



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

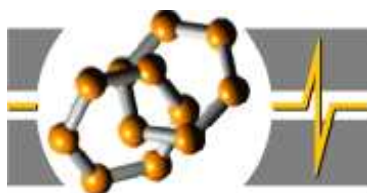
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Irányított felületi reakciók alkalmazása többfémű hordozós katalizátorok előállítására

Ph.D. értekezés

Készítette:
Borbáth Irina

Témavezető:
Dr. Margitfalvi József



Magyar Tudományos Akadémia
Kémiai Kutatóközpont
Nanokémiai és Katalízis Intézet

Budapest, 2010

1. Bevezetés

A kétfémes katalizátorok nagy jelentőségét először a benzin katalitikus reformálása bizonyította. 1968 óta, amikor bevezették az alumíniumoxid hordozós Re-Pt reformáló katalizátort, ami több mint egy évig tartó üzemelés alatt is megőrizte aktivitását, a hordozós kétfémes katalizátorok előállítása és alkalmazása nagy tudományos és ipari érdeklődésre tett szert.^{1,2}

A hordozós fém katalizátorok tervezésében kulcsfontosságú tényező a célreakció mechanizmusának, és annak ismerete, hogy a katalitikus reakció adott lépésében a különböző típusú aktív helyeknek mi a szerepe. A kétfémes felületi képződmények kialakulását irányító felületi kémia megértése sok éve a kutatások célja. Az e területen tett hatalmas erőfeszítések ellenére a kutatások középpontjában még mindig ugyanaz áll, azaz (i) hogyan lehet kontrollálni azokat a felületi reakciókat melyek a kétfémes felületi helyek kialakulásában részt vesznek, (ii) hogyan lehet létrehozni a két fém között szoros kapcsolatot és kölcsönhatást.

A hordozós kétfémes katalizátorokban a katalitikus viselkedését meghatározó legalapvetőbb tényezők: (i) a felületi összetétel, (ii) a lehetséges elektronikus kölcsönhatások a két fém között (iii) mind két fém jelenléte fémes állapotban vagy az egyik fémkomponens ionos formában történő stabilizációja, és (iv) a kétfémes részecskékben a módosító fém térbeli megoszlása a felületen (adott topológiával rendelkező helyek véletlenszerű vagy kedvezményezett elfoglalása).^{2,3,4,5}

2. Irodalmi összefoglalás

A hordozós kétfémes katalizátorok felületi összetételének és szerkezetének módosítására számos eljárást fejlesztettek ki. A hordozós fém katalizátorok esetében főként az a cél, az aktív fázist, vagy a hordozót szelektíven módosítsuk egy második fémmel.

A kétfémes katalizátorok előállítására többféle módszer létezik, mint régebbi hagyományosnak mondhatók, valamint új megoldásokat és fémprekurzorokat alkalmazók. A hagyományos módosítási eljárások közé tartozik a ko-impregnálás, a konszekutív impregnálás, a ko-adszorpció, a konszekutív adszorpció, az ion csere, a kicsapás-lecsapás és az együttes lecsapás.

A hagyományos katalizátor előállítási technikákban a kétfémes felületi képződmények mindkét fém előadszorbeált prekursorának redukív vagy oxidatív atmoszférában történő magas hőmérsékletű bomlása során jönnek létre. Ezek a módszerek nem mindig a leghatékonyabb eljárások arra, hogy szoros fém-fém kapcsolatot tartalmazó, nanoméretű fémrészecskéket hozzunk létre. Széles körben elterjedt használatuk ellenére korlátozott ismereteink vannak azokról a felületi reakciókról, amelyek a hordozós kétfémes felületi helyek kialakulásáért felelősek az említett katalizátor előállítási technikákban.

A fentiek miatt kívánatos nem-hagyományos módszerek, mint például a „felületre rögzítés” (anchoring) irányított felületi reakciókkal (Controlled Surface Reaction= CSR), a szol-gél technikák, a pulzáló lézeres leválasztás, a szolvatált fém atom elosztatási módszer, a heterogén két magvú komplexek vagy fémklaszterek alkalmazása a hordozós kétfémes katalizátorok előállítására. A CSR-t felhasználó két nem-hagyományos megközelítésről, az elektrokémiai és fémorganikus útról ismeretes, hogy alkalmas olyan kétfémes katalizátorok előállítására, melyekben biztosan létrejön a közvetlen fém-fém kölcsönhatás.

¹ J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications*, Wiley, New York, 1983.

² B.H. Davis, in: M. E. Davis, S. L. Suib (Eds.), *Selectivity in Catalysis*, ACS Symposium Series 517, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, pp. 109-126.

³ J. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy, in: L. Cervený (Ed.), *Catalytic Hydrogenation*, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 27, Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 373.

⁴ B. Coq, A. Goursot, T. Tazi, F. Figueras, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1485-1492.

⁵ O.S. Alexeev, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1571-1587.

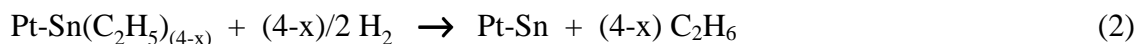
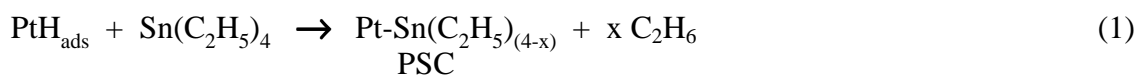
A IUPAC ajánlásának megfelelően „azt a leválasztást, amelyben erős (például kovalens) kötés alakul ki a hordozó és az aktív elem között, felülethez történő rögzítésnek (anchoring) vagy beültetésnek (grafting) nevezzük. Ezt a hordozó felületén lévő funkciók csoportok (például hidroxil csoportok) és egy megválasztott alkalmas szervesetlen vagy fémorganikus vegyület közötti kémiai reakció révén érjük el”.⁶

Elméletileg a hordozóhoz kémiai kötással rögzített felületi helyek száma nem lépheti túl a mono-réteg borítottságot, azonban néhány „felületre rögzítés-hidrolízis”, vagy „felületre rögzítés-leválasztási reakció” ciklus segítségével többszörös rétegek is nyerhetők.⁶ Továbbá a felülethez történő rögzítés segítségével, az átmeneti fém ion és a hordozó között létrehozott erős kémiai kölcsönhatás révén megelőzhető a nagyobb fém részecskék képződése, a felületi migráció és a szintereződés a rákövetkező hőkezelés alatt. Ellentétben az impregnálással létrehozott és főként fizikailag adszorbeált részecskékkel, a felülethez történő rögzítés nanoméretű fém részecskéket vagy atomilag diszpergált ionos felületi helyeket eredményez.

1984-ben párhuzamosan és egymástól függetlenül Margitfalvi⁷, Travers⁸ és Nuzzo⁹ a kétfémes katalizátorok előállítására új utat írtak le, amely a IVa oszlop elemeinek fémorganikus vegyületei a és hordozós Pt, Rh valamint Ni fém klaszterek közötti reakción alapul. Először jól definiált fém nanorészecskéket tartalmazó egyfémes katalizátorokat állítottak elő, melyeket azután egy fémorganikus molekulával, azaz a második fém prekursorával reagáltattak, ennek eredményeként kétfémes katalizátorhoz jutottak.

A felületre rögzítési lépés alatt a fémorganikus prekursor csak részben bomlik el a fémrészecskén, és felületi fémorganikus képződmények (Surface Organometallic Species= SOMS) stabilizálódnak a fémen. A SOMS-ben a fémorganikus prekursorok megtarthatják szerves ligandumjaik, azaz alkil csoportjaik egy részét. Az alkalmazott, egymástól eltérő fémorganikus megközelítések (CSR-k,^{3,7,10,11} felületi fémorganikus kémia fémeken (SOMC/M)^{4,12,13,14,15} és kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (Chemical Vapor Deposition=CVD)¹⁶) közös jellemzője, hogy olyan felületi kétfémes helyeket eredményeznek, melyekben szinte kizárólag módosító-aktív fém kölcsönhatás van jelen.

Ahogy Margitfalvi és munkatársai első közleményében találtató,⁷ a nemesfémeken vagy átmeneti fémeken adszorbeált hidrogén hajtóerőként szolgál ahhoz, hogy a kétlépéses eljárásban alkalmazott felületi reakció szelektivitását szabályozza. A két fő lépés a következő: (i) az önvegyület felülethez történő kötése (I. lépés), (ii) a kialakult óntartalmú SOMS elbontása hidrogén vagy oxigén atmoszférában (II. lépés). Az alapvető felületi kémia, amely az egyfémes, hordozós Pt katalizátor ón-tetraetillel történő módosításában szerepet játszik, az alábbi egyenletekkel írható le:



⁶ C. Louis, M. Che, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, pp. 207-216.

⁷ J. Margitfalvi, M. Hegedűs, S. Göbölös, E. Kern-Tálas, P. Szedlacssek, S. Szabó, F. Nagy, in: Proc. 8th Int. Congress on Catalysis, Vol. 4, Berlin (West), 2-6 July 1984, pp. 903-912.

⁸ Ch. Travers, J.P. Bournonville, and G. Martino, in: Proc. 8th Int. Congress on Catalysis, Vol. 4, Berlin (West), 2-6 July 1984, pp. 891-902.

⁹ R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, N.E. Bowles, M.A. Trecocke, J. Catal. 85 (1984) 267-271.

¹⁰ J.L. Margitfalvi, E. Tálas, S. Göbölös, Catal. Today 6 (1989) 73-80.

¹¹ J.L. Margitfalvi, H.P. Jalett, E. Tálas, A. Baiker, H.U. Blaser, Catal. Lett. 10 (1991) 325-334.

¹² J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay, J.M. Basset, J. Mol. Catal. 86 (1994) 179-204.

¹³ V. Vetere, M.B. Faraoni, G.F. Santori, J. Podestá, M.L. Casella, O.A. Ferretti, J. Catal., 226 (2004) 457-461.

¹⁴ L. Pirault-Roy, D. Teschner, Z. Paál, M. Guérin, Appl. Catal. A: General 245 (2003) 15-31.

¹⁵ V.D. Stytsenko, Appl. Catal. 126 (1995) 1-26.

¹⁶ T. Inoue, K. Tomishige, Y. Iwasawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92(3) (1996) 461.

A hordozós platinán adszorbeált hidrogén és az $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ között lejátszódó CSR közvetlen Sn-Pt kölcsönhatást eredményez, ami az elsődleges felületi komplex (Primary Surface Complex= PSC) hidrogén atmoszférában történő bontása után is megmarad (lásd (1) és (2) reakció).¹⁷ A végeredmény Sn-Pt ötvözet típusú felületi képződmény, amit Mössbauer spektroszkópia segítségével bizonyítottak.¹⁷ Ez az út a platina klaszterek *mono-rétegen* (monolayer) történő borításához vezet.^{7,10}

Az (1) felületi reakciót, amely az ón-tetraetil és a hordozós platinán adszorbeált hidrogén között megy végbe, gyakran I. ónkötő lépésnek nevezik. Az ónrögzítés anyagmérlege kiszámítható az I. és II. lépésben képződött szénhidrogének mérése alapján. Ez lehetőséget ad arra, hogy kiszámítsuk az x értékét ($x = 4n^I / (n^I + n^{II})$), ami nem más, mint az I. ónkötő lépés során reagált alkil csoportok száma. Ily módon az I. ónkötő lépés sztöchiometriája meghatározható.¹⁰

A SOMC/M technikát olyan módszernek tekintették, ami az alap katalizátort a módosítóval *mono-réteg borítottságban* befedő kétfémes katalizátorok előállítására szolgál. Ahogyan ezt a Ref.¹²-ben hangsúlyozták: „a SOMC abban különbözik a fémorganikus CVD-től, hogy a SOMC mono-rétegnél kisebb borítottságú felületeket eredményez, míg a CVD többréteges borítottságú (multilayer) anyagok előállítására szolgál”.

A korábbi eredmények azt mutatták, hogy a felülethez történő rögzítés és a kialakult SOMS elbontására szolgáló lépés nem mindig különíthető el teljes mértékben.¹⁰ Az általunk és a más kutatócsoportok által kifejlesztett módszer közötti alapvető különbség: a mi megközelítésünk törekszik arra, hogy térben és időben elkülönítse a SOMS kialakítására és elbontására szolgáló I. és II. lépést (lásd (1) és (2) reakció).

Ki kell emelni, hogy kizárólag ón-fém kölcsönhatás kialakulásának biztosítása érdekében az I. ónkötő lépésben új megoldásokra van szükség, hogy elkerülhessük a felületi OH csoportok részvételével végbemenő mellékreakciókat és az ón-tetraalkil vegyület hordozóra történő adszorpcióját.^{7,10} Az I. ónkötő lépés során az ón-hordozó kölcsönhatás minimalizálása és az ón-fém kölcsönhatás maximalizálása céljából a következő reakciókörülményekre kell törekedni: (i) viszonylag alacsony kiindulási ón-tetraalkil koncentráció; (ii) alacsony reakció hőmérséklet; (iii) rövid reakcióidők; (iv) az (1) reakció gondos elkülönítése a (2) reakciótól.^{7,10} A fenti körülmények betartása biztosítékot jelent arra, hogy az ón rögzítése kizárólag a platinára (vagy más fémre) történjen, és az ón-hordozó kölcsönhatás visszaszoruljon. Azonban a fenti megkötések hátrányosak abból a szempontból, hogy a felületre rögzíthető ón mennyiségét erősen korlátozzák. A kizárólag a fémre kötött ón mennyiségét a fém részecskék felületén létrejött elsődleges felületi komplex (PSC) kémiai természete szabályozza. A fémbevitel korlátja (i) az ónrögzítéshez rendelkezésre álló felületi platina atomok adott számából és (ii) a kialakult PSC alkil csoportjai által okozott sztérikus gátlásból ered.

Amint az a kutatócsoport korábban elért eredményekből kitűnik, a felületre köthető ón mennyiségét jelentősen befolyásolja a felhasznált ón-tetraalkil vegyület alkil csoportjainak mérete.¹⁸ Egy meghatározott borítottságon túl, a kialakult PSC sajátos árnyékoló hatással rendelkezik. Minél hosszabb az alkil lánc, annál nagyobb az árnyékoló hatás. Ismeretes, hogy a platina részecskeméretétől függően, az $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, és $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ alkalmazása mellett a mono-réteges borítottságokhoz a következő Sn/Pt_s arányok tartoznak: 0.6, 0.4, és 0.3.¹⁸

¹⁷ Cs. Vèrtes, E. Tólas, I. Czákó-Nagy, J. Ryczkovski, S. Góbbölös, A. Vèrtes, J. Margitfalvi, Appl. Catal. 68 (1991) 149.

¹⁸ J. Margitfalvi, in: Yu.I. Yermakov, V. Likholobov (Eds.), Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. Proc. 5th Internat. Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, VNU Science Press, Utrecht, 1986, pp. 945-964 (and references therein).

Az ebben az értekezésben összefoglalt munkánk során irányított felületi reakciókat (CSR) alkalmaztunk olyan különböző típusú E_x-M_y ($E= Sn, Ge; M= Pt, Pd, Rh, Ru$) általános képlettel leírható hordozós katalizátorok előállítására, melyeket egyszerre jellemez *a nagy E/M arány és a kizárólagos fém-fém kölcsönhatás*.

Fő célunk volt, hogy rámutassunk az CSR-kon alapuló katalizátorkészítés előnyeire. A feladat sikeres megvalósításához:

- Meg kellett találni annak a módját, hogy miként lehet növelni a hordozós fémhez rögzített Sn (vagy Ge) mennyiségét anélkül, hogy a módosítót a hordozóra juttatnánk.
- Részletesen tanulmányoztuk (i) az ón prekursor nagy feleslegében; (ii) hidrogén feleslegben; (iii) nyomnyi mennyiségű oxigén jelenlétében lejátszódó felületi reakciókat.
- Feltárni kívántuk a reakció körülményeinek és az ón prekursor vegyület típusának az ón rögzítési reakció szelektivitására gyakorolt hatását.
- Vizsgáltuk a hőmérséklet programozott bontási (TPD) görbék alakjának a függését az Sn/Pt_s aránytól és a felületi fémorganikus képződmény típusától. A TPD görbék „ujjlenyomat” jellegét felhasználtuk az ónnal módosított katalizátorok jellemzésére.
- Igazolni szándékoztuk, hogy a SOMS-k hidrogénben történő bontása kizárólag ötvözet típusú Sn-Pt felületi képződményeket, oxigénben történő bontása pedig az aktív fém felületére rögzített SnO_x-ből álló Lewis sav típusú felületi helyeket eredményezett.
- Az előállított két- és többfémes katalizátorokat CO és H₂ kemisorpció, TPR, XPS, FTIR, Mössbauer és EXAFS spektroszkópia segítségével kívántuk jellemezni.
- Bemutattuk, hogy a hordozós Pt katalizátorokon kapott kinetikai eredmények új információkkal szolgáltak az SnR₄ típusú vegyületek platinára történő rögzítésének elemi lépéseiről.
- Tanulmányoztuk a magas Sn/Pt_s aránnyal rendelkező Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorok előállításának sajátosságait.
- “One pot ” cirkulációs reaktor rendszert alkalmaztunk alumíniumoxid hordozós Pt és Re-Pt katalizátorok ón-tetraetillel történő módosításra.
- A CSR-kat felhasználtuk különböző hordozós fém katalizátorok ($M= Pt, Pd, Rh$ és Ru) redukáltsága fokának kvalitatív meghatározására.
- Új típusú szelektív katalizátorokat kívántunk előállítani különféle szerves kémiai hidrogénezési reakciókhoz, a benzinreformáláshoz és CO alacsony hőmérsékletű oxidációjához.

3. Kísérleti rész

Az I. ónkötő lépés kivitelezésére két különböző reaktort, kevert tank reaktort és cirkulációs reaktort használtunk (ez utóbbi részletes leírását a Ref. 8 tartalmazza). A frissen redukált alap katalizátort levegő kizárása mellett töltöttük be a kevert tankreaktorba és Ar vagy H₂ atmoszféra alatt zagyosítottuk. Az I. ónkötő lépést a módosító prekursorának a reaktorba történő injektálásával indítottuk, ezt a reakciót a fejlődő szénhidrogének mennyiségének mérésével követtük. Az I. ón rögzítési lépés során három megközelítést alkalmaztunk a két és többfémes katalizátorok előállítására: (i) előállítás a fémen előadszorbeált hidrogén jelenlétében (argon atmoszféra); (ii) előállítás hidrogén feleslegben (hidrogén atmoszféra); (iii) előállítás nyomnyi mennyiségű oxigén jelenlétében (pre-adszorbeált hidrogénnel történő reakció közben, adott időpontban oxigén injektálása az argon atmoszférába).

A minták tiszta oldószerrel történő mosása és vákuumban történő szárítása után a SOMS elbontását (II. lépés) hőmérséklet programozott bontási (TPD) technikával végeztük mind redukzív (hidrogén) mind oxidatív (levegő vagy oxigén) atmoszférában.

Az I. és II. lépés alatt fejlődött szénhidrogén mennyiségét (n^I , mol g_{cat}^{-1} és n^{II} , mol g_{cat}^{-1}) gázkromatográfiásan mértük. Ez lehetőséget adott az ón (vagy germánium) rögzítés teljes anyagmértékének meghatározására. A rögzített ón mennyiségére ily módon számított értékek jó egyezést mutattak a királyvizes feltárás után atomabszorpciós spektroszkópiával meghatározott értékekkel.

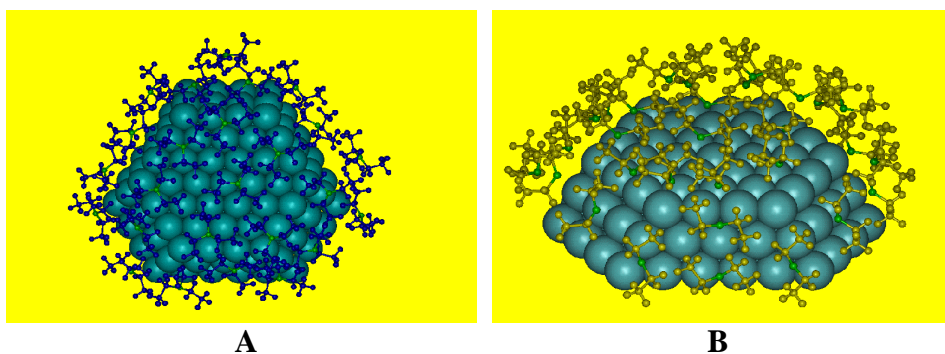
Az x értéke ($x = 4n^I/(n^I + n^{II})$) (lásd (1) reakció) szintén számítható az anyagmérleg alapján. Ezen az úton meghatározható volt az ón rögzítési reakció sztöchiometriája.

Az előállított két- és többfémű katalizátorokban a hozzáférhető fématomok számát CO és H₂ kemisorpció segítségével határoztuk meg. A platina, az ón és az Sn-Pt katalizátorok előkezelések hatására végbemenő oxidációs állapota változásának vizsgálatára EXAFS és Mössbauer spektroszkópiát alkalmaztunk. A hordozós Sn-Pt katalizátorokban az Sn redukáltsága mértékének vizsgálata TPR és XPS mérésekkel történt. Az „Sn⁴⁺-Pt” felületi aktívhely együttes kialakulását Mössbauer és FTIR spektroszkópia segítségével követtük nyomon. Az Sn-Pt/SiO₂ katalizátorokban az Sn oxidációjának és redukációjának reverzibilis voltát *in situ* EXAFS és Mössbauer spektroszkópia segítségével határoztuk meg. Az CSR-k segítségével előállított katalizátorok aktivitását és szelektivitását alacsony hőmérsékletű CO oxidációban, különféle szerves vegyületek hidrogénezésében, szénhidrogének átalakításában és benzinreformálásban vizsgáltuk.

4. Új tudományos eredmények

Az ón és germánium fémorganikus vegyületeinek (Sn(CH₃)₄, Sn(C₂H₅)₄, (CH₃)₃SnSn(CH₃)₃ és Ge(C₂H₅)₄) és a különböző hordozókra (SiO₂, Al₂O₃, MgO és aktív szén) felvitt fémrészecskék felületére történő rögzítésének új sajátosságait tártuk fel. A dolgozat tárgyalja a felülethez történő rögzítés egyes lépéseinek és kémiájának részleteit. Az CSR-k paramétereinek szisztematikus változtatása lehetővé tette olyan különféle hordozós két- és többfémű katalizátorok előállítását, melyekben a rögzített módosító fém nagy mennyiségben van jelen. Ebben az értekezésben a fő hangsúlyt az ónnal módosított hordozós platina katalizátorok előállítására helyeztük.

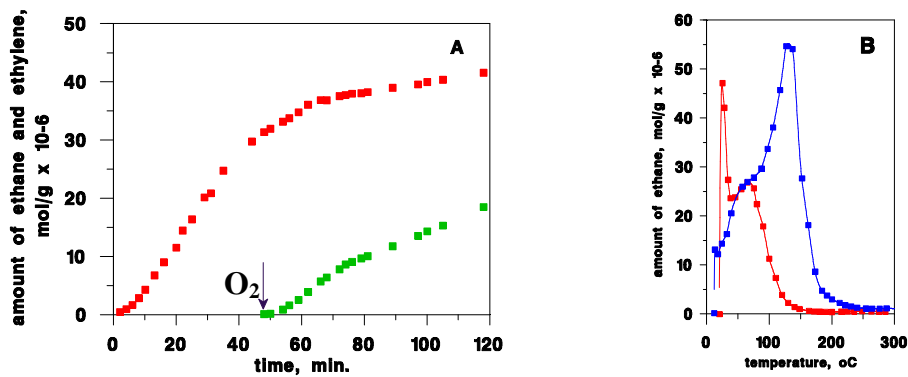
- Számítógépes modellezés eredményei (lásd 1A-B. ábra) jelezték, hogy a mono-rétegben felvitt ón, amely -Sn(C₂H₅)₃ és -Sn(C₂H₅)₂ felületi képződményekből állhat, az Sn/Pt_s arányra maximálisan 0.31-0.38 illetve 0.37-0.47 közötti értéket eredményezhet (Sn- a rögzített ón mennyisége, Pt_s- a felületi Pt atomok száma).



1. Ábra. Három platina atomi rétegből álló Pt klaszterre rögzített SOMS számítógépes modellezése. **A** - SnR₃ rögzítése (felülnézet); **B** - SnR₂ rögzítése (oldalnézet).

- Bizonyítottuk, hogy a hidrogén felesleg alkalmazása az ón kötő lépés során nagymértékű koordinatív telítetlenséget eredményez. Alacsony Sn/Pt_s arány mellett ebben az esetben értük el a legmagasabb x értéket. ($x = 3.3$).

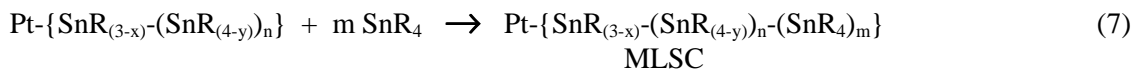
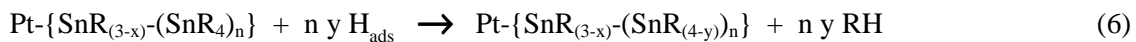
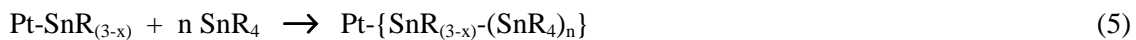
- Az Sn/Pt_s arányok növelése a kétfémes katalizátorokban az ón tetraalkil vegyület számára új kötőhelyek létrehozását igényelte. Kulcsfontosságú volt megfelelő reakció körülményeket találnunk ahhoz, hogy a kialakult PSC-ben az *x* sztöchiometria megváltozzon, (a koordinatív telítettség nőjön), és így arra készítsük az ón-tetraalkil vegyületet, hogy második rétegben rögzüljön.
- Kimutattuk, hogy nyomnyi mennyiségű oxigén hozzáadása azonnali etilén képződéshez vezet. (lásd 2. ábra). Ez jelezte azt, hogy az ón rögzítés felületi kémiája megváltozott.



2. Ábra. Oxigén bevezetése az ón rögzítési lépés során. Kiindulási katalizátor: 3 t % Pt/SiO₂.
A- a gázfejlődés időfüggése az I. önkötő lépés során: (■)- etán és (■)- etilén.
 Az ónrögzítési reakció körülményei: T_r= 50°C, Sn₀/Pt_s = 1.72, (Sn/Pt_s = 0.88), oldószer: benzol; 20 cm³ g_{cat}⁻¹, O₂ hozzáadása az 50-ik percben, nyíl jelzi.
B- a kialakított SOMS bontásának TPD görbéi. Az önkötő lépés alatt: (■)- atmoszféra: adszorbeált hidrogén jelenléte (Ar) (Sn/Pt_s= 0.39) (■)- oxigén hozzáadása (Sn/Pt_s= 0.88).

Ebben az esetben az oxidált felületi fémorganikus képződményben az oxigén atom magános elektron párja vesz részt az ón prekursor rögzítésében. Ahogyan a kötőhelyek száma tovább nőtt, úgy jelentősen növekedett a rögzített ón mennyisége.

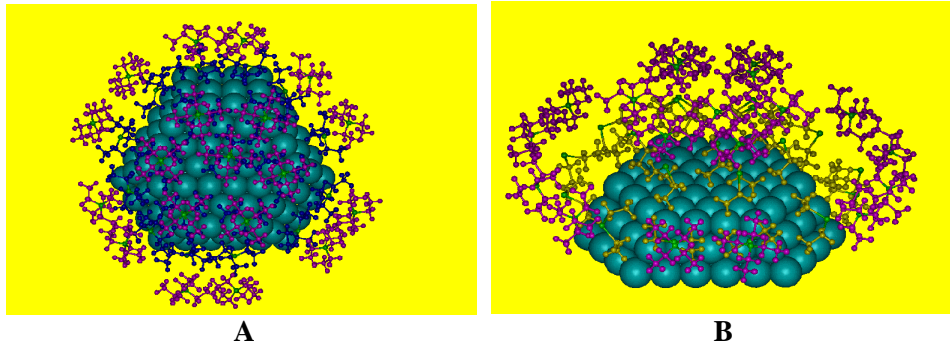
- A 3 t % Pt/SiO₂ katalizátor Sn(C₂H₅)₄-lrel történő módosítása során kapott eredményekre támaszkodva, az ón multi-rétegeknek ón-tetraalkil feleslegében történő felépülését eredményező folyamatokat az alábbi egyenletekkel írhatjuk le:



A (3) és (4) reakció az PSC-ek és a koordinatíven telítetlen PSC-ek kialakulását írja le. A koordinatíven telítetlen PSC-ek kölcsönhatásba lépnek a nagy feleslegben alkalmazott SnR₄ vegyülettel, második rétegben lévő felületi képződmények (Surface Species in Second Layer= SSSL) létrejöttét eredményezve. Az SSSL-ek kialakulásában ón-ón datív kötések játszanak szerepet. Hidrogén felesleg jelenlétében az SSSL-ek részleges hidrogenolízisen mehetnek keresztül, ami második rétegbeli koordinatíven telítetlen képződményeket eredményezhet, ((6) reakció). Ez utóbbiak szintén kölcsönhatásba léphetnek az ón-tetraalkillel ((7) reakció). A végeredmény többrétegű felületi képződmény (Multilayered Surface Complex= MLSC) lesz a Pt felületén. A reakciókörülmények szisztematikus változtatásával lehetőség nyílik arra, hogy részlegesen dealkilezett Pt-

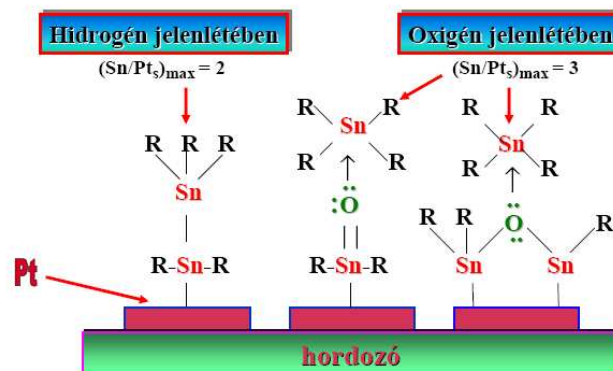
$\{\text{SnR}_{(3-x)}(\text{SnR}_{(4-y)})_n\}$ egységeket állítsunk elő a kívánt x , y és n értékekkel. Meg kell jegyezni, hogy a (3)-(7) reakció oldószer jelenlétében megy végbe.

- Számítógépes modellezéssel leírtuk a második ón réteg $-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ formában történő kialakulását az $-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ és $-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ egységeket tartalmazó PSC-hez koordinálódva (lásd 3A-B. ábra). Az ábrákon látható, hogy az ónorgánikus helyek második rétege a platina helyek teljes felszínén (mind a felső részén, mind az oldalán) kialakulhat.



3. Ábra. A két-rétegű ónorgánikus képződmények (SSSL) kialakulásának számítógépes modellezése. **A-** az SnR_4 rögzítése az $-\text{SnR}_3$ helyekre (felülnézet); **B-** az SnR_4 rögzítése az $-\text{SnR}_2$ helyekre (oldalnézet). Pt- kék; Sn- zöld; R az első rétegben lévő $-\text{SnR}_3$ képződményekben - sötétkék; R az első rétegben lévő $-\text{SnR}_2$ képződményekben - sárga; R a második rétegben lévő SnR_4 képződményekben - lila.

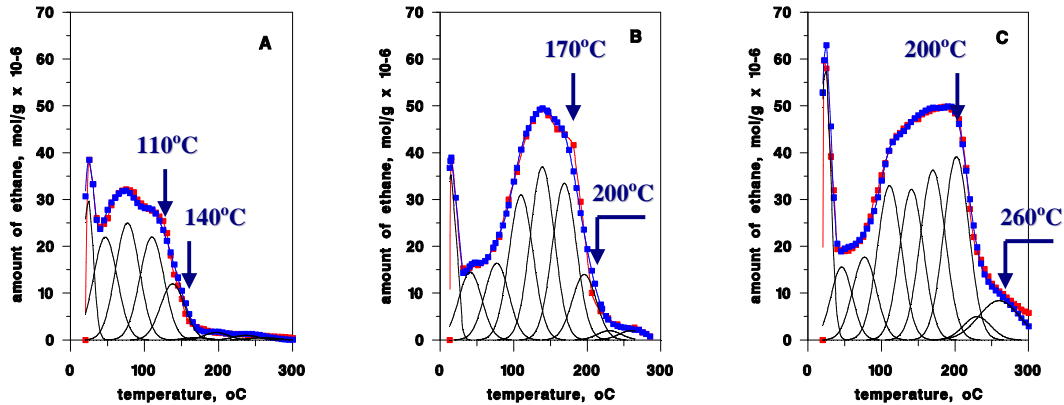
- Az I. ónkötő lépésben a hidrogén felesleg használata során a Pt ónnal történő módosítása $\text{Sn}/\text{Pt}_s = 2$ arányig igen szelektív volt, a felvitt ón 100%-át sikerült a platinához kötni, ami a II. lépésben Sn-Pt ötvözet fázisokat eredményezett. Az I. ónkötő lépésben, nyomnyi mennyiségben hozzáadott oxigén hatására még viszonylag kis Sn_0/Pt_s arányoknál is nagy Sn/Pt_s értékeket lehetett elérni. Ezzel az ónrögzítési módszerrel előállított Sn-Pt/ SiO_2 katalizátorokban 2,9 volt az elért legmagasabb Sn/Pt_s arány. Az 1. Séma szemlélteti a különböző mértékben dealkilezett és különböző környezetben lévő SSSL-k kialakulását hidrogén feleslegben, illetve nyomnyi mennyiségű oxigén jelenlétében.



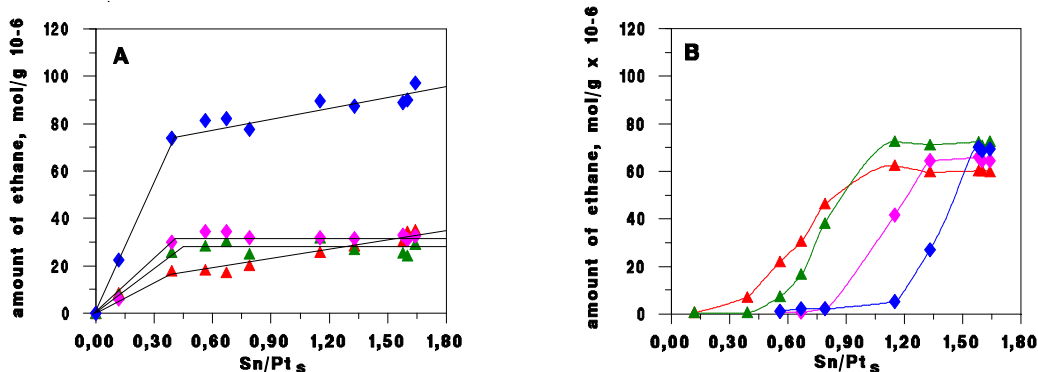
1. Séma Hidrogén feleslegben illetve nyomnyi mennyiségű oxigén jelenlétében kialakuló felületi fémorganikus képződmények.

- A SOMS bontása során kapott TPD görbék jellege erősen függött az Sn/Pt_s aránytól és a rögzített felületi fémorganikus képződmény típusától (lásd 4. ábra). A TPD görbék dekonvolúciójával (felbontásával) nyert görbesereg azt mutatta, hogy egy adott összetételű felületi képződmény elért egy bizonyos stacioner felületi koncentráció értéket, ami az adott típusú képződményből a teljes borítottságnak felelt meg. A következő lépésben megkezdődött a következő felületi képződmény réteg felépülése, melynek

bontása magasabb hőmérsékletet igényelt (PSC → SSSL → MLSC → OMSAS = Organometallic Species Anchored to the Support). Az új TPD csúcsok lépcsőzetes megjelenése azt jelzi, hogy az Sn_0/Pt_s arány növelésével az óntartalmú rétegek lépésről lépésre épülnek fel (lásd 5. ábra).



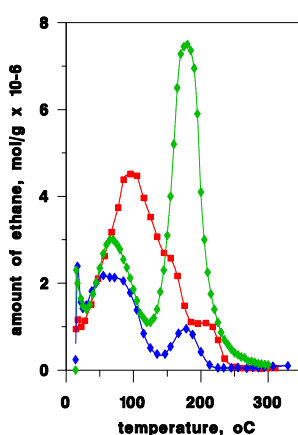
4. Ábra. A TPD csúcsok felbontása (dekonvolúció). A- $\text{Sn}/\text{Pt}_s = 0.67$; B- $\text{Sn}/\text{Pt}_s = 1.33$; C- $\text{Sn}/\text{Pt}_s = 1.64$. Katalizátor: 3 t % Pt/SiO_2 . (■), Mért görbe és (■), illesztett görbe.



5. Ábra. A dekonvolúcióval felbontott TPD görbékhez rendelhető etán mennyiségének függése az Sn/Pt_s aránytól. A TPD csúcsok maximumának hőmérséklete: A- (▲), 20°C; (▲), 50°C; (◆), 80°C és (◆), a 80°C-ig megjelenő első három csúcsához tartozó etán mennyiségének összege; B- (▲), 110°C; (▲), 140°C; (◆), 170°C és (◆), 200°C. Az ónrögzítési reakció körülményei: oldószer: benzol, $T_r = 50^\circ\text{C}$, atmoszféra: adszorbeált hidrogén jelenléte (Ar). Katalizátor: 3 t % Pt/SiO_2 .

- A SOMS hidrogénben történő elbontása hordozós, ötvözet típusú Sn-Pt felületi képződmények kizárólagos képződéséhez vezet. Amint az adszorbeált CO FTIR adataiból és a Mössbauer spektroszkópiás eredményekből kitűnt, az $\text{Sn-Pt}/\text{SiO}_2$ katalizátorban az ón jelentős hígító hatást fejtett ki a platina nanoklaszterekre, és a fémek leggyakoribb megjelenési formája az Sn-Pt ötvözet (a katalizátorkészítés módjától és az Sn/Pt_s aránytól függően 85-100%).
- Mössbauer spektroszkópia segítségével kimutattuk, hogy a Pt/SiO_2 katalizátor ónnal történő módosítása legalább két különböző típusú hordozós nanoklasztert, úgymint platinában gazdag és ónban gazdag ötvözetfázist eredményezett. A különböző reakció körülmények használatával előállított Sn-Pt katalizátor sorozatban, az ónban gazdag ötvözet fázis mennyiségének fokozatos növekedését figyeltük meg.

- *In situ* EXAFS spektroszkópiai eredmények azt jelezték, hogy az Sn-Pt/SiO₂ katalizátorban az ón kizárólag a platínát módosítja (az Sn teljes mennyisége Sn⁰ formában található). A 300°C-on történő redukció után a főként Pt-Sn és kis mennyiségben Sn-Sn kötések jelenléte azt jelzi, hogy a Pt/SiO₂ katalizátor ónnal történő módosítása szelektív volt, hordozó-Sn kölcsönhatás nem jött létre.
- A SOMS oxigénben történő elbontása olyan Lewis- sav típusú felületi helyeket eredményezett, melyek az aktív fémre kötött nagy diszperzitású SnO_x-ból épültek fel. Ezekben a hordozós Sn-Pt katalizátorokban a Lewis- sav típusú aktív helyek, azaz SnO_x képződmények vagy az elektronhiányos Sn^{δ+} helyek, melyek a hordozós platina nanoklaszter atomi közelségében található, vesznek részt a „fém - ionos fém” aktívhely együttesek létrejöttében. A fenti aktívhely együttesek kialakulását Mössbauer és FTIR spektroszkópiával bizonyítottuk. Az ionos és fémes felületi képződmények atomi közelsége biztosítja azt a kiemelkedően jó katalitikus aktivitást és szelektivitást, amit ezek a katalizátorok számos reakcióban mutatnak.
- Az Sn-Pt/SiO₂ katalizátorok EXAFS és Mössbauer spektroszkópiával történt vizsgálata igazolta, hogy az ón könnyen oxidálható és redukálható. A redukált katalizátorokban közvetlen ón-platina kölcsönhatás figyelhető meg, míg oxidációt követően az ón elsősorban az Sn-Pt nanoklaszter felületén nagy diszperzitású és reaktív SnO₂ formájában volt jelen. Az oxidált Sn-Pt katalizátor szobahőmérsékleten végbemenő, H₂-ben vagy CO-ban történő redukciója részben helyreállította (H₂-ben 67-86 %) az ötvözet fázist.
- Eredményeinkből kitűnik, hogy a CSR-k segítségével előállított Sn-Pt/SiO₂ katalizátorok igen aktívak voltak a CO alacsony hőmérsékletű oxidációjában. Mössbauer spektroszkópiai mérések azt mutatták, hogy a különböző összetételű Sn-Pt ötvözetek oxidálódtak, és nagymértékben átrendeződtek az oxidáció alatt. Az ötvözet fázisok Sn⁴⁺ oxid részecskékké és a következő sorrendben csökkenő óntartalmú Sn-Pt ötvözetekké alakultak: PtSn₄ → PtSn₂ → Pt₂Sn₃ → PtSn → Pt₃Sn.
- Mind a nagy mind a kis fémtartalmú, alumíniumoxid és szilikagél hordozós katalizátorokon talált kísérleti bizonyítékok azt jelezték, hogy a mono-réteg alatti borítottság és rövid reakcióidők alkalmazása mellett a hordozós fémklaszteren kialakult SOMS átalakulása konzekutív jellegű.



6. Ábra. Az I. ónkötő lépés reakcióidejének hatása a kialakított SOMS-k TPD görbéire. Katalizátor: 0.35 t % Pt/Al₂O₃; [Sn]₀ = 2.53 mM; Sn₀/Pt_s = 1.85. reakcióidő (τ_r): (◆), 4 perc ($x = 0.34$, Sn/Pt_s = 0.20); (◇), 10 perc ($x = 0.40$, Sn/Pt_s = 0.55); (■), 20 perc ($x = 0.75$, Sn/Pt_s = 0.56).

Ezt az állítást a következő kísérleti tények támasztották alá (i) A TPD görbék alakjának teljes megváltozása (lásd 6. ábra); (ii) a különböző felületi képződmények kialakulásának és bomlásának hangsúlyozott időfüggése; (iii) az ónrögzítés sztöchiometriájának megváltozása.

- Vizsgáltuk a nagy Sn/Pt_s aránnyal rendelkező, alumíniumoxid hordozós Sn-Pt katalizátorok előállításának sajátosságait. A Pt/Al₂O₃ alapkatalizátor Sn(C₂H₅)₄-lél történő módosítása olyan Sn-Pt kétfémes katalizátorokat eredményezett, melyben az ón két formáját lehet megkülönböztetni, úgymint (i) platina felületére kötött ón; és (ii) Al₂O₃-on rögzített ón. Azonban Sn/Pt_s=1,4 arányig kizárólag csak a platinára kötött ón kialakulását figyeltük meg.
- Leírtuk az általunk kifejlesztett cirkulációs reaktor rendszerben az alumíniumoxid hordozós Pt és Re-Pt katalizátorok ón-tetraetillel történő módosítását. Ez a technikai újítás lehetővé tette a módosítás léptéknövelését. A katalizátor állóágyas elhelyezése miatt az ónkötő lépés során a hordozós szemcsék aprózódása jelentősen csökkent. Nagy cirkulációs sebesség alkalmazásával az anyag- és hőátadással kapcsolatos problémákat kiküszöbölhettük, az el nem reagált ón-tetraetil hatásosabban távolíthattuk el.
- A cirkulációs reaktorban előállított Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorokat H₂ és CO kemiszorpcióval, hőmérsékletprogramozott redukcióval (TPR), valamint XPS mérésekkel jellemeztük. Az eredmények azt jelezték, hogy az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorban az ón nagymértékben redukálható. Ezekben a katalizátorokban Sn-Pt ötvözet és SnO_x oxidok létezését bizonyítottuk.
- Az ón-tetraalkil vegyület nagy kiindulási koncentrációja biztosította az ónrögzítés nagy sebességét, azonban meg kell említeni, hogy az [Sn]₀ bizonyos határon túli növelése hátránnyal járt. A nagy kiindulási koncentrációban jelenlévő ón-tetraalkil képes jelentős mértékben reagálni a hordozó felületi OH csoportjaival, különösen Al₂O₃ esetén. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy alkalmasan megválasztott reakció körülmények között ([Sn]₀=0,05 M, T_r=40°C) Sn/Pt_s=1,4-1,6 értékig még Pt/Al₂O₃ alapkatalizátor használata során is kizárólag platinára kötött ón képződményeket kaptunk.
- A Pt/C katalizátorok és Ge(C₂H₅)₄ között végbemenő felületi reakciók sajátosságait szintén bemutattuk. Célunk volt, hogy megtaláljuk azokat a módszereket és reakció körülményeket, melyek segítségével a Ge nagy mennyiségben köthető a Pt-ra, miközben visszaszorítható a hordozóra kötött Ge mennyisége. Leírtuk, hogy a hordozós kétfémes katalizátorok felületi összetétele jelentősen függött a katalizátor előállítási módjától (hagyományos impregnálás vagy CSR). CSR módszer segítségével sikerült elérni, hogy 155°C reakcióhőmérsékleten Ge/Pt_s= 0.87 arányig kizárólag ötvözet-típusú felületi helyek jöttek létre.
- Bizonyítottuk, hogy az etilénfejlődés révén a CSR-k alkalmasak az alumíniumoxid hordozós Pt, Rh és Ru katalizátorok redukáltsági mértékének mennyiségi meghatározására. Mind a hidrogén atmoszférában történő redukció hőmérséklete, mind a redukció ideje befolyásolta az I. ónkötő reakcióban a katalizátor aktivitását. A Pt, Rh és Ru ionos formáinak redukáltsága növekedett a redukció hőmérsékletének (t_{red}) növekedésével. Az 5 t % Pt/Al₂O₃ katalizátoron a Pt^{δ+} alak teljes redukcióját t_{red}= 400°C hőmérsékleten lehetett elérni (n_{C₂H₄}^I/n^I= 0.04; ahol n_{C₂H₄}^I- az I. ónkötő lépés során fejlődött etilén mennyisége). A 4 t % Rh/Al₂O₃ katalizátor esetén az ionos állapotú Rh csaknem teljes redukcióját tapasztaltuk, ha t_{red}= 200°C hőmérsékletet alkalmaztunk (n_{C₂H₄}^I/n^I= 0.02). Az 5 t % Ru/Al₂O₃ katalizátorban az ionos Ru^{δ+} formát 350°C-on sikerült jelentősen redukálni (n_{C₂H₄}^I/n^I= 0.09).
- 5 t % Pd/C katalizátor esetében hasonló tendenciát figyeltünk meg, azonban a használt redukációs hőmérséklet (t_{red}≤ 200°C) nem volt elegendő a nagy diszperzitású palládium redukálására (n_{C₂H₄}^I/n^I= 0.4), magasabb előkezelési hőmérséklet (t_{red}= 400°C) alkalmazása

során pedig jelentősen csökkentette a katalizátor aktivitását a szemcseméret növekedés miatt.

5. Tézisek

1. A munka során megtaláltuk azokat a megközelítéseket és reakciókörülményeket, melyekkel növelhető a kiindulási egyfémes katalizátorban a közvetlenül az aktív fémhez kötődő ón mennyisége. A cél érdekében kizárólag a hordozós fémhez kötött, többrétegű felületi fémorganikus képződményeket alakítottunk ki. Bizonyítottuk, hogy kulcsfontosságú az először kialakuló elsődleges felületi komplexben (PSC) az Sn-alkil képződmények koordinatív telítetlensége. [2-4,10,15]. A koordinatív telítetlen PSC új kötőhelynek tekinthető, amely szerepet játszik a további ón mennyiség felülethez történő kötésében, feltéve, ha az ón-prekurzor komponens koncentrációja megfelelően nagy a reakció elegyben.
2. Hidrogén felesleg jelenlétében a koordinatív telítetlenség növelhető [2,10,15,19]. Bemutattuk, hogy ez utóbbi esetben a platina ónnal történő módosítása $\text{Sn/Pt}_s = 2$ értékig szelektív volt, azaz a felvitt ón nem a hordozóhoz, hanem 100%-ban a platinához kötődött, Sn-Pt ötvözet fázisok kialakulása mellett. [7].
3. Kimutattuk, hogy másféle, új típusú ón kötő helyek jöttek létre, amikor a PSC-t vagy a koordinatív telítetlen PSC-t enyhe körülmények között oxidáltuk. Az ón-rögzítés ez utóbbi útját alkalmazva olyan Sn-Pt/SiO₂ katalizátort lehetett előállítani, amelyben az Sn/Pt_s arány elérte a 2,9 értéket, és amely szinte kizárólag Sn-Pt kölcsönhatást tartalmazott. [2,10,15]. Bizonyítottuk, hogy az ón jelentős hígító hatást fejtett ki a platina nanoklaszterekre, és a fémek leggyakoribb megjelenési formája az Sn-Pt ötvözet (az Sn/Pt_s aránytól függően 85-100%). [5,15].
4. Tapasztalataink alapján a két- és többrétegű fémorganikus képződmények kialakulásához kedvező reakciókörülmények az alábbiak: megnövelt (i) prekurzor koncentráció; (ii) és reakció idő; (iii) a felületi reakció hőmérsékletének (T_r) emelése; (iv) hidrogén felesleg alkalmazása felülethez történő rögzítés során; (v) nyomnyi mennyiségű oxigén adagolása a felülethez történő rögzítés során. [2-5,10,14-19].
5. A felületi fémorganikus képződmények hőmérséklet programozott bontásával (TPD) felvett gázfejlődési görbék jellege erősen függött a rögzítési reakció során kialakult felületi fémorganikus képződmény típusától és az Sn/Pt_s aránytól. Így a TPD görbék „ujjlenyomat” jelleggel rendelkeznek, és ezért felhasználhatók az adott katalizátor jellemzésére is. [2-4,6,10,13,17-18].
6. A hordozós Pt katalizátorokon kapott kinetikai eredmények új információkat szolgáltatnak az ón-tetraetil platinához történő rögzítésének elemi lépéseiről [13].
7. A felületi fémorganikus képződmények oxigénben történő elbontása olyan Lewis-sav típusú felületi aktív helyeket eredményezett, melyek atomi közelségben vannak a hordozós platina nanoklaszterrel. Az ilyen hordozós Sn-Pt katalizátorokban lévő Lewis-sav típusú helyek játszanak szerepet a „fém - ionos fém” aktívhely együttesek létrejöttében, melyek számos reakcióban kiemelkedően nagy aktivitást és szelektivitást biztosítanak e katalizátoroknak [3-4,7-9,11,18].
8. A CSR körülményeinek változtatásával adott reakcióhoz szükséges, különféle óntartalmú felületi helyeket alakíthatunk ki, úgymint: (i) ónnal hígított platina; (ii) Sn-Pt ötvözet fázisok; (iii) közvetlenül a Pt felületre rögzített SnO_x képződmény; (iv) SnO_x képződmény a Pt- hordozó határfelületen; (v) hordozóhoz kötött SnO_x. A fenti képződmények kialakulását CO és H₂ kemiszorpcióval, TPR, XPS technikával, FTIR, Mössbauer és EXAFS spektroszkópiával bizonyítottuk. [3-7,9,11,19].
9. Új, irányított felületi reakciókon (CSR) alapuló eljárást fejlesztettünk ki olyan különböző típusú, hordozós E_x-M_y (E=Sn, Ge; M= Pt, Pd, Rh, Ru) általános képlettel leírható

katalizátorok előállítására, melyekben kizárólag fém-fém kölcsönhatás alakul ki és magas E/M aránnyal jellemezhetők. A kapott eredmények egyértelműen mutatják, hogy a kétfémes Sn-Pt katalizátorok CSR módszerrel történő előállítása kiterjeszhető más, hordozós, VIII. oszlopbeli fémekre, így e módszer általánosan használható. Az ily módon előállított katalizátorok CO oxidációban, szerves hidrogénezési reakciókban és benzinreformálásban különlegesen kedvező viselkedést mutattak.

10. CSR módszere alkalmazható hordozós Pt, Pd, Rh és Ru katalizátorok esetén a redukció hatékonyságának kvalitatív meghatározására [1,2].

6. Alkalmazási lehetőségek

A hordozós kétfémes katalizátorok a benzinreformálási technológiákban és a finomkémiai iparban tettek szert nagy jelentőségre.

A fémorganikus prekursorokból előállított kétfémes katalizátorok különleges tulajdonságait főként a bennük lévő fém-fém kölcsönhatásnak és a hordozós klaszterek igen kis méretének tulajdoníthatjuk. A fémorganikus vegyületekből történő katalizátor előállítás azonban drága lehet ipari megvalósítások céljára. Ilyen katalizátorok alkalmazására a gyógyszeriparban kerülhet sor belátható időn belül, különösen azokban az esetekben, amikor a jól definiált katalizátorokkal nagy szelektivitás érhető el.

Ebből a szempontból a fémorganikus prekursorokból előállított katalizátorok alkalmazásának egy vonzó példája az aktivált ketonok enantioszelektív hidrogénezése. Nagy aktivitású és szelektív katalizátorokat lehetett kapni, amikor az ónorganikus vegyület alkil csoportjait részben megőrizték, továbbá királis ónorganikus vegyület alkalmazásával királis környezetet lehetett létrehozni a katalizátor felületen.

Számos katalitikus reakció, mint például a katalitikus benzinreformálás, a telítetlen karbonil vegyületek hidrogénezése, a CO vagy a metanol oxidációja, megkívánja a fémes és Lewis-sav típusú felületi helyek egyidejű jelenlétét a hidrogén vagy az oxigén és a szubsztrátum molekulák aktiválásához. A nagy aktivitású „ Sn^{4+} - Pt ” aktív hely együttesek a CSR módszerrel előállított Sn-Pt/SiO₂ katalizátorokban, amelyekben az Sn^{4+} helyek a Pt atomi közelségében vannak, megfelelnek ennek a feltételnek [3-4,7-9,11,18]. Továbbá ezek a katalizátorok elég stabilak ahhoz, hogy az ismételt oxigénes és hidrogénes kezeléseknél ellenálljanak.

Amint azt korábban kimutattuk, a CSR módszerrel előállított Sn-Pt/SiO₂ katalizátorok sikeresen felhasználhatók különféle reakciókban, úgymint (i) telítetlen aldehidek telítetlen alkoholokká történő hidrogénezése [5,10]; (ii) citrál hidrogénezése [15,16]; (iii) benzo-nitril hidrogénezése [28]; (iv) 1,2-diklóretán hidrodeklórozása [12,14]; (v) alacsony hőmérsékletű CO oxidáció [7,9-12].

Az alumíniumoxid hordozós, ónnal módosított két- és többfémes katalizátorok eredményesen alkalmazhatók szénhidrogének átalakításában és benzinreformálásban. Említést érdemel, hogy az Sn-Pt/Al₂O₃ és Sn-Re-Pt/Al₂O₃ katalizátorokon csökkentett aromás és megnövelt izo-paraffin tartalmú reformátum nyerhető [3,4,8, HU Pat. 98 02151].

Amint a közelmúltban publikáltuk, az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorban az Sn-Pt ötvözet és SnO_x oxidok jelenléte az *n*-bután dehidrogénezésében kedvező katalitikus viselkedést eredményez, növeli a konverziót és az olefinek szelektivitását, valamint csökkenti a kokszképződést [18].

Fontos megjegyezni, hogy a CSR módszer alkalmazható a hordozós egyfémes katalizátorok redukáltsága mértékének kvalitatív meghatározására [1].

A direkt alkohol tüzelőanyag cellák azok az eszközök, melyek elektromos munka előállításával felszabadítják az olyan molekulákban, mint a hidrogén, metanol és etanol, felhalmozott kémiai energiát. Új eredményeink egyértelműen bizonyítják, hogy CSR alkalmazásával igen aktív, ötvözet típusú Sn-Pt/C elektro-katalizátorok állíthatók elő a CO és etanol elektro-oxidációjához is [19].

Az értekezéshez felhasznált saját publikációk

- J.L. Margitfalvi, I. Kolosova, E. Tálás, S. Gőbölös:**
Qualitative determination of the efficiency of re-reduction in supported platinum catalysts. Development of a new method.
Applied Catalysis A: General 154 (1997) 1-6.
IF: 2.020, I: 3
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tfirst, A. Tompos:**
Formation of multilayered tin organometallic surface species. Preparation of new type of supported Sn-Pt catalysts.
Catalysis Today 43 (1998) 29-49.
IF: 1.86, I: 27
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös, F. Lónyi:**
New approaches to prepare supported Sn-Pt bimetallic catalysts.
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 68 (1999) 133-143.
IF: 0.514, I: 4
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös, A. Tompos, F. Lónyi:**
Preparation of new type of supported Sn-Pt bimetallic catalysts containing Lewis acid sites anchored to the platinum.
in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds.), Proc. 12th International Congress on Catalysis, Granada (Spain), July 9-14, 2000, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 130, part B, Elsevier, Amsterdam, 2000, pp.1025-1030.
IF: 0.513, I: 1
- J.L. Margitfalvi, Gy. Vankó, I. Borbáth, A. Tompos, A. Vértes:**
Characterization of Sn-Pt/SiO₂ catalysts used in selective hydrogenation of crotonaldehyde by Mössbauer spectroscopy.
Journal of Catalysis 190 (2000) 474-477.
IF: 3.03, I: 33
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, Gy. Vankó, M. Hegedűs, S. Gőbölös, A. Vértes:**
Zeolite supported Sn-Pt catalysts prepared by surface reactions.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 162 (2000), 209-226.
IF: 1.659, I: 4
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, E. Tfirst, S. Gőbölös, K. Lázár:**
Low-temperature CO oxidation over new type of Sn-Pt/SiO₂ catalysts.
Journal of Catalysis 196 (2000) 200-204.
IF: 3.03, I: 9
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös:**
Modification of alumina supported platinum catalyst by tin tetraethyl in a circulation reactor.
Applied Catalysis A: General 219 (2001) 171-182.
IF: 2.258, I: 2
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, E. Tfirst, A. Szegedi, M. Hegedűs, S. Gőbölös:**
In situ characterization of Sn-Pt/SiO₂ catalysts used in low temperature oxidation of CO.
Journal of Catalysis 203 (2001) 94-103.
IF: 3.293, I: 7
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Tompos:**
Preparation of new type of Sn-Pt/SiO₂ catalysts for carbonyl activation.
Applied Catalysis A: General 229 (2002) 35-49.
IF: 1.915, I: 15
- J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Szegedi, K. Lázár, S. Gőbölös, S. Kristyán:**
Low temperature oxidation of CO over tin-modified Pt/SiO₂ catalysts.
Catalysis Today 73 (2002) 343-353.
IF: 2.146, I: 9
- K. Lázár, W. D. Rhodes, I. Borbáth, M. Hegedűs, J.L. Margitfalvi:**
Reaction-induced transformations in Pt-Sn/SiO₂ catalysts: *in situ* ¹¹⁹Sn Mössbauer study.
Hyperfine Interactions 139/140 (2002) 87-96.
IF: 0.533, I: 2

- 13. J.L. Margitfalvi, I. Borbáth:**
Time dependence of tin anchoring to supported platinum.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 202 (2003) 313-326.
IF: 2.264, I: 3
- 14. W.D. Rhodes, J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, V.I. Kovalchuk, J.L. d'Itri:**
Hydrogen-assisted 1,2-dichloroethane dechlorination catalyzed by Pt-Sn/SiO₂ catalysts of different preparations.
Journal of Catalysis 230 (2005) 86-97.
IF: 4.78, I: 8
- 15. I.M. Vilella, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, S.R. de Miguel, O.A. Scelza:**
Pt-Sn/SiO₂ catalysts prepared by controlled surface reactions for citral hydrogenation in liquid phase.
Applied Catalysis A: General 326 (2007) 37-47.
IF: 3.166, I: 3
- 16. I.M. Vilella, I. Borbáth, F. Somodi, J.L. Margitfalvi, S.R. de Miguel, O.A. Scelza:**
The influence of the preparation method on the behaviour of PtGe catalysts supported on activated carbon in citral hydrogenation.
Catalysis Letters 125 (2008) 254-263.
IF: 1.867
- 17. I. Borbáth, F. Somodi, I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, J.L. Margitfalvi:**
Differences and similarities of supported Ge-Pt/C catalysts prepared by conventional impregnation and Controlled Surface Reactions.
Catalysis Communications 10 (2009) 490-493.
IF (2008): 2.791
- 18. S.A. Bocanegra, S.R. de Miguel, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi and O.A. Scelza:**
Behavior of bimetallic PtSn/Al₂O₃ catalysts prepared by Controlled Surface Reactions in the selective dehydrogenation of butane.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 301 (2009) 52-60.
IF (2008): 2.814
- 19. S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas:**
Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn-Pt interaction. Application in CO and ethanol electrooxidation reactions.
Applied Catalysis B: Environmental 91 (2009) 83-91.
IF (2008): 4.853, I: 1

Egyéb saját publikációk

- 20. V.L. Kuznetsov, A.F. Danilyuk, I.E. Kolosova, Yu.I. Yermakov:**
CO hydration over catalysts prepared via supporting Fe₃(CO)₁₂ and (NEt₄)₂[Fe₂Mn(CO)₁₂] on oxide supports.
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 21 (1982) 249-254.
I: 19
- 21. И.Е. Колосова, В.И. Кузнецов, Н.Б. Шитова, Э.Н. Юрченко:**
Взаимодействие хлоридов олова (II) с комплексом [Pdbiry₂]Cl₂ в водно-спиртовой среде.
Координационная химия, Т. 14, № 12 (1988) 1672-1677.
I: 2
- 22. И.Е. Колосова, В.П. Талзи, Н.Б. Шитова, Г.Г. Савельева, В.А. Лихолобов:**
Полимеризация ацетилена на палладий-оловянных катализаторах. Высокомолекулярные соединения, Серия А, Т. 35, № 8 (1993) 1231-1235.

- 23. S. Gőbölös, M. Hegedűs, I. Kolosova, M. Maciejewski, J.L. Margitfalvi:**
Correlation between the amount of ionic copper and the activity of Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst in the alkylation of n-butylamine with methanol.
Applied Catalysis A: General 169 (1998) 201-206.
IF: 1.553, I: 4
- 24. J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, A. Tompos:**
Preparation of new type of Sn-Pt/SiO₂ catalysts for the hydrogenation of crotonaldehyde.
in: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange, G. Poncelet, (Eds.), Preparation of Catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, pp.195-204.
IF: 0.698, I: 14
- 25. J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, A. Tompos:**
Hydrogenation of crotonaldehyde over new type of Sn-Pt/SiO₂ catalysts.
in: F.E. Herkes et al. (Eds.), Catal. Org. React. Chem. Ind. (Marcel Dekker), New Orleans, 1998, pp. 243-254.
I: 2
- 26. J.L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova, J. Valyon:**
Reaction induced selectivity improvement in the hydrogenation of crotonaldehyde over Sn-Pt/SiO₂ catalysts.
Journal of Catalysis 174 (1998) 246-249.
IF: 2.997, I: 53
- 27. J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös, K. Lázár:**
Low temperature CO oxidation over new type of Sn-Pt/SiO₂ catalysts.
in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds.), Proc. 12th International Congress on Catalysis, Granada (Spain), July 9-14, 2000, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 130, part B, Elsevier, Amsterdam, 2000, R017, on CD 4 pages.
- 28. S. Gőbölös, N. Mahata, I. Borbáth, M. Hegedűs, J.L. Margitfalvi:**
Hydrogenation of benzonitrile on Sn-Pt/SiO₂ catalysts prepared by introducing SnEt₄ to Pt/SiO₂: role of tin.
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 74 (2001) 345-352.
IF: 0.475
- 29. S. Gőbölös, N. Mahata, M. Hegedűs, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi:**
Hydrogenolysis of ethyl laurate to dodecanol on Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts.
in: D.G. Morrell (Ed.), Catalysis of Organic Reactions, Chem. Ind., Vol. 89, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 565-576.
Proc. 19th Conf. on the Catalysis of Organic Reactions, San Antonio, Texas (USA), April 14-18, 2002.
- 30. S. Gőbölös, M. Hegedűs, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi:**
Hydrogenolysis of butyl acetate to butanol over naphtha reforming type catalysts in conventional and high throughput slurry phase reactors.
in: J. Sowa (Ed.), Catalysis of Organic Reactions, Chem. Ind., Vol. 104, Taylor&Francis, New York, 2004, pp. 91-100.
- 31. J.L. Margitfalvi, S. Gőbölös, E. Tálas, I. Borbáth:**
Modification of Pt-Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by tin tetraethyl using controlled surface reaction to reduce the yield of benzene and aromatics.
in: B. Delmon, J.T. Yates, G. Centi, (Eds.), Science and Technology in Catalysis 2006, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 172, Elsevier-Kodansha, Amsterdam-Tokyo, 2007, pp. 177-180.
IF (2005): 0.307
- 32. E. Tálas, I. Borbáth, V. Vetere, F. Somodi, S. Gőbölös, M.L. Casella, O.A. Ferretti:**
Hidrogenación de acetofenona en fase líquida empleando catalizadores Pt/SiO₂ y organobimetálicos Sn-Pt/SiO₂.
in: Proc. XV Congreso Argentino de Catálisis, 4to. Congreso de Catálisis del Mercosur, La Plata (Argentina), de Noviembre 12-16, 2007 pp. (8 pages in Spanish) ISBN number: 978-950-34-0437-9.

- 33. F. Somodi, I. Borbáth, M. Hegedűs, I.E. Sajó, J.L. Margitfalvi:**
Control of the particle size of gold on tin modified silica support.
Materials Science Forum 589 (2008) 155-160. (2008) Trans Tech Publications, Switzerland.
- 34. F. Somodi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Tompos, I.E. Sajó, A. Szegei, S. Rojas, J.L.G. Fierro, J.L. Margitfalvi:**
Modified preparation method for highly active Au/SiO₂ catalysts used in CO oxidation.
Applied Catalysis A: General 347 (2008) 216-222.
IF: 3.190, I: 3
- 35. F. Somodi, I. Borbáth, M. Hegedűs, I.E. Sajó, Á. Szegei, S. Rojas, J.L.G. Fierro, J.L. Margitfalvi:**
Promoting effect of tin oxide on the activity of silica supported gold catalysts used in CO oxidation.
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 95 (2008) 175-183.
(doi: 10.1007/s11144-008-5381-8).
IF: 0.610
- 36. F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, S. Stichleutner, K. Lázár:**
Application of *in situ* Mössbauer spectroscopy for the study of Au/SnO_x-Al₂O₃ catalysts used in CO oxidation.
Hyperfine Interactions 192 (2009) 13–21.
(DOI 10.1007/s10751-009-9941-8).
IF: 0.209
- 37. F. Somodi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Tompos, I. E. Sajó, K. Lázár, S. Rojas, J.L.G. Fierro, J.L. Margitfalvi:**
Promoting effect of tin oxides on alumina supported gold catalysts used in CO oxidation.
Applied Surface Science 256 (2009) 726–736.
(DOI 10.1016/j.apsusc.2009.08.049)
IF (2008): 1.576
- 38. V.N. Panchenko, I. Borbáth, M.N. Timofeeva, and S. Gőbölös:**
Amine modified silica NH₂-(CH₂)_x-SiO₂ (x = 0, 1 and 3) as support for cobalt- substituted polyoxometalate TBA₄HPW₁₁CoO₃₉: effect of the nature of the support on the oxidation activity.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 319 (2010) 119–125.
(doi:10.1016/j.molcata.2009.12.010)
IF (2008): 2.814

Szabadalmak

- 1. J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös, E. Tálás, E. Tfirst, K. Bojtás-Beliczáné, L. Milliánné:**
Eljárás hordozós ón-platina katalizátorok előállítására és az így előállított katalizátorok.
HU Pat. P 98 02151, (Benyújtás időpontja: 1998 szeptember 25),
HU teljes 224 063 (2005).

Előadások

- 1. I. Kolosova, S. Gőbölös, J.L. Margitfalvi:**
Modification of supported platinum catalysts by tin tetraalkyls. New aspects of the tin anchoring process.
“8th International symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis”,
Balatonfüred (Hungary), September 10-14, 1995.
- 2. J.L. Margitfalvi, I. Kolosova, E. Tálás, S. Gőbölös:**
Determination of the extent of reduction of supported platinum catalysts. Development of a new method.

- “14th North American Meeting of the Catalysis Society”, Snowbird, Utah (USA), June 11-16, 1995.
3. **J.L. Margitfalvi, I. Kolosova, S. Gőbölös:**
Modification of supported platinum catalyst with tin and sulfur. Double poisoning using Controlled Surface Reactions.
“11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary”, Baltimore, Maryland (USA), June 30 - July 5, 1996.
 4. **J.L. Margitfalvi, I. Kolosova, E. Tálas:**
Anchoring metals to supported metals. New aspects of surface organometallic chemistry of tin tetraalkyls.
“3rd European Congress on Catalysis, EuropaCat-3”, Kraków (Poland), August 31- September 6, 1997.
 5. **J.L. Margitfalvi, I. Kolosova, A. Tompos:**
Multilayered tin organometallic species over supported metals. A new way to obtain selective hydrogenation catalysts.
“15th Meeting of the North American Catalysis Society”, Chicago, Illinois (USA), May 18 - 22, 1997.
 6. **J.L. Margitfalvi, I. Kolosova, A. Tompos:**
Formation of multilayered tin organometallic species over supported metals. A new way to obtain selective hydrogenation catalysts.
The Second International Memorial G. K. Boreskov Conference “Catalysis on the eve of the XXI Century. Science and Engineering”, Novosibirsk (Russia), July 7-11, 1997.
 7. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, A. Tompos:**
Felületi fémorganikus kémia új eredményei és katalitikus lehetőségei.
MTA Katalízis MB ülés, Balatonfüred (Magyarország), Szeptember, 1997.
 8. **A. Tompos, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi:**
Hydrogenation of crotonaldehyde over new type of Sn-Pt/SiO₂ catalysts prepared by tin anchoring.
“4th Pannonian International Symposium on Catalysis”, Smolenice Castle (Slovak Republic), June 11-14, 1998.
 9. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs:**
Modification of platinum by tin in different zeolite supported platinum catalysts.
“16th Meeting of the North American Catalysis Society”, Boston (USA), May 30 - June 4, 1999.
 10. **J.L. Margitfalvi, I. Borbath, A. Tompos, M. Hegedűs:**
Formation of new types of supported Sn-Pt bimetallic entities.
“217th National Meeting of the American Chemical Society”, Anaheim, California (USA), March 21-25, 1999.
Abstracts of papers of the American Chemical Society 217: U598-U598 051- COLL Part 1, 1999. Publisher: Amer. Chemical Soc., 1155 16th St, NW, Washington, DC 20036 USA.
 11. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Tompos, S. Gőbölös:**
The "Magic tin". Development of new types of supported Sn-Pt catalysts.
Book of Abstracts of the Workshop on COST D15 Program “Interfacial Chemistry and Catalysis”. “Preparation, structure and catalytic activity of nanoscale metal particles”, Budapest (Hungary), November 5-7, 1999, pp. 31-33.
 12. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös:**
Catalyst modification. A case study to prepare supported Sn-Pt catalysts.
“UNIDO Workshop”, Pune (India), February 7-10, 2000.
 13. **I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, A. Tompos, A. Vértes, Gy. Vankó:**
Multilayered tin organometallic species over supported metals. A new way to obtain selective hydrogenation catalysts.
Yu. I. Yermakov International Memorial Seminar “New Approaches to Intentional Synthesis and Characterization of Catalysts”, Novosibirsk (Russia), June 6-8, 2000.
 14. **S. Gőbölös, J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, F. Lónyi:**
Development of new types of supported Sn-Pt catalysts containing Lewis-acid sites anchored to the metal.

- Yu.I. Yermakov International Memorial Seminar “*New Approaches to Intentional Synthesis and Characterization of Catalysts*”, Novosibirsk (Russia), June 6-8, 2000.
15. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, A. Tompos, S. Gőbölös:**
 “Magic Tin:” Development of new types of supported Sn-Pt catalysts.
 “219th National Meeting of the American Chemical Society”, San Francisco, California (USA),
 March 26-30, 2000.
 Abstracts of papers of the American Chemical Society 219: U537-U537 61-CATL Part 2, 2000.
 Publisher: Amer. Chemical Soc., 1155 16th St, NW, Washington, DC 20036 USA.
 16. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, A. Tompos, S. Gőbölös:**
 Development of new types of supported Sn-Pt catalysts.
 “16th Canadian Symposium on Catalysis”, Banff (Canada), May 23-26, 2000.
 17. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, S. Gőbölös, A. Tompos, F. Lónyi:**
 Molecular design of new type of supported platinum catalysts containing Lewis acid sites
 anchored to the metal.
 “12th International Congress on Catalysis”, Granada (Spain), July 9-14, 2000.
 18. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, S. Gőbölös, K. Lázár:**
 Low temperature CO oxidation over new type of Sn-Pt/SiO₂ catalysts.
 “12th International Congress on Catalysis”, Granada (Spain), July 9-14, 2000.
 19. **K. Lázár, W.D. Rhodes, J. Margitfalvi, I. Borbáth:**
 Role of tin species in efficiency of PtSn supported catalysts.
 “ISIAME Mössbauer Conference”, 2000.
 20. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, S. Gőbölös:**
 Surface Organometallic Chemistry: A new tool to design and create new types of nanostructures.
 “KICK-OFF Meeting COST D19”, Frankfurt (Germany), October 6, 2000.
 21. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, S. Gőbölös, M. Hegedús, F. Lónyi:**
 Development of new type of supported Sn-Pt catalysts.
 ICS-UNIDO Workshop “*Catalysis for Sustainable Chemistry: Structure, Processes and Industrial Applications*”, Sofia (Bulgaria), November 3-6, 2000. Institute of Catalysis, BAS, Sofia
 (Bulgaria), pp. 83-84.
 22. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, A. Tompos, M. Hegedús, S. Gőbölös, K. Lázár, Á. Szegedi, F. Lónyi:**
 Modification of nano-environment in heterogeneous catalysts. Preparation of different types of
 supported Sn-Pt catalysts.
 “*Scientific Days of the Chemical Research Center of the Hungarian Academy of Sciences*”,
 Budapest (Hungary), May, 2001.
 A nanokörnyezet módosítása heterogén katalizátorokban. Különböző típusú hordozás Sn-Pt
 katalizátorok előállítására.
 “*Kutatóközponti Tudományos Napok*”, MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, Budapest
 (Magyarország), Május, 2001.
 23. **J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, A. Tompos, S. Gőbölös, F. Lónyi, K. Lázár:**
 Low temperature oxidation of CO over tin modified Pt/SiO₂ catalysts.
 “17th North American Catalysis Society Meeting”, Toronto, Ontario (Canada) June 3-8, 2001.
 24. **A.J. Kropf, C.L. Marshall, J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, J.T. Miller:**
 EXAFS characterization of new types of supported Sn-Pt catalysts.
 “17th North American Catalysis Society Meeting”, Toronto, Ontario (Canada) June 3-8, 2001.
 25. **S. Gőbölös, I. Borbáth, A. Tompos, M. Hegedús, J.L. Margitfalvi:**
 “Metal ion - metal nanoparticle” ensemble sites in heterogeneous catalysts for the activation of
 CO and carbonyl group.
 “*Scientific Days of the Chemical Research Center of the Hungarian Academy of Sciences*”,
 Budapest (Hungary), May 27-28, 2002.
 “Fémion - fém nanorészecske” aktívhelyek együttesek heterogén katalizátorokban. CO és
 karbonilcsoport aktiválása.
 “*Kutatóközponti Tudományos Napok*”, MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, Budapest
 (Magyarország), Május 27-28, 2002.

- 26. J.L. Margitfalvi, S. Gőbölös, A. Tompos, I. Borbáth, M. Hegedús:**
Role of “metal ion - metal nanocluster” catalytic sites in activity and selectivity control.
“6th Pannonian International Symposium on Catalysis”, Obergurgl, Ötztal, Tirol (Austria)
September 11-14, 2002, pp. 30-31.
- 27. I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, Á. Szegedi, M. Hegedús, S. Gőbölös:**
In situ characterization of Sn-Pt/SiO₂ catalysts used in low temperature oxidation of CO.
“VIth Conference on Mechanisms of Catalytic Reactions”, Moscow (Russia), October 1-5, 2002,
pp. 9-10.
- 28. I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, S. Gőbölös, M. Hegedús F. Lónyi, K. Lázár:** Modification of bimetallic reforming catalysts with tin tetraethyl to decrease aromatization selectivity.
V conference “*Scientific bases for the preparation and technology of catalysts*” Omsk (Russia),
September 6-9, 2004, p.43-44.
- 29. I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, S. Gőbölös, M. Hegedús F. Lónyi, K. Lázár:**
Molecular design of new type of catalysts prepared via anchoring technique. Exclusive formation of alloy phases or Lewis acid sites anchored to the metal.
Yu.I. Yermakov Memorial Seminar “*Molecular design of the catalysts. Catalysis in hydrocarbon processing and polymerization*” Omsk (Russia), June 15-17, 2005, p.21-22.
- 30. S. Gőbölös, I. Borbáth, F. Somodi, M. Hegedús, E. Tálas, J.L. Margitfalvi, M. E. Garni:**
Octane reforming over Re-Pt/Al₂O₃ catalysts modified by tin tetraethyl.
“7th European Congress on Catalysis (Europacat-VII)”, Sofia, (Bulgaria) August 28- September 1, 2005, p. 172.
- 31. S. Gőbölös, I. Borbáth, E. Tálas, M. Hegedús, F. Somodi, J.L. Margitfalvi:**
Oktán és benzin reformálása ónnal módosított Pt-Re/Al₂O₃ katalizátorokon.
MTA Katalízis Munkabizottság ülés, Budapest (Magyarország), Március 7, 2006.
- 32. I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, M. Hegedús, A. Szegedi, S. Gőbölös, K. Lázár, Z. Németh, A. Vértés:**
Low temperature CO oxidation over tin-modified Pt/SiO₂ catalysts.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛОВОМ Pt/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ.
VII Conference on “*Mechanisms of Catalytic Reactions*”, St. Petersburg (Russia) July 2-8, 2006,
OP-I-16.
- 33. J.L. Margitfalvi, S. Gőbölös, E. Tálas, I. Borbáth:**
Modification of Pt-Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by tin tetraethyl using controlled surface reaction to reduce the yield of benzene and aromatics.
“5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology”,
Tokyo (Japan), July 23-28, 2006, in: B. Delmon, J.T. Yates, G. Centi, (Eds.), “*Science and Technology in Catalysis 2006*”, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 172, Elsevier-Kodansha, Amsterdam-Tokyo, 2007, pp. 177-180.
- 34. I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, F. Somodi, S. Gőbölös, M. Hegedús, I.M. J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza:**
Molecular design of new type of supported catalysts modified by Sn and Ge prepared via anchoring technique.
III International Conference on “*Catalysis: Fundamentals and application, dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov*”, Novosibirsk, (Russia) July 4-8, 2007, OP-II-1,
pp. 119-120.
- 35. I. Borbáth:**
Irányított felületi reakciók alkalmazása többfémű hordozós katalizátorok előállítására.
MTA Katalízis Munkabizottság Ülése, Szeged, (Magyarország) 2008. május 21-22.
- 36. S.García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas:**
Application of Controlled Surface Reactions for the preparation of highly active tin modified Pt/C catalysts for electrooxidation of ethanol.
“21st North American Catalysis Society (NACS) Meeting”, San Francisco, California (USA) June 7-12, 2009.

<i>Az értekezéshez felhasznált saját publikációk száma:</i>	19
<i>Az értekezéshez felhasznált publikációk összesített impakt faktora:</i>	45.306
<i>Az értekezéshez felhasznált publikációkra kapott független hivatkozások:</i>	131
<i>Szabadalom:</i>	1
<i>Az értekezéshez rendelt előadások száma:</i>	36
<i>Az összes saját publikáció száma:</i>	38
<i>Összesített impakt faktor:</i>	59,735
<i>A összes független hivatkozás száma:</i>	228
<i>Szabadalom:</i>	1
<i>Az összes előadás száma:</i>	71