



**ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
С ЦЕНТЪР ПО ФИТОХИМИЯ**
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ



Радостина Николаева Иванова

Многокомпонентни наноструктурирани катализатори на основата на мезопорести цериев и титанов оксиди: Получаване, характеризиране и каталитични свойства в реакция на пълно окисление на етилацетат

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен „доктор”

Научни консултанти: проф. дн Таня Цончева (ръководител)

доц. д-р Момчил Димитров

София, 2018 г.

Дисертационната работа съдържа 236 страници. Включва 70 фигури, 38 таблици и 3 схеми. Библиографията обхваща 566 заглавия. Резултатите са публикувани в 12 научни статии.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от обединено научно звено на колоквиум “Функционални материали, компютърно моделиране и технологии” (лаб. “Органични реакции върху микропорести материали“) при ИОХЦФ, БАН на 17.10.2018 г. Докторантът е зачислен на самостоятелна подготовка по специалността “Органична химия“ към Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия при БАН.

Изследванията по дисертационната работа са извършени в лаб. “Органични реакции върху микропорести материали” – ИОХЦФ, БАН.

Защитата на дисертационната работа ще се състои на ... от ... ч. в зала 111 “Б. Куртев” в ИОХЦФ, БАН на заседание на научното жури в състав:

1. проф. д-р Александър Елияс (ИК, БАН)
2. проф. д-р Татяна Табакова (ИК, БАН)
3. доц. д-р Иванка Спасова (ИОНХ, БАН)
4. доц. д-р Деница Панталеева (ИОХЦФ, БАН)
5. проф. дн Таня Цончева (ИОХЦФ, БАН)

Резерви:

1. доц. д-р Бойко Цинцарски (ИОХЦФ, БАН)
2. проф. д-р Антон Найденов (ИОНХ, БАН)

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОХЦФ, БАН.

Въведение

Замърсяването на атмосферата и изменението на качествения ѝ състав е глобален проблем, предизвикан предимно от повишената концентрация на вредни емисии във въздуха в резултат на човешката дейност. Един от елементите, водещи до замърсяване на атмосферния въздух са летливите органични съединения (ЛОС). Те имат значителен принос във формирането на фотохимичен смог, който оказва голямо влияние върху качеството на въздуха и човешкото здраве. Днес сме свидетели на нарастващо внимание върху опазването на околната среда и подобряване качеството на живот. Във връзка с това през последните десетилетия изследванията за отстраняване на ЛОС от атмосферата предизвикват голям интерес.

Каталитичното изгаряне на ЛОС се счита за един от най-обещаващите екологосъобразен и икономически изгоден подход. То дава възможност за елиминиране на много ниски концентрации на ЛОС при значително по-ниски температури от тези при стандартните методи на термично изгаряне. Създаването на ефективен катализатор, обаче, е сложен процес, който изисква оптимизиране на състава и условията за неговото получаване, както и доброто познаване на природата на активните центрове и механизма на процесите върху тях. В тази връзка, през последните десетилетия се изследват възможностите за приложение на наноструктурирани оксиди на преходни метали за синтез на ефективни катализатори. Основни предимства на тези материали са ниската цена, устойчивост на отрови и слабо изразената тенденция за дезактивация в резултат на агломериране. Днес усилията са насочени към подобряване на каталитичната им активност чрез разработване на различни методи за получаване на порести метални оксиди с висока специфична повърхност. Много обещаващи са и многокомпонентните металооксидни материали, в които свойствата се подобряват в резултат на облекчен електронен трансфер, промяна на киселинно-базичните свойства или проява на синергизъм между отделните компоненти. Цериевият оксид предизвиква съществен интерес като основа за разработването на високоефективни катализатори, поради сравнително лесния преход на цериевите йони в различни степени на окисление. Тази способност може да бъде допълнително облекчена посредством намаляване размера на цериевооксидните частици или дотирането му с различни добавки. Титановият оксид също предизвиква голям интерес поради своите изключителни оптични, електрични и механични свойства, които са комбинирани с нетоксичност и висока ефективност. Макар, че TiO_2 е най-често използван за

фотокаталитични цели, неговите окислително-редукционни свойства го правят ценен материал за приложението му като катализатор или носител на катализатор за окислителни реакции, както в газова, така и в течна фаза.

Цели и основни задачи

Цел на настоящото изследване е получаването на високо ефективни катализатори за унищожаване на вредни газови емисии от летливи органични съединения чрез синтез на съвременни наноразмерни мултикомпонентни металооксидни системи на основата на цериев и титанов оксиди. Като моделно съединение е използван етилацетат, известен като един от най-трудно окисляемите замърсители на въздуха. С оглед получаването на материали с контролируеми каталитични свойства, специално внимание е отделено на оптимизирането на състава и условията за получаване, както и на природата на активните центрове и механизма на процеса върху тях, като за това е използван комплекс от съвременни физикохимични техники (нискотемпературна адсорбция на азот, прахова рентгенова дифракция, дифузионно-отражателна ултравиолетова спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, включително и на адсорбиран пиридин, раманова спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, мьосбауерова спектроскопия, сканираща електронна микроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, температурно-програмирана редукция с водород). За постигане целта на изследването са поставени следните конкретни задачи:

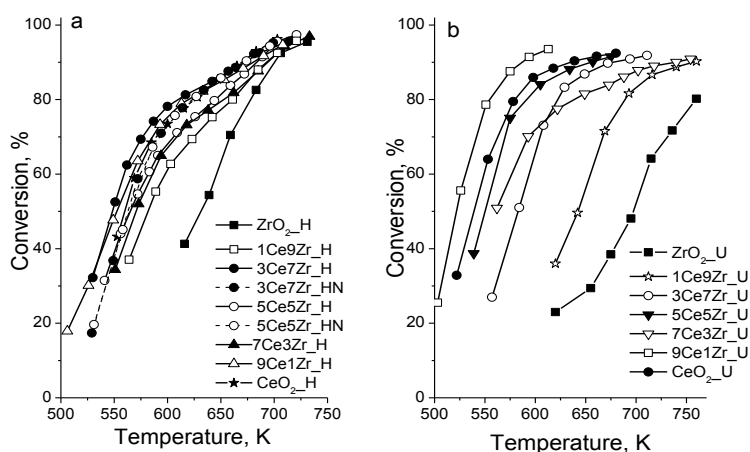
1. Изясняване на ефекта от метода на получаване на церий-цирконий смесенооксидни нанокompозити върху текстурните, структурните, окислително-редукционните, киселинно-базичните свойства и каталитичните отнасяния на получените нанокompозитни катализатори.
2. Изясняване на влиянието на силикатния носител върху формирането на активните центрове в манган-цериевооксидни катализатори.
3. Изследване на ефекта от съотношението на Fe/Ti и варирането на температурата на хидротермална обработка върху фазовия състав, структурните и текстурни параметри на получените нанокompозити.
4. Изследване на възможностите за контрол на състоянието на нанесената желязна фаза върху титан-хафний бинарни оксиди чрез вариране на състава на носителя.
5. Изследване на ролята на различните компоненти върху формирането на каталитично-активната фаза в многокомпонентна система на основата на титанов оксид, дотиран с ниобиев, меден и кобалтов оксиди.

Резултати и дискусия

1. CeO_2 - ZrO_2 нанокмозити

1.1. Влияние на метода на получаване: Съпоставяне на хидротермален синтез с метод на хомогенно утаяване с урея

Каталитичното поведение на смесенооксидните материали от двете серии е изследвано в реакция на пълно окисление на етилацетат и получените температурни зависимости на конверсията на етилацетата са представени на Фиг. 1.



Фигура 1. Температурни зависимости на конверсията на етилацетат. Прекъснатата линия във Фиг. (a) – хидротермална обработка в отсъствие на темплейт за 3Ce7Zr_HN и 5Ce5Zr_HN.

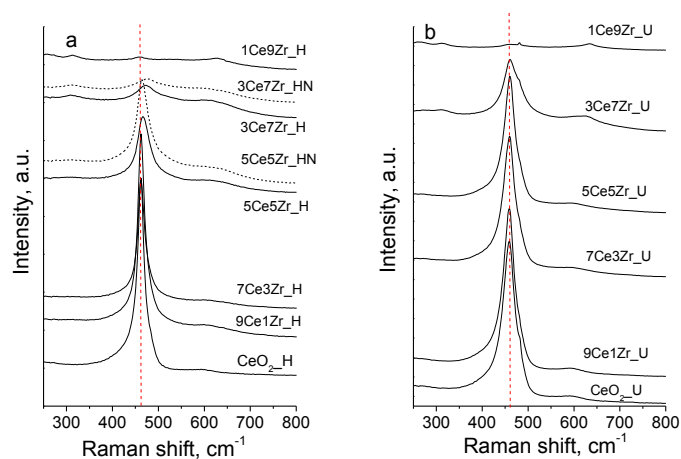
За двете серии катализатори окислението на етилацетата започва при около 500 K и при около 650 K се достига 80-100 % конверсия. Всички Ce-съдържащи материали демонстрират подобряване на каталитичната активност в сравнение с чистия ZrO_2 . За бикомпонентните образци, получени по хидротермалната процедура (H образци) не се наблюдава закономерно изменение на каталитичната активност при вариране на състава на образците. По-висока каталитична активност от CeO_2 _H е наблюдавана само за бинарните 3Ce7Zr_H и 9Ce1Zr_H образци. Сред материалите, получени по урея метода (U образци), каталитичната активност се подобрява с повишаване на съдържанието на Ce, като тя е най-висока при 9Ce1Zr_U.

Данните от праховата рентгенова дифракция показват, че рентгенограмите на всички бинарни материали се състоят от интензивни дифракционни рефлексии, поради формиране на добре кристализирала металооксидна фаза, но следва да се споменат следните основни тенденции, които се наблюдават с увеличаване на съдържанието на Zr:

(i) Рефлексите се отместват от основната позиция, типична за флуоритната структура на CeO_2 . Този резултат е незначителен когато съотношението Ce/Zr е над 50% за хидротермално получените образци и над 30% за техните урея аналози.

(ii) Рефлексите се разширяват и този ефект може да се дължи както на намаляване на размера на кристалитите, така и на сегрегиране на втора фаза. Рентгенограмите за всички бикомпонентни материали представляват суперпозиция от рефлекси, характерни за кубична $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ и тетрагонална $\text{P4}_2/\text{nmc}$ фази в различно съотношение, зависещо от състава на смесените оксиди и използваната процедура на синтез.

На Фиг. 2 са представени Раман спектрите на церий-циркониевооксидни материали, получени при различни процедури и вариране на състава в широки граници.



Фигура 2. Раман спектри на Ce-Zr материали, получени по хидротермална (a) и урея (b) процедури. За сравнение са представени образци получени по хидротермална процедура без темплейт 3Ce7Zr_NH и 5Ce5Zr_NH (Фиг. 2 a – прекъсната линия)

При двете серии цериевооксидни материали се наблюдава само една F_{2g} раманова ивица при около 460 cm^{-1} , която характеризира кубична структура. Присъствието на втора, по-слабо изразена и широка ивица при около 600 cm^{-1} , се свързва с наличие на кислородни ваканции. За смесенооксидните материали от U серията, структурата на CeO_2 се запазва с повишаване на съдържанието на Zr до около 50%, а по-нататъшното му увеличаване провокира изместване и разширяване на основната раманова ивица, придружено с намаляване на нейния интензитет. Това може да се отдаде на частично заместване на Ce йони с Zr такива, в резултат на което се скъсява връзката M-O и се формират по-малки кристали с дефектна структура. За образците, получени чрез H процедурата са регистрирани добре дефинирани ивици на тетрагонална фаза дори при образца 1Ce9Zr_H. Тези наблюдения се основават на

факта, че хидротермалната процедура осигурява в по-голяма степен заместването на Zr в цериевооксидната решетка и обратно. За сравнение, Раман спектрите на образците, получени чрез хидротермална техника без темплейт, са много близки до тези от Н серията, което е индикация, че наличието на темплейт не влияе върху процеса на кристализация по време на хидротермалната обработка.

За да се получи информация за съдържанието на химичните елементи на повърхността и тяхното окислително състояние е използвана XPS спектроскопия (табл. 1). Съотношението на Ce/Zr на повърхността за бинарните материали, получени по Н процедура без темплейт, е много близо до очакваното, което показва хомогенно разпределение на Zr, вероятно поради инкорпориране в цериевооксидната решетка.

Таблица 1. XPS данни на избрани образци

Образец	O, ат.%	Ce, ат.%	Zr, ат.%	Ce/Zr	O/Ce+Zr	Ce ³⁺ в Ce, %
CeO ₂ _H	67.0	32.7	0.0	-	2.04	4.4
CeO ₂ _U	73.4	26.6	0.0	-	2.76	4.8
9Ce1Zr_U	73.9	21.7	4.3	5.04	2.84	5.3
3Ce7Zr_U	69.7	11.8	19.2	0.61	2.25	6.8
5Ce5Zr_H	68.2	14.4	17.4	0.83	2.14	12.7
5Ce5Zr_HN	66.0	15.4	16.0	0.93	2.17	8.0
3Ce7Zr_H	68.1	8.4	23.5	0.36	2.13	12.3
3Ce7Zr_HN	67.1	9.6	23.2	0.41	2.05	11.7
ZrO ₂ _H	69.4	0.0	30.5	-	2.27	-

Съотношението Ce/Zr е слабо понижено за съответните материали получени по темплейтния механизъм. То се различава значително от това за U образците, особено за този с най-ниско съдържание на Zr, което предполага отлагане на циркониевооксидна фаза върху CeO₂. Прави впечатление, че концентрацията на Ce³⁺ на повърхността е по-висока за всички бикомпонентни материали в сравнение с чистия CeO₂, особено за образците получени чрез Н процедура с помощта на темплейт (табл. 1). Това е индикация за по-висока степен за заместване на Zr йони в цериевооксидната решетка с формиране на кислородни ваканции. Трябва да се отбележи и високата концентрация на кислород на повърхността за всички U материали, което вероятно се дължи на присъствието на по-голямо количество повърхностни кислородни функционални групи или адсорбирани O-съдържащи фази.

Повече информация за повърхностните киселинно-базични свойства са получени с помощта на FTIR изследвания на адсорбиран пиридин (табл. 2).

Таблица 2. Адсорбция на пиридин, оценена по площта на пика при 1450 cm⁻¹ при 423 K

Образец	ммол Py g _{Cat} ⁻¹
CeO ₂ _H	0.005
5Ce5Zr_H	0.077

3Ce7Zr_H	0.149
ZrO ₂ _H	0.093
5Ce5Zr_U	0.017
3Ce7Zr_U	0.040

Сред образците от Н серията, всички Zr -съдържащи материали показват по-висока Люисова киселинност от чистия CeO₂_H и максимална стойност е получена за Ce3Zr7_H. Всички U образци демонстрират по-ниска Люисова киселинност в сравнение с техните хидротермално синтезирани аналози. Тези резултати ясно показват, че съставът и метода на получаване значително влияят върху киселинно-базичните свойства на Ce-Zr материали.

Счита се, че окислението на етилацетата протича като двустепенен процес, включващ хидролиза до етанол (Et) и оцетна киселина (AcAc) върху киселинните центрове и тяхното следващо окисление от кислорода на оксидната решетка, следвайки механизма на Марс ван Кревелен (Схема 1, път 1). В отсъствие на киселинни центрове е предложен алтернативен механизъм на разпадане на етилацетата до AcAc и етилен (C₂H₄) съгласно Схема 1, път 2. По-нататъшно окисление на получения етилен до ацеталдехид (AA) и AcAc и след това до CO₂ вероятно се реализира по механизма на Марс- ван- Кревелен (Схема 1, път 2).

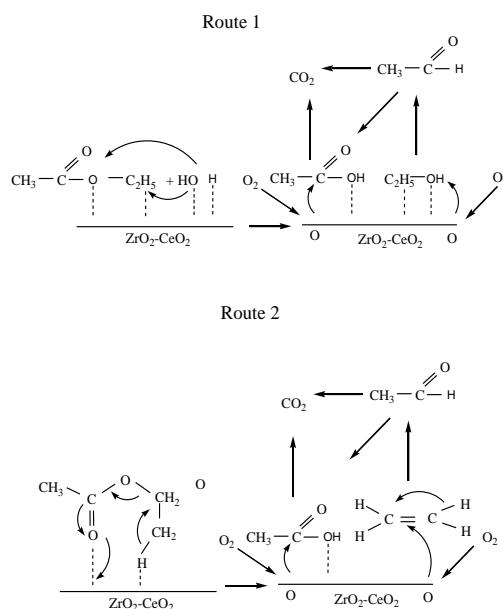


Схема 1. Окисление на етилацетат върху CeO₂-ZrO₂ катализатори.

Въз основа на информацията от различните физикохимични техники, може да се направи изводът, че висока каталитична активност и селективност в пълно окисление на етилацетат за материалите от Н серията е достигната за тези с относително висока Люисова киселинност и добра редукционна способност, вероятно

поради реализирането на път 1, Схема 1. Това се постига чрез хомогенно разпределение на заместените в цериевооксидната решетка Zr^{4+} йони или обратното, формиране на Ce^{3+} дефекти и повишаване на специфичната повърхност чрез подобряване дисперсността на кристалитите, както е в случая на образеца 3Ce7Zr_H. Стабилизирането на фазите с високи Милерови индекси също може да бъде причина за повишената каталитична активност, която се регистрира за 9Ce1Zr_H.

Резултатите от физикохимичните изследвания върху материалите, получени по U процедурата доказват формиране на ниска концентрация на Ce^{3+} дефекти и отделяне на ZrO_2 върху цериевооксидната повърхност при относително ниско циркониево съдържание или слабо заместена цериевооксидна фаза върху циркониевата за образците с високо Се съдържание. Тези особености осигуряват висока каталитична активност за образците с високо съдържание на Се (9Ce1Zr_U). За тези материали, обогатяването на повърхността с хидроксилни групи и проявата на значително ниска Люисова киселинност вероятно промотира окислението на етилацетата преимуществено по път 2, Схема 1.

1.2. Комбиниран „хидротермален-урея” метод. Влияние на присъствието на темплейт и температурата на обработка по време на хидротермалния синтез.

Въз основа на направените изводи относно предимствата на хидротермалния и урея методите ние разработихме нов синтезен подход. Той се основава на последователно комбиниране на двете икономически много изгодни и лесни за реализиране техники: хидролиза на металните соли във воден разтвор в присъствие на урея в присъствие или отсъствие на темплейт (СТАВ) и следваща кристализация в хидротермални условия при ниска температура (373 и 413 K).

Резултатите от нискотемпературната физисорбция на азот показват, че всички изотерми са от IV тип, което е характерно за мезопорести материали, с изключение на чистите CeO_2 образци, чиито изотерми са комбинация от тип I и IV с доминиращо присъствие на микропори. От друга страна, монокомпонентните ZrO_2 образци са изключително мезопорести. В случая на смесенооксидните материали, се наблюдава нарастваща мезопорьозност с увеличение съдържанието на Zr в образците. По-малък размер на порите и по-близко разпределение на порите по размер са установени за образците, получени без темплейт (табл. 3).

Таблица 3. Физикохимични характеристики на получените материали. Специфична повърхност (S_{BET}), общ порест обем (V_{total}), специфична повърхност на микропорите, определени по метода t-plot (S_{micro}), обем на микропорите (V_{micro}) за изследваните материали

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	V_{total} , cc/g	S_{micro} , m^2/g	V_{micro} , cc/g	Пространств ена група	Параметри на клетката, Å	Среден размер на кристалити, nm
CeO ₂ (CTAB, 373)	70.7	0.10	64.0	0.026	Fm-3m	5.4150(7)	12
CeO ₂ (no, 373)	71.9	0.06	59.0	0.024	Fm-3m	5.4146(6)	13
7Ce3Zr(CTAB, 373)	67.4	0.09	26.5	0.01	Fm-3m P4 ₂ /nmc	5.4128(8) a=3.616(1) c=5.204(4)	14 12
7Ce3Zr(no, 373)	90.1	0.10	46.2	0.02	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.4139(9) a=3.616(1) c=5.191(3)	13 14
5Ce5Zr(CTAB, 373)	67.3	0.10	17.6	0.008	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.4118(8) a=3.618(1) c=5.208(3)	13 13
5Ce5Zr(no, 373)	55.2	0.10	20.1	0.009	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.4139(9) a=3.616(1) c=5.194(2)	11 17
3Ce7Zr(CTAB, 373)	66.8	0.12	1.3	0.0004	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.4138(9) a=3.617(1) c=5.206(2)	13 13
3Ce7Zr(no, 373)	80.4	0.11	5.2	0.003	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.414(1) a=3.620(1) c=5.210(2)	11 13
ZrO ₂ (CTAB, 373)	59.3	0.11	-	-	P2 ₁ /c P4 ₂ /nmc	a=5.150(5) b=5.202(5) c=5.303(4) β=98.85(2) a=3.592(5) c=5.19(1)	13 10
ZrO ₂ (no, 373)	44.3	0.09	-	-	P2 ₁ /c P4 ₂ /nmc	a=5.16(1) b=5.20(2) c=5.31(1) β=98.68(5) a=3.608(5) c=5.173(9)	11 13

Бинарните материали, третираны при 413 К, се характеризират с присъствие на нееднородни пори, които са широко разпределени по размер, по-висока степен на мезопорьозност и много по-голям порест обем в сравнение с техните аналози, третираны при 373 К, въпреки че, специфичните повърхности по ВЕТ остават близки (табл. 4).

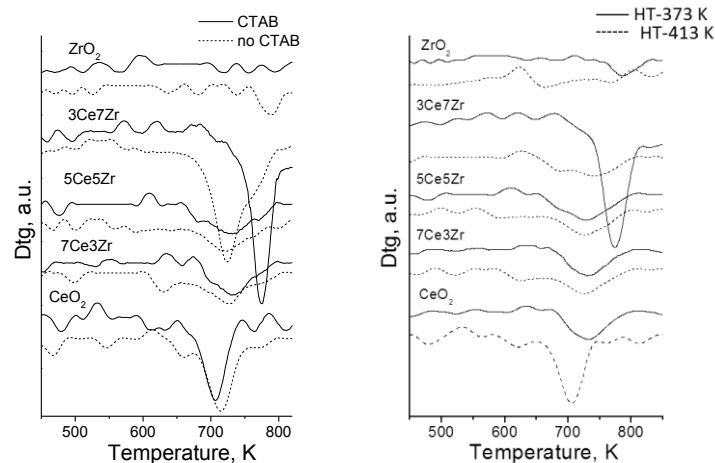
Таблица 4. Физикохимични характеристики на получените материали. Специфична повърхност ($S_{\text{ВЕТ}}$), общ порест обем (V_{total}), специфична повърхност на микропорите, определени по метода t-plot (S_{micro}), обем на микропорите (V_{micro})

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	V_{total} , cc/g	S_{micro} , m^2/g	V_{micro} , cc/g	Пространств на група	Параметри на клетката, Å	Среден размер на кристалити, nm
CeO ₂ (373)	70.7	0.10	64.0	0.026	Fm-3m	5.4150(7)	12
CeO ₂ (413)	92.3	0.06	76.9	0.03	Fm-3m	5.4154(7)	13
7Ce3Zr(373)	67.4	0.09	26.5	0.01	Fm-3m P4 ₂ /nmc	5.4128(8) a=3.616(1) c=5.204(4)	14 12

7Ce3Zr(413)	66.4	0.12	37.2	0.016	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.4115(7) a=3.618(2) c=5.193(2)	14 10
5Ce5Zr(373)	67.3	0.10	17.6	0.008	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.4118(8) a=3.618(1) c=5.208(3)	13 13
5Ce5Zr(413)	67.0	0.18	21.4	0.01	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.409(1) a=3.614(1) c=5.194(3)	13 9
3Ce7Zr(373)	66.8	0.12	1.3	0.0004	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.4138(9) a=3.617(1) c=5.206(2)	13 13
3Ce7Zr(413)	65.5	0.28	13.1	0.006	Fm-3m P4 ₂ /nm	5.408(1) a=3.612(2) c=5.187(3)	12 9
ZrO ₂ (373)	59.3	0.11	-	-	P2 ₁ /c P4 ₂ /nmc	a=5.150(5) b=5.202(5) c=5.303(4) β=98.85(2) a=3.592(5) c=5.19(1)	13 10
ZrO ₂ (413)	45.2	0.30	-	-	P2 ₁ /c	a=5.146(2) b=5.202(2) c=5.306(2) β=99.12(1)	15

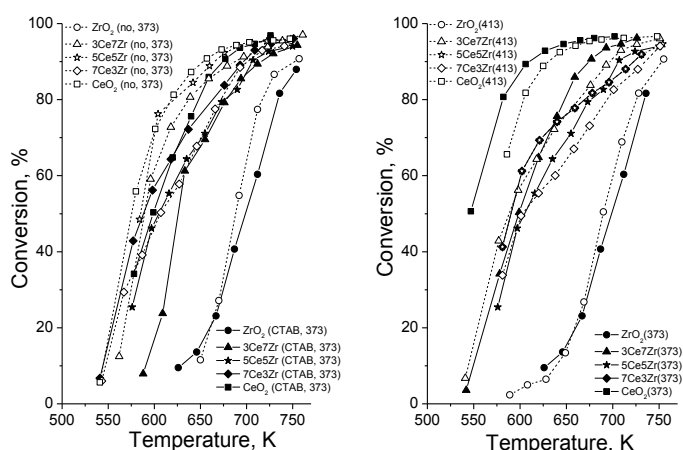
За чистите CeO₂ материали, както и всички Ce-съдържащи образци е регистрирано присъствие на кубична флуоритна структура с размер на кристалитите 11-14 nm (табл. 3, 4). Липсата на темплейт по време на синтеза на ZrO₂(по, 373) провокира формиране на тетрагонална фаза в по-голяма степен. В случая на смесенооксидните образци е регистрирана циркониевооксидна фаза с тетрагонална симетрия (табл. 3). Нейните параметри на елементарната клетка са слабо увеличени в сравнение с тези на индивидуалните ZrO₂ образци. Това е индикация за частично инкорпориране на Ce в циркониевооксидната фаза, като този ефект е по-ясно изразен с увеличаване съдържанието на Zr. За смесените оксиди, получени при по-висока хидротермална температура (413 K), параметрите на елементарната клетката за CeO₂ намаляват с нарастване на съдържанието на Zr, което може да бъде индикация за частично въвеждане на Zr в цериевооксидната флуоритна структура (табл. 4).

Информация за редокс свойствата на изследваните материали е получена чрез температурно-програмирана редукция с водород (Фиг. 3).



Фигура 3. ДТГ профили на получените материали

Отсъствието на значителен ДТГ ефект при ZrO_2 образците е индикация за незначителна редукционна трансформация при изследваните условия. Степента на редукция на всички смесенооксидни наноконпозити, получени без темплейт, е по-висока. Наблюдава се изместване на началото на редукцията към по-ниски температури в сравнение с чистите CeO_2 образци, което е най-добре изразено при съдържание на Zr над 30 mol %. Наблюдаваните ефекти вероятно се дължат на частично включване на церия в циркониевооксидната фаза и присъствието на по-формирането на финодисперсни кристали на CeO_2 . Получените при по-висока температура на хидротермална обработка (413 K) показват улеснена редукция, която зависи от съдържанието на Ce в образците.



Фигура 4. Температурни зависимости на конверсията на етилацетат

Монокомпонентните ZrO_2 образци показват каталитична активност над 625-650 K (Фиг.4) при относително ниска селективност до CO_2 , поради тяхната значителна

киселинност и относително ниска редокс способност. В същото време, чистите CeO_2 материали показват значително подобряване на активността над 550 К в комбинация с увеличена селективност към пълно окисление, което може да се дължи на техните подобрени редокс свойства. Всички смесенооксидни материали показват повишена каталитична активност, както и висока селективност до CO_2 , което може да се свърже с подобените им редокс свойства, дължащо се на заместване на Се в циркониевооксидната решетка. Последното изглежда се благоприятства от липсата на темплейт по време на синтеза (особено за образците с Zr съдържание над 30 mol %) и това вероятно е провокирано от подобрения контакт между металооксидните частици. Регистрираната висока активност на $\text{CeO}_2(413)$ вероятно се дължи на много по-високата специфична повърхност в сравнение с другите образци. С повишение на температурата, активността рязко нараства като се регистрира и много висока селективност до CO_2 . Значително по-развитата пореста текстура при материалите, получени при 413 К както и подобрените редокс свойства, съгласно данните от ТПР анализа (Фиг. 3), благоприятстват тяхното каталитично поведение.

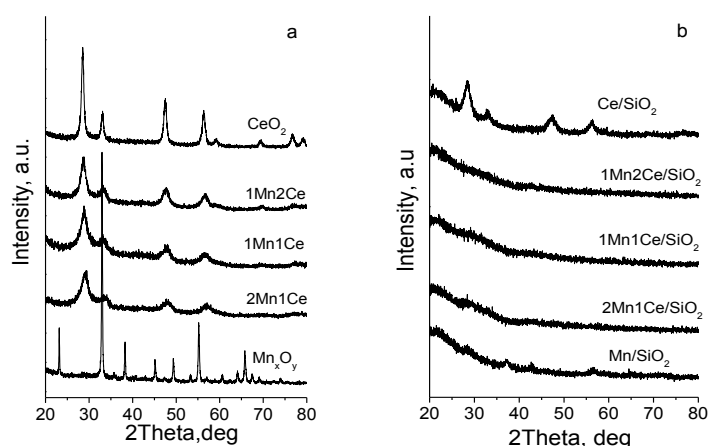
В заключение на проведените изследвания може да се каже, че използването на урея едновременно като утаител и темплейт, осигурява оптимални текстурни и структурни характеристики на получените смесени оксиди, особено за образците с Zr съдържание над 30 mol %. Присъствието на повърхностно-активно вещество (СТАВ) по време на синтеза, ограничава взаимодействието между двата оксида, което има отрицателен ефект върху тяхното каталитично поведение. Използването на по-висока температура на хидротермална обработка (413 К вместо 373 К) по време на синтеза води до формиране на по-големи и нееднородни пори. В допълнение, наблюдаваната тенденция за заместване на Ce^{4+} в ZrO_2 решетка и обратно при по-висока температура на хидротермална обработка улеснява кислородната мобилност в твърдия разтвор. Подобрените текстурни и редокс свойства на бинарните материали, получени при по-висока температура на хидротермална обработка (413 К), осигуряват по-висока каталитична активност в пълно окисление на етилацетат.

2. CeO_2 - MnO_x смесенооксидни нанокмозити, нанесени върху силикатни носители

С оглед да се изследва ефектът от силикатния носител върху формирането на каталитично активната фаза в бинарни Mn-Ce оксиди са получени масивни и нанесени

върху различни силикатни носители Mn-Ce оксиди при вариране на състава в широки граници.

Данните от XRD показват, че при бикомпонентните образци се наблюдават само рефлексии, отговарящи на кубична CeO_2 фаза със среден размер на кристалитите 4-5 nm, като не се регистрират мангановооксидни фази, което е индикация, че Mn_xO_y частици са във високо дисперсно състояние (Фиг. 5a). Наблюдаваното отместване на основните рефлексии с нарастване на съотношението Mn/Ce може да се счита за доказателство за частично включване на манганови йони в цериевооксидната решетка. В случая на монокомпонентните нанесени върху SiO_2 (Фиг. 5b) образци са регистрирани по-широки рефлексии съответно принадлежащи на CeO_2 и MnO_2 фази, докато всички смесенооксидни нанесени материали не са наблюдавани рефлексии за метал-съдържаща фаза. XRD данните показват, че SiO_2 носител благоприятства формирането на много фино дисперсна металооксидна фаза. Освен това, в случаят на Mn/ SiO_2 образеца силикатният носител оказва влияние и върху фазовия състав.



Фигура 5. XRD на бълк (a) и нанесени върху SiO_2 (b) Mn-Ce оксидни материали

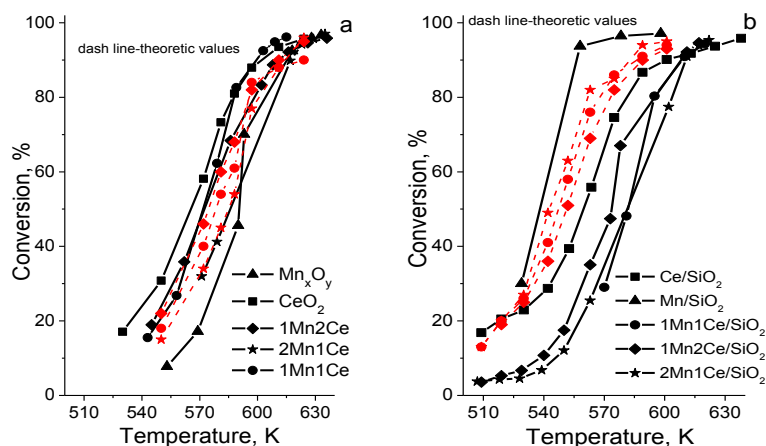
Редукционните ефекти над 586 K и 468 K, съответно за масивен CeO_2 и Ce/SiO_2 се дължат на Ce^{4+} до Ce^{3+} преходи на повърхността. Мангановооксидните материали се редуцират постепенно като първата стъпка е редукция от MnO_2 или Mn_2O_3 до Mn_3O_4 , а втората - на Mn_3O_4 до MnO . Наблюдаваното понижаване на температурата на редукция в комбинация с високата степен на редукция и нарастване на съотношението между ниско и високо температурния пик доказват присъствие на по-голямо количество MnO_2 в Mn/ SiO_2 образеца, в сравнение с неговия ненанесен аналог, което е в съгласие с данните от рентгеновата дифракция (Фиг. 5, табл. 5). В случая на 1Mn2Ce и 1Mn1Ce образците, редукционните трансформации са улеснени. Възможна причина за това

може да бъде синергичния ефект между Mn и Ce фази, при който CeO₂ действа като „кислороден“ резервоар. За бикомпонентните материали, нанесени върху SiO₂, началото на редукцията е изместено към по-високи температури (табл. 5). Значителните промени в редукционните криви показват промени в обкръжението (не се изключват и промени в окислителното състояние) както на мангановите, така и на цериевите йони. Тези ефекти доказват, че носителят може значително да промени взаимодействието между двете оксидни фази.

Таблица 5. Данни от ТПР анализа: T_{ini} – начална температура на редукция, T_{max} – максимум на редукционния пик; степен на редукция за преход Mn³⁺→Mn²⁺ и Mn⁴⁺→Mn²⁺ (в скоби) за всички образци

Образец	T _{ini} К	T _{max} К	Степен на редукция, %
CeO ₂	586		3
1Mn2Ce	443	474,584	35(27)
1Mn1Ce	420	475,590	54(38)
2Mn1Ce	410	450,553,650	59(37)
Mn _x O _y	457	530,615	98(53)
Ce/SiO ₂	468	770	7
1Mn2Ce/SiO ₂	520	563	55(34)
1Mn1Ce/SiO ₂	537	576	72(43)
2Mn1Ce/SiO ₂	535	563	67(37)
Mn/SiO ₂	480	510,584	107(50)

Каталитичното поведение в реакция на пълно окисление на етилацетат за изследваните образци е представено на Фиг. 6.



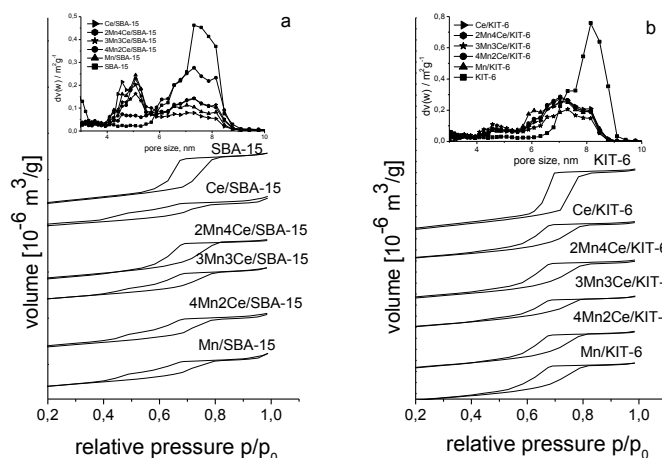
Фигура 6. Температурни зависимости на конверсията на етилацетат за ненанесени (а) и нанесени върху SiO₂ (b) Mn-Ce оксидни материали

Сред ненанесените образци, Mn_xO_y демонстрира каталитична активност при значително висока температура в комбинация с висока селективност при формиране на CO_2 (Фиг. 6а). Точно обратното, най-високата каталитична активност за CeO_2 е комбинирана с относително ниска селективност до CO_2 . Бикомпонентните ненанесени материали се подреждат съгласно тяхната каталитична активност в следния ред: $1Mn1Ce \approx 1Mn2Ce > 2Mn1Ce$. Прави впечатление, че този ред следва редуционната способност на образците, получена от ТПР експериментите. Тези бикомпонентни материали показват по-висока каталитична активност от очакваната, ако образците се разглеждат като механична смес от индивидуални оксиди. Това е доказателство за съществуването на синеричен ефект между тях. Може да се предположи, че дисперсността на цериевооксидните частици нараства с отлагането им върху мангановооксидната фаза, което осигурява висока каталитична активност, но с висока селективност в процеса на хидролиза. При нанесените върху SiO_2 образци двата монокомпонентни образца показват по-висока активност в сравнение с бикомпонентните материали, което е по-ясно изразено в случая на Mn/SiO_2 . Този резултат може да се дължи на по-голямото количество активни Mn^{4+}/Mn^{3+} двойки в него. Бикомпонентните катализатори показват по-ниска активност в сравнение с теоретично очакваната. При материалите от тази серия е регистрирано нарастване на селективността до AA и CO_2 в сравнение с техните ненанесени аналози, което предполага, че по-високата дисперсност на металооксидните частици, нанесени върху силикатния носител и тяхното взаимодействие с повърхностните силанолни групи, значително променя взаимодействието между компонентите. XRD и ТПР измерванията показват по-голяма степен на заместване на манганови йони в цериевооксидната решетка. Това не само редуцира броя на киселинните центрове в CeO_2 , но също и променя редокс свойствата му чрез генериране на нови $Mn-Ce$ двойки. Съотношението между различните активни центрове може да бъде променено чрез изменение на състава на образците.

С цел изясняване на ефекта от топологията на порите на силикатния носител, са използвани съвременни мезопорести силикати, чиято пореста структура е изградена от еднакви цилиндрични пори, организирани в 2D- (SBA-15) или 3D- (KIT-6) симетрия.

Изотермите на SBA-15 и KIT-6 материалите са от IV тип с хистерезис H1 в интервала 0.4–0.8 P/P_0 , съответстващ за структурата на подредени мезопорести материали с еднакви цилиндрични мезопори. Двата носителя притежават висока специфична повърхност (800-850 m^2/g), общ порест обем (1-1.2 cm^3/g) и среден размер

на порите от около 7-8 nm, което ги прави подходящи за настоящото изследване (Фиг. 7).



Фигура 7. Адсорбционни изотерми и разпределение на порите по размер за модифицирани SBA -15 (a) и KIT-6 (b) образци

Запазването на изотермите след модифициране е индикация за липса на структурни промени в силикатната матрица. Наблюдаваната промяна във формата на десорбционната крива за всички модификации, което е по-ясно изразено за 2D материалите, е доказателство за блокиране на порите, вероятно поради отлагане на металооксидни частици в тях.

От проведените анализи с помощта на XRD е установено, че след импрегниране се наблюдава запазване на мезопорестата структура, което е в съгласие с данните от азотната физисорбция. Намалването на интензитета на рефлексите може да се дължи на намаляване на електронната плътност, поради присъствието на металооксидни частици в силикатната матрица. В областта на големите ъгли, рентгенограмата на Ce/SBA-15 се състои от ниско интензивни дифракционни пикове, отговарящи на високо дисперсни цериевооксидни частици. Присъствието на слаби дифракционни пикове в дифрактограмата на Mn/SBA-15 доказват формирането на високо дисперсни α -MnO₂. Присъствието на много широки рефлексии в дифрактограмите на смесените манган-цериеви модификации е индикация за високата дисперсност на металооксидната фаза върху двата силикатни носителя, като този ефект е по-добре изразен за KIT-6.

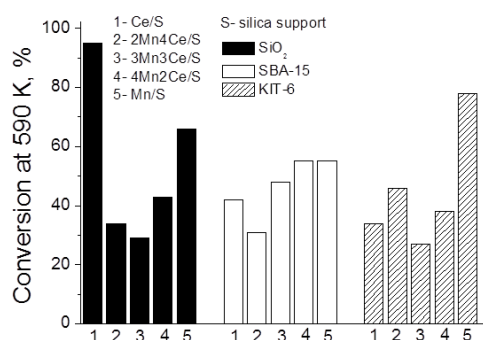
За прецизиране на информацията, относно повърхностния състав и окислително състояние на мангановооксидните модификации, е проведен XPS анализ (табл. 6). Резултатите показват наличие на манганови йони в различно окислително състояние. Установено е присъствие на по-голямо количество на Mn⁴⁺ йони за Mn/SBA-15, което е

в съгласие с данните от рентгеновата дифракция. Прави впечатление по-високата повърхностна концентрация на Mn за Mn/KIT-6 в сравнение с Mn/SBA-15, което е индикация за блокиране на мангановата фаза в порите на 2D- силикатната матрица в по-високата степен.

Таблица 6. Данни от XPS анализа

Образец	O, mas %	Mn, mas %	Si, mas %	Mn ⁴⁺ /Mn 2p _{3/2} , %
Mn/SBA-15	55.8	3.5	40.7	39
Mn/KIT-6	54.9	5.1	40.0	36

За изясняване на ефекта от топологията на носителя върху контрола на фазовия състав на образците е направено сравнение между каталитичното поведение на нанесени върху конвенционален SiO₂ и мезопорести силикати с еднакви цилиндрични пори, организирани в 2D- (SBA-15) или 3D- (KIT-6) структура Mn-Ce смесени оксиди (Фиг. 8).



Фигура 8. Конверсия на етилацетат при T=590 K за различните силикатни Mn-Ce модификации

Всички материали, нанесени върху SiO₂ притежават висока активност в окисление на етилацетат, вероятно поради по-голяма достъпност за молекулите на реактанта. Още повече, заместването на манганови йони в цериевооксидната решетка в бинарните материали понижава каталитичната активност. Взаимодействието между индивидуалните оксиди, както и достъпността до реактантите е ограничено за мезопорестите силикатни носители. Това потиска каталитичната активност и води до сложна зависимост от фазовия състав за бинарните материали, нанесени върху тях. Тези ефекти са по-добре изразени за SBA-15 модифицираните материали, при които 2D-поровата структура провокира частично блокиране на активната фаза в дългите цилиндрични канали.

Следователно, силикатният носител благоприятства дисперността на мангановия и цериевия оксид, което подобрява взаимодействието между отделните компоненти. Това променя съотношението между киселинните и редокс функциите в

бинарните материали, което осигурява по-добра селективност до пълно окисление на етилацетат. Подредените мезопорести силикати от типа SBA-15 и KIT-6 могат да бъдат добра силикатна матрица за стабилизирането на високо дисперсни Mn-Se оксидни частици чрез преобладаващото им локализиране в мезопорите. Повишеното съдържание на Se в бикомпонентните материали води до намаляване на каталитичната активност, но при запазване на относително висока селективност до CO₂. Този ефект успешно може да се контролира чрез топологията на силикатния носител. Порестата структура ограничава взаимодействието между индивидуалните металооксидни фази и достъпността на активната фаза до реактантите, като това е по-слабо изразено за по-отворената пореста структура на KIT-6.

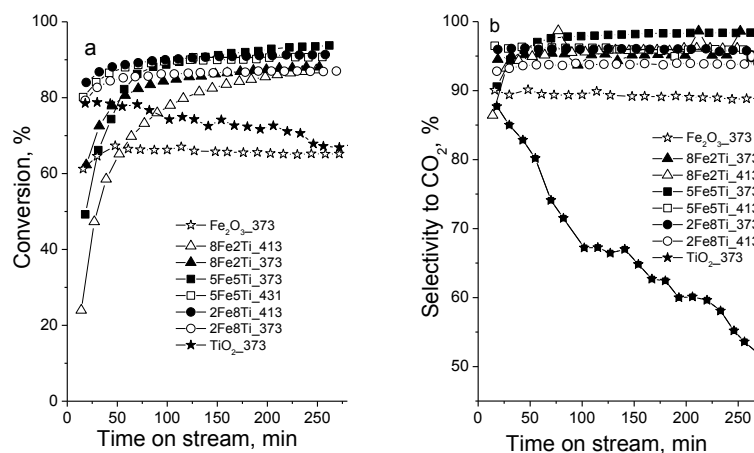
3. Многокомпонентни композити на основата на TiO₂.

3.1. Ti-Fe оксидни катализатори, получени чрез хидротермален синтез

Смесените желязо-титан оксиди придобиват значителен интерес, поради тяхната химична и биологична инертност, нетоксичност, силна окислително-редукционна способност и ниска цена. Изключително ограничени са данните по отношение на тяхната активност за елиминиране на замърсители от ЛОС във въздуха, което до голяма степен определи целта на настоящото изследване. За изпълнение на поставената задача, е синтезирана серия от Fe-Ti оксидни материали, в които съставът варира в широки граници. Използван е хидротермален синтез при различна температура (373, 413 K) в присъствие на СТАВ.

Установено е, че всички бикомпонентни материали показват по-висока каталитична активност окисление на EA в сравнение с индивидуалните оксиди и това е добре демонстрирано с по-ниските температури при постигане на 50 % конверсия. Освен това, хидротермалният синтез на образците при по-ниска температура благоприятства получаването на материали с по-висока каталитична активност. Отсъствието на ясна зависимост между каталитичното поведение на образците и техния състав е индикация за това, че те не са механична смес от индивидуални оксиди. На Фиг. 9 е представено каталитичното поведение на образците в изотермичен режим (670 K). Каталитичното поведение на чистия Fe₂O₃ остава непроменено, докато добре дефинирана тенденция за понижаване на каталитичната активност и селективност до CO₂ е наблюдавана за чистия TiO₂. Допълнителното третиране на TiO₂ след реакция във въздух до 873 K, демонстрира около 3 % загуба на тегло, което може да се дължи на освобождаване на трудно десорбиращи се кислород-съдържащи продукти (образуване

на кокс). Изследванията в изотермичен режим показват, че каталитичната активност на бинарните материали е постоянна, а в някои случаи и слабо се повишава.



Фигура 9. Развитие на каталитичното поведение (а) и селективност до CO₂ (б) в изотермичен режим (670 К) за всички изследвани материали

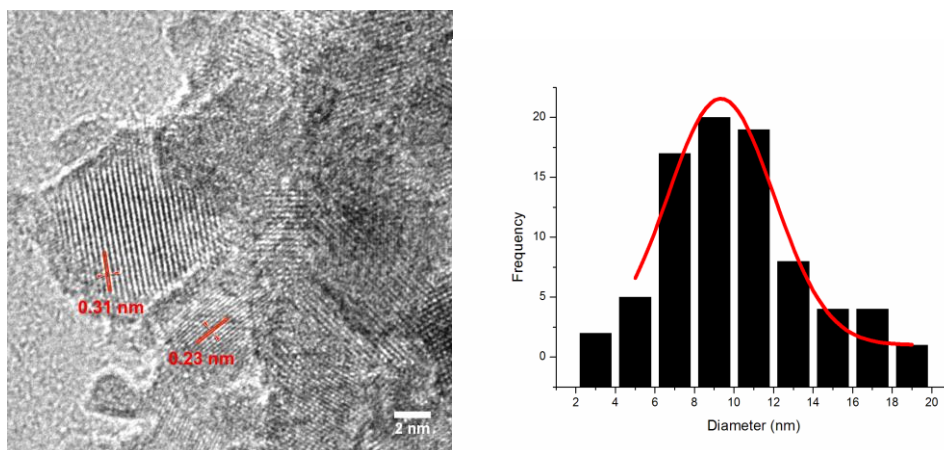
Данните от нискотемпературната физисорбция на азот показват, че с изключение на Fe₂O₃, получените изотерми са характерни за мезопорести материали с “ink-bottle” форма на мезопорите. Когато хидротермалната обработка е проведена при 373 К, добавянето на малко количество желязо към TiO₂ (2Fe8Ti_373) слабо повишава специфичната повърхност и провокира образуването на по-тесни и еднакви мезопори при запазване на порестия обем. За образците, получени при по-висока температура на хидротермална обработка (413 К), е установено намаление на специфичната повърхност по ВЕТ и общия порест обем, поради формиране на по-големи и нееднакви мезопори. С оглед изясняване на приноса на текстурните параметри върху каталитичното поведение на материалите, бе изчислена специфичната каталитична активност (SA), като конверсия за единица повърхност (табл. 7). Прави впечатление високата стойност на SA за чистия Fe₂O₃, което ясно доказва решаващата роля на състоянието на желязото върху каталитичната активност на образците. Наблюдаваните промени в SA при вариране на съотношението Fe/Ti и температурата на хидротермална обработка, са доказателство за сложна зависимост на каталитичното поведение на образците върху техния фазов състав и текстурни характеристики.

Таблица 7. Селективност до AA, Et, AcAc, C₂H₄ и CO₂ при 50 % конверсия на етилацетат, специфична каталитична активност (SA), специфична каталитична активност за единица метал (SAM) при 600 К за различните образци.

Образец	AA,%	Et,%	AcAc%	C ₂ H ₄ ,%	CO ₂ ,%	SA, (m ⁻²)	SAM, (m ⁻² .mol ⁻¹)
Fe ₂ O ₃ _373	4	20	1	10	65	1.890	0.189

2Fe8Ti_373	4	17	1	4	74	0.419	0.210
2Fe8Ti_413	5	28	1	3	63	0.311	0.156
5Fe5Ti_373	15	20	2	9	54	0.530	0.106
5Fe5Ti_413	6	19	3	4	68	0.475	0.095
8Fe2Ti_373	6	20	4	8	62	0.615	0.077
8Fe2Ti_413	10	17	1	2	70	0.283	0.035
TiO ₂ _373	30	25	1	20	24	0.270	-

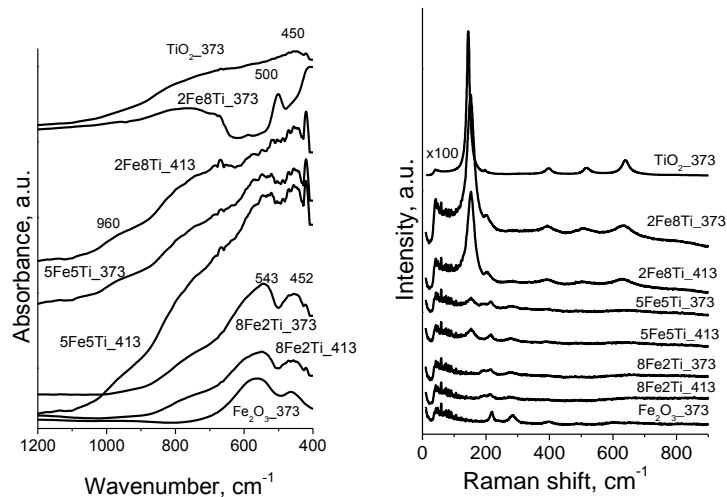
Повече информация относно разпределението на частиците по размер и морфологията на получените смесенооксидни материали е получена с помощта на СЕМ и ТЕМ анализи. Чистият хематит кристализира във формата на кубични зърна със среден диаметър от 50-60 nm, докато TiO₂ представлява неподредена структура, изградена от малки (около 10 nm) кристали. Тази морфология се запазва при 2Fe8Ti_373, и според ТЕМ анализа, образецът представлява смес от малки сферични и кубични агрегати с размер около 10 nm. ТЕМ анализа с висока разделяща способност показва, че образецът се състои предимно от нанокристали с размери около 6-12 nm с междуплоскостно разстояние (d) около 0.31 nm или 0.23 nm, което може да се свърже с наличието на (101) и (110) равнини на анатаз и хематит с неправилна структура (Фиг. 10). С увеличаване на Fe/Ti съотношението (образци 5Fe5Ti_373 и 8Fe2Ti_373) се наблюдава прогресивно изчезване на частиците с титано-подобна структура и кристализацията им в хематито-подобни частици.



Фигура 10. ТЕМ изображение и разпределение на частиците по размер за образца 2Fe8Ti_373

Допълнително доказателство за структурните промени в бикомпонентните оксиди бе получена чрез изследване с FTIR и Раман спектроскопии (Фиг. 11). Появата на абсорбционни ивици при около 3700 и 3850 cm⁻¹ в бинарните оксиди по литературни данни може да се отдаде на присъствието на Ti³⁺-ОН октаедрични ваканции. Нарастването на сигнала при 450 cm⁻¹ и отнемването му към по-високите вълнови числа, особено за образца с ниско съдържание на желязо, доказва високата степен на изоморфно заместване на железни йони в TiO₂ решетка, което също се доказва и с

появата на нова адсорбционна ивица при 960 cm^{-1} . Структурните промени в анатазовата структура се илюстрират добре и с изместването на основният сигнал при 143 cm^{-1} в Раман спектрите, вероятно провокирано от създаването на кислородни ваканции.



Фигура 11. FTIR и Раман спектри на всички Fe-Ti оксидни материали

За да се получи по-детайлна представа на състоянието на желязните йони в материалите, бе използвана Мьосбауерова спектроскопия (табл. 8). Спектрите на всички бинарни образци се разлагат добре на 2 секстета и 2 дублета. Параметрите на Sx1 съответстват на хематит със среден размер на кристалитите над 13-14 nm. Той присъства в чистия желязен образец, но отсъства в образца с ниско съдържание на желязо и проявява тенденция за формиране в по-голямо количество с нарастване на съдържанието на желязо в образците. Интерпретацията на дублетната част от спектъра е по-трудно, поради наличието на много противоречиви данни в литературата. Наблюдавано е нарастване на дела на Db част с намаляване на съдържанието на желязо в образците. В съгласие с XRD и Раман резултатите, може да се предположи, че появата на Db част е свързана с изоморфно включване на желязо в титанооксидната решетка. За прецизиране на този извод са направени спектри при температура на течен азот. Наблюдаваното намаление на Db част показва, че принос в нея имат и хематитни частици с размер 4-13.5 nm. Значителното запазването на Db част при тези температури доказва присъствието на значително количество по-финодисперсни хематитни частици, а също и на частици с псевдоброкитова структура. Ограниченото формиране на Sx2 компонент и в съгласие с литературните данни и получените резултати от XRD и FTIR предполага, че той се дължи на хематитни частици, в чиято решетка Fe³⁺ частично са

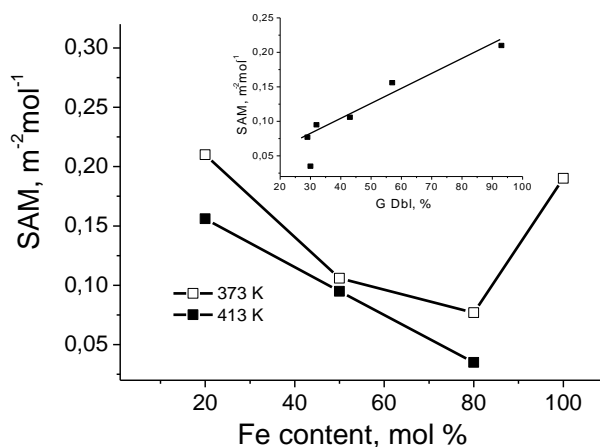
заместени с Ti^{4+} . Допълнителното изследване при температура на течен азот доказва, че част от този секстет се дължи и на финодисперсни хематитни частици с размер 4-12 nm.

Таблица 8. Параметри от Мъосбауеровия анализ при стайна температура на Fe-Ti оксидни материали. За избрани материали са представени и данни, получени при температура на течен азот (LNT) и след каталитичния тест (cat)

Образец	Компоненти	IS, mm/s	QS, mm/s	Heff, T	FWHM, mm/s	G, %
Fe ₂ O ₃ _373	Sx- α -Fe ₂ O ₃	0.38	-0.21	51.5	0.33	100
Fe ₂ O ₃ _373(cat)	Sx- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	52.1	0.32	100
8Fe2Ti_373	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	50.9	0.30	42
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.36	-0.21	49.5	0.61	29
	Db1-Fe ³⁺	0.35	0.60	-	0.45	17
	Db2-Fe ³⁺	0.34	0.95	-	0.52	12
8Fe2Ti_373(cat)	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	51.5	0.28	46
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	49.9	0.60	29
	Db1-Fe ³⁺	0.36	0.55	-	0.37	13
	Db2-Fe ³⁺	0.35	0.97	-	0.49	12
8Fe2Ti_413	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	51.1	0.31	49
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.35	-0.20	49.6	0.50	21
	Db1-Fe ³⁺	0.35	0.56	-	0.41	15
	Db2-Fe ³⁺	0.32	0.95	-	0.52	15
5Fe5Ti_373	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	50.3	0.34	31
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.36	-0.21	47.5	0.99	26
	Db1-Fe ³⁺	0.36	0.58	-	0.40	22
	Db2-Fe ³⁺	0.34	0.99	-	0.52	21
5Fe5Ti_373 (LNT)	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.47	-0.21	53.3	0.29	37
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.47	-0.21	51.5	0.61	23
	Db1-Fe ³⁺	0.46	0.66	-	0.41	22
	Db2-Fe ³⁺	0.43	1.02	-	0.55	18
5Fe5Ti_373(cat)	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	50.6	0.34	29
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.36	-0.18	48.0	0.88	28
	Db1-Fe ³⁺	0.36	0.57	-	0.40	19
	Db2-Fe ³⁺	0.33	0.93	-	0.54	24
5Fe5Ti_413	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	50.7	0.36	37
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.38	-0.21	46.6	1.37	31
	Db1-Fe ³⁺	0.37	0.59	-	0.41	15
	Db2-Fe ³⁺	0.34	0.98	-	0.65	17
5Fe5Ti_413(cat)	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	51.1	0.32	37
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.20	47.2	1.31	33
	Db1-Fe ³⁺	0.36	0.59	-	0.39	14
	Db2-Fe ³⁺	0.34	0.98	-	0.65	16
2Fe8Ti_373	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.34	-0.21	46.8	0.70	7
	Db1-Fe ³⁺	0.36	0.60	-	0.38	44
	Db2-Fe ³⁺	0.35	1.04	-	0.49	49

2Fe8Ti_413	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.37	-0.18	47.0	1.06	27
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.36	-0.08	38.5	1.80	16
	Db1-Fe ³⁺	0.37	0.61	-	0.43	29
	Db2-Fe ³⁺	0.33	1.06	-	0.63	28
2Fe8Ti_413 (LNT)	Sx1- α -Fe ₂ O ₃	0.47	-0.21	52.3	0.40	28
	Sx2- α -Fe ₂ O ₃	0.47	-0.14	47.1	1.60	36
	Db1-Fe ³⁺	0.47	0.70	-	0.56	19
	Db2-Fe ³⁺	0.43	1.16	-	0.41	17

С оглед да се игнорира различното количество желязо в материалите, бе изчислена специфичната каталитична активност за единица съдържание на желязо (SAM) (табл. 5). На Фиг. 12 е представено изменението на SAM с промени в съотношението Fe/Ti за различните температури на хидротермален синтез, както и зависимост от Db част, получени от MS спектри.



Фигура 12. Промени в специфичната каталитична активност за единица съдържание на желязо (SAM) със състава на образците, получени при различна хидротермална обработка. Зависимост между SAM и относителната част на дублетната компонента (G_{Db1}), получена от Мьосбауеровия спектър.

От наблюдаваната линейна зависимост могат да се направят следните предположения:

- (i) С изключение на 2Fe8Ti_373, стойността на SAM за чистия Fe₂O₃ е по-висока от тази на всички бинарни материали. XRD и Мьосбауеровия анализи показват присъствие на добре кристализирани и относително големи хематитни частици. Наблюдаваната ниска каталитична активност за последния образец очевидно е провокирана от неговата ниска специфична повърхност, която се подобрява с използване на TiO₂ като структурен промотор;
- (ii) По-ниските стойности на SAM за бинарните материали показва, че част от желязото в тях не е активно. В съгласие с резултатите от ТПР, може да се предположи,

че се касае за трудно редуцируеми Fe^{3+} йони в близост до Ti^{4+} , където е трудно да бъде реализиран механизма на Марс ван Кревелен;

(iii) Наблюдавана е добре изразена тенденция за нарастване на стойностите на SAM с намаляване съотношението Fe/Ti. Анализът от Мьосбауеровите данни показва, че този ефект е придружен с нарастване на дублетната част от спектрите. Следователно, наблюдаваната екстремно висока стойност на SAM за 2Fe8Ti_373 е доказателство за най-висока каталитична активност на ултрафинодисперсните хематитни частици със суперпарамагнитно поведение. Отклонението от линейната корелация между относителната част на дублетната компонента и стойностите на SAM за различните бинарни образци демонстрира, че тези ултрафинодисперсни хематитни частици са частично свързани с дублетната част от спектрите. Базирайки се на XRD, Раман и XPS данните, предполагаме, че те се формират в близост до дефектите, които са свързани със заместване на Fe^{3+} йони в титановооксидната решетка. Вероятно количеството на тази активна фаза се контролира от ограничената разтворимост на Fe^{3+} в TiO_2 , което провокира отделяне на масивни хематитни частици (чисти или заместени с Ti^{4+} , отговарящи съответно на Sx1 и част от Sx2 компонентите в Мьосбауеровите спектри (табл. 8). Не се изключва и поява на синергичен ефект между тези ултрафинодисперсни хематито-подобни частици и титановооксидния носител. Анализът на данните за селективността на процеса (табл. 7), демонстрира хидролиза на EA върху Люисови и/или Брьонстедови центрове на титановия оксид и последващото окисление на получените продукти (Et, AcAc) като се следва механизма на Марс ван Кревелен чрез “spillover” върху хематито-подобните частици. Изглежда, възникването на синергичен ефект между титановия оксид и хематитните частици ускорява окислението на страничните продукти от разлагането на EA, което предотвратява отлагането на кокс и осигурява по-висока стабилност на катализаторите. На основата на тези резултати, наблюдаваното нарастване на каталитичната активност с времето за бинарните материали (Фиг. 9) не може да бъде свързано със структурни промени в катализаторите под влияние на окислителната реакционна среда. Данните от XPS и Раман спектрите показват промени в повърхностните свойства на твърдото тяло като резултат от реокисление на Ti^{3+} до Ti^{4+} и генериране на допълнителни хидроксилни групи чрез взаимодействие с кислородните дефекти, което осигурява формиране на допълнителни каталитично активни центрове. Увеличаващата се тенденция към инкорпориране на Ti^{4+} йони в хематитните частици при материалите с високо съотношение Fe/Ti,

намалява мобилността на кислорода и води до понижаване на каталитичната активност по механизма на Марс ван Кревелен.

(iv) Повишаването на температурата на хидротермалния синтез води до намаляване на стойностите на SAM и отново, това се контролира от съотношението Fe/Ti на образците (Фиг. 12). Високата температура улеснява отделянето на хематитна фаза, което ограничава инкорпорирането на Fe³⁺ в титановия оксид. При тези условия Ti⁴⁺ йони се инкорпират в хематитната решетка в по-голяма степен, което води до намаляване на SAM.

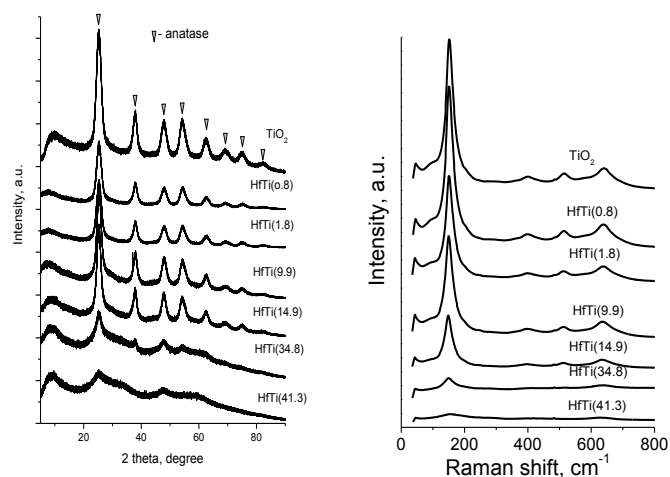
От проведените анализи и получени резултати е установено, че по-ниското съотношение Fe/Ti и по-ниската температура на хидротермална обработка подобрява текстурните параметри на получените бинарни материали. Това се контролира от заместването на Fe³⁺ в анатазовата структура, което провокира кристализация на фино дисперсни хематито-подобни частици в близост до образувалите се кристални дефекти. Фино дисперсните хематито-подобни частици притежават висока каталитична активност, селективност и стабилност в пълно окисление на етилацетат, вероятно не само поради ефект от размера, но и поради синергично взаимодействие с TiO₂, като тяхното образуване се контролира от ограниченото заместване на Fe³⁺ в анатаза. Увеличаването както на съотношението Fe/Ti, така и на температурата на хидротермалния синтез, провокира кристализация на големи, частично заместени с Ti⁴⁺ хематитни частици, което води до понижаване на каталитичната активност.

3.2. Желязо модифицирани Ti-Hf смесенооксиди нанокompозити

Обект на изследване в настоящия раздел е синтезирането на Hf-дотиран титанов оксид, който ще бъде използван като носител за стабилизиране на фино дисперсни желязооксидни частици. Дотирането с хафний представлява интерес, поради това, че Hf⁴⁺ е изовалентен с Ti⁴⁺ и може лесно да се „разтвори“ в титановия оксид. Може да се очаква, че това ще провокира появата на допълнителни структурни дефекти, които ще повлияят отлагането на друга активна фаза. Данни в литературата за многокомпонентна система на базата на Ti-Hf-Fe до момента отсъстват.

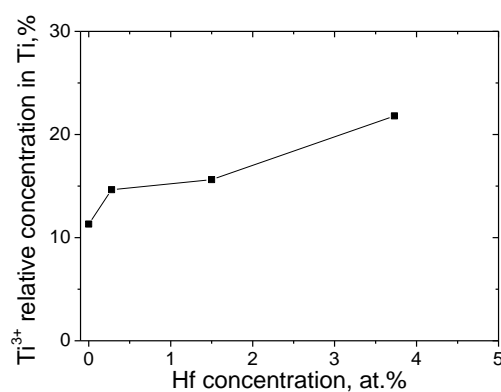
Структурните характеристики на материалите са изследвани с помощта на XRD и Раман спектроскопия (Фиг. 13). Рентгенограмата на чистия TiO₂ съдържа всички рефлексии, характерни за фаза анатаз. Наблюдава се увеличаване на параметрите на решетката след добавянето на хафниев оксид, което е индикация за въвеждането на Hf⁴⁺ йони в титановооксидната решетка. Повишаването на съдържанието на хафния над

15% провокира формиране на аморфна фаза, като тези структурни промени са потвърдени и от наблюдаваното нарастване на специфичната повърхност по BET и намаляването на интензитета на основната ивица Eg при 149 cm^{-1} в Рамановите спектри (Фиг. 13)



Фигура 13. Рентгенограми (ляво) и Раман спектри (дясно) на TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$ бинарни материали

От получените данни с помощта на XPS е установено линейно нарастване на съдържанието на Ti^{3+} с нарастване на количеството на Hf, което може да се дължи на хомогенно инкорпориране на Hf в титановооксидната решетка с образуване на дефекти (Фиг. 14).

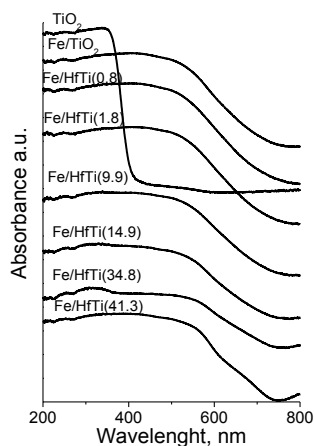


Фигура 14. Зависимост на относителната част на Ti^{3+} от съдържанието на Hf в образците

В резултат на модифицирането на Ti-Hf смесенооксиди материали с желязо и проведените изследвания с различни физикохимични техники е установено, че високата температурна обработка по време на процедурата на синтез води до силно намаляване на специфичната повърхност, която за всички железни модификации

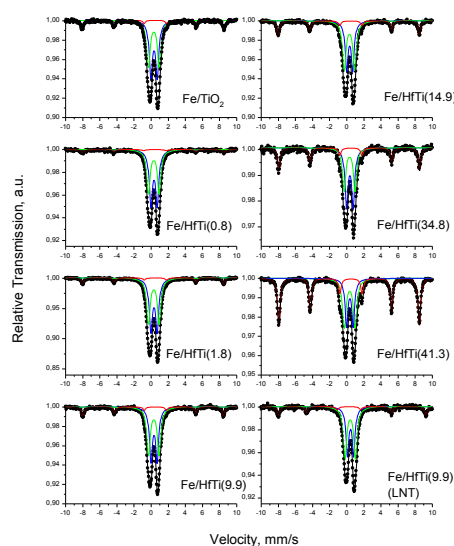
варира в интервала 110-145 m²/g. Резултатите от XRD дават индикация за присъствие на анатаз с размер на частиците около 5-9 nm, както и за хематитна фаза със среден размер на кристалитите около 4-22 nm. Може да се предположи, че наблюдаваното намаление в параметрите на решетката на анатаза при всички железни модификации е резултат от заместване на Ti⁴⁺ йони с по-малките Fe³⁺ йони.

Този извод е потвърден и от червеното отместване на абсорбционната ивица в UV-Vis спектъра (Фиг. 15). В съответствие с XRD изследванията, повишената абсорбцията в интервала 300-600 nm може да се дължи на припокриване на ивици, които характеризират присъствието на железни йони в малки многоядрени Fe_xO_y клъстери и масивни частици на Fe₂O₃.



Фигура 15. UV-Vis спектри на всички железни модификации

За по-детайлна информация относно състоянието на Fe в образците е проведен анализ с помощта на Мъосбауерова спектроскопия (Фиг. 16). Получените спектри съдържат добре обособени секстетни и дублетни компоненти.

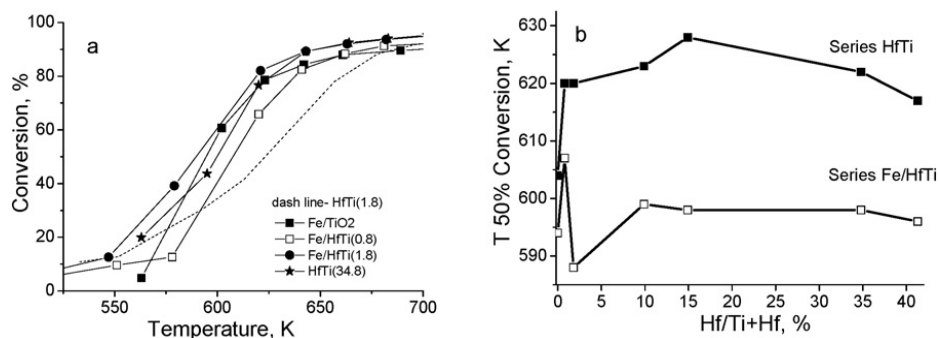


Фигура 16. Мьосбауерови спектри на железните модификации на TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$ бинарни оксиди

Параметрите на секстетната компонента са характерни за $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ със среден размер на кристалитите над 13.5 nm. Компонентата Db1 с квадруполно разцепване (QS) при около 1.21-1.28 mm/s може да се отнася за $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Втората дублетна компонента с QS около 0.70-0.78 mm/s се дължи на малки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частици със суперпарамагнитно поведение. Запазването на дублетна част в спектъра, получен при температура на течен азот, доказва присъствието на хематито-подобни частици с размер около 4 nm. Ето защо, не може напълно да се изключи частичното участие на тези частици в компонентата Db1, което води до затруднение в количествения анализ на базата на относителната част на Db1 и Db2. Въпреки това, анализирайки промените в относителната част на Db и Sx компоненти в спектрите с вариране на състава на носителите, се предполага, че въвеждането на малко количество Hf^{4+} в решетката на TiO_2 промотира формирането на заместена $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ фаза и фино дисперсни хематито-подобни частици. Много съществен резултат е, че с нарастване на степента на заемане на Ti^{4+} позиции от Hf^{4+} в бинарните оксиди се увеличава и количеството отделена масивна хематитна фаза. Имайки предвид данните от XPS анализа, където се наблюдава линейна зависимост между Ti^{3+} и количеството Hf, се счита че Fe^{3+} йони заместват предимно Ti^{4+} , но не и Ti^{3+} в решетката.

За по-ясна представа относно различията в каталитичното поведение в окисление на етилацетат между получените композитни материали, на Фиг. 17а са представени температурните зависимости само на избрани образци, а температурата,

при която е достигната 50 % конверсия (T_{50}) в зависимост от съдържанието на хафний за всички материали, е представена на Фиг. 17b.



Фигура 17. Температурни зависимости на конверсията на етилацетат за избрани образци (a) и ефект от съдържанието на Hf върху каталитичното поведение на различните бинарни оксиди и техните железни модификации при температура на 50% конверсия на етилацетат (b).

Чистият TiO₂ и неговите хафниеви модификации демонстрират около 80% конверсия при температура над 650 K. Наблюдава се понижаване на каталитичната активност след дотиране на титановия оксид с малки количества хафний, при по-високо съдържание на хафний в образците се наблюдава слабо повишаване на каталитичната активност на образците. На базата на XPS анализите, можем да предположим, че причината е формиране на смес от различни металооксидни фази като TiO₂, HfO₂ и TiO₂-HfO₂, чието съотношение варира със съотношението Ti/Hf. Изглежда, че улесненото образуване на Ti³⁺ дефекти след въвеждането на хафний намалява броя на активните Ti⁴⁺-Ti³⁺ редокс двойки.

Модифицирането на TiO₂ и TiO₂-HfO₂ композити с желязо значително подобрява както каталитичната активност, така и селективността до CO₂ (Фиг. 17b). Прави впечатление най-високата каталитична активност за Fe/HfTi(1.8), където при Мьосбауеровия анализ е наблюдавано наличие на голяма порция частици със суперпарамагнитно поведение. Имайки предвид, че окислението на етилацетата се реализира по механизма на Марс ван Кревелен, където освобождаването на кислород от металооксидната решетка е от първостепенна важност, от проведенния ТПР анализ може да се предположи, че въвеждането на Hf в решетката на TiO₂ улеснява образуването на фино дисперсни хематитни частици. При комбинирането на данните от ТПР и Мьосбауеровата спектроскопия ясно се установява, че увеличаването на дисперсността на хематитните частици е благоприятствано от формирането на трудно редуцируем и вероятно ниско активен Fe_xTi_{1-x}O₂ слой. Съотношението между различните железни фази и връзката им с каталитичните свойства, може лесно да се регулирана чрез въвеждане на хафний в титановооксидната решетка.

В резултат на проведените изследвания и получени резултати е установено, че състоянието на железните фази, нанесени върху титан-хафний бинарни оксиди лесно могат да бъдат контролирани чрез изменения в състава на носителя. Каталитичната активност в окисление на етилацетат е в сложна връзка със състава на образците, като най-добра каталитична активност е постигната за желязо модифициран титанов оксид, дотиран с 1.8% Hf, където е наблюдавано присъствието на значително количество лесно редуцируеми хематитни частици.

3.3. Ti-Nb-Cu-Co многокомпонентни композити

Известно е, че въвеждането на Nb^{5+} в титановия оксид не само може да контролира неговите структурни трансформации и дисперсност чрез термична стабилизация, но също води и до създаване на Ti^{4+} и катионни ваканции или редуциране на Ti^{4+} до Ti^{3+} . Целта на настоящото изследване е получаването на многокомпонентни материали на основата на титанов оксид, дотиран с ниобий, мед и кобалтови оксиди и изясняването на ролята на различните компоненти върху каталитичното поведение на получените композити. За сравнение, медни и кобалтови модификации са получени при използване на конвенционален SiO_2 като носител.

Данните от азотната физисорбция показват, че TiO_2 и $TiO_2-Nb_2O_5$ носители притежават много ниска специфична повърхност (съответно 1.7 и 1.8 m^2/g) и малък порест обем (0.012 и 0.043 cm^3/g). Тези резултати не са изненадващи, имайки предвид, че тези материали са получени след обработка при 1223 K във водородна атмосфера. Референтният SiO_2 носител притежава 200 m^2/g специфична повърхност. За разлика от силикатните модификации, при всички модификации на TiO_2 и $TiO_2-Nb_2O_5$ е регистрирано по-ниско съдържание на мед и кобалт, в сравнение с теоретичното (табл. 9), като причина за това може да бъде специфичното взаимодействие на ацетилацетонатния прекурсор с повърхностните функционални групи на носителите.

Таблица 9. Фазов състав, елементен състав, среден размер на кристалите, определен чрез полуширината на дифракционни линии

Образец	Носител	Cu, wt%*	Co, wt%*	Фазов състав (XRD)	Среден размер на кристали, nm
Ti	TiO_2			Rutile	109
TiNb	$TiO_2-Nb_2O_5$			Rutile	111
CuTi	TiO_2	0.87	-	Rutile	110
CoTi	TiO_2	-	5.70	Rutile	117

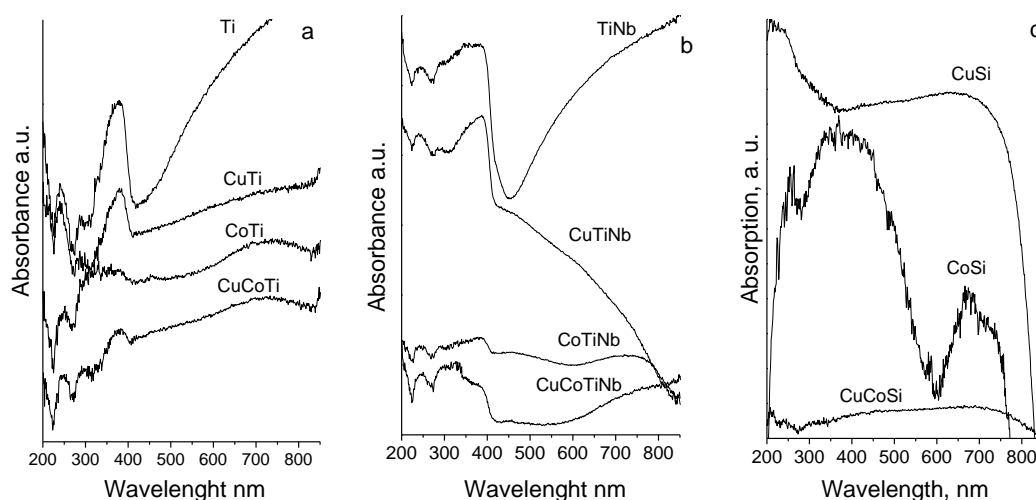
CuCoTi	TiO ₂	0.90	1.67	Rutile	39
CuTiNb	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	1.96	-	Rutile	40
CoTiNb	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	-	4.88	Rutile	42
CuCoTiNb	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	0.95	1.45	Rutile	44
CuSi	SiO ₂	8.00	-	CuO	19
CoSi	SiO ₂	-	8.00	Co ₃ O ₄	10
CuCoSi	SiO ₂	4.00	4.00	CuO	7
				CuCoO ₄	5

*Измерено чрез Атомно абсорбционна спектроскопия

Рентгенограмата на чистия TiO₂ се характеризира с рефлексии, които отговарят на фаза рутил, като същият резултат е регистриран и за TiO₂-Nb₂O₅ образец. Това е в контраст със стабилизирането на анатаз за бикомпонентни материали съгласно литературата, като наблюдаваната трансформация вероятно се дължи на високотемпературната обработка на образците във водород по време на процедурата на синтез. Не се наблюдават значителни промени в размера на частиците след модифициране на TiO₂ и TiO₂-Nb₂O₅ с мед и кобалт. Още повече, отсъствието на рефлексии на допълнителна металооксидна фаза ясно показва високата дисперсност на нанесените оксиди, въпреки че не се изключва припокриване от основни рефлексии с тези на титановооксидния носител. За сравнение, регистрираните фази за силикатните модификации са CuO за CuSi и стенно-центрирана кубична структура на Co₃O₄ шпинел за CoSi със среден размер на кристалитите съответно 19 и 10 nm. Би-компонентният CuCoSi образец представлява добре обособена смес от CuO и CuCoO₄ шпинелна фаза със среден размер на кристалитите съответно 7 и 5 nm (табл. 9).

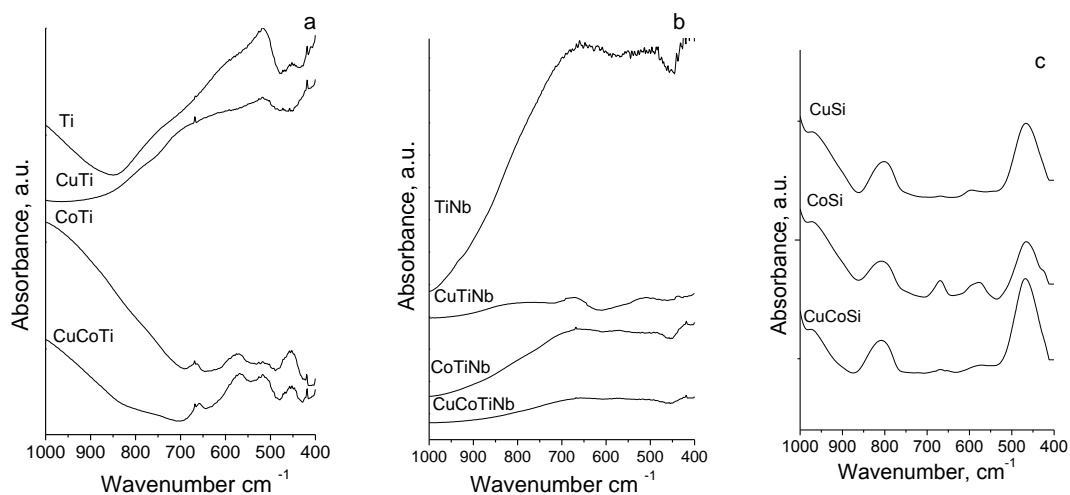
В UV-Vis спектъра на TiO₂ (Фиг. 18) се наблюдават абсорбционни ивици, дължащи се на повърхностни кислородни ваканции, както и пренос за заряд между Ti³⁺ и Ti⁴⁺ йони. Промяната в спектъра след дотиране с ниобий, вероятно се дължи на създаване на нови дефекти, в резултат на навлизането на Nb⁵⁺ в титановооксидната решетка. Модифицирането с мед на двата носителя значително влияе на абсорбцията в интервала 430-800 nm, което е индикация за силното взаимодействие на медните йони с носителя. Промените в абсорбционните характеристики в областта 400–700 nm за многокомпонентните мед и кобалт TiO₂ и TiO₂-Nb₂O₅ модификации, може да бъде индикация за влиянието на носителя върху формирането на смесени медни и кобалтови оксидни фази. UV-Vis спектрите на референтните силициеви модификации доказват

наличие на Cu^{2+} йони във фино дисперсно състояние за CuSi , наличие на Co^{3+} и Co^{2+} йони за CoSi и CuCo_2O_4 шпинелна фаза в бикомпонентните модификации, което е в съответствие с данните получени от рентгенофазовия анализ.



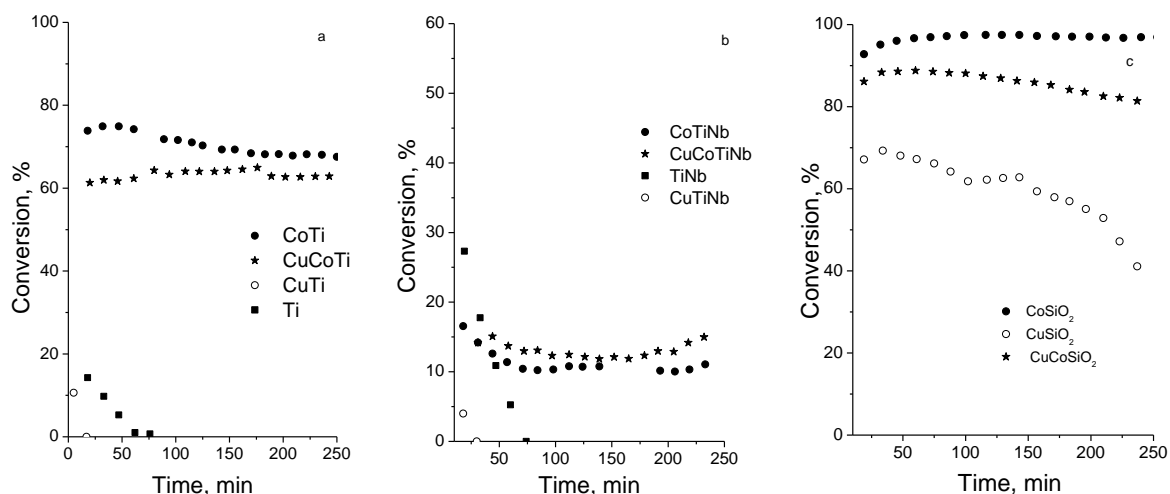
Фигура 18. UV-Vis спектри на Cu, Co и Cu-Co модификации на TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (b) и SiO_2 (c)

FTIR спектърът на TiO_2 се състои от деформационни трептения на връзките Ti-O ивици, характерни за присъствието на голямо количество нестехиометрични дефекти, предимно кислородни ваканции в рутила (Фиг. 19). Промяната на тези ивици след добавянето на Nb, се дължи на инкорпорирането му в титановооксидната решетка. Спектрите на медните и кобалтови TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ модификации са по-трудни за интерпретация, поради припокриване на ивици от различните компоненти. Абсорбцията в интервала $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ за референтния CuSi образец, се дължи на вибрации на връзката Cu-O в CuO . Разширяването на тази ивица около $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ в CuTi и CuTiNb образци вероятно се дължи на специфично взаимодействие на Cu^{2+} йони с носителя. Не се изключва и присъствие на Cu^+ йони. При CoSi модификацията се наблюдават ивици, характерни за Co_3O_4 шпинелна фаза, което е в съответствие с XRD данните. Спектрите на CoTi и CoTiNb са по-неясни поради припокриване на ивици от носителя. Широките абсорбционни ивици в спектъра на CuCoSi се дължат на валентни трептения на връзките Cu-O и Co-O в обърнат CuCo_2O_4 шпинел. Тези ивици са по-слабо изразени в спектрите на CuCoTi и CuCoTiNb .



Фигура 19. FTIR спектри на Cu, Co и Cu-Co модификации на TiO₂ (a), TiO₂-Nb₂O₅ (b) и SiO₂ (c)

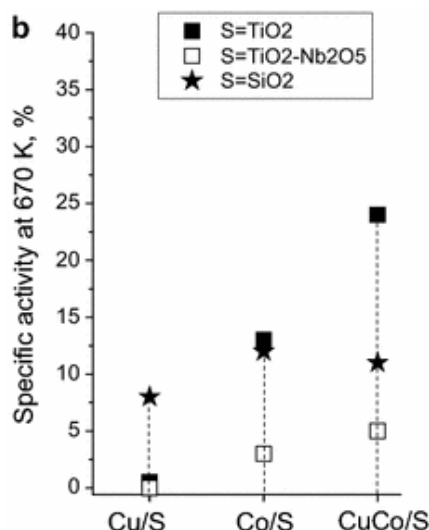
Изменението на каталитичната активност в изотермичен режим при 670 К е представено на Фиг. 20. TiO₂ и TiO₂-Nb₂O₅ носители демонстрират сравнително висока начална каталитична активност с добре изразена тенденция за дезактивация. Модифицирането им с медна и/или кобалтовооксидна фаза понижава тяхната начална каталитична активност. Всички монокомпонентни медни модификации също демонстрират бърза дезактивация, а кобалт-съдържащите модификации остават стабилни. Подобно каталитично поведение е наблюдавано за материалите, нанесени върху SiO₂.



Фигура 20. Развитие на каталитичното поведение в окисление на EA в изотермичен режим при 670 К за TiO₂ (a), TiO₂-Nb₂O₅ (b) и SiO₂ (c) материали

Имайки предвид, че металното съдържание значително варира за различните образци, е изчислена специфична каталитична активност като конверсия за единица съдържание на метал при 670 К в 75 минута от протичането на процеса, като се

пренебрегне собствената активност на носителите (Фиг. 21). Наблюдава се ясно изразена тенденция за подобряване на каталитичната активност на бикомпонентните Cu-Co оксидни модификации на TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ в сравнение с индивидуалните оксиди, докато специфичната каталитична активност за референтния CuCoSi образец е малко по-ниска от тази на CoSi. Следователно, наблюдаваните особености в състоянието и каталитичното поведение на активната фаза са свързани с различия във взаимодействието със съответните носители. Това взаимодействие силно зависи както от функционалността, така и от електронните свойства на носителя. В случая на референтния силикатен носител, състоянието на нанесените медни и кобалтови фази се контролира предимно от тяхното взаимодействие с повърхностните силанолни групи. В резултат на това се образуват съответно CuO, Co_3O_4 или CuCo_2O_4 фази при моно- и бикомпонентните модификации. Спектралните и ТПР изследванията доказват, че състоянието на тези фази значително се променя след нанасянето им върху TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. За TiO_2 образеца, обработката с водород при повишена температура генерира кислородни дефекти (TiO_{2-x}), компенсирани с електрони. Освен това, не можем да изключим частично инкорпориране на медни и кобалтови йони титановооксидната решетка. Генерираните дефекти служат като акцептори на електрони и променят редокс свойствата както на носителя, така и на нанесената оксидна фаза. Тези ефекти водят до понижаване на каталитичната активност на индивидуалните оксиди и благоприятстват синергетичния ефект за бикомпонентните материали в сравнение със силикатните им аналози. След добавянето на Nb_2O_5 към TiO_2 , Nb^{5+} йоните генерират ефективен положителен заряд, който може да бъде компенсиран или с формиране на ефективен отрицателен заряд, или чрез унищожаване на кислородни ваканции. Очевидно, тези вариации в електронните свойства на носителя рефлектират върху състоянието на нанесената активна фаза, както и върху способността за въвеждане на чужди йони (медни и кобалтови) в решетката на носителя. В съгласие с ТПР резултатите, това потиска редукионната способност на нанесената фаза и намалява каталитичната активност в окисление на EA по механизма на Марс ван Кревелен.



Фигура 21. Специфична каталитична активност, изчислена като конверсия за 1 % метал при 670 К (b) върху различните носители (S) и техните медни (Cu/S), кобалт (Co/S) и бикомпонентни медни и кобалтови оксидни (CuCo/S) модификации

В заключение на направените изследвания може да се отбележи, че многокомпонентни материали на основата на медни, кобалтови, ниобий и титанови оксиди притежават добър потенциал като катализатори за елиминирането на ЕА от емисии на ЛОС чрез пълно окисление. Кислородният дефицит на титановооксидния носител потиска каталитичната активност на нанесените медни и кобалтови фази в моно-компонентните модификации, но подобрява синергичните ефекти в бикомпонентните образци в сравнение със силикатния носител, но този ефект може да бъде намален с въвеждането на Nb към титанов оксид.

Изводи

1. В сравнение с метода на хомогенно утаяване с урея, хидротермалният синтез на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ смесени оксиди с високо съдържание на Zr осигурява по-висока дисперсност на материалите, по-висока Люисова киселинност и по-добри окислително-редукционни свойства в резултат на образуването в по-голяма степен на хомогенен твърд разтвор с кубична структура. С повишаване съдържанието на Ce в образците, по-висока дисперсност и хомогенност на смесване на двата оксида се регистрира при използване на урея метода, като в този случай се повишава и съдържанието на повърхностни хидроксилни групи.

2. Определящо значение за каталитичното поведение на Ce-Zr оксидните системи в пълно окисление на етилацетат има съотношението Ce/Zr, като 3/7 е оптималното

съотношение при използване на хидротермален синтез, а 9/1 при използване на метода на хомогенно утаяване с урея.

3. Разработена е нова процедура, която комбинира предимствата на урея метода и хидротермалния синтез, за получаването на Ce-Zr оксидни материали с подобрени текстурни и структурни характеристики, дори без използването на темплейт. Повишената температура по време на хидротермалната обработка подобрява текстурните характеристики и окислително-редукционни свойства на изследваните материали, което обуславя тяхната висока каталитична активност в пълно окисление на етилацетат.

4. Доказано бе, че нанасянето на манган-цериевооксидна фаза върху различни силикатни носители от типа SiO_2 , SBA-15 и KIT-6 подобрява нейната дисперсност и дава възможност да се регулира взаимодействието между компонентите, като този ефект се влияе от топологията на силикатния носител. Наблюдавано е заместване на манганови йони в цериевооксидната решетка, което от своя страна не само редуцира броя на киселинните центрове в CeO_2 , но променя и редокс свойствата чрез генериране на нови Mn-Ce редокс двойки. Порестата структура на носителя ограничава взаимодействието между индивидуалните металооксидни фази и достъпността на активната фаза от реактантите, като това е по-слабо изразено за по-отворената порова структура на KIT-6.

5. Доказано бе, че активността на желязо-титан оксидни катализатори се определя от състоянието на желязото в тях, като високото му съдържание и повишаването на температурата на хидротермална обработка провокира кристализацията на големи, частично заместени с Ti^{4+} хематитни частици. Демонстрирано е, че малки добавки от желязо към титановия оксид и по-меките условия на получаване, водят до изоморфно заместване на Fe^{3+} йони и генерирането на дефекти в титановооксидната кристална решетка. Това подпомага кристализирането на фино дисперсни хематитни частици, които в синергично действие с титановия оксид обуславят висока каталитична активност в пълно окисление на етилацетат.

6. Състоянието на желязната фаза, нанесена върху титан-хафний смесени оксиди може да се контролира от състава носителя. Най-висока каталитичната активност в окисление на етилацетат е постигната при модифициран с Fe титанов оксид, дотиран с малки количества Hf, където е наблюдавано присъствието на голяма част лесно редуцируеми хематитни частици.

7. Доказано бе, че кислородният дефицит на титановооксидния носител, обработен при висока температура във водородна среда, понижава каталитичната активност на нанесените медни и кобалтови фази в монокомпонентните модификации, но подобрява тяхното синергично поведение в бикомпонентните образци в сравнение със силикатния носител. Тези ефекти могат да бъдат успешно контролирани чрез инкорпориране на ниобиев оксид в TiO_2 .

Приноси

1. За първи път е проследен ефектът от изоморфното заместване с изовалентни (Mn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+}) и хетеровалентни (Fe^{3+} , Nb^{5+}) йони в решетката на TiO_2 и CeO_2 върху формирането на каталитично активните центрове в реакция на пълно окисление на етилацетат. Показано е, че присъствието на дефекти в смесенооксидните структури повлиява съществено състава и поведението на нанесената върху тях металооксидна фаза в многокомпонентните системи, което разкрива големи възможности за синтез на катализатори с регулируеми свойства.

2. Проведено е детайлно изследване на влиянието на метода на получаване върху свойствата на Ce-Zr бинарни оксиди, на основата на което е разработен нов оригинален и икономически изгоден подход за получаване на материали с подобрени каталитични свойства в пълно окисление на етилацетат.

Научни публикации, включени в дисертацията

1. Tsoncheva T., **Ivanova R.**, Henych J., Dimitrov M., Kormunda M., Kovacheva D., Scotti N., Santo V.D., Štengl V., “Effect of preparation procedure on the formation of nanostructured ceria-zirconia mixed oxide catalysts for ethyl acetate oxidation: Homogeneous precipitation with urea vs template-assisted hydrothermal synthesis”, *Appl. Catal. A: General* 21 (2015) 418-432
2. Dimitrov M., **Ivanova R.**, Štengl V., Henych J., Kovacheva D., Tsoncheva T., “Optimization of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts for ethyl acetate combustion” *Bulgarian Chem. Commun.* 47 (2015) 323–329
3. Tsoncheva T., **Ivanova R.**, Dimitrov M., Henych J., Janoš P., Hájková Z., Kovacheva D., Štengl V., “Template assisted nanosized ceria- zirconia mesoporous mixed oxides: synthesis, characterization and application for environmental protection”, *Nanoscience and Nanotechnology* (2015)
4. Tsoncheva T., Henych J., **Ivanova R.**, Kovacheva D., Štengl V., “Multi-component titanium-copper-cobalt- and niobium nanostructured oxides as catalysts for ethyl acetate oxidation”, *React. Kinet, Mech. Cat.* 116 (2015) 397-408
5. **Ivanova R.**, Dimitrov M., Kovacheva D., Tsoncheva T., “Influence of the presence/absence of bulky surfactant during the preparation of nanostructured ceria-zirconia materials on their catalytic performance in ethyl acetate total oxidation” *Bulgarian Chem. Commun.* 48 (2016)
6. **Ivanova R.**, Tsoncheva T., “Effect of silica support on the formation of catalytic sites in nanostructured Mn-Ce binary oxides” *Nanoscience and Nanotechnology* 16 (2016)
7. **Ivanova R.**, Genova I., Kovacheva D., Atanasova G., Tsoncheva T., “Effect of porous structure on the formation of active sites in manganese hosted in ordered mesoporous silica catalysts for environmental protection” *J. Porous. Mater.* 23 (2016) 1005–1013
8. Tsoncheva T., **Ivanova R.**, Dimitrov M., Paneva D., Kovacheva D., Henych J., Vomáčka P., Kormunda M., Velinov N., Mitov I., Štengl V., “Template-assisted hydrothermally synthesized iron-titanium binary oxides and their application as catalysts for ethyl acetate oxidation” *Appl. Catal. A: Gen.* 528 (2016) 24–35
9. Dimitrov M., **Ivanova R.**, Velinov N., Henych J., Slušná M., Štengl V., Mitov I., Tsoncheva T., Tolasz J., “Mesoporous TiO₂ powders as host matrices for iron nanoparticles. Effect of the preparation procedure and doping with Hf ” *Nano-Structures & Nano-Objects* 7 (2016) 56-63
10. Tsoncheva T., **Ivanova R.**, Henych J., Velinov N., Kormunda M., Paneva D., Slušná M., Mitov I., Štengl V., “Iron modified titanium–hafnium binary oxides as catalysts in total oxidation of ethyl acetate” *Catal. Commun.* 81 (2016) 14-19
11. **Ivanova, R.**, Tsoncheva. T., „Total oxidation of ethyl acetate on nanostructured manganese-cerium oxide catalysts supported on mesoporous silica“, *Bulgarian Chem. Commun.*, 49, Special Edition B (2017) 176-182
12. **Ivanova R.**, Dimitrov M., Kovacheva D., Tsoncheva T., “Influence of the hydrothermal treatment temperature on the properties of mixed ceria-zirconia catalysts for ethyl acetate combustion”, *Bulgarian Chem. Commun.* 49 (2017) 84–90

Списък на забелязани цитати върху публикациите, включени в дисертацията

1. Tsoncheva, T., **Ivanova, R.**, Henych, J., Dimitrov, M., Kormunda, M., Kovacheva, D., Scotti, N., Dal Santo, V., Štengl, V.. Effect of preparation procedure on the formation of nanostructured ceria-zirconia mixed oxide catalysts for ethyl acetate oxidation: Homogeneous precipitation with urea vs template-assisted hydrothermal synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 502, 2015, ISSN:0926-860X, 418-432. SJR:1.213, ISI IF:3.977

Цитира се в:

1. Liu, N., Deng, L., Wang, J., He, S., Peng, J., Luo, Y., “A novel and facile method to rapidly synthesize $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ nanoparticles for co preferential oxidation in H_2 -rich stream”, *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials* Volume 14, pp. S1-S6, **2016**
2. Mitran, G., Pavel, O.D., Mieritz, D.G., Seo, D.-K., Florea, M., “Effect of Mo/Ce ratio in Mo-Ce-Al catalysts on the hydrogen production by steam reforming of glycerol”, *Catalysis Science and Technology*, Volume 6, Issue 21, pp. 7902-7912, **2016**
3. Ma, J., Zuo-Jiang, S.Z., He, Y., Sun, Q., Wang, Y., Liu, W., Sun, S., Chen, K., “A facile, versatile approach to hydroxyl-anchored metal oxides with high Cr(Vi) adsorption performance in water treatment”, *Royal Society Open Science* 3 (11), 160524, **2016**
4. Khalil, M., El-Aryan, Y.F., Ali, I.M., “Hydrothermal Synthesis of Mn-Fe Nano Oxides and Their Composite for Removal of Zn^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} from Simulated Radioactive”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 26, pp. 359-369, **2016**
5. Wang, S.-N., Wang, J.-L., Hua, W.-B., Zhong, L., Chen, Y.-Q. “Designed synthesis of Zr-based ceria-zirconia-neodymia composite with high thermal stability and its enhanced catalytic performance for Rh-only three-way catalyst”, *Catalysis Science and Technology* 6, pp. 7437-7448, **2016**
6. Gao, C., An, Q., Xiao, Z., Zhai, S., “Recyclable Cu(i)/ZrSBA-15 prepared: Via a mild vapor-reduction method for efficient thiophene removal from modeled oil”, *RSC Advances* 7, pp. 6605-6614, **2017**
7. Accardo, G., Spiridigliozzi, L., Cioffi, R., Ferone, C., Di Bartolomeo, E., Yoon, S.P., Dell'Agli, G., “Gadolinium-doped ceria nanopowders synthesized by urea-based homogeneous co-precipitation (UBHP)”, *Materials Chemistry and Physics* 187 pp.149-155, **2017**
8. Hu, R., Li, D., Xue, H., Zhang, N., Liu, Z., Liu, Z., “Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of acetic acid over $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-CaO}$ catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 pp. 7786-7797, **2017**
9. Zhou, Y., Deng, J., Lan, L., Wang, J., Yuan, S., Gong, M., Chen, Y., “Remarkably promoted low-temperature reducibility and thermal stability of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ by a urea-assisted low-temperature (90°C) hydrothermal procedure”, *Journal of Materials Science* 52 pp. 5894-5907, **2017**
10. Wang, S.-N., Sun, M.-M., Huang, M.-L., Cheng, T.-Q., Wang, J.-L., Yuan, S.-D., Chen, Y.-Q. “Enhanced thermal stability of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ composite by

adding surfactant and its supported Rh-only three-way catalyst”, *Molecular Catalysis* 433 pp. 162-169, **2017**

11. Venkataswamy, P., Devaiah, D., Kuntaiah, K., Vithal, M., Reddy, B.M., “Nanostructured Titania-Supported Ceria–Samaria Solid Solutions: Structural Characterization and CO Oxidation Activity”, *Catalysis Letters* 147 pp. 2028-2044, **2017**
 12. Iglesias, I., Baronetti, G., Mariño, F., “Cerium and $Ce_{0.95}M_{0.05}O_2 - \delta$ mixed oxides (M = La, Pr, Zr): Vacancies and reducibility study”, *Solid State Ionics* 309, pp. 123-129, **2017**
 13. Muñoz, M.A., Calvino, J.J., Rodríguez-Izquierdo, J.M., Blanco, G., Arias, D.C., Pérez-Omil, J.A., Hernández-Garrido, J.C., González-Leal, J.M., Cauqui, M.A., Yeste, M.P., “Highly stable ceria-zirconia-yttria supported Ni catalysts for syngas production by CO₂ reforming of methane”, *Applied Surface Science* pp. 864-873, **2017**
 14. Ajumobi, O, Muraza, O., Bakare, I., Al Amer, A.M., “Iron- and Cobalt-Doped Ceria-Zirconia Nanocomposites for Catalytic Cracking of Naphtha with Regenerative Capability”, *ENERGY & FUELS*, Volume: 31 , Issue: 11 , pp. 12612-12623 , DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01376, **2017**
 15. Zhou, Y., Deng, J., Xiong, L., Wang, J., Yuan, S., Zhang, H., Chen, Y., “Synthesis and study of nanostructured Ce-Zr-La-RE-O (RE = Y, Nd and Pr) quaternary solid solutions and their supported three-way catalysts”, *MATERIALS & DESIGN*, Volume: 130, pp. 149-156, DOI: 10.1016/j.matdes.2017.05.059, **2017**
 16. Hou, Z., Feng, J., Lin, T., Zhang, H., Zhou, X., Chen, Y., “The performance of manganese-based catalysts with $Ce_{0.65}Zr_{0.35}O_2$ as support for catalytic oxidation of toluene”, *Applied Surface Science* (2018) 434, pp. 82-90, **2018**
 17. Ajumobi, O.O., Muraza, O., Kondoh, H., Hasegawa, N., Nakasaka, Y., Yoshikawa, T., Al Amer, A.M., Masuda, T., “Upgrading oil sand bitumen under superheated steam over ceria-based nanocomposite catalysts”, *Applied Energy* 218, pp. 1-9, **2018**
2. Tsoncheva, T., **Ivanova, R.**, Henych, J., Velinov, N., Kormunda, M., Dimitrov, M., Paneva, D., Slušná, M., Mitov, I., Štengl, V.. Iron modified titanium-hafnium binary oxides as catalysts in total oxidation of ethyl acetate. *Catalysis Communications*, 81, Elsevier B.V., 2016, ISSN:1566-7367, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.03.014>, 14-19. SJR:0.91, ISI IF:3.507

Цитира се е:

1. Li, M., Shi, H., Chen, X., Fang, S., Han, G., Zhao, C., Zhang, P., Wang, B., Cao, X., Wang, D., Yu, G., “The effect of HfO₂ on the magnetic anisotropy, electrical structure and microstructure of CoFeB/MgO films, *Journal of Alloys and Compounds*, 725 pp. 425-432, **2017**
2. Pan, H., Jian, Y., Chen, C., He, C., Hao, Z., Shen, Z., Liu, H., “Sphere-Shaped Mn₃O₄ Catalyst with Remarkable Low-Temperature Activity for Methyl-Ethyl-Ketone Combustion”, *Environmental Science and Technology*, 51 pp. 6288-6297, **2017**

3. Yu, H., Zhong, S.; Zhu, B.; Huang, W., Zhang, S., “Synthesis and CO Oxidation Activity of 1D Mixed Binary Oxide CeO₂-LaO_x&ITx&IT Supported Gold Catalysts”, NANOSCALE RESEARCH LETTERS Volume: 12 , Article Number: 579 , DOI: 10.1186/s11671-017-2352-x, **2017**
 4. Li, X., Zhu, K., Pang, J., Tian, M., Liu, J., Rykov, A.I., Zheng, M., Wang, X., Zhu, X., Huang, Y., Liu, B., Wang, J., Yang, W., Zhang, T., “Unique role of Mössbauer spectroscopy in assessing structural features of heterogeneous catalysts”, Applied Catalysis B: Environmental 224, pp. 518-532, **2018**
3. Dimitrov, M., **Ivanova, R.**, Velinov, N., Henych, J., Slušná, M., Štengl, V., Mitov, I., Tsoncheva, T.. Mesoporous TiO₂ powders as host matrices for iron nanoparticles. Effect of the preparation procedure and doping with Hf. Nano-Structures and Nano-Objects, 7, 2016, ISSN:2352-507X, 56-63. SJR:0.232

Цумура се е:

1. Pasikhani, J.V., Gilani, N., Pirbazari, A.E., “The effect of the anodization voltage on the geometrical characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays, Nano-Structures & Nano-Objects, Volume 8, 7–14, **2016**
2. Martins, R., Gonçalves, R., Costa, C.M., Ferdov, S., Lanceros-Méndez, S.,”Mild hydrothermal synthesis and crystal morphology control of LiFePO₄ by lithium nitrate”, Nano-Structures and Nano-Objects, 11 82-87, **2017**
3. Nair, R.V., Gummaluri, V.S., Neerthika, J., Vijayan, C. “Efficient charge carrier separation and enhanced UV–visible photocatalytic activity in macroporous TiO₂ decorated with V₂O₅/Ag nanostructures” Nano-Structures and Nano-Objects 13, 67-73, **2018**
4. Akbari, A., Amini, M., Tarassoli, A., Eftekhari-Sis, B., Ghasemian, N., Jabbari, E., “Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions”, Nano-Structures and Nano-Objects 14, 19-48, **2018**
5. Liu, Y., Luo, D., Shi, K., Michaud, X., Zhitomirsky, I., “Asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and Fe₂O₃ nanotube active materials and graphene current collectors”, Nano-Struc. and Nano-Objects 15, 98-106, **2018**