatás és alacsonyabb hőmérséklet mellett csöves, míg gyorsabb forgatással magasabb hőmérsékleten szálak morfológiájú szerkezeteket kapunk. A nyersterméket híg savval és desztillált vízzel mossuk a feleslegben lévő lúg közömbösítése céljából. A mosás paramétereitől függően a kész termékben a Na^+/H^+ arány változó lehet.

A nanocsövek szerkezetét „szőnyegszerűen” feltekeredett titanát lapok alkotják. A csövek végei nyitottak, átlagos hosszuk 80-100 nm, átlagos átmérőjük 5-8 nm. Egy-egy nanocsőfal átlagosan 3-4 rétegű, a rétegek közötti távolság ~0,7 nm. Szerkezetéből adódóan a nanocső igen nagy, ~230 m^2/g fajlagos felülettel rendelkezik. A feltekeredett trititanát lapot egymáshoz éleiken kapcsolódó TiO_6 oktaéderek alkotják. Az oktaéderekből álló negatív töltésű vázát ioncsere pozíciókban lévő Na^+ , H^+ ionok vagy egyéb kationok semlegesítik.

A nanoszálak a nanocsövek összekapcsolódásával, majd a szerkezet összeroppanásával alakulnak ki, ezért feltekeredett lapkák helyett itt párhuzamos trititanát rétegek alkotják a szerkezetet. A szintén TiO_6 oktaéderek építőegységekből álló rétegek végeiken nyitottak. Átlagos hosszuk 2-5 m, vastagságuk 80-100 nm. A nanoszálak fajlagos felülete a nanocsövekénél jóval kisebb, kb. 30 m^2/g .

3. Ioncsere és klaszterképződés titanát nanoszerkezeteken

A közelmúltban számos olyan közlemény látott napvilágot, melyekben részletesen kimutatták, hogy a titanát nanocsövek és nanoszálak jelentős mértékben tudnak fémeket különböző formában a felületükön és szerkezetükben stabilizálni. A titanát nanoszerkezetek ioncsere kapacitásuknak köszönhetően képesek fémionokat nagy mennyiségben beépíteni. Többek között Pt, Pd, Au, Ni részecskéket és fém-hidroxidokat lehet immobilizálni a pórusokon vagy pórusokban, majd a megkötött anyagok további morfológiai változásokat szenvedhetnek a különböző kezeléseknél köszönhetően^{5,9}. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} és Cr^{3+} ionok titanát nanocsövön történő adszorpciója során kitűnt a nagy adszorpciós kapacitás¹⁰, mely a következő sorrendben változott: $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Cr}^{3+}$. A fémionok ($\text{M} = \text{Ce}^{4+}$, La^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) interkalálódhatnak a titanát nanocsövekben és helyettesíthetik a nátriumot vagy a proton₁₁. A titanátok viszonylag nagy fajlagos felülete és sajátos felület fizikai és kémiai sajátosságai lehetővé teszik, hogy nemcsak fémionok, hanem fém klaszterek és fém nanorészecskék is kialakuljanak, így bővítve a titanátok fölhasználási területét főként a katalízisben, fotokatalízisben. Dolgozatunkban részletesen foglalkozunk a Co, Au és a Rh beépülésével és a titanátokkal való kölcsönhatással.

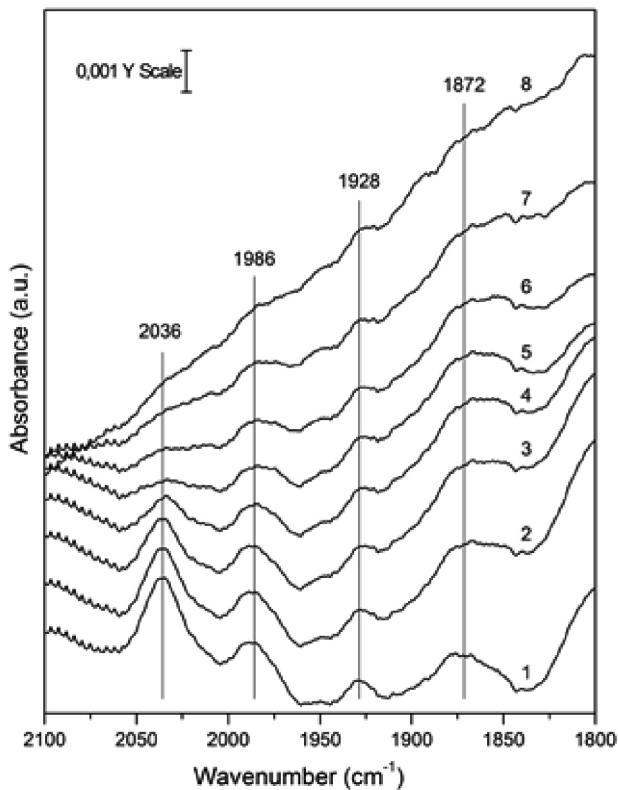
3.1. Ioncsere és klaszterképződés a Co mennyiségének függvényében titanát nanoszálakon

A kobalt adalékolás folyamatát az esetek nagy többségében az nehezíti, hogy a prekursor molekulák termikus bomlása során függetlenül attól, hogy klorid, nitrát vagy más kobalt sóból indulunk ki, a termikus bomlás során oxid képződik. A kialakult kobalt-oxidot nagyon nehéz redukálni még magas hőmérsékleten is, ráadásul a titanátok esetében a magas hőmérsékletű redukció a titanát szerkezet károsodását eredményezi. Ezt kiküszöbölendő kobalt-karbonil ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) prekursor molekulát alkalmaztunk¹². A kobalt adalékolás az egyik legjobb példa arra, hogy a mennyiségtől függően különböző minőségű kobalt formátumokat tudunk a titanát felületen létrehozni.

Az adszorbeált $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ diffúz reflexiós infravörös spektruma (DRIFTS) az 1. ábrán látható. A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ C_{2v} csoport szimmetriának megfelelően híd-szerkezetű CO csoportok jelentek meg 1986 és 2036 cm^{-1} -nél, két gyengébb intenzitású csúcs 1928 és 1872 cm^{-1} -nél volt látható. Ezek az

* Kónya Zoltán. Tel.: +36 62 544-620; fax: +36 62 544-619; e-mail: konya@chem.u-szeged.hu

IR csúcsok teljesen eltűntek 623 K-en, jelezvén, hogy a karbonil teljesen elbomlott, miközben a gázfázisban kizárólag CO₂-t mutattunk ki.

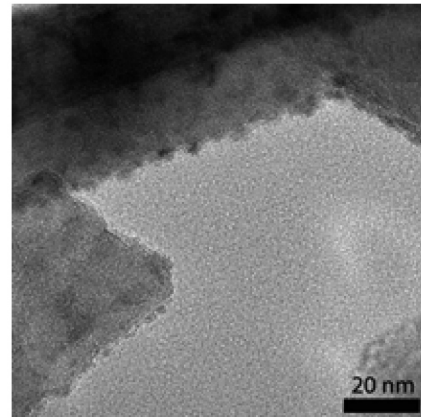


1. ábra. Az adszorbeált Co₂(CO)₈ DRIFT spektrumi protonált titanát nanoszálakon 327 K-en és az azt követő felfűtés után: 1 – 323 K, 2 – 373 K, 3 – 423 K, 4 – 473 K, 5 – 523 K, 6 – 573 K, 7 – 623 K, 8 – 673 K. A spektrumok az adott hőmérsékleten lettek felvéve 1 cm⁻¹ felbontást alkalmazva.

A bomlás során a CO ligandum reagált a titanát felületi oxigénjével¹³. A DRIFT és a hőmérséklet programozott deszorpciós (TPR) spektrumok megegyeztek a különböző mennyiségű kobalt-karbonil prekursor molekula alkalmazásakor: 2 és 4 wt% kobalt-karbonil is ugyanazt az eredményt mutatta. A felületi és szerkezeti változások azonban minőségileg eltértek.

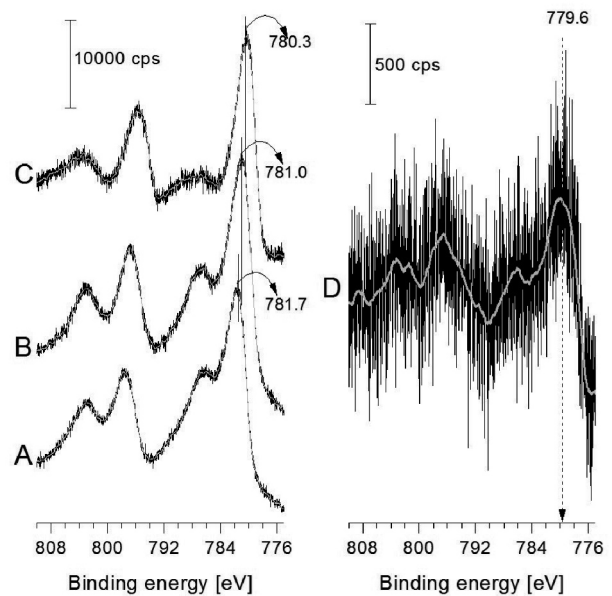
2 wt% karbonil adalékolás után látható klaszterképződést, részecskéket nem tudtunk kimutatni a transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) felvételeken. Alacsony dőpolás után a minta színe a sárgásról intenzív sárgára változott. Az UV-Vis spektrumokból meghatároztuk a tiltott sáv („bandgap”) értékeket (E_g), melyeket a Beranek-Kish¹⁴ által ajánlott eljárás alapján számítottuk az $A = A_0(h\nu - E_g)^n/h$ egyenlet alapján, ahol az A az adszorpciós koefficiens, $n=2$ feltételezve az indirekt „bandgap”-et. Az E_g értéke a Co mentes mintán mért 3,14 eV-ről 2,48 eV-re csökkent 2 wt% karbonil adalékolásig. A Co tartalmat növelve további E_g csökkenést nem tapasztaltunk. A Co 2p_{3/2} fotoemissziós csúcsa 787,8 eV-nál jelent meg ennél az alacsony dőpolási értéknél a karbonil bomlása után, mely jellemző a Co²⁺ ionra. Mindezek a megfigyelések arra mutatnak, hogy kis mennyiségű Co adalékolás során kizárólag ioncsere történik.

Növelve a kobalttartalmat, a TEM képeken Co részecskéket mutattunk ki. 4 wt% Co tartalom esetén 2-6 nm közötti részecskéket találtunk (2. ábra).



2. ábra. Co-al adalékolt titanát nanoszál TEM képe.

Részletes XPS vizsgálatokkal követtük a Co kémiai környezetét a Co-karbonil bomlása előtt, illetve a teljes bomlást követően, valamint további hőkezelés után (3. ábra).



3. ábra. A Co 2p_{3/2} csúcsai a karbonil adszorpció után 327 K-en (A), 600 K-en történt karbonil bontás után (B), 600 K-en 60 perces oxigénes kezelés után (C), 600 K-en 60 perces kezelés után (D).

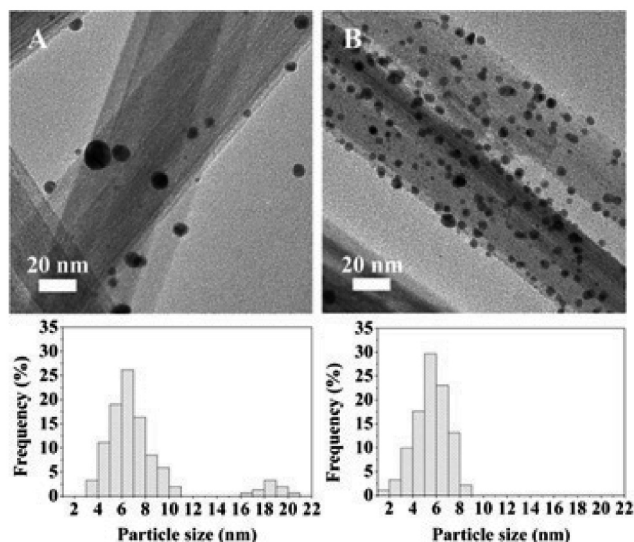
A karbonil adszorpciója után a Co 2p_{3/2} XPS csúcsát 787,7 eV-nál találtuk, a Co 2p^{1/2} 797,5 eV-nál helyezkedik el, a molekulának megfelelő szatelliták szintén megtalálhatók a spektrumokon¹⁵. Lényeges megállapítás, hogy a bomlás után Co veszteség nem látható a Co csúcs intenzitásában, de a fotoemissziós csúcs eltolódik 781,0 eV-ra. Ez az érték magasabban van, mint a fém kobalté¹⁶. Ez a megállapítás arra enged következtetni, hogy a képződött Co egy, a titanát szerkezetéből adódóan speciális oxigénkörnyezetben helyezkedik el. 600 K-en oxigénes kezelés után CoO szerkezet alakul ki¹⁷.

A kobalt adalékolásra és beépülésre vonatkozó legfőbb megállapításunk az, hogy alacsony kobalttartalomnál kizárólag ioncsere folyamat játszódik le, míg növelve a kobalt mennyiségét kobalt részecskék alakulnak ki, melyek oxidációs állapota a fém kobalténál nagyobb.

3.2. Arany kölcsönhatása titanát nanoszállal és nanocsővel

Az arany a leginkább vizsgált fém a különböző szerkezetű TiO_2 -on és titanátokon. Ennek az az oka, hogy az Au/TiO_2 nanoszervezetek a legelterjedtebb fotokatalizátorok közé tartoznak¹⁸⁻²⁰. A másik fő ok pedig az, hogy Au/TiO_2 már nagyon alacsony hőmérsékleten katalizál ipari és környezetkémiai szempontból fontos folyamatokat, beleértve a CO alacsony hőmérsékletű oxidációját²¹. Továbbá az is kiderült, hogy a CO és hidrogén oxidáció számára a titanát nanocsőre felvitt Au jobb katalizátor, mint a Degussa típusú TiO_2 -on kialakított arany²².

Atomosan diszperz aranyat pórusos TiO_2 -on és titanát nanoszervezeteken együttelecsapással vagy depozíciós-precipitációs módszerekkel lehet előállítani²¹⁻²⁵. Bár szigorúan véve teljesen monodiszperz részecskéket nem lehet előállítani, az utóbbi évek erőfeszítései nyomán 2-10 nm közötti átlagos átmérővel már sikerült kontrollált rendszereket létrehozni²¹⁻²⁷. A 4. ábrán két különböző módon titanát nanoszálra felvitt aranyrészecskék TEM képei láthatók. A 4A ábrán az arany só (HAuCl_4) bomlása után 473 K-en hidrogénnel történő redukciót alkalmaztunk, hogy fém aranyat kapjunk, míg a 4B ábrán a redukciót 273 K-en NaBH_4 -al végeztük. Látható, hogy az utóbbi esetben kisebb méretű és homogénebb eloszlást értünk el.



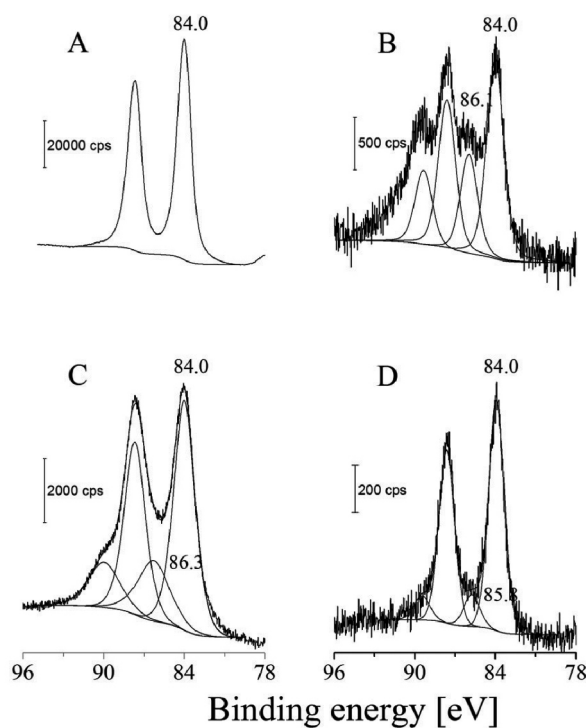
4. ábra Titanát nanoszálra kialakított arany nanorészecskék TEM képei hidrogénes redukcióval (A), borohidrides redukcióval (B)

A titanátokra felvitt arany kémiai környezetét XPS-el jellemeztük. Az arany 4f spektrumait a különböző szerkezeteken és különböző redukciós eljárások után az 5. ábrán mutatjuk be. Összehasonlításként az ábra mutatja az üveg felületen létrehozott tiszta arany filmről (50 nm) felvett

spektrumot is. A 4f tartományban szimmetrikus $4f_{5/2}$ és $4f_{7/2}$ emissziókat detektáltunk (5A ábra). A titanátokon azonban ettől eltérő spektrumot észleltünk (5B-D ábrák). Fém állapotra jellemző $4f_{7/2}$ jel 84,0 eV-nál jelent meg, emellett csúcs jelentkezett 85,8-86,3 eV között is.

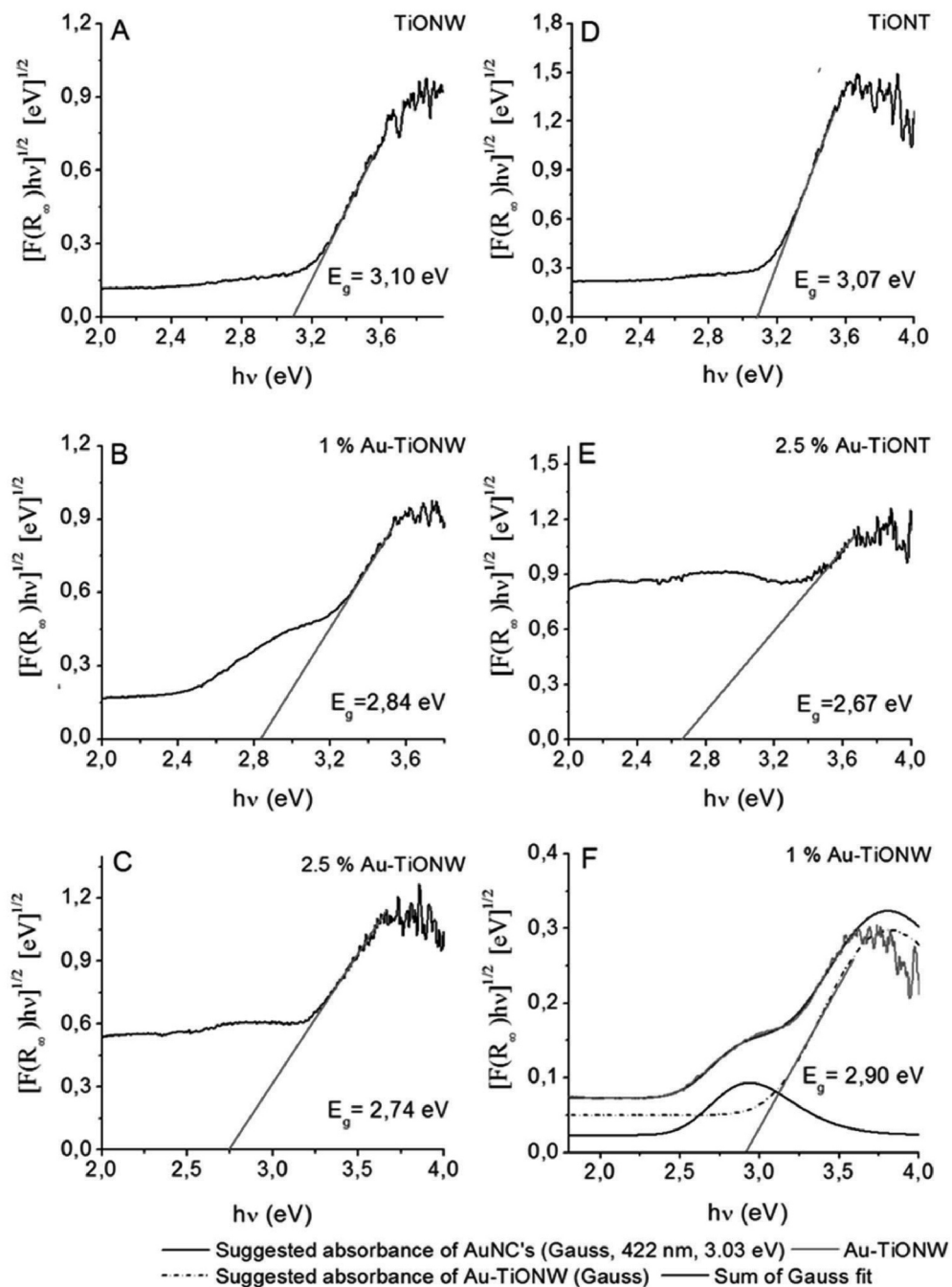
Jelenleg két hipotézissel magyarázhatjuk ezt a szokatlanul magas energiájú fotoemissziót. A különböző részecskeméreteknek a törzselektronok eltolódására gyakorolt hatását kétségkívül figyelembe kell venni²⁸⁻³⁰. Ugyanakkor annak ellenére, hogy a részecskeméret jelentős szerepet játszik, önmagában a 2 eV-os eltolódást nem lehet teljesen a kis részecskeméret jelenlétének tulajdonítani. A második elképzelés szerint az arany ioncsere folyamatban vesz részt. Ez nem lehetséges TiO_2 -on, de nagy valószínűséggel megtörténhet titanátokon a jól ismert ioncsere képességüknek köszönhetően³¹.

Au 4f



5. ábra. Au 4f spektrumai; (A) Au film üvegen, (B) 1 wt% Au titanát nanoszálra hidrogénes redukció után, (C) 2,5 wt% Au titanát nanoszálra hidrogénes redukció után, (D) 2,5 wt% Au titanát nanoszálra borohidrides redukció után.

Az ioncsere megtörténte XPS-független bizonyítékunk is van, nevezetesen a tiltott sáv szélessége lecsökken arany adalékolás hatására. Cheng és munkatársai elméletileg bizonyították, hogy az ioncsere együtt jár a tiltott sáv szélesség csökkenésével hasonló rendszerben (Ni-magnetit)³². A fentiekben leírt módon meghatároztuk a tiltott sáv szélességeket a különböző összetételű rendszereken és azt tapasztaltuk, hogy az értékek csökkentek $\sim 0,4$ eV-al. Kisebbséget mértünk, ha az aranyat NaBH_4 -es módszerrel redukáltuk. A különböző Tauc függvényeket a 6. ábrán mutatjuk be.

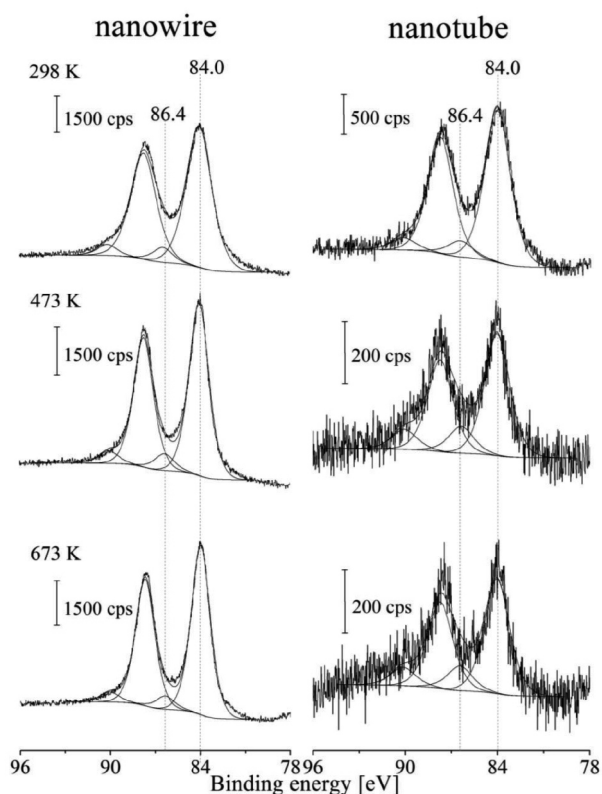


6. ábra. Tauc görbék különböző arany depozitok után; (A) és (D) aranymentes titanát nanoszál és nanocső, (B) 1 wt% Au nanoszál, (C) 2,5 wt% Au nanoszál, (E) 2,5 wt% Au nanocső, (F) 1 wt% Au nanoszál, fölbontott spektrum.

Az arany helyi felületi plazmonikus karaktere lényegében átfedheti az $O2p \rightarrow Ti3d$ átmenetet, ezért a részletes adat meghatározása érdekében csúcselembontást alkalmaztunk az 1 wt% esetében nanoszál (6F ábra). A felületi plazmonikus sávval a 3 nm-nél nagyobb átmérőjű részecskék esetén számolhatunk. E méret alatt az arany fémes jellege megszűnik, és a kollektív elektronokra jellemző, 2,4-2,5 eV-nál mutató plazmonikus sávval nem kell számolni. A 6F ábrán 2,5 és 3,2 eV között kimutatott széles sáv tehát nagy valószínűséggel molekulaklaszterek jelenlétére utal. A közelmúltban Au_{25} klaszterekre mutattak

ki molekulászerű átmeneteket az optikai abszorpciós spektrumokon 1,8 eV, 2,75 eV és 3,1 eV-nél³³. Itt jegyezzük meg, hogy a sávzélesség csökkenése, a plazmonikus sávok jelenléte, valamint a molekulászerű klaszterek jelenléte egyenként is, de együttesen még inkább hozzájárulnak a titanáton hordozott arany jelentős fotokatalitikus viselkedéséhez. Összehasonlításként megemlíthetjük, hogy az ezüst is képes ioncsere folyamatban részt venni, valamint hogy nagyobb dotáláskor klaszterképződést is megfigyeltek titanát nanocsőön DRIFTS és TEM módszerekkel³⁴.

A fentiek alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az XPS-ben megjelenő nagyobb energiájú csúcs (85,8-86,4 eV) elsősorban a kationpozícióban levő Au-nak (Au^+) köszönhető, és – valamelyest kisebb mértékben – azoknak a klasztereknek (pl. Au atomok egy Au_{25} klaszterben) amelyeket a titanát térszerkezet stabilizál. Ez a két hatás függ a fémtartalomtól és a fém előállítás módjától is. Figyelemre méltó az XPS intenzitások hőmérsékletfüggése, amelyet a 7. ábrán mutatunk be. Amikor az aranytartalmú (2,5 wt%) titanát nanoszálát 473 K-ről 673 K-re fűtöttük vákuumban, a csúcspozíció maradt 86,4 eV-nál, azonban az intenzitás enyhén csökkent (7A ábra).

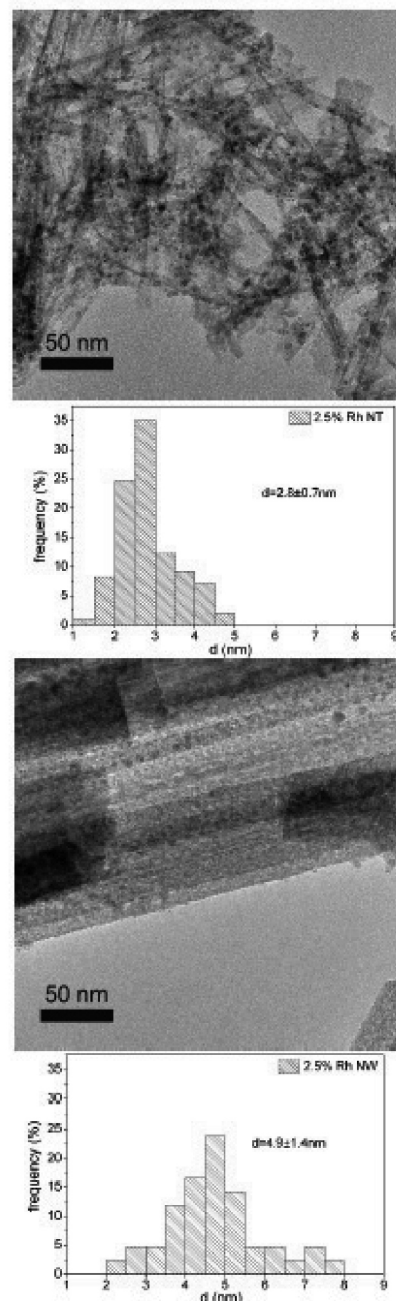


7. ábra. Au 4f XP spektrumai titanát nanoszál (A) és nanocsövön (B) 2,5 wt% Au tartalomnál a különböző vákuumban történő hőkezelések után.

Ez azt jelenti, hogy a hőkezelés nem okozott jelentős aranysegregációt az ioncsere pozícióból. Érdekes azonban, hogy ugyanez az arany mennyiség kisebb Au 4f XPS intenzitást eredményezett a nanocső esetében (7B). Nagyon valószínű tehát, hogy az arany klaszterek jelentős hányada a cső belsejében helyezkedett el a cső külső palástja helyett. Az XPS analízis alapján megtehető közelítő becslés szerint az arany mennyiségének 75 %-a van a cső belsejében. További intenzitás-csökkenést (~50%) mértünk, ha a mintát 473 K fölé fűtöttük. Ez a változás azt jelenti, hogy további aranypenetráció történt a cső belsejébe.

3.3 Rh nanorészecskék jellemzése titanát nanoszálakon és nanocsövön

A hordozós Rh katalizátorok használata elterjedt számos technológiában, beleértve a CO_2 hidrogénezését is. Kimutatták, hogy a hordozó jelentősen befolyásolja a Rh specifikus aktivitását, továbbá a Rh előidézheti a hordozó morfológiai változását is³⁵⁻³⁹. Laboratóriumunkban részletesen vizsgáltuk a Rh felületkémiai sajátosságait titanát nanoszerkezeteken TEM-el, XRD-vel, Raman spektroszkópiával, DRIFTS-el és XPS-el³⁹.



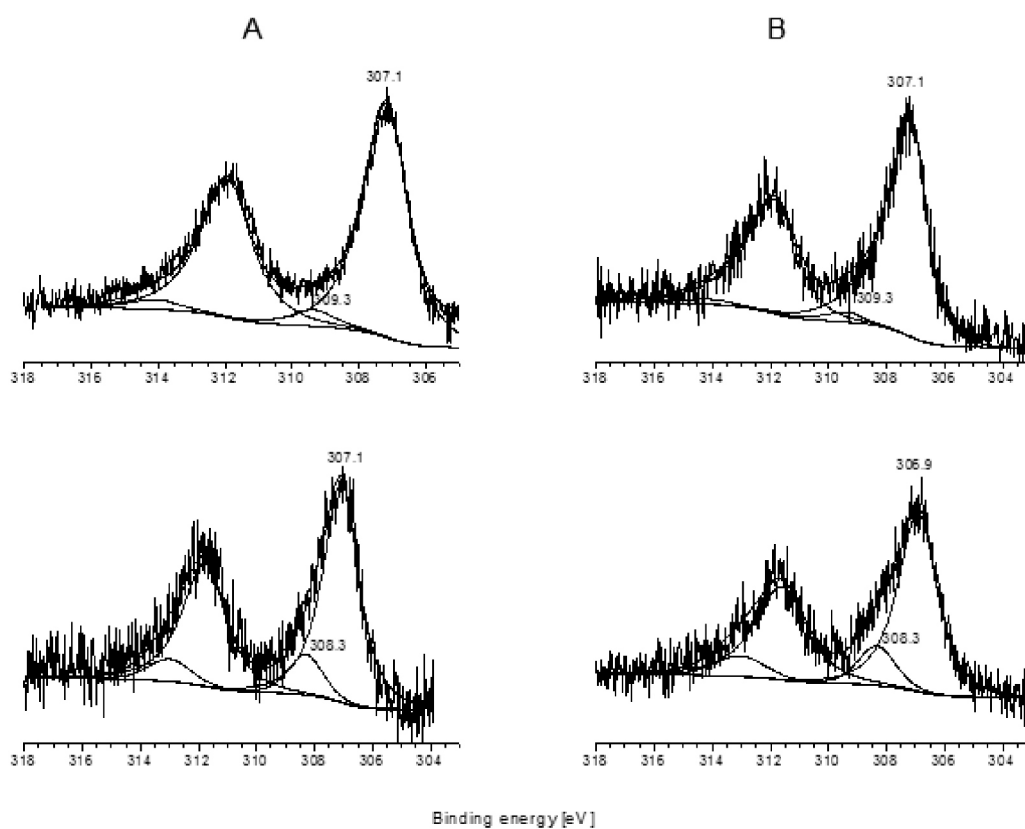
8. ábra. A 2.5 wt% tartalmú nanoszál (A) és nanocsövön (B) kialakult Rh TEM képe és a megfelelő részecskétmére-eloszlások 673 K hőkezelés után.

A Rh depozitot a titanátok $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ só (Johnson Matthey) oldatával történő impregnálásával állítottuk elő. Az impregnált mintákat levegőn szárítottuk 383 K-en 3 óráig. A végső kezelés hidrogén atmoszférában történt 473-573 K-en^{24,39-42}. A 8. ábrán a nanoszálakon és nanocsövön kialakított Rh nanorészecskék TEM képei láthatók. Feltüntettük a kialakult részecskeátmérő- eloszlásokat is.

Az átlagos részecskeméret a nanoszálakon $4,9 \pm 1,4$ nm, a nanocsövön pedig $2,8 \pm 0,7$ nm a 673 K-es hőkezelés után. Az átlagos részecskeméretben és az eloszlások kiszélesedésben mutatkozó eltérések a különböző fázisátalakulási folyamatokkal magyarázhatók³⁹. Továbbá a felületi diffúzió és Rh nanorészecskék koaleszcenciás kinetikája a nanocsövön és a szálfórmán különböző lehet.

Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy annak ellenére, hogy a redukciót a fémes Rh létrehozására 473-573 K-en végeztük viszonylag kisméretű Rh részecskéket sikerült létrehozni, azaz a titanát nanoszerkezet képes a kis méret stabilizációjára. Rendezett TiO_2 felületeken a Rh nanorészecskék agglomerizációja már 500 K alatt is jelentős az STM, XPS^{43,44} és LEIS⁴⁵ mérések szerint. A nanoszálakon és nanocsövön kapott viszonylag kis méret azt jelzi, hogy ezeken a titanát struktúrákon a ródium diffúziója korlátolt. A TEM mérésekkel összhangban vannak XPS eredményeink is.

A Rh 3d photoemissziós csúcsait 1 és 2 wt% Rh-t tartalmazó nanoszálakon és nanocsövön a 9. ábrán mutatjuk be.



9. ábra. Rh 3d XP spektruma nanoszálakon (A) és nanocsövön 1 wt% (felső spektrumok) és 2 wt% (alsó spektrumok) Rh tartalomnál.

1 wt% fémtartalomnál a Rh 3d jele 309,3 eV-nál jelentkezett, 2 wt%-nál pedig 308,3 eV-nál, a fémes karakterű tömbi fázishoz rendelt csúcsok viszont 307,1 és 306,9 eV-nál detektálhatók. A fémes karakterhez képest tehát 1 wt% Rh felvitele esetén közel 2,2 eV-os eltolódást találtunk, 2 wt% Rh esetén pedig ez a relatív eltolódás 1,2 eV. A nanorészecskék méreteloszlásából következően bizonyos mértékű csúcskiszélesedés nem zárható ki (8. ábra). A nagyobb kötésienergiájú fotoemissziós csúcsok a kisméretű klasztereknek tulajdoníthatók, ugyanis a kötésienergiákat a relaxációs energia is befolyásolja, ami a részecskemérettől függ²⁸. Amint az arany nanorészecskék esetén is láttuk, kisebb méret nagyobb kötésienergiákat eredményezhet. A nagyobb kötésienergiák megjelenését a fémről a hordozóra

történő töltéstranszfer is előidézhetheti. A Rh és a TiO_2 közötti, főként hibahelyekhez köthető erős elektromos kölcsönhatás jól ismert⁴⁶⁻⁴⁸. A titanát nanoszerkezetek sok hibahelyet tartalmaznak, így a kölcsönhatás még erősebb is lehet.

Másrészről nem zárhatjuk ki, hogy ioncsere folyamat játszódik le a protonált titanát és a Rh között, mint ahogy ez bebizonyosodott már többek között az ezüsttel és az arannyal adalékolt titanátokon^{25,34}. Adszorbeált CO molekulát, mint próbamolekulát alkalmazva sikerült parciális töltésű Rh részecskéket kimutatni. Mind a Rh-t tartalmazó nanoszálakon, mind a nanocsövön a domináns FTIR sáv a dikarbonil forma, jelei 2028 és 2097 cm^{-1} -nél jelentek meg^{24,41}. A sávintenzitások különbözők a nanoszálakon és a nanocsövön.

Ezek a különbségek a klaszterméretben mutatkozó eltérésekre és a különböző mértékű fém-hordozó kölcsönhatásra vezethetők vissza. Mindezek a hatások szerepet játszanak a fémindukált fázistranszformációban, ami magyarázhatja, hogy a Rh-al dekorált nanoszál miérett alakul át $-TiO_2$ -vé, míg a nanocső esetében az anatómiai történő átalakulás megy végbe.

Hivatkozások

- Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
<https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Hong, B. H.; Bae, S. C.; Lee, C.-W.; Jeong, S.; Kim, K. S. *Science* **2001**, 294, 348.
<https://doi.org/10.1126/science.1062126>
- Szabo, M.; Pusztai, P.; Leino, A. R.; Kordas, K.; Konya, Z.; Kukovecz, A. *Journal of Molecular Structure* **2013**, 1044, 99.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.041>
- Pusztai, P.; Simon, T.; Kukovecz, A.; Konya, Z. *Journal of Molecular Structure* **2013**, 1044, 94.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.042>
- Bavykin, D. V.; Walsh, F. C. *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*; RSC Publishing: Cambridge, 2010.
<https://doi.org/10.1039/9781849730778>
- Kukovecz, A.; Kordás, K.; Kiss, J.; Kónya, Z. *Surf. Sci. Rep.* **2016**, 71, 473.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.06.001>
- Horvath, E.; Kukovecz, A.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 927.
<https://doi.org/10.1021/cm062413q>
- Kukovecz, A.; Hodos, N.; Horvath, E.; Radnoczi, G.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *J Phys Chem B* **2005**, 109, 17781.
<https://doi.org/10.1021/jp054320m>
- Bavykin, D. V.; Lapkin, A. A.; Plucinski, P. K.; Torrente-Murciano, L.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C. *Top Catal* **2006**, 39, 151.
<https://doi.org/10.1007/s11244-006-0051-4>
- Liu, W.; Wang, T.; Borthwick, A. G. L.; Wang, Y.; Yin, X.; Li, X.; Ni, J. *Science of The Total Environment* **2013**, 456–457, 171.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.082>
- dos Santos, N. M.; Rocha, J. M.; Matos, J. M. E.; Ferreira, O. P.; Filho, J. M.; Viana, B. C.; Oliveira, A. C. *Applied Catalysis A: General* **2013**, 454, 74.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.035>
- Suvanto, S.; A. Pakkanen, T.; Backman, L. *Applied Catalysis A: General* **1999**, 177, 25.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00253-1)
- Madarasz, D.; Potari, G.; Sapi, A.; Laszlo, B.; Csudai, C.; Oszko, A.; Kukovecz, A.; Erdohelyi, A.; Konya, Z.; Kiss, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 15917.
<https://doi.org/10.1039/c3cp51502h>
- Beranek, R.; Kisch, H. *Photoch Photobio Sci* **2008**, 7, 40.
<https://doi.org/10.1039/B711658F>
- Ho, S. W.; Houalla, M.; Hercules, D. M. *J Phys Chem-Us* **1990**, 94, 6396.
<https://doi.org/10.1021/j100379a045>
- Zsoldos, Z.; Gucci, L. *J Phys Chem-Us* **1992**, 96, 9393.
<https://doi.org/10.1021/j100202a061>
- Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. *Applied Surface Science* **2011**, 257, 2717.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 4943.
<https://doi.org/10.1021/ja0315199>
- Tian, Y.; Tatsuma, T. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 7632.
<https://doi.org/10.1021/ja042192u>
- Ola, O.; Maroto-Valer, M. M. *J Photoch Photobio C* **2015**, 24, 16. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
- Haruta, M. *Catalysis Today* **1997**, 36, 153.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8)
- Akita, T.; Okumura, M.; Tanaka, K.; Ohkuma, K.; Kohyama, M.; Koyanagi, T.; Date, M.; Tsubota, S.; Haruta, M. *Surf Interface Anal* **2005**, 37, 265.
<https://doi.org/10.1002/sia.1979>
- Malwadkar, S. S.; Gholap, R. S.; Awate, S. V.; Korake, P. V.; Chaskar, M. G.; Gupta, N. M. *J Photoch Photobio A* **2009**, 203, 24.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.12.013>
- Kukovecz, A.; Potari, G.; Oszko, A.; Konya, Z.; Erdohelyi, A.; Kiss, J. *Surface Science* **2011**, 605, 1048.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.03.003>
- Pusztai, P.; Puskas, R.; Varga, E.; Erdohelyi, A.; Kukovecz, A.; Konya, Z.; Kiss, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 26786.
<https://doi.org/10.1039/C4CP04084H>
- Bocuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Lu, P.; Akita, T.; Ichikawa, S.; Haruta, M. *Journal of Catalysis* **2001**, 202, 256.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3290>
- Chen, G. L.; Xue, F.; Chen, Z. L.; Si, X. L.; Zheng, X.; Huang, J.; Massey, S. *Nano* **2014**, 9.
<https://doi.org/10.1142/S1793292014500398>
- Henry, C. R. *Surface Science Reports* **1998**, 31, 231.
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00002-8)
- Peters, S.; Peredkov, S.; Neeb, M.; Eberhardt, W.; Al-Hada, M. *Surface Science* **2013**, 608, 129.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.09.024>
- Kiss, J.; Pusztai, P.; Óvári, L.; Baán, K.; Merza, G.; Erdohelyi, A.; Kukovecz, A.; Kónya, Z. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2014**, 12, 252.
<https://doi.org/10.1380/ejssnt.2014.252>
- Madarasz, D.; Szenti, I.; Sapi, A.; Halasz, J.; Kukovecz, A.; Konya, Z. *Chemical Physics Letters* **2014**, 591, 161.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.11.021>
- Huang, J. R.; Hsu, H.; Cheng, C. *J Magn Magn Mater* **2014**, 358, 149. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.048>
- Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hollander, F. J.; Schatz, G. C.; Jin, R. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 5883.
<https://doi.org/10.1021/ja801173r>
- Cesano, F.; Bertarione, S.; Uddin, M. J.; Agostini, G.; Scarano, D.; Zecchina, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 169.
<https://doi.org/10.1021/jp9087207>
- Toth, M.; Kiss, J.; Oszko, A.; Potari, G.; Laszlo, B.; Erdohelyi, A. *Top Catal* **2012**, 55, 747.
<https://doi.org/10.1007/s11244-012-9862-7>
- Solymosi, F.; Erdohelyi, A. *J Mol Catal* **1980**, 8, 471.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(80\)80086-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(80)80086-1)
- Henderson, M. A.; Worley, S. D. *J Phys Chem-Us* **1985**, 89, 392. <https://doi.org/10.1021/j100249a002>
- Trovarelli, A.; Mustazza, C.; Dolcetti, G.; Kaspar, J.; Graziani, M. *Applied Catalysis* **1990**, 65, 129.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81593-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81593-6)

39. Potari, G.; Madarasz, D.; Nagy, L.; Laszlo, B.; Sapi, A.; Oszko, A.; Kukovecz, A.; Erdohelyi, A.; Konya, Z.; Kiss, J. *Langmuir* **2013**, *29*, 3061. <https://doi.org/10.1021/la304470v>
40. Kiss, J.; Németh, R.; Koós, Á.; Raskó, J. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 3828. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.NS75>
41. Oszko, A.; Potari, G.; Erdohelyi, A.; Kukovecz, A.; Konya, Z.; Kiricsi, I.; Kiss, J. *Vacuum* **2011**, *85*, 1114. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.12.021>
42. Kiss, J.; Ovari, L.; Oszko, A.; Potari, G.; Toth, M.; Baan, K.; Erdohelyi, A. *Catalysis Today* **2012**, *181*, 163. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.002>
43. Poirier, G. E.; Hance, B. K.; White, J. M. *J Phys Chem-US* **1993**, *97*, 5965. <https://doi.org/10.1021/j100124a031>
44. Berko, A.; Menesi, G.; Solymosi, F. *J Phys Chem-US* **1996**, *100*, 17732. <https://doi.org/10.1021/jp9627638>
45. Ovari, L.; Kiss, J. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 8624. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.081>
46. Solymosi, F. *Catalysis Reviews* **1968**, *1*, 233. <https://doi.org/10.1080/01614946808064705>
47. Vannice, M. A.; Garten, R. L. *Journal of Catalysis* **1979**, *56*, 236. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90110-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90110-6)
48. Solymosi, F.; Erdohelyi, A.; Bansagi, T. *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 371. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90106-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90106-8)

Surface interaction of titanate nanostructures with metals: ion exchange or cluster formation?

The history of one-dimensional (1D) nanostructures started with the discovery of carbon nanotubes, however, recently several other 1D structures (including titanates) have been successfully produced. These materials all feature a high aspect ratio. In this paper, we use the term “nanotube” for high aspect ratio objects with a hollow inner channel and diameter below 50 nm, and “nanowire” for high aspect ratio objects without an inner void and diameter below 200 nm. The 1D nanostructures differ fundamentally from bulk materials. Layered titanates nanomaterials are produced today almost exclusively by the alkaline hydrothermal synthesis. Due to their relatively high surface area and specific physico-chemical properties, titanates are capable of incorporating metallic nanoclusters or metal ions in their framework. In the present work we discuss the interaction of Co, Au and Rh with titanates.

We present the comprehensive study on the structure of cobalt-loaded titanate nanowires obtained by the low-temperature thermal decomposition of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. The decomposition of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ was almost complete at 550–600 K. Depending of metal loading, Co was stabilized on titanate nanowires either in Co^{2+} form by ion exchange or by cluster formation. The chemical nature and morphology of cobalt particles were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and HRTEM. The band gap decreased from

3.14 eV to 2.41 eV with increasing Co content up to 2 wt% cobalt content. The significant change in the band gap due to Co loading suggests that cobalt is stabilized in the structure by ion exchange up to 2 wt% loading. Higher cobalt loadings (4 wt%) lead to the formation of dispersed Co nanoparticles complexed to oxygen vacancies. The average Co particle sizes were between 2 and 6 nm.

The size distribution and homogeneity of gold particles depend on the method used for reducing the dissolved gold salt into deposited nanoparticles. Smaller clusters (3–8 nm) were obtained with NaBH_4 reactant at 293 K than with molecular hydrogen reduction at 473 K. An unexpectedly high binding energy gold state was found by XPS in gold-loaded titanate nanostructures. A likely explanation for this phenomenon is that depending on the metal loading, Au is stabilized on titanate nanowires partially in positively charged gold form by ion exchange, partially as Au clusters and at low Au loading probably as very small Au_{25} clusters, too.

XPS data revealed the existence of high binding energy, highly dispersed Rh species on nanowires and nanotubes. The high binding energy state is most probably explained by the cluster size effect; however, the electron transfer from Rh adatoms to the titanate substrate and the formation of partially oxidized states due to ion exchange process cannot be excluded. The average diameter of Rh nanoparticles was 4.9 ± 1.4 nm and 2.8 ± 0.7 nm in case of nanowires and nanotubes, respectively.