

**Beszámoló az OTKA NI 69327 számon jóváhagyott „Catalytic and surface science studies related to the reactions of hydrocarbons and alcohols”, „A szénhidrogének és alkoholok katalitikus és felületi kémiájának vizsgálata” című témában elért eredményekről**

**Magyar nyelven:**

Tanulmányoztuk a benzol, metanol, dimetil és dietil éter aromatizációját és a metilezését a ZSM-5 zeolitra rávitt  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  és  $\text{ZnO}$ -on. Mindhárom anyag hatásosan katalizálta a metanol aromatizációját, és a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  elősegítette a benzol metilezését is. Spektroszkópiai módszerekkel feltártuk a zeolit és a  $\text{Mo}_2\text{C}$  szerepét. Kísérleteink másik részében a hidrogén előállítására koncentráltunk. Elsődleges célunk a drága platina fémeket helyettesítő olcsó és stabilis katalizátor szintézise volt. Erre a célra legmegfelelőbbnek ismét a  $\text{Mo}_2\text{C}$  bizonyult. Amennyiben a  $\text{Mo}_2\text{C}$ -t nagy felületű többfalú szén nanocsőre vagy Norit szénre vittük rá, az alkoholok átalakításának iránya megváltozott: az etanol és metanol aromatizációja helyett a hidrogén képződése került előtérbe. A hidrogén előállításával kapcsolatos kutatási programunk talán egyik legfontosabb eredménye, hogy a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{carbon}$  katalizátoron a  $\text{HCOOH}$  bomlásának katalízisével sikerült tiszta,  $\text{CO}$  mentes hidrogént előállítanunk alacsony hőmérsékleten.

Párhuzamosan folyó elektron-spektroszkópiai módszerekkel feltártuk a reakciók primér lépéseit és a felületen képződő gyökök átalakulásának irányát. Elektron- foton- és ion spektroszkópiával (AES, XPS, LEIS, RAIRS), valamint STM-el tanulmányoztuk a kétfémes nanoszerkezetek képződését és fizikai-kémiai sajátosságait egykristály titán-dioxid felületen.

Eredményeinket 20 nemzetközi folyóiratban megjelent dolgozatban közzeltük és azokról különböző nemzetközi konferenciákon 35 előadást tartottunk.

**Angol nyelven:**

The adsorption and reaction pathways of methanol, dimethyl and diethyl ethers have been investigated on pure and  $\text{Mo}_2\text{C}$  containing ZSM-5. ZSM-5 effectively catalyzed the reaction of all the three compounds above 473 K to yield various olefins and aromatics. Adding  $\text{Mo}_2\text{C}$  to the zeolites greatly promoted the formation of aromatics very likely by catalyzing the aromatization of olefins formed in the reaction. Addition of benzene to dimethyl ether markedly increased the formation of toluene, xylene and  $\text{C}_9$  aromatics on ZSM-5. The enhancement was further increased by  $\text{ZnO}$  and  $\text{Mo}_2\text{C}$  promoters.

Extensive research has been carried out recently to develop a procedure for the production of clean hydrogen for fuel cells. Efforts were also made to replace the expensive Pt metals with more effective, stable, and less expensive catalysts. We found that  $\text{Mo}_2\text{C}$  when it is prepared on different carbon supports is an effective catalyst for the decomposition of alcohols and ether to give hydrogen. In the case of reforming of  $\text{HCOOH}$  we achieved to produce  $\text{H}_2$  free of  $\text{CO}$ . The adsorption and reaction pathways of above compounds on  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$  have been studied by several electron spectroscopic methods. The results helped to establish the mechanism of the catalytic reactions. Detailed spectroscopic experiments were performed concerning the interaction of Au with Rh on  $\text{TiO}_2(100)$ . We gave account on our results in 20 papers published in international journals, and presented 35 lectures at various Conferences.

Az OTKA NI 69327. számú pályázat támogatásával készült dolgozatok:

**1. The decomposition and steam reforming of dimethyl ether on supported Mo<sub>2</sub>C catalysts**

Applied Catalysis A General 350 (1) (2008) 30-37

F. Solymosi, R. Barthos, A. Kecskeméti

**2. Aromatization of dimethyl and diethyl ethers on Mo<sub>2</sub>C-promoted ZSM-5 catalysts**

Journal of Catalysis 258 (1) (2008) 111-120

A. Kecskeméti, R. Barthos, F. Solymosi

**3. Reforming of methanol on a K-promoted Mo<sub>2</sub>C/Norit catalyst**

Journal of Physical Chemistry C 112 (7) (2008) 2607-2612

Á. Koós, R. Barthos, F. Solymosi

**4. Adsorption and reaction of methyl and ethyl iodide on potassium-promoted Mo<sub>2</sub>C/Mo(100) surface**

Journal of Physical Chemistry C 112 (47) (2008) 18502-18509

A. P. Farkas, Á. Koós, L. Bugyi, F. Solymosi

**5. Effects of potassium on the adsorption and dissociation pathways of methanol and ethanol on Mo<sub>2</sub>C/Mo(100)**

Surface Science 602 (7) (2008) 1475-1485

A. P. Farkas, F. Solymosi

**6. Adsorption and reactions of dimethyl and diethyl ethers on Mo<sub>2</sub>C/Mo(100)**

Surface Science 602 (7) (2008) 1497-1506

A. P. Farkas, F. Solymosi

**7. DFT study of methanol adsorption and dissociation on  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C(001)**

Surf. Sci. 602 (2008) 2206-2211

A. Juan, C. Pistonesi, A. P. Farkas, F. Solymosi

**8. Surface Structure and Composition of Au-Rh Bimetallic Nanoclusters on TiO<sub>2</sub>(110): a LEIS and STM study**

Journal of Physical Chemistry C 112 (46) (2008) 18011-18016

L. Óvári, L. Bugyi, Zs. Majzik, A. Berkó, J. Kiss

**9. Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on stoichiometric and reduced TiO<sub>2</sub>(110) surface in the presence of molybdenum**

Surface Science 602 (2008) 1650-1658

L. Bugyi, A. Berkó, L. Óvári, A. M. Kiss, J. Kiss

**10. Dimethyl ether as a source of reactive species for alkylation of benzene**

Catalysis Letters 127 (1-2) (2009) 13-19

A. Széchenyi, F. Solymosi

**11. Production of hydrogen from dimethyl ether over supported Rh catalysts**

ChemCatChem 1 (2009) 311-317

G. Halasi, T. Bánsági, F. Solymosi

**12. Decomposition and reforming of methanol on Pt metals supported by carbon Norit**

Applied Catalysis A: General 362 (2009) 58-61

P. Tolmacsov, A. Gazsi, F. Solymosi

**13. A comparative study of the decomposition of ethanol on Pt metals supported by carbon**

Catalysis Letters 130 (2009) 386-390

A. Gazsi, P. Tolmacsov, F. Solymosi

**14. Hydrogen formation in the reactions of methanol on supported Au catalysts**

Catalysis Letters 131 (2009) 33-41

A. Gazsi, T. Bánsági, F. Solymosi

**15. Activation and reactions of CO<sub>2</sub> on K-promoted Au(111) surface**

Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 19930-19936

A. P. Farkas, F. Solymosi

**16. Formation and characterization of Rh-Mo bimetallic layers on the TiO<sub>2</sub>(110) surface**

Surface Science 603 (2009) 2985-2963

L. Bugyi, L. Óvári, J. Kiss

**17. Characterization of Au-Rh and Au-Mo bimetallic nanoclusters on TiO<sub>2</sub>(110): a comparative study**

Reaction Kinetics and Catalysis Letters 96 (2) (2009) 391-396

J. Kiss, L. Óvári, L. Bugyi, A. Berkó

**18. Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Ag/TiO<sub>2</sub>**

Catalysis Letters 135 (2010) 16-20

Gy. Halasi, A. Kecskeméti, F. Solymosi

**19. Effects of potassium on the adsorption of methanol on β-Mo<sub>2</sub>C(001) surface**

Surface Science 604 (2010) 914-919

C. Pistonesi, A. Juan, A. P. Farkas, F. Solymosi

**20. Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(110) surface studied by STM and LEIS**

Langmuir 26 (3) (2010) 2167-2175

A. Berkó, N. Balázs, Zs. Majzik, J. Kiss

**Előadások listája:**

1. F. Solymosi: Effect of supports on the reaction pathways of methanol and ethanol on Mo<sub>2</sub>C catalysts

Berlin, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 2007

2. F. Solymosi: Preparation and reactivity of nanoparticles on  $\text{TiO}_2(110)$  surface  
Berlin, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 2007

3. F. Solymosi, Á. Koós: Reaction between  $\text{MoO}_3$  and multiwall carbon nanotube to produce  $\text{Mo}_2\text{C}$   
Minneapolis, USA, XVI<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids, 2007

4. F. Solymosi, R. Barthos, T. Bánsági, T. Süli Zakar: Aromatization of methanol and methylation of benzene over  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  catalysts  
Houston, USA, 20<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, 2007

5. F. Solymosi: Catalytic materials and catalysis  
Stockholm, The 17<sup>th</sup> International Vacuum Congress, 13<sup>th</sup> International Conference on Surface Science, 2007, invited talk

6. L. Deák, A. Berkó, L. Óvári, A. Kiss, Zs. Majzik, J. Kiss: Nagy diszperzitású, stabil arany nanorészecskék előállítása titánoxid felületen  
Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2007. május 22-24.

7. A. Berkó, L. Deák, L. Óvári, A. Kiss, J. Kiss: Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on  $\text{TiO}_2(110)$  in the presence of molybdenum  
IVC-17/ICSS-13 and ICN 2007 Congress, Stockholm, Svédország, 2007. július 2-6.

8. J. Kiss, R. Németh, Á. Koós, J. Raskó: The role of Au-Rh bimetallic nanoclusters as a catalyst in the CO oxidation in the presence of hydrogen  
International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Nano Smat 2007) Algvre, Portugália, 2007. július 9-11.

9. F. Solymosi, R. Barthos: Aromatization of dimethyl ether on promoted-ZSM-5 catalysts  
14th International Congress on Catalysis (ICC 2008), Szöul, 2008. július

10. F. Solymosi, R. Barthos:  $\text{H}_2$  production from dimethyl ether over  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Carbon}$  catalyst  
Catalysis for Hydrogen Energy Production & Utilization, Gyeongju, Dél-Korea, 2008. július

11. F. Solymosi, A. Széchenyi, Á. Koós: Reforming of ethanol over metal carbides supported by multiwall carbon nanotubes  
XVIII. International Conference on Chemical Reactors, Málta, 2008. szeptember 29. – október 3.

12. F. Solymosi: Photogeneration and reactivity of  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  and  $\text{C}_2\text{H}_5$  species on  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$  surface  
5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis, Palermo, Olaszország, 2008. október

13. F. Solymosi: Surface and catalytic chemistry of  $\text{Mo}_2\text{C}$

12<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference – 10<sup>th</sup> European Vacuum Conference, Balatonalmádi, 2008. szeptember (plenary)

14. F. Solymosi: Surface and catalytic chemistry of Mo<sub>2</sub>C  
Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Avda, Bahía Blanca, Argentina, 2008. november

15. F. Solymosi: Preparation and reactivity of nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(100) surface  
Instituto de Investigaciones en Catalisis y Petroquímica, Santa Fé, Argentina, 2008. november

16. F. Solymosi: Catalytic and surface chemistry of supported Rh  
Chemical Engineering Department, School of Engineering, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina, 2008. november

17. A. P. Farkas, F. Solymosi: Adsorption and dissociation of alcohols on K-promoted Mo<sub>2</sub>C/Mo(100) surface  
12<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference – 10<sup>th</sup> European Vacuum Conference, Balatonalmádi, szeptember 22-26. (2008) (poszter)

18. J. Kiss, L. Óvári, L. Deák, A. Berkó, Zs. Majzik: Characterization of gold, nanoclusters with gold nanoclusters with coadsorbed metals studied by photon-, electron-, and ion spectroscopy  
American Chemical Society 236<sup>th</sup> National Meeting Philadelphia, 2008 Aug. 17-21, USA

19. L. Óvári, L. Deák, A. Berkó, J. Kiss: Formation and Characterization of Au-Rh Bimetallic Nanocluster on TiO<sub>2</sub>: A Comparison with Au-Mo/TiO<sub>2</sub> system  
JVC-EVC. Balatonalmádi (2008). (oral)

20. László Óvári, László Deák, Zsolt Majzik, András Berkó, János Kiss: Enhanced Dispersion of Gold induced by Coadsorbed Rhodium on TiO<sub>2</sub>(110)  
ECOSS 25 Liverpool 2008. (oral)

21. A. Berkó: Some bearings of the growth of noble metal (Rh, Ir) nanowires on oxide supports  
1<sup>st</sup> International Conference on Materials and Technology, 2008. október 13-15., Portorož, Szlovénia

22. A. Berkó, Zs. Majzik: Thermally induced reconstruction on TiO<sub>2</sub>(110) surface deposited by potassium: an AES, TDS, STM study  
International Conference on Nanoscience and Technology, 2008 (ICNT 2008), USA

23. Zs. Majzik, A. Berkó: Ultrathin Cu layers on TiO<sub>2</sub>(110) surface: effects of oxygen ambient and support composition  
12<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference, 10<sup>th</sup> European Vacuum Conference, Balatonalmádi, 2008. szeptember 22-26. (poszter)

24. L. Óvári, M. Wolf, P. Tegeder: Reversible switching of tetra-tert-butylazobenzene on Au(111): a vibrational analysis

72. Annual Meeting of the DPG and DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Division, Berlin, 2008. február 25-29.
25. Óvári L, Deák L, Berkó A, Majzik Zs, Kiss J.: Au-Rh bimetalikus rendszer jellemzése Kémiai napok. Budapest 2008. nov. 10.
26. F. Solymosi, A. P. Farkas: Formation and reactivity of  $\text{CO}_2^-$  anion on K-promoted Au catalysts  
10th  $\text{CO}_2$  Conference, Tianjin, Kína, 2009. május.
27. F. Solymosi: Preparation and reactivity of nanoparticles on  $\text{TiO}_2(100)$  surface  
Research Institute of Industrial Catalysis, Shanghai, Kína, 2009. május
28. F. Solymosi: Surface and catalytic chemistry of  $\text{Mo}_2\text{C}$  catalyst  
Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University, Kína, 2009. május
29. F. Solymosi, T. Bánsági, A. P. Farkas: Formation, migration and reactivity of NCO species on Au catalyst  
5th International Conference on Gold, Heidelberg, Németország, 2009. július
30. János Kiss, András Berkó, László Óvári, László Bugyi, Zsolt Majzik, Nándor Balázs: Preparation and Characterization of gold nanoclusters with coadsorbed metals. 10<sup>th</sup> International Symposium "Interdisciplinary Regional Research", ISIRR 2009, Hunedoara, Romania, 23-24 April, 2009
31. János Kiss, László Óvári, Nándor Balázs, Zsolt Majzik, András Berkó: Characterization of Rh-Au core shell nanoparticles on  $\text{TiO}_2(110)$  surface: LEIS and STM study  
European Conference on Surface Science, (ECOCS 26) Parma, Italy, 2009
32. János Kiss: Structure of gold containing bimetallic nanosystem on  $\text{TiO}_2(110)$  surface  
11<sup>th</sup> Edition Timisoara's Academic Days, Chemistry Symposium, Timisoara, Romania 28-29 May (2009)
33. L. Deák, L. Óvári, J. Kiss: Formation and reactivity of Rh, Mo and Rh-Mo bimetallic layers on  $\text{TiO}_2(110)$  surface  
European Conference on Surface Science, (ECOCS 26) Parma, Italy, 2009 (poster)
34. F. Solymosi: Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Ag/ $\text{TiO}_2$   
Third International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow, Anglia, 2010
35. F. Solymosi: Decomposition of ethanol and methanol over tungsten carbides supported by carbon Norit  
9<sup>th</sup> Novel Gas Conversion, Symposium, Lyon, Franciaország, 2010

**PhD disszertációk:**

1. Tolmacsov Péter: Etán és propán átalakítása hordozós platinafém- és rénium-katalizátorokon (Szegei Tudományegyetem, 2008)
2. Németh Róbert: Etán és propán átalakítási lehetőségei Mo<sub>2</sub>C tartalmú katalizátorokon, valamint HNCO és NCO felületi kémiája Pd(100) egykristályon (Szegei Tudományegyetem, 2008)
3. Süli Zakar Tímea: Kis molekulák reakciójában képződő felületi formák és köztitermékek vizsgálata infravörös spektroszkópiai módszerrel (Szegei Tudományegyetem, 2007)
4. Széchenyi Alexander: C<sub>4</sub> és C<sub>8</sub> szénhidrogének átalakulása Mo<sub>2</sub>C és Re tartalmú katalizátorokon (Szegei Tudományegyetem, 2007)