



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
Институт по органична химия с център по фитохимия

Глория Саид Исса

**Каталитично отстраняване на токсични емисии
от етилацетат чрез използване на наноразмерни
мултикомпонентни металооксидни композити**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за присъждане на образователна и научна степен „доктор“

Научен ръководител:

проф. дн Таня Цончева

Научен консултант:

доц. д-р Момчил Димитров

София, 2014 г.

Дисертационната работа съдържа 177 страници. Включва 47 фигури и 17 таблици. Библиографията обхваща 518 заглавия. Резултатите са публикувани в 8 научни статии.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от обединено научно звено на колоквиум "Термични и каталитични превръщания на въглеродороди" (лаб. „Органични реакции върху микропорести материали“ и лаб. „Химия на твърдите горива“) при ИОХЦФ-БАН на 25.11.2014 г. Докторантът е зачислен в редовна докторантура 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:

Рецензенти:

1. проф. д-р Теменужка Будинова (ИОХЦФ, БАН)
2. проф. д-р Антон Найденов (ИОНХ, БАН)
3. доц. д-р Иванка Спасова (ИОНХ, БАН)
4. доц. д-р Александър Елиас (ИК, БАН)
5. проф. дн Тания Цончева (ИОХЦФ, БАН)

Резерви:

1. проф. д-р Нарцислав Петров (ИОХЦФ, БАН)
2. доц. д-р Мариана Христова (ИОНХ, БАН)

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на ИОХЦФ-БАН.

Увод

Един от най-важните съвременни проблеми, свързани с опазване на околната среда, е намаляването на съдържанието на токсични емисии в отработените газове от промишлеността и моторните превозни средства. Летливите органични съединения (VOCs) са основни замърсители на въздуха, поради което те се намират под строг и постоянен мониторинг и контрол. Етилацетатът, някои алкохоли и други разтворители, използвани в индустрията, са между основните VOCs, емитирани в атмосферата. Наред с конвенционалните методи като изгаряне, кондензация, и адсорбция и новите технологии-електрически разряд и фотоокисление, каталитичното изгаряне на VOCs до CO_2 се утвърждава като един от най-ефективните подходи за понижаване на съдържанието на токсични газови емисии. Важна стъпка в контролирането на този процес е разработването на високоефективни катализатори, които да обезпечат протичането му с висока активност при сравнително ниски температури и висока селективност по отношение на крайния продукт. За процеса на пълно окисление на VOCs са разработени редица катализатори на основата на благородни метали или оксиди на преходните метали. Основният проблем при тяхното използване често е свързан с частично окисление на VOCs, което понякога води до формирането на силно токсични вещества, както и с голямата им склонност към дезактивиране поради синтероване на активната фаза в тях. От особена важност при разработването и получаването на високо ефективни каталитични системи са подборът на подходящ носител, изборът на метод за синтез и добавянето на промотори. Напоследък, големи възможности разкриват катализаторите в нанодисперсно състояние, като тяхното фино регулиране и стабилизиране може да бъде успешно постигнато чрез нанасянето им върху порести носители. Между тях, мезопорестите силикати са от съществен интерес, тъй като тяхната структура е изградена от приблизително еднакви, сравнително големи пори поради, които обезпечават висока специфична повърхност и облекчен масопренос поради значителен свободен поров обем.. Разнообразните възможности за модифициране на мезопорестите материали с функционални групи или посредством въвеждане на активна метал-/металооксидна фаза позволява създаването на каталитично активни центрове в тях. В последните години семейството на мезопорестите материали се разрасна с разработването на техни аналози на основата на различни метални оксиди. Тези материали могат да се разглеждат не само като

носители за стабилизиране на метал/металооксидни наночастици, но и като ефективни катализатори в редица окислителни процеси.

Цели и основни задачи

Цел на настоящото изследване е да се получат високо ефективни катализатори за унищожаване на вредни газови емисии от летливи органични съединения на основата на съвременни наноразмерни мултикомпонентни металооксидни системи. 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 формирането на активните центрове и ролята им в каталитичния процес чрез използване на комплекс от съвременни физикохимични техники (азотна физисорбция, рентгенова дифракция, UV-Vis, FTIR, включително и на адсорбирани молекули, XPS, Raman, TPR). За постигане на поставената цел са поставени следните конкретни задачи:

1. Синтез, физикохимично характеризиране и каталитични свойства на ненанесени (масивни) моно- и би-компонентни мед-цериевооксидни катализатори. Влияние на фазовия състав на катализаторите върху формирането на активните центрове.
2. Синтез и характеризиране на наноразмерни мезопорести цериевооксидни материали чрез прилагане на съвременни темплейтни методи. Модифициране на получените материали с наноразмерни мед- и манганоксидни частици. Каталитични изпитания на получените цериевооксидни носители и техните модификации.
3. Изследване на влиянието на инертен силикатен носител върху механизма на формиране на активните центрове в мед-цериевооксидни катализатори с различен фазов състав.
4. Изясняване на влиянието на порестата структура на силикатния носител върху формирането на активните центрове в мед-цериевооксидни катализатори чрез използване на съвременни мезопорести силикатни материали с 2- и 3- дименсионална порвата структура като носители.
5. Изследване на влиянието на природата на носителя върху формирането на мед-цериевооксидни катализатори чрез използване на наноразмерен мезопорест SnO₂ като носител.
6. Изследване на влиянието на манганоксидна добавка върху медни катализатори, нанесени върху силикатен носител. Изясняване на ефекта на порестата структура върху

формирането на активните центрове чрез съпоставяне на конвенционален силикатен носител и мезопорест силикат с подредена 2-дименсионална структура.

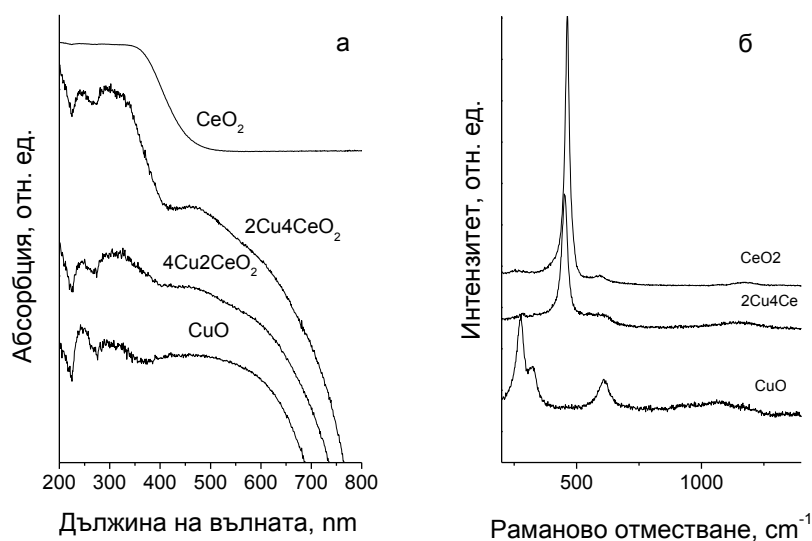
Резултати и дискусия

1. Мед-цериевооксидни катализатори за елиминиране на емисии от етилацетат

1. 1. Ненанесени мед-цериевооксидни катализатори

Сравняването на моно- и би-компонентни мед-цериевооксидни материали в масивно състояние (т.е. преди нанансянето им върху различни носители), може да даде ценна информация за изясняване на ефектите в смесенооксидните системи в сравнително чист вид, без възникването на допълнителни усложнения, свързани с повърхностните и текстурни характеристики на носителите. Чрез използване на метода на съутаяването са получени моно- и би-компонентни мед-цериевооксидни материали с различен състав. Чрез нискотемпературна адсорбция на азот е измерена специфичната повърхност на получените материали. Най-висока специфична повърхност е регистрирана за CeO_2 и близо 20 пъти по-ниска – за чистия CuO . Би-компонентните системи се характеризират с междинни стойности на специфичната повърхност. Отсъствието на ясна зависимост между текстурните характеристики и химичния състав на образците е индикация, че получените би-компонентни системи не са просто механична смес от индивидуалните оксиди. За доказване на направеното предположение, образците са изследвани с прахова рентгенова дифракция. При монокомпонентните образци, в областта на големите ъгли в дифрактограмата на CeO_2 се наблюдават рефлексии, типични за кубична флуоритна структура и среден размер на кристалитите около 10 nm, а за CuO – рефлексии, характерни за частици с моноклинна теноритна структура и среден размер на кристалитите 20-30 nm. Разширението на тези рефлексии при би-компонентните модификации показва нарастване на дисперсността на металооксидната фаза в тях. От дифрактограмите са определени параметрите на цериевата решетка в би-компонентните образци. Регистрирани са близки стойности на параметрите на елементарната клетка за CeO_2 след добавяне на мед. Въпреки това може да се счита, че полученият резултат не доказва еднозначно отсъствие на смесенооксидна фаза. Съгласно литературните данни, наблюдаваният резултат би могъл да се дължи на изоморфно заместване на Ce^{4+} йони (0.97 nm) с по-малки по размер Cu^{2+} йони (0.73 nm), което причинява свиване на решетката на CeO_2 , компенсиращо се от едновременното образуване на обемисти кислородни ваканции.

UV-Vis спектрите са чувствителни на промени в обкръжението на металния йон, поради което те бяха използвани за получаване на допълнителна информация за състоянието на активната фаза в образците (фиг. 1а). В спектъра на CeO_2 се наблюдава силна абсорбция в интервала 350-500 nm, което е типично за $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ електронни преходи на високодисперсни CeO_2 наночастици. Абсорбционният пик при около 250 nm, който се наблюдава в спектрите на всички медни модификации, се дължи на присъствието на изолирани Cu^{2+} -йони. Широкият пик в интервала 600-800 nm се дължи на d-d електронни преходи в CuO фаза. При спектрите на би-компонентните образци се наблюдава повишена абсорбция в интервала 350-500 nm, което може да се отдаде на промяна в дисперсността на металооксидните частици и/или наличие на силно взаимодействие между тях и е в съответствие с данните от рентгенофазовия анализ.

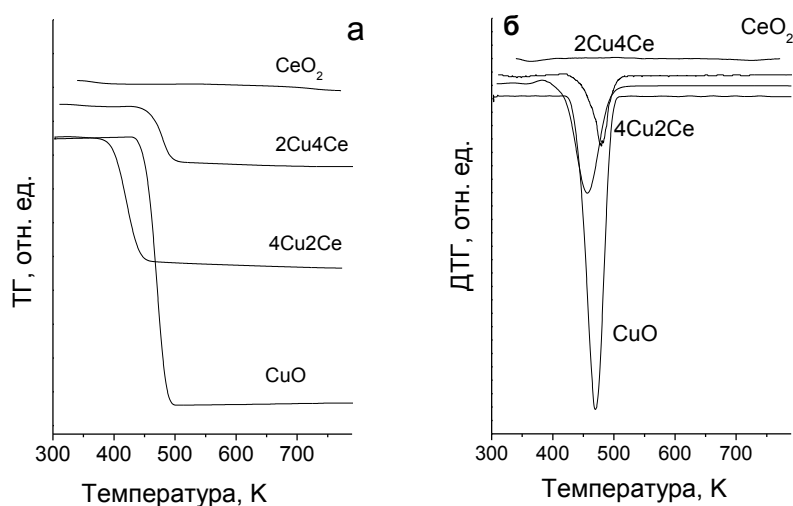


Фигура 1. UV-Vis спектър (а) и Раман спектър (б) на ненанесени (масивни) мед-цериеооксидните образци.

За изясняване на направеното предположение е използвана Раманова спектроскопия (фиг. 1б). В спектъра на монокомпонентния CuO се наблюдават три основни пика с максимуми при 275, 330 и 619 cm^{-1} , типични за CuO фаза. Спектърът на цериевия оксид се състои от типичен за флуоритната структура интензивен пик при 463 cm^{-1} . При би-компонентния образец пикът на цериевия оксид е слабо отместен към по-ниските честоти и се характеризира с по-ниска интензивност и слабо разширение. В спектъра не се наблюдават характерните пикове на медния оксид, но възниква допълнителен пик при около 600 cm^{-1} , което в литературата се свързва с формиране на кислородни ваканции в цериевооксидната решетка в резултат от заместването на Ce^{4+} с

метални йони с различна валентност. Тези резултати ясно доказват наличие на силно взаимодействие между двата оксида и образуване на смесенооксидна фаза. Въз основа рентгенографските данни, може да се предположи, че формирането на смесен оксид не засяга целия обем на образците, а се формира като „интерфейсен слой” между различните отделните оксидни частици.

Температурно-програмираната редукция (ТПР) с водород е мощно средство за получаване на допълнителна информация относно вида и обкръжението на металните йони, дисперсността на металните оксиди и взаимодействието между тях, както и за прогнозиране на каталитичното им поведение в различни окислително-редукционни каталитични процеси. Термогравиметричните (ТГ) и диференциалните термогравиметрични (ДТГ) криви на изследваните образци са представени съответно на фигури 2а и 2б.

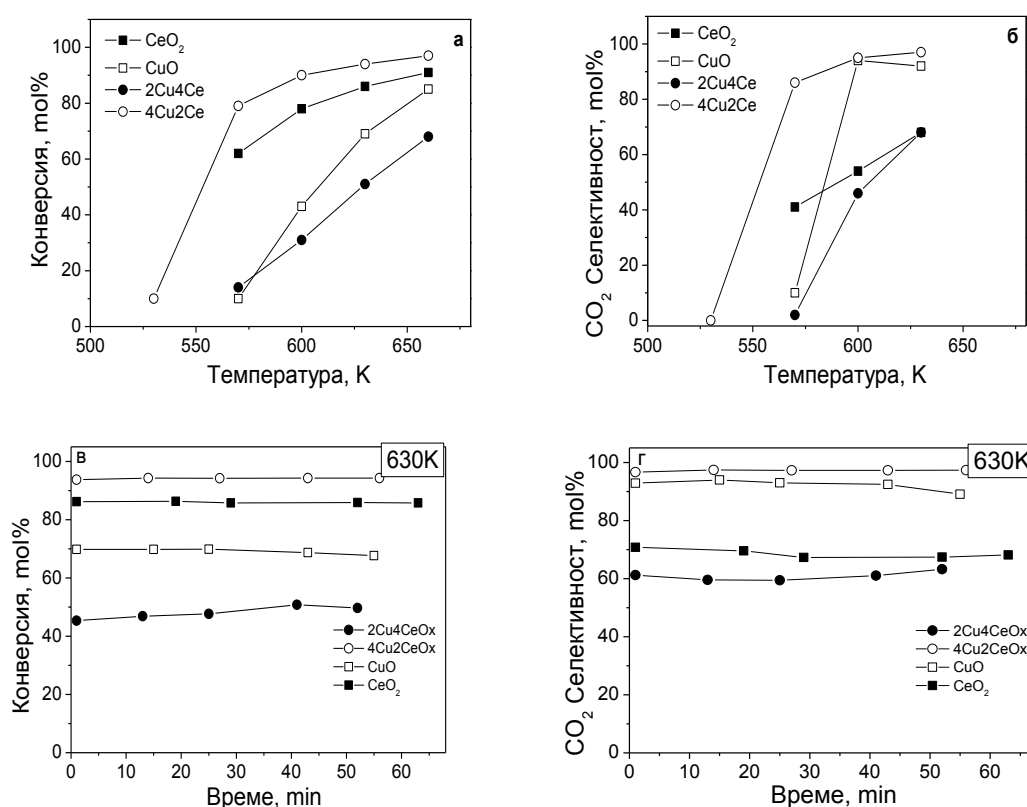


Фигура 2. ТГ (а) и ДТГ (б) криви на ненанесени мед-цериеооксидни образци.

С повишаване на температурата до 773 К моно-компонентният меден образец се редуцира във висока степен (около 98 %) до Cu^0 , като максимумът на редукция е при около 471 К. Редукцията при чистия цериев образец започва едва при 660 К и съответства на около 14 % редукция на $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. В ТПР-ДТГ профилите на би-компонентните образци се наблюдава разширение на основния пик и понижаване на общата степен на редукция в сравнение с монокомпонентните аналози. При образца с ниско съдържание на мед се наблюдава отместване на редукционните преходи в по-високо температурната област и силно понижаване на общата степен на редукция. Сравнително ниска начална температура на редукция, но запазване на по-ниска степен на редукция се наблюдава за 4Cu2Ce. Регистрираните ефекти при би-компонентните

образци доказват присъствието на медни йони в различно обкръжение. Може да се счита, че част от тях са трудно редуцируеми йони, инкорпорирани в цериевата решетка, но присъства и значително количество медни йони включени във финодисперсни меднооксидни частици, които се намират в близък контакт с цериевооксидните частици. Съотношението между тези йони зависи силно от състава на изследваните образци.

На фиг. 3 е представено каталитичното поведение на мед-цериевите материали в пълно окисление на етилацетат. Експериментите са проведени в температурно-програмиран режим в интервала 530-700 K (фиг. 3а,б). Основен продукт от превръщането е CO_2 , който е и целиви продукт за тази реакция, но като странични продукти са регистрирани също ацеталдехид (АА), етанол (ЕтОН) и оцетна киселина (АсАс).



Фигура 3. Конверсия на етилацетат (а, в) и CO_2 селективност (б, г) с повишаване на температурата и с течение на времето за ненанесените мед и цериеви материали при 630 K.

Най-висока каталитична активност и селективност в пълно окисление на етилацетат е установена за $4\text{Cu}_2\text{Ce}$ образеца, а най-ниска – за $2\text{Cu}_4\text{Ce}$. Моно-компонентните образци заемат междинна позиция с подчертано по-висока активност, но сравнително ниска селективност до CO_2 за CeO_2 . При избрана температура (630 K) е проследено

поведението на образците в изотермичен режим (фиг. 3в,г), като е демонстрирана стабилна каталитична активност за всички образци. Формирането на етанол като страничен продукт на реакцията е особено ясно изразено за CeO_2 (около 30 %). Този резултат не е изненадващ, като се има предвид, че окислението на етилацетата е стадиен процес, който включва последователно хидролиза на етилацетата до етанол и оцетна киселина и тяхното по-нататъшно окисление по Mars-van Krevelen механизъм. Очевидно, първият етап се благоприятства от присъствието на Люисови киселинни центрове в CeO_2 . Интересно е да се отбележи присъствието на етанол, дори в по-висока степен, сред продуктите на окисление на етилацетата върху $2\text{Cu}_4\text{Ce}$ при едновременното отсъствие на оцетна киселина, което не е типично за нито един от моно-компонентните образци. Нещо повече, ацеталдехидът и оцетната киселина не са сред регистрираните продукти върху $4\text{Cu}_2\text{Ce}$, при който количеството на регистрирания етанол е също незначително. Измененията в селективността ясно показват формиране на нови активни центрове в би-компонентните образци с подчертано по-висока киселинна функция в $2\text{Cu}_4\text{Ce}$ и окислително-редукционна в $4\text{Cu}_2\text{Ce}$.

С оглед да се минимизира ефектът от различната специфична повърхност върху каталитичното поведение на образците е изчислена специфичната активност (конверсия за единица повърхност). Интересен е резултатът, че специфичната активност за CuO превишава около 5 пъти тази на CeO_2 . Този резултат доказва, че каталитичното поведение на би-компонентните материали зависи предимно от състоянието на медните частици в тях. Нещо повече, каталитичната активност на $4\text{Cu}_2\text{Ce}$ се оказва 2-3 пъти по-висока от тази, която би имал образец, който е механична смес от индивидуалните CuO и CeO_2 . XRD, TPR и Raman анализите показаха, че е възможно част от медните йони да участват в изграждането на „интерфейсен слой”, в който те са изоморфно заместени в цериевооксидната решетка, а компенсацията на заряда се постига чрез формиране на кислородни ваканции. Ниската степен на редукция в TPR експериментите показва, че медните йони от този „интерфейсен слой” са трудно редуцируеми и вероятно, промотират хидролизата на етилацетата, но притежават ниска каталитична активност в окислението по Mars van Krevelen механизъм. Може обаче да се предположи, че този „интерфейсен слой” благоприятства стабилизирането на високо дисперсни и много активни в окислително-редукционните процеси CuO частици. Съотношението между тези два вида медни частици е определящо за каталитичната активност и селективност и може да се контролира чрез

съотношението Cu/Se в образците. Резултатите от каталитичните експерименти и физикохимичните изследвания ни дават основание да предположим, че при би-компонентните материали с ниско съдържание на мед, медните частици остават „капсулирани” в цериевооксидната частица. Обратно, нарастването на съдържанието на мед в образците позволява изграждане на медна обвивка около цериевооксидните частици. Този „core-shell” механизъм предполага различна достъпност на медните центрове за реактантите и е благоприятствана от високото съотношение на Cu/Se в образците.

В резултат на направените изследвания може да се заключи, че масивните би-компонентни мед-цериеви катализатори, получени чрез съутаяване от съответните нитратни прекурсори, не са механична смес от индивидуални оксиди. На границата на различните оксидни частици се изгражда „интерфейсен слой”, в който медните йони са изоморфно заместени в цериевооксидната кристална решетка и в резултат се получават кислородни дефекти. При ниско съотношение на Cu/Se в образците, меднооксидните частици остават „капсулирани” в цериевооксидната фаза. При високо съотношение Cu/Se, меднооксидните частици изграждат високодисперсен слой върху CeO_2 частици, който се стабилизира от „интерфейса” между двете оксидни фази. Състоянието на медта в би-компонентните катализатори е определящо за техните редукционни и каталитични свойства. Масивни катализатори с висока каталитична активност и селективност в пълно окисление на етилацетат се получават при високо Cu/Se съотношение.

1.2. Ефект на носителя върху формиране на мед-цериевооксидни катализатори.

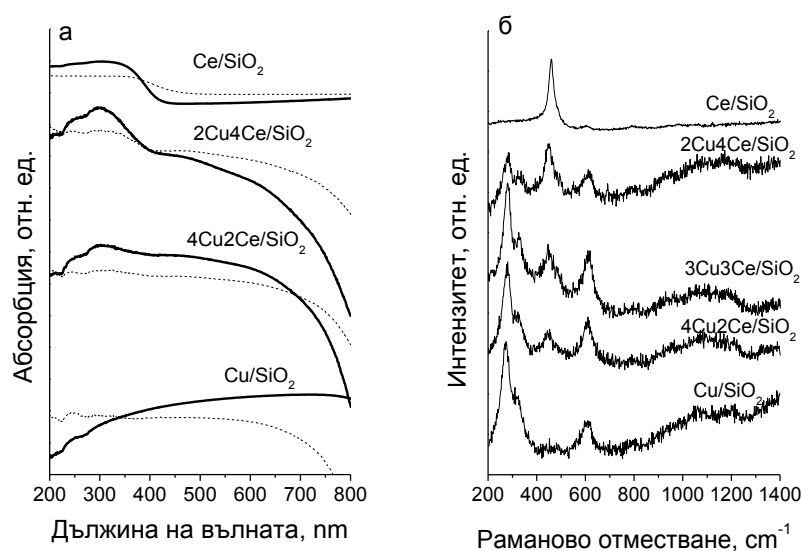
Нанасянето на активната фаза върху различни носители може съществено да промени нейното състояние и свойства. В този случай контролът се осъществява чрез регулиране на дисперсността, локализацията и достъпността на активните частици, както и чрез възникване на специфични взаимодействия между нанесените частици и носителя. Тези ефекти са много по-сложни за би-компонентни металооксидни системи, в които контактът между различните частици и тяхното окислително състояние има решаващо значение за техните свойства. Ето защо, последователно изследването е насочено към: (i) изясняване на ефекта от нанасяне върху инертен носител, чрез сравняване на масивни и нанесени върху SiO_2 мед-цериеви оксиди с различен състав; (ii) изясняване на ефекта на порестата структура на носителя чрез съпоставяне на материали с еднакъв състав, но нанесени върху силикатни носители с различна

топология на порестата структура; (iii) изясняване на ефекта на химията на повърхността на носителя чрез сравняване на аналогични образци, получени върху SiO_2 и SnO_2 носители.

1.2.1. Мед-цериевооксидни катализатори, нанесени върху SiO_2 .

За получаването на нанесени мед-цериевооксидни материали е използван SiO_2 със специфична повърхност около $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. XRD данните за церий-съдържащите модификации показват рефлексии, типични за CeO_2 фаза със среден размер на кристалитите около 5 nm. При бикомпонентните образци се наблюдава разширение или почти пълно изчезване на тези рефлексии, което е индикация за формирането на финодисперсна цериевооксидна фаза. В медните модификации се регистрират ясно изразени рефлексии, характерни за присъствието на добре кристализирани меднооксидни частици със среден размер на кристалитите 20-30 nm. При бикомпонентните нанесени образци, запазването на близки стойности на параметъра на елементарната клетка на CeO_2 не доказва формирането на смесенооксидни фази. Както бе отбелязано и по-горе, възможността от възникване на компенсаторни ефекти, не изключва взаимодействие между двата вида оксидни частици.

Повече информация за състоянието на нанесените металооксидни частици е получена чрез UV-Vis спектроскопия (фиг. 4а). За сравнение, с прекъсаната линия на фигурата са представени съответните спектри на ненанесените масивни образци.



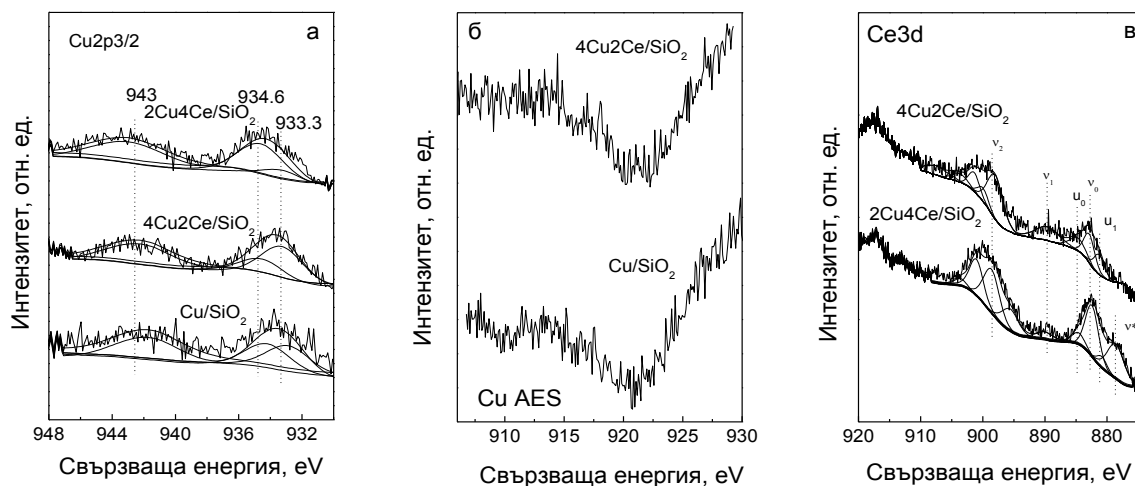
Фигура 4. UV-Vis (а) и Раман (б) спектри на медно- и цериевооксидните катализатори, нанесени върху SiO_2 .

В спектъра на Ce/SiO₂ се наблюдава отместване на основния пик при 350 nm в сравнение с ненанесеня аналог, което е типично за O²⁻ → Ce⁴⁺ преходи в CeO₂ и доказва по-високата им дисперсност след нанасяне върху SiO₂ (фиг. 4а). Този ефект се наблюдава при всички би-компонентни материали и потвърждава рентгеновите резултати за по-висока дисперсност на нанесения CeO₂. Подобно на ненанесените би-компонентни аналози, в спектрите на би-компонентните SiO₂ образци се наблюдава повишена абсорбция в интервала 350-500 nm, което може да се отдаде на промяна в дисперсността на металооксидните частици и/или наличие на силно взаимодействие между тях.

В Raman спектъра на цериевия оксид (фиг. 4б) се наблюдава интензивен пик, характерен за флуоритната структура на тази фаза. В спектъра на медния образец се наблюдават пикове, които са индикация за наличие на меднооксидна фаза с теноритна структура. В спектрите на би-компонентни материали се наблюдават аналогични пикове, но с по-ниска интензивност и по-голяма полуширина. Същевременно се наблюдава увеличение на интензивността на допълнителния пик при около 610 cm⁻¹ в сравнение с монокомпонентните образци, което в литературата се свързва с формиране на кислородни ваканции в резултат на заместване на Ce⁴⁺ в CeO₂ решетка с метални йони с по-ниско окислително състояние. Като се имат предвид данните, получени от XRD и UV-Vis анализите, тези ефекти могат да се свържат с увеличение на дисперсността на CeO₂ и/или взаимодействие между различните металооксидни частици.

Разпределението и окислителното състояние на различните елементи на повърхността на образците е изследвано посредством рентгенова фотоелектронна спектроскопия (фиг. 5). В Cu2p_{3/2} спектъра на Cu/SiO₂ (фиг. 5а), се наблюдава интензивен пик при 932.8 eV и сателитен пик около 943 eV, което е типично за наличие на Cu²⁺ йони в CuO фаза. Високата стойност на свързващата енергия на основния Cu2p_{3/2} пик и асиметричният му характер вероятно се дължат на присъствие на йони в по-ниско от (2+) окислително състояние. Поради ниската интензивност, идентифицирането на окислителното състояние на медните йони е трудно, дори при използване на CuL3M45M45 Оже пика (фиг. 5б). Въпреки това, може да се направи предположение за едновременното присъствие на Cu¹⁺/Cu²⁺ йони. От друга страна, изместването на свързващата енергия на Cu2p_{3/2} пика към по-високи стойности (+0.4 eV), което се наблюдава за всички би-компонентни образци може да се свърже с електронни ефекти или с по-висока дисперсност на медните частици в присъствието на

CeO₂. Разлагането на основния Cu2p_{3/2} пик показва присъствие на две компоненти със свързващи енергии 934.6-934.2 eV (свързана с Cu²⁺) и 932.8-933.2 eV (свързана с Cu¹⁺). Количествените данни от XPS анализите показват по-голям дял на Cu¹⁺ йоните в 4Cu₂Ce/SiO₂. Освен това се наблюдава добре изразена тенденция за нарастване на повърхностната концентрация на медните йони за всички би-компонентни образци. Експериментално определеното отношение Cu/(Cu+Ce) е близко до теоретичното за образеца с ниско съдържание на мед, докато то надхвърля съществено очакваното за 4Cu₂Ce/SiO₂.

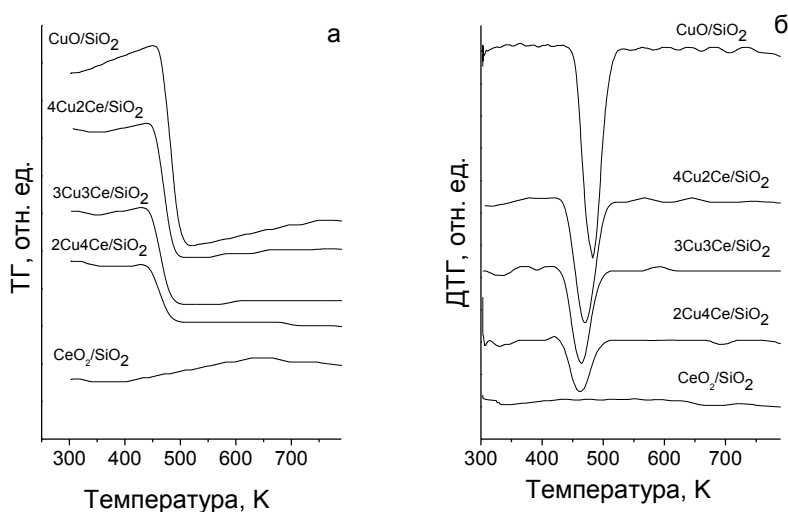


Фигура 5. Cu2p_{3/2} XPS (а), CuL3M45M45 Оже (б) и Ce3d5/2 XPS (в) спектри на избрани образци.

Ce3d фотоелектронните спектри на избрани би-компонентни образци са представени на фиг. 5в. Спектрите са разложени на 6 пика със свързващи енергии v₀=882.8 eV, v₁=889.7 eV, v₂=898.0 eV за Ce3d_{5/2} и v'₀=901.4 eV, v'₁=907.5 eV, v'₂=916.5 eV за Ce3d_{3/2} компонентата. От друга страна, Ce³⁺ пик се разлага на 4 компоненти с енергии съответно u₁=881.2 eV, u₀=884.7 eV за Ce3d_{5/2} и u'₁=898.3 eV и u'₀=903.7 eV за Ce3d_{3/2} компонентата. В спектъра на 2Cu₄Ce/SiO₂, пикът означен като v*₀ се свързва с различен заряд на цериеви йони и вероятно се дължи на различно обкръжение на Ce в образците. Количествените данни за Ce³⁺/Ce⁴⁺ отношението са 0.3 за 4Cu₂Ce/SiO₂ и 0.1 за 2Cu₄Ce/SiO₂, което показва по-голям дял на Ce³⁺ йони в първия образец. От друга страна, отношението на Ce/Si на повърхността е по-високо за 2Cu₄Ce/SiO₂, което показва обогатяване на повърхността на цериеви йони.

Данните от изследването на образците в условия на температурно програмирана редукция с водород са представени съответно на фиг. 6. Подобно на масивния образец,

нанесеният монокомпонентен цериев образец се редуцира в много ниска степен, което отговаря на около 14 % редукция на $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. За Cu/SiO_2 , наблюдаваният ефект съответства на непълна (88 %) едностепенна редукция на Cu^{2+} до Cu^0 , вероятно поради присъствието на финодисперсни частици, намиращи се в силно взаимодействие със силикатния носител. Основният редукционен ефект при всички би-компонентни образци е изместен към по-ниски температури, но се наблюдава и намаление на общата степен на редукция (около 60-70 %), изчислена въз основа на $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$.

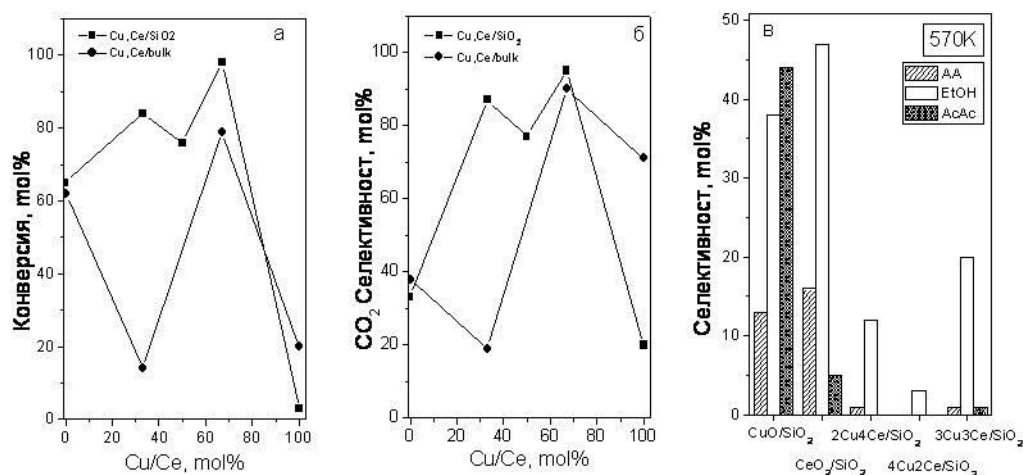


Фигура 6. ТГ и ДТГ криви на нанесени медно- и цериеооксидните образци, нанесени върху SiO₂.

Тези ефекти могат да се отдадат на редукцията на медни йони, намиращи се в различно обкръжение. Част от тях вероятно се редуцират по-трудно, поради силното им взаимодействие с цериевооксидните частици (вероятно изоморфно заместени в CeO₂ решетка в интерфейсия слой), а останалата част са високо дисперсни и лесно редуцируеми. Като се вземат под внимание и данните от XPS, понижената степен на редукция не изключва и присъствието на Cu¹⁺ йони.

На фиг. 7 са представени данни за каталитичната активност (фиг. 7а) и селективност до CO₂ (фиг. 7б) в реакцията на пълно окисление на етил ацетат при 570 K в зависимост от състава на нанесените образци. Регистрираните странични продукти-ацеталдехид (АА), етанол (ЕтОН) и оцетна киселина (АсАс) при същата температура са показани на фиг. 7в. За сравнение, на фигура 7 а,б са представени данните за образците в ненанесено състояние. Подобно на аналозите в ненанесено състояние, монокомпонентният цериев оксид показва многократно по-висока каталитична активност от меднооксидните катализатори. За последните обаче, се наблюдават съществени

различия в селективността на процеса, с ясно изразена тенденция за формиране на странични продукти върху Cu/SiO₂ (предимно етанол и оцетна киселина). Очевидно, по-високата селективност на нанесения образец при хидролизата на етилацетата може да се свърже с по-висока Люисова киселинност за този образец. Съгласно литературни данни такива центрове могат да възникнат поради формиране на финодисперсни меднооксидни частици с ниска степен на координация, които взаимодействат силно със силикатния носител. Това предположение се подкрепя и от ниската степен на редукция на Cu/SiO₂ в ТПР експериментите. Различията в степента на дисперсност за нанесения и ненанесен моно-компонентни цериеви образци не влияе съществено върху тяхното каталитично поведение.



Фигура. 7. Конверсия на етилацетат (а), селективност до CO₂ (б) и странични продукти на реакцията (в) на SiO₂ образци при 570 К.

Всички нанесени би-компонентни катализатори проявяват по-висока каталитична активност и селективност в пълното окисление на етилацетат в сравнение с моно-компонентните системи. Определените теоретични стойности на конверсията при допускане, че катализаторите представляват механична смес от монокомпонентните образци в съответното съотношение, са значително по-ниски от експериментално определените. Тези резултати показват формиране на нови и/или по-силни окислително-редукционни центрове в би-компонентните катализатори, което очевидно е свързано с едновременното присъствие на медни и цериевооксидни частици. Резултатите от UV-Vis, Raman, XPS и ТПР експериментите доказват специфично взаимодействие между двата вида металлоксидни частици. Спектралните анализи и поведението на образците в условия на температурно-програмирана

редукция доказват присъствие на медни частици с различна дисперсност: ниско активни по-големи частици, вероятно локализирани на силикатната повърхност и лесно редуцируеми фино-дисперсни, които са в контакт с цериевооксидните частици и проявяват и висока каталитична активност в окислително-редукционни реакции. Част от медните йони изграждат интерфейсен слой чрез изоморфно заместване в цериевооксидната решетка. Както показват XPS и Raman анализите този интерфейсен слой съдържа както кислородни ваканции, така и Cu и Ce йони в различно окислително състояние. ТПР резултатите доказват, че медните йони, включени в този интерфейсен слой се редуцират по-слабо. Това предполага и по-слабото участие на последните в окислително-редукционни процеси, осъществяващи се по Mars-van-Krevelen механизъм, при който отделянето на кислорода от металооксидната решетка има ключово значение. Следователно, съотношението между различните медни йони е определящо за каталитичната активност на катализаторите. Резултатите, показани на фиг. 7 демонстрират оптимално съотношение $Cu/(Cu+Ce)=2:1$ (образец $4Cu_2Ce/SiO_2$). Въпреки, че това съотношение се оказва подходящо и за образците в масивно, ненанесено състояние (фиг. 7), прави впечатление различният ход на зависимостта на конверсията от фазовия състав на би-компонентните катализатори. Докато тази зависимост е по-слабо изразена за образците, нанесени върху SiO_2 , при масивните образци се наблюдава съществено понижение на активността за образца с ниско съдържание на мед ($2Cu_4Ce$). Този резултат ни навежда на мисълта за промени в механизма на взаимодействие между двете оксидни фази след отлагането им върху носител. Може да се предположи, че цериевооксидните частици се отлагат с висока дисперсност върху SiO_2 , а меднооксидните частици изграждат върху тях финодисперсен слой от CuO. Стабилизирането на тези финодисперсни CuO частици се благоприятства от интерфейсен слой, изграден от изоморфно заместени в цериевооксидната решетка медни йони. В този смисъл, ролята на носителя се свързва с повишаване на дисперсността на цериевооксидните частици, които впоследствие чрез „сандвичен модел” благоприятстват формирането на високодисперсни меднооксидни частици. В същото време, както бе отбелязано по-горе, за разлика от нанесените катализатори, при масивните образци се реализира “core-shell” модел, при който медните частици се оказват „капсулирани” в обвивка от цериев оксид за образците с ниско съотношение Cu/Ce, или обратното – изграждат обвивка около цериевите частици при високо съотношение Cu/Ce.

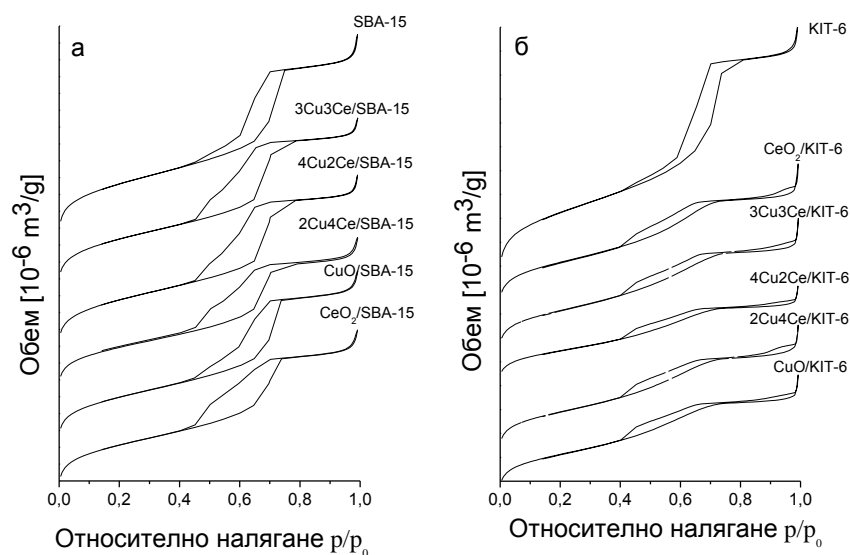
В резултат на направените изследвания може да се заключи, че в би-компонентните мед-цериевооксидни системи присъствието на инертен носител (SiO_2) променя механизма на взаимодействие между отделните компоненти. Цериевооксидните частици се отлагат преимуществено върху силикатната повърхност, а върху тях се отлагат високодисперсни меднооксидни частици. Стабилизирането на последните във високодисперсно състояние се благоприятства от създаването на интерфейсен слой, изграден от кислородни ваканции и медни и цериеви йони в различно окислително състояние. Ролята на силикатния носител до голяма степен се свежда до контролиране на контакта между различните оксидни частици чрез повишаване на дисперсността на цериевооксидната фаза. Независимо от състава, би-компонентните катализатори, нанесени върху силикатен носител, проявяват по-висока активност от съответните им масивни аналози. Каталитичната активност в пълно окисление на етилацетат се контролира от съотношението на медните йони в различно състояние: ниско активни, включени в интерфейсен слой и високо активни, включени във финодисперсна меднооксидна фаза, стабилизирана върху цериевата повърхност. Въпреки, че всички нанесените върху SiO_2 би-компонентни катализатори проявяват по-висока активност от съответните моно-компонентни системи, е установено оптималното съотношение $\text{Cu}:\text{Ce} = 2:1$.

1.2.2. Мед-цериевооксидни катализатори, нанесени върху мезопорести силикати тип SBA- 15 и KIT-6. Ефект на топологията на порестата структура.

Както бе показано в предишния раздел, каталитичната активност на би-компонентните мед-цериевооксидни катализатори може да бъде подобрена чрез нанасянето им върху инертен силикатен носител. Установено бе също, че присъствието на носител може съществено да промени взаимодействието между двете оксидни фази. От друга страна, литературният обзор показва, че синтезираните в последните години силикатни материали с подредена мезопореста структура предоставят широки възможности за използването им като носители за формиране и стабилизиране на финодисперсна металооксидна фаза. Данните в литературата за изграждането на би-компонентни металооксидни системи върху тези носители са ограничени, а за мед-цериевооксидните-напълно отсъстват. Не е изучен ефектът на порестата матрица върху създаването на близък контакт между различните оксидни частици, който както бе показано по-горе, определя и специфичните свойства на би-компонентните материали. Ето защо, обект на изследването в следващия раздел са мезопорести силикатни

носители с различна топология на порестата структура: SBA-15, характеризиращ се с 2-дименсиална, хексагонална структура с паралелно ориентирани пори и KIT-6, с 3-дименсионална, омрежена структура от цилиндрични пори.

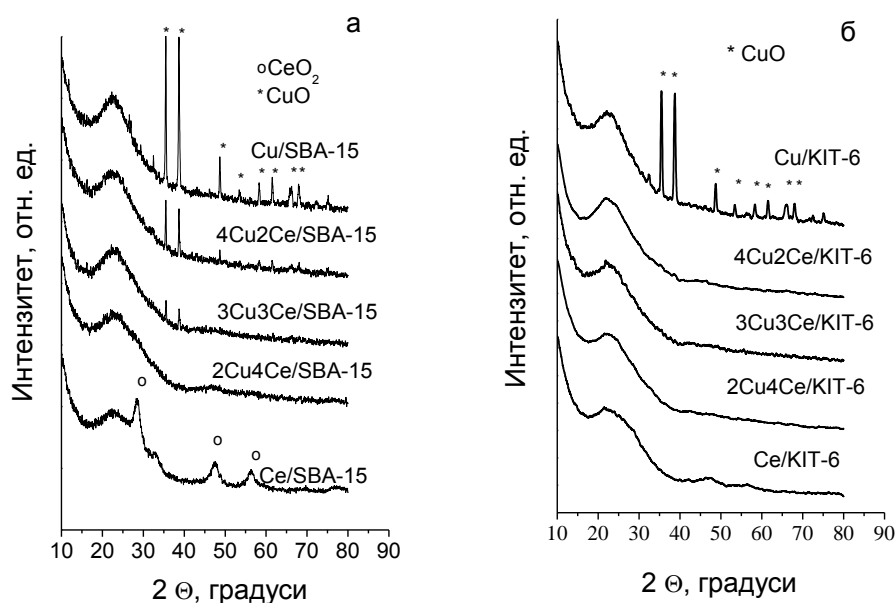
На фиг. 8 а,б са представени ниско температурните азотни изотерми на изходните SBA-15 и KIT-6 силикати и техните мед-цериеви модификации. Адсорбционните изотерми на изследваните образци са от IV тип по класификацията на IUPAC с добре изразен хистерезис от H1 тип и се характеризират с рязък скок в интервала 0.5-0.8 P/P₀. Адсорбционният и десорбционният клон на изотермата са почти успоредни, което доказва, че структурата е изградена от цилиндрични мезопори с близък размер (около 5-6 nm). Данните от измерванията показват, че получените материали са с висока специфична повърхност (400-800 m²/g), добре развит порест обем и близък размер на мезопорите. Запазването на хода на адсорбционните изотерми след модифицирането с метални оксиди доказва запазване на порестата структура на носителите, а промените в десорбционния клон на изотермите за материалите с високо съдържание на церий не изключва и частични запушвания на мезопорите. След модифициране на силиката с метални оксиди се наблюдава съществено намаление на специфичната повърхност и порестия обем на носителя, вероятно поради отлагане на металооксидни частици в мезопорите. Този ефект е по-силно изразен при образците от серия KIT-6, което показва по-висока степен за отлагане на активната фаза в порите на носителя. За дадената серия би-компонентни образци, най-съществени промени в текстурните параметри на носителите са регистрирани за 2Cu4Ce/SBA-15 и 4Cu2Ce/KIT-6.



Фигура 8. Адсорбционни изотерми (а, б) за изходните и модифицирани SBA-15 (а) и KIT-6 (б) носители.

За да се получи повече информация за синтезираните носители и промените, които биха могли да възникнат в тях в резултат на модифицирането им, както и за да се характеризира състоянието на нанесената фаза, образците са изследвани чрез прахова рентгенова дифракция. В областта на малките ъгли, за всички образци от серия SBA-15 се наблюдават интензивни рефлексии (100) (110) и (200), които са характерни за добре подредена пореста структура с хексагонална симетрия на порите (пространствена група *р6mm*). Запазването на основните рефлексии в областта на малките ъгли в дифрактограмите за мед- и церий-съдържащите образци е в подкрепа на извода, направен въз основа на азотната физисорбция, за запазване на порестата структура на носителите. Получените резултати доказват, че са синтезирани висококачествени мезопорести материали с подредена пореста структура, които не се разрушават в резултат на приложението на метода на модифициране.

В областта на големите ъгли, (фиг. 9) в рентгенограмите на Cu/SBA-15 и Cu/KIT-6 се наблюдават добре изразени рефлексии, характерни за присъствието на добре кристализирани CuO частици с моноклинна теноритна структура (JCPDS 48-1548) и среден размер на кристалитите 44 nm.



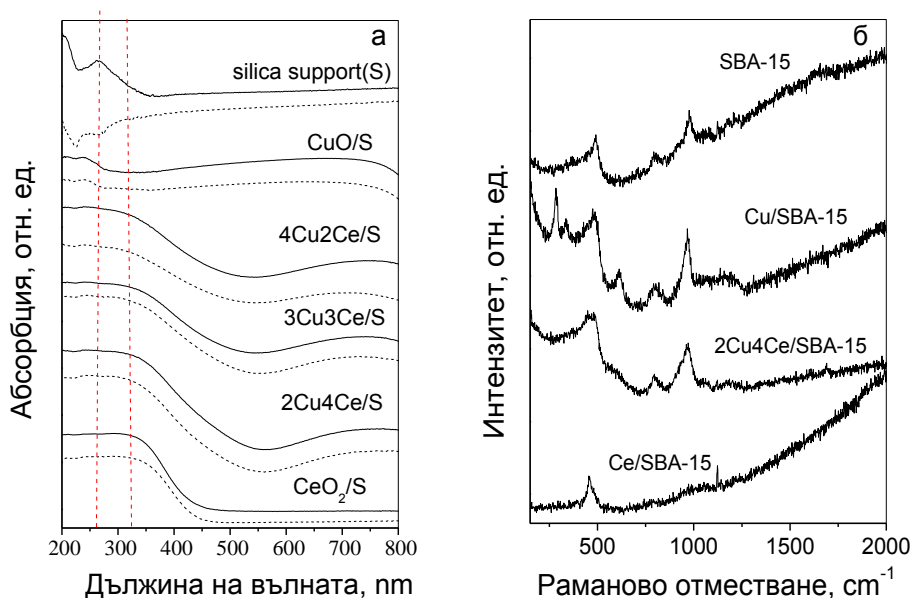
Фигура 9. Рентгенови дифрактограми на модифицираните с мед и церий SBA-15 (а) и KIT-6 (б) силикати.

В дифрактограмата на Ce/SBA-15 се наблюдават рефлексии, типични за кубична флуоритна CeO₂ фаза (JCPDS 34-0394) със среден размер на кристалитите 3-4 nm (фиг. 9а). При всички материали на основата на KIT-6 не се наблюдават ясно изразени

рефлекси на металооксидна фаза (фиг. 9б). В съгласие с резултатите от азотната физисорбция, които показаха съществени промени в текстурните параметри на КИТ-6 след модификация, може да се направи извод за формирана финодисперсна металооксидна фаза, локализирана предимно в порите на носителя.

Резултатите за би-компонентните модификации на SBA-15 се различават значително. При тях се наблюдава отлагане на големи CuO частици (20-50 nm), очевидно върху външната повърхност на силиката. Изключение прави само 2Cu4Ce/SBA-15, при който не се регистрират рефлекси на металооксидна фаза, а по-съществените изменения в текстурните параметри за този образец доказват локализацията ѝ в порите на носителя.

В UV-Vis спектрите на Ce/SBA-15 и Ce/КИТ-6 (фиг. 10а) се наблюдава силна абсорбция при 313 nm и 319 nm, което е типично за $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ електронни преходи във високодисперсни CeO_2 наночастици. Наблюдаването „синьо“ отместване на този пик при $CeO_2/SBA-15$ може да се дължи на формиране на по-малки цериевооксидни частици, които в съгласие с данните от XRD анализа, съпътстват по-грубо дисперсните частици в този образец. По литературни данни абсорбционният пик при 250 nm се свързва с $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ електронни преходи, което предполага появата на кислородни дефекти.



Фигура 10. UV-Vis (а) и Раман (б) спектри на мед-цериевите модификации на SBA-15 и КИТ-6.

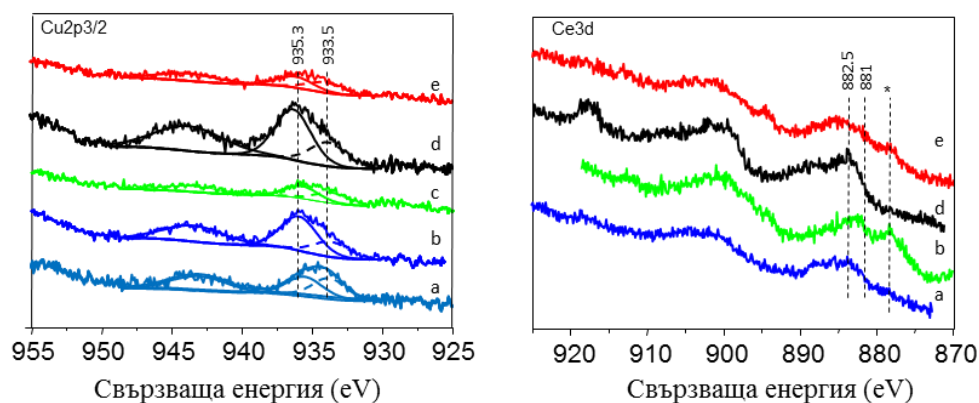
Спектърът на двата монокомпонентни мед съдържащи образеца се състои от абсорбционни пикове при около 240 и 670 nm, което е типично за $Cu^{2+} \leftarrow O^{2-}$ електронни преходи и d-d преходи на Cu^{2+} йони в CuO фаза. Спектрите на би-компонентните

образци могат да се разглеждат като наслагване на спектрите на моно-компонентните им аналози. Наблюдаваната повишена абсорбция в интервала 300-550 nm може да се свърже с промяна в дисперсността на металооксидните частици и/или възникване на взаимодействие между тях. Този ефект е по-слабо изразен за съответните SBA-15 модификации с по-високо съдържание на мед, вероятно поради ограничено взаимодействие между цериевите частици, локализирани в порите на носителя и големите CuO частици, намиращи се предимно на външната повърхност на 2D-силикатната матрица.

С цел да се получи информация за взаимодействието между двата вида металооксидни наночастици е проведено изследване на образците с Раманова спектроскопия (фиг. 10б). Раман спектрите на чистия SBA-15 се характеризират с основни пикове при около 500, 604, 810 и 960 cm^{-1} , които са характерни за силикатната решетка. Пикът, характерен за CeO_2 в Ce/SBA-15 е широк и слабо интензивен, което съгласно XRD резултатите може да се свърже с високата му дисперсност. Спектърът на Cu/SBA-15 съдържа основните пикове, характерни за добре кристализирани меднооксидни частици. В съответствие с данните от UV-Vis и IR анализите, високият интензитет на ивицата при 960 cm^{-1} за Cu/SBA-15 се свързва с взаимодействие на високодисперсни меднооксидни частици с повърхностните силанолни групи. Тази ивица се наблюдава и в спектъра на 2Cu4Ce/SBA-15, докато ивиците, характерни за CuO фаза напълно изчезват. В съгласие с UV-Vis резултатите (фиг. 10а), може да се счита, че добавянето на цериев оксид към меднооксидната фаза способства за формирането на финодисперсни медни частици, които са в силно взаимодействие и със силикатния носител.

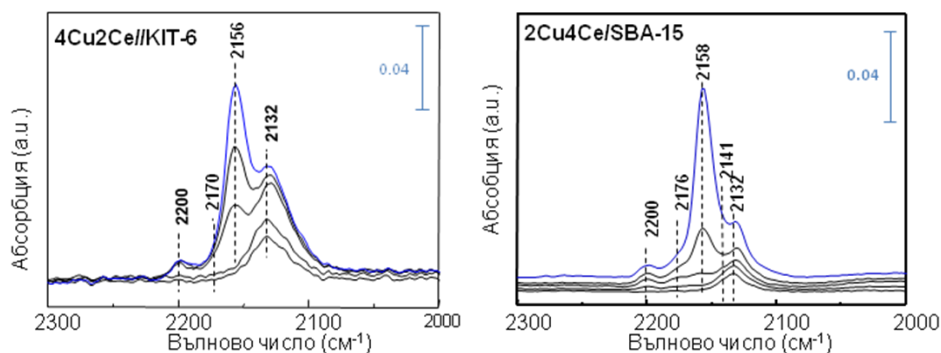
За характеризиране на повърхността на получените образци е използвана фотоелектронна спектроскопия (фиг. 11). XPS спектрите показват присъствие на Cu^{2+} йони и едновременното присъствие на $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ йони. В образците с по-високо съдържание на церий (2Cu4Ce/SBA-15 и 2Cu4Ce/KIT-6) се регистрира присъствие на CeO_2 фаза. Наблюдаваната асиметричност на $\text{Cu}_{2p3/2}$ пика показва едновременното присъствие на различни медни частици. Това предположение се доказва след разлагане на $\text{Cu}_{2p3/2}$ пика на два пика с максимуми при 935.3-936.3 eV и 933.5-934.0 eV, които могат да се отдадат на Cu^{2+} йони с различна координация и/или обкръжение. Може да се предположи, че пикът с по-висока стойност на свързващата енергия се дължи на медни йони, които взаимодействат силно с цериевия оксид, докато по-ниските стойности на свързващата енергия са близки до тези на чист CuO. Нещо повече,

свързващите енергии на двата компонента за медта са слабо отместени към по-високи стойности за КИТ-6 образците, което показва по-силно взаимодействие с цериевите йони, както и по-висока дисперсност на меднооксидната фаза. От друга страна, въпреки че в спектрите не могат добре да се наблюдават редуцирани йони, тяхното присъствие не може да бъде напълно игнорирано (трябва да се отбележи, че XPS анализът дава информация за повърхностния слой на материалите с дълбочина около 6 nm).



Фигура 11. Cu2p3/2 и Ce3d5/2 XPS спектри на мед-цериевите модификации: а) Cu/SBA-15; б) 4Cu2Ce/SBA-15; в) 2Cu4Ce/SBA-15; д) 4 Cu2Ce/KIT-6; е) 2Cu4Ce/KIT-6.

Повърхностните атомни концентрации показват по-високо съдържание на Ce^{3+} йони и CuO (оценено по пика с по-ниска свързваща енергия) в 2Cu4Ce/SBA-15 и 2Cu4Ce/KIT-6. CuL3VV Оже спектрите са с нисък интензитет на пиковете и затова не могат да дадат надежна информация за отношението $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$. Поради това такава информация е потърсена чрез FTIR спектрите на адсорбиран CO. Методът се основава на селективно взаимодействие на CO с Cu^{1+} , Ce^{3+} и Ce^{4+} -йоните (фиг.12).



Фигура 12. ИЧ спектри на CO адсорбиран при 97K на бикомпонентните медно-цериевооксидни материали

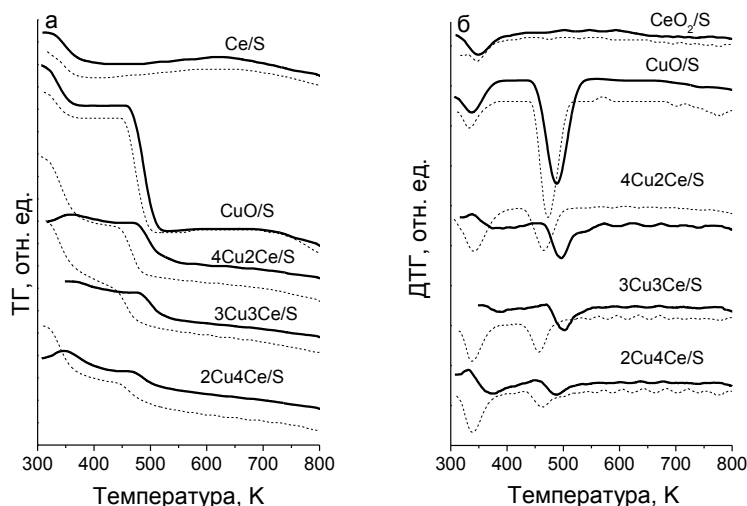
Получените спектри съдържат ивици при 2141 cm^{-1} и 2132 cm^{-1} , което е типично за наличие на Ce^{3+} йони в различно координационно обкръжение. Ивиците при 2200 cm^{-1} , 2176 cm^{-1} и 2158 cm^{-1} се дължат съответно на Ce^{4+} , Cu^{+} и OH^{-} йони. Най-високо

съдържание на Cu^+ йони се регистрира за $2\text{Cu}_4\text{Ce}/\text{SBA-15}$ и $4\text{Cu}_2\text{Ce}/\text{KIT-6}$, докато те не се забелязват добре в спектъра на $4\text{Cu}_2\text{Ce}/\text{SBA-15}$. Следователно, за $2\text{Cu}_4\text{Ce}/\text{SBA-15}$ и $4\text{Cu}_2\text{Ce}/\text{KIT-6}$ образците ясно се доказва едновременното присъствие на редуцирани медни и цериеви частици, което вероятно се дължи на най-добро взаимодействие между двете оксидни фази в тези образци.

Данните от рентгеновите и спектрални изследвания показват, че в резултат на модифицирането на различните силикатни носители се получават изолирани медни йони, олигомерни образувания и добре кристализирани CuO и CeO_2 частици с различна дисперсност.

За да се получи повече информация за относителния дял на тези частици в зависимост от състава на нанесената активна фаза и топологията на използвания силикатен носител, е проведена температурно програмирана редукция с водород. (фиг. 13а,б). Редукцията при цериевия образец върху KIT-6 и SBA-15 започва едва при 630 и 660 К. Тя е в много ниска степен и отговаря съответно на 50 % и 35 % $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ редукция като вероятно засяга цериеви йони от повърхността на частиците (фиг. 13). Появата на много слабо изразен ДТГ ефект в профила на $\text{CeO}_2/\text{KIT-6}$ най-вероятно се дължи на редукция на по-хомогенно диспергирани добре кристализирани цериевооксидни частици с ниско съдържание на Ce^{3+} дефекти, което е в съответствие с XRD, UV-Vis и XPS анализите. Аналогични резултати са получени и за моно-компонентните медни образци. Ниската степен на редукция на $\text{Cu}/\text{SBA-15}$ показва присъствие на значителна част трудно редуцируеми, намиращи се в силно взаимодействие с носителя изолирани медни йони. Основният редукционен ефект за би-компонентните материали, получени на основата на KIT-6 се регистрира при по-високи температури, а степента на редукция за тези образци е по-ниска от определената за $\text{Cu}/\text{KIT-6}$. За сравнение, при SBA-15 модификациите се наблюдава само слабо отместване на редукционния ефект към по-ниските температури. Резултатите от изследванията доказват предположението, направено и при изследването на масивните и нанесените върху SiO_2 образци, за изоморфно заместване на медните йони в кристалната решетка на церия. Очевидно, този ефект е най-добре изразен при катализаторите, нанесени върху KIT-6 и е в съгласие с данните от XPS и FTIR-CO анализите. Разбира се, не може да се изключи стабилизиране на Cu^{1+} йони в цериевата решетка, доколкото те имат близък йонен радиус с Ce^{4+} . Интерес представлява и появата на допълнителен ефект в интервала 370-450 К за всички би-компонентни KIT-6 образци. Този ефект може да се интерпретира с редукцията на много финодисперсни

CuO кристалити, които се намират в близък контакт с CeO₂. Непрекъснатото олекване, регистрирано в интервала 500-773 K, което също е характерно за всички бicomпонентни образци, вероятно се дължи на редукция на финодисперсни меднооксидни частици. Вероятно те се стабилизират или чрез силно взаимодействие с повърхностните силанолни групи на силикатния носител или чрез локализация дълбоко в порите на носителя.

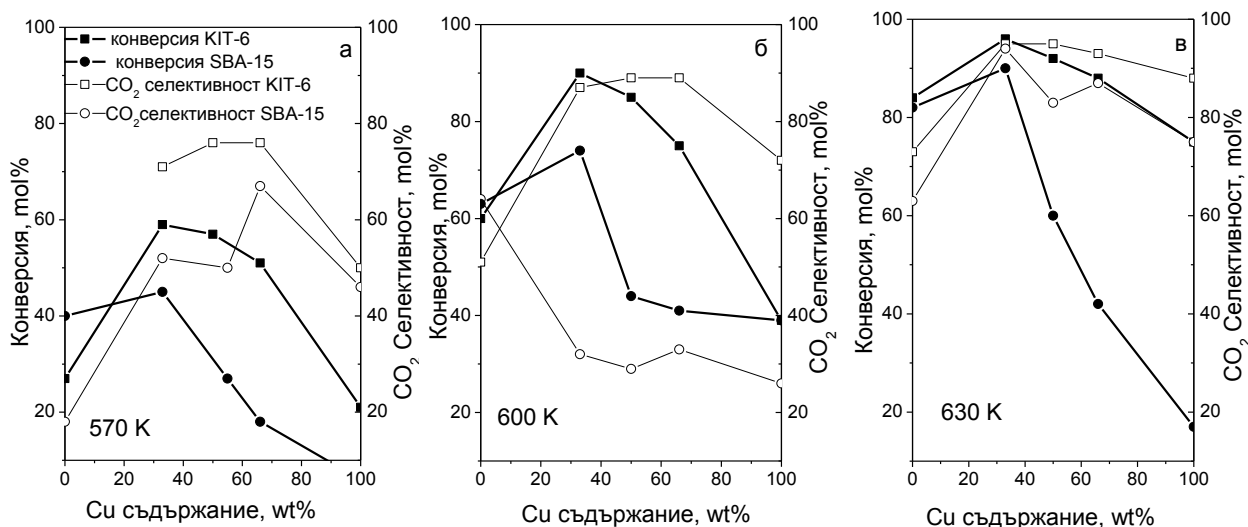


Фигура 13. ТГ (а) и ДТГ (б) криви на мед-цериевите модификации на SBA-15 (прекъсната линия) и КИТ-6 (непрекъсната линия).

Следователно, ТПР резултатите ясно доказват взаимодействие между различните металооксидни частици, което води до появата на медни йони в различно обкръжение. Част от тях са заместени в цериевооксидната решетка, а останалите са включени в CuO кристалити, които се отлагат както на силикатната, така и върху цериевооксидната повърхност. Три-дименсионалната пореста структура на КИТ-6 подобрява взаимодействието между различните металооксидни частици, което води до получаване на по-голяма част трудно редуцируеми медни йони, изоморфно заместени в решетката на CeO₂, както и на лесно редуцируеми фино дисперсни CuO кристалити, намиращи се в близък контакт с CeO₂.

На фиг. 14 е представено каталитичното окисление на етилацетат до CO₂ върху получените SBA-15 и КИТ-6 модификации (фиг. 14). Освен CO₂, като странични продукти на реакцията са регистрирани ацеталдехид, етанол и оцетна киселина. CeO₂/SBA-15 показва по-висока каталитична активност от CeO₂/КИТ-6, което в съгласие с данните от UV-Vis и XPS анализите може да се свърже с присъствието на по-фино дисперсни и силно дефектни CeO₂ частици, които съдържат значително количество

Се³⁺ йони. И двете цериеви модификации показват ниска селективност по отношение на CO₂ и получаване на значително количество етанол. Както бе дискутирано и по-горе, този ефект вероятно е следствие от присъствието на значително количество Люисови киселинни центрове в СеO₂, които благоприятстват хидролизата на етилацетата.

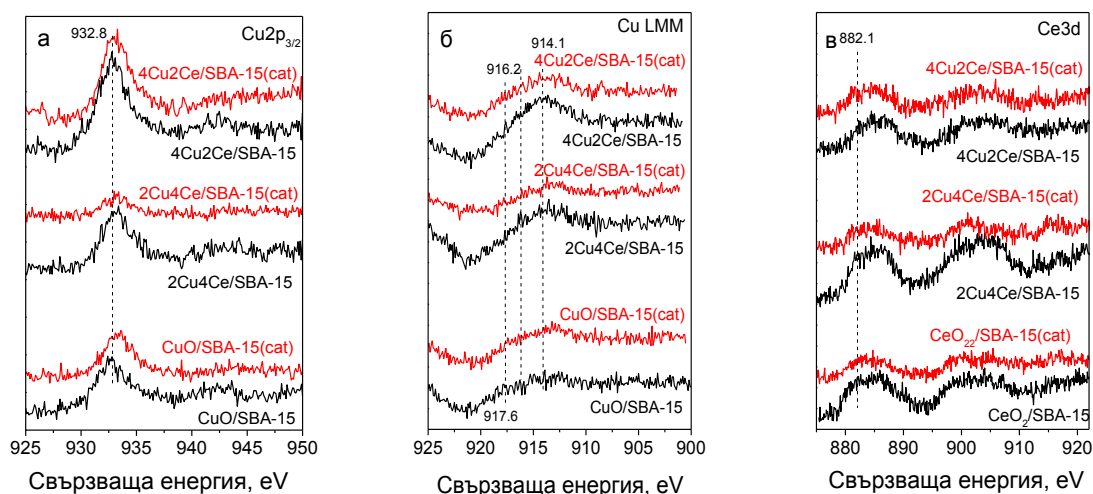


Фигура 14. Конверсия на етилацетат и CO₂ селективност при 570 (а), 600 (б) и 630 К (в) за SBA-15 and KIT-6 нанесени материали с увеличаване на медното съдържание.

В случая на моно-компонентните медни катализатори, CuO/KIT-6 проявява по-висока каталитична активност. Наблюдаваната висока селективност за формиране на етанол (50 %) върху CuO/SBA-15 може да се свърже с присъствието на значително количество Люисови киселинни центрове, които представляват изолирани или ниско координирани медни йони, стабилизирани върху силикатния носител. Може да се предположи, че отсъствието на оцетна киселина в продуктите върху този катализатор се дължи на необратимата ѝ адсорбция върху Люисовите киселинни центрове. Всички би-компонентни катализатори, нанесени върху KIT-6, показват по-висока каталитична активност и по-добра селективност до CO₂ в сравнение с техните SBA-15 аналози и тези различия стават по-забележими с нарастване на реакционната температура (фиг. 14). Получените резултати показват, че регистрираните експериментални стойности за конверсията надвишават 1.5-2 пъти теоретичните, изчислени въз основа на предположението, че би-компонентните катализатори са механична смес от индивидуалните оксиди в съответното съотношение. Това е доказателство за поява на синергетичен ефект между двата оксида, дължащ се на формирането на финодисперсни меднооксидни частици в близък контакт с цериевооксидните. Те са лесно редуцируеми

и провеждат с висока активност окислението на етилацетата по Mars van Krevelen механизъм. Както показват проведените физикохимични изследвания стабилизирането на меднооксидните частици върху цериевооксидните се извършва чрез формирането на интерфейсен слой, в който медните йони са изоморфно заместени в цериевооксидната решетка. Съгласно данните от XPS и FTIR-CO анализите, много вероятно е тези медни йони да са в (1+) окислително състояние. Нещо повече, стабилизираните Cu^{1+} йони се редуцират трудно под влияние на реакционната среда и могат да се разглеждат като резервоар за генериране на нови фино-дисперсни медни частици, които осигуряват висока каталитична активност дори при висока температура (фиг. 14в). Много вероятно е стабилизирането на медните йони в решетката на цериевия оксид да се благоприятства от добре оформени кристали с ниска степен на дефектност (ниска концентрация на Ce^{3+}). По-лесният масопренос в 3-дименсионалната структура на KIT-6 води до кристализация на близки по размер финодисперсни цериевооксидни частици в мезопорите, което подобрява контакта с медните частици дори при високо отношение Cu/Ce. Точно обратното, ограниченият масопренос в 2-дименсионалната структура на SBA-15 затруднява формирането на интерфейсен слой, както поради формирането на по-нехомогенна цериевооксидна фаза, така и поради сегрегиране на грубодисперсни меднооксидни частици на външната повърхност, особено при високо отношение Cu/Ce.

XPS данните за образците след провеждане на каталитичния тест са представени на фиг. 15.



Фигура 15. $\text{Cu}2p_{3/2}$ (а), $\text{Cu}L_{3M45M45}$ (б) и $\text{Ce}3d_{5/2}$ (в) XPS спектри за модифицираните SBA-15 образци преди и след каталитичен тест.

Получените резултати също доказват повишаване на относителния дял на редуцирани медни йони при едновременно намаление на количеството на Ce^{4+} -йоните. Установено е и намаление на отношението Cu/Ce на повърхността на катализаторите. Тези резултати доказват, че слабата дезактивация на катализаторите вероятно е свързана с частична редукция на медните йони. Разбира се, не може да се изключи като евентуална причина за промените в активността и натрупването на недесорбируеми въглерод-съдържащи продукти, което ясно се вижда от FTIR спектрите на образците след каталитичен тест.

В резултат на направените изследвания може да се заключи, че високата каталитична активност на мед-цериевооксидните модификации на мезопорестите силикати се промотира от формирането на фино дисперсни меднооксидни частици, които се стабилизират върху цериевите кристалини слоеве от интерфейсен слой от изоморфно включени в цериевата решетка медни йони. Облекченият масопренос в 3-дименсионалната структура на KIT-6 води до кристализация на близки по размер финодисперсни цериевооксидни частици в мезопорите, което подобрява контакта с медните частици дори при високо отношение Cu/Ce . 2-дименсионалната пореста структура на SBA-15 ограничава взаимодействието между различните металооксидни частици чрез сегрегиране на част от меднооксидната фаза на външната повърхност. Този ефект е по-силно изразен с нарастване на отношението Cu/Ce в образците. Контролираният масопренос в мезопорестите модификации осигурява оптимален състав на катализаторите $\text{Cu}:\text{Ce}=1:2$.

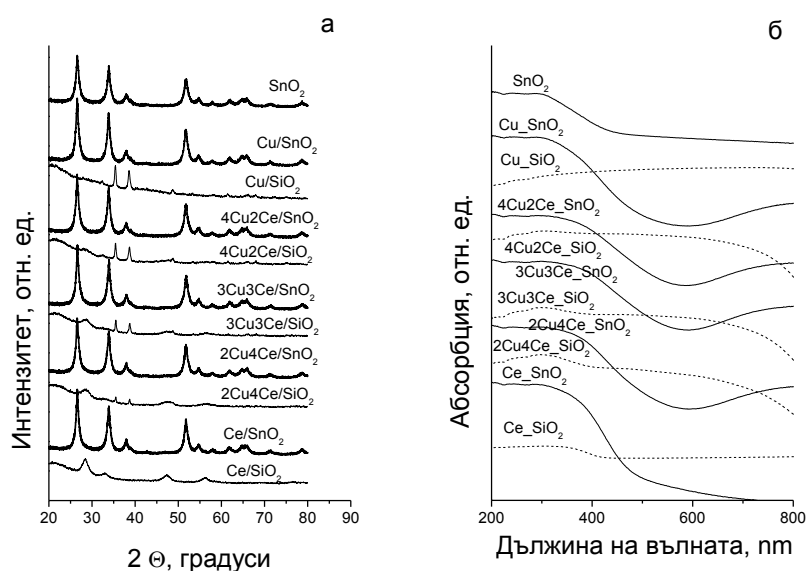
1.2.3. Мед-цериевооксидни катализатори, нанесени върху SnO_2 .

Както бе показано в предишните раздели, носителят може да окаже съществено влияние върху формирането на активните центрове в мед-цериевооксидните бикомпонентни системи, както чрез регулиране на дисперсността на индивидуалните оксиди, така и чрез контролиране на контакта между тях в зависимост от особеностите на текстурните характеристики на носителя. Формирането на активните центрове може да бъде съществено повлияно и от химията на повърхността на носителя. Носителят може да участва във формирането на сложни каталитични центрове посредством различни механизми, включително и чрез химично взаимодействие с индивидуалните оксиди.

За първи път в настоящото изследване е изучено поведението на мед-цериевооксидната система след нанасянето ѝ върху калаен оксид. Нещо повече, чрез прилагане на съвременен хидротермален темплейтен подход е синтезиран

наноразмерен SnO₂ с относително висока специфична повърхност (48 m²/g) и добре развита мезопореста структура. Високото качество на получения носител е доказано чрез физична адсорбция на азот и рентгенова дифракция в областта на малките ъгли. След модифициране на калаения носител с металните оксиди се наблюдава увеличение на специфичната повърхност, вероятно поради формиране на високодисперсна металооксидна фаза на повърхността на носителя, като тези ефекти са по-добре изразени при мед-съдържащите модификации.

Рентгенофазовата дифрактограма на чистия калаен оксид (фиг. 16а) се състои от рефлексии, типични за (110), (101), (200) и (211) кристалографските равнини на касетеритов тип структура.



Фигура 16. Рентгенова дифракция (а) и UV-Vis (б) на изходния SnO₂ и мед-цериевите му модификации. За сравнение са представени данни на аналогични модификации на SiO₂.

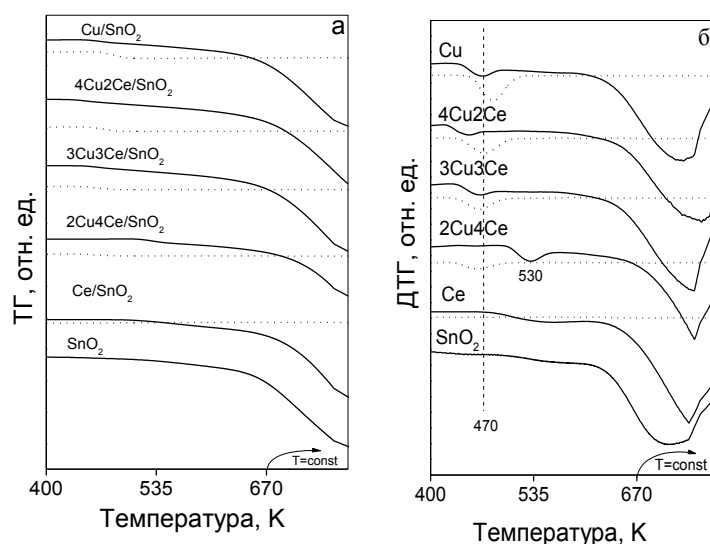
Модифицирането с медни и цериевооксидни наночастици не води до появата на нови рефлексии, което вероятно се дължи на високодисперсното им състояние. Слабото увеличаване на размера на калаенооксидните частици след модификацията се дължи на слабата им агломерация по време на термичното разлагане на прекурсора. За сравнение, в дифрактограмите на Cu/SiO₂ и Ce/SiO₂ ясно се регистрират типичните рефлексии за CuO и CeO₂ фази (фиг. 16а). Разширяването на тези рефлексии и намаляването на техния интензитет при бикомпонентните xCu_yCe/SiO₂ образци показва значително увеличаване на дисперсността на металооксидните частици в тях.

На фиг. 16б са показани UV-Vis спектрите на мед- и церий модифицирани SnO₂. За сравнение с прекъснатата линия са представени спектрите на силикатните им аналози.

Спектърът на чистия SnO₂ показва абсорбция в интервала 200-350 nm с добре дефиниран максимум при около 220 и 290 nm. Наблюдаваните ефекти са типични съответно за Sn⁴⁺-йони и пренос на заряд от типа Sn⁴⁺ → Sn²⁺. Наблюдаваната повишена абсорбция в интервала 400-480 nm за Ce/SnO₂ доказва промени в химичното обкръжение на калаения и цериевия йон, което би могло да се отдаде на формиране на твърд разтвор между двата оксида. В Cu/SnO₂ образец са регистрирани два абсорбционни ефекта в интервала 240-450 nm и 600-800 nm, които се свързват с O → Cu²⁺ пренос на заряд и d-d преходи на Cu²⁺ в CuO частици с различна дисперсност. Тези абсорбционни ефекти се наблюдават и в спектрите на би-компонентните образци, което доказва, че медта присъства предимно под формата на фино дисперсен CuO. Различията в спектрите на образците върху двата носителя доказва тяхното различно влияние върху обкръжението на медните и цериевите йони.

Повече информация за състоянието на различните компоненти в получените сложни металооксидни системи е получена с помощта на температурно програмирана редукция с водород (фиг. 17). ТПР-ДТГ кривите на чистия SnO₂ показват добре изразен ефект с максимум при около 670 K, който отговаря на 96 % редукция на Sn⁴⁺ до Sn⁰. В редукционния профил на Ce/SnO₂ се наблюдава слаб, но добре изразен ефект с максимум при 510 K. Регистрираната загуба на тегло до 600 K надвишава около 4 пъти очаквания за редукция на Ce⁴⁺ → Ce³⁺. За сравнение, редукционните промени са незначителни в Ce/SiO₂ и отговарят на около 14% редукция на Ce⁴⁺ → Ce³⁺ едва над 640 K. В съгласие с данните от спектралните анализи, наблюдаваните ефекти за Ce/SnO₂ образца се дължат на силно взаимодействие между CeO₂ и SnO₂ и вероятно формиране на твърди разтвори, което облекчава редукцията както на нанесената фаза, така и на носителя. Редукцията на CuO фаза, нанесена върху SiO₂ протича напълно до метал в температурния интервал 460-500 K. За разлика от него, в редукционния профил на Cu/SnO₂ се наблюдава непрекъснат ефект на олекване в интервала 445-750 K, което отговаря на два добре изразени ДТГ ефекта с максимуми при 467 и 730 K. Първият ефект се свързва с около 35 % редукция на CuO до Cu. Отместването на ефекта на редукция на CuO с около 15 K към по-ниските температури за Cu/SnO₂ в сравнение с Cu/SiO₂ доказва формирането на по-фино дисперсна меднооксидна фаза върху SnO₂ носител. Непрекъснатата загубата на тегло в интервала 500-600 K, която надхвърля теоретично изчислената за редукция на CuO фаза се дължи на облекчена редукция и на SnO₂ носител в този интервал. Това би могло да се дължи на активация на водородната молекула върху вече редуцираните медни частици и мигрирането на водородните

атоми към повърхността на SnO_2 посредством "spill over" механизъм. Наблюдаваната ниска степен на редукция на CuO вероятно е следствие от образуване на обвивка от трудно редуцируема Cu_xSn_y сплав около ядро от нередуциран CuO . В серията на би-компонентните образци, нанесени върху SnO_2 , зависимостта на температурния профил от състава на образците не е ясно изразена. Докато за образца със сравнително високо съдържание на мед ($4\text{Cu}2\text{Ce}/\text{SnO}_2$) се наблюдава отместване на нискотемпературния ефект към по-ниските температури в сравнение с Cu/SnO_2 , то за образца с високо съдържание на церий ($2\text{Cu}4\text{Ce}/\text{SnO}_2$), този ефект е изместен значително към по-високите температури.

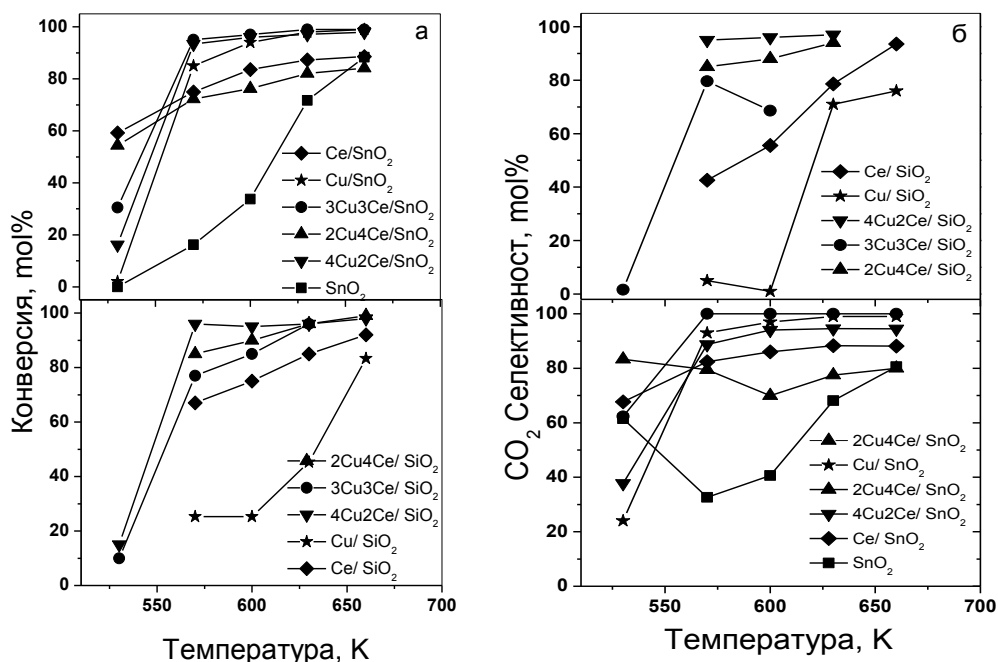


Фигура 17. ТГ (а) и ДТГ (б) криви на мед-цериевите модификации върху SnO_2 и SiO_2 (прекъсната линия).

За сравнение, при всички би-компонентни образци на основата на SiO_2 се наблюдава облекчена редукция на меднооксидната фаза, независимо от техния състав. Получените резултати доказват влиянието на SnO_2 носител върху формирането на би-компонентните мед-цериевооксидни катализатори. От една страна, носителът благоприятства формирането на фино дисперсна CuO фаза, а от друга-взаимодейства с CeO_2 като образува твърд разтвор с него. Очевидно, тези ефекти се отразяват на взаимодействието между медните и цериевооксидните частици като това взаимодействие се контролира от състава на би-компонентните катализатори. Формирането на фино-дисперсна и лесно редуцируема CuO фаза, отложена върху SnO_2 се благоприятства при високо съотношение Cu/Ce . Появата на значителен редукционен ефект, макар и в по-високо температурната област ($T_{\text{max}}=530 \text{ K}$) за образца с ниско

отношение Cu/Ce ($2\text{Cu}_4\text{Ce}/\text{SnO}_2$), който надхвърля 2 пъти теоретичния за редукция на CuO до Cu обаче доказва редукция и на останалите две оксидни фази. Не е изключено, изоморфната субституция на Ce^{4+} с Sn^{4+} -йони да благоприятства отделянето на кислород от оксидната решетка, което се доказва с облекчената редукция на Ce/SnO_2 в сравнение с Ce/SiO_2 . Този ефект се засилва в присъствието на медни йони. В съгласие с резултатите върху мед-цериевооксидни катализатори, нанесени върху SiO_2 , може да се предположи, че медните йони са включени в повърхностния слой на CeO_2 частици и неговото формиране е благоприятствано от взаимодействието между цериево- и калаеанооксидните частици. В условия на редукция тези медни йони се освобождават под формата на фино дисперсна метална мед, която чрез “spill over“ механизъм облекчава редукцията на Sn-Ce смесенооксидната фаза.

Получените SnO_2 модификации бяха изследвани като катализатори в реакцията на пълно окисление на етилацетат и съпоставени с техните аналози, получени на основата на инертен SiO_2 носител. На фиг. 18 е представено каталитичното превръщане и селективността по отношение на CO_2 в условия на температурно-програмиран режим.



Фигура 18. Конверсия на етилацетат (а) и CO_2 селективност (б) с повишаване на температурата на мед-цериевите модификации на SnO_2 и SiO_2 .

Чистият SnO_2 носител проявява сравнително ниска каталитична активност и селективност във формирането на CO_2 . Високата селективност до ацет алдехид върху този катализатор показва, че формираният в резултат на хидролизата на етилацетата

етанол (фиг. 18) се окислява сравнително лесно. Добавки от меден оксид значително подобряват каталитичната активност и селективност на носителя до CO_2 . Нещо повече, Cu/SnO_2 се отличава със значително по-висока каталитична активност в сравнение със силициевия аналог (фиг. 18a). В съгласие с физикохимичните данни, този ефект вероятно се дължи на стабилизиране на меднооксидната фаза във високодисперсно състояние върху SnO_2 . Каталитичната активност на Ce/SnO_2 е близка до тази на Ce/SiO_2 , но се регистрира значително по-висока селективност по-отношение на крайния продукт на окислението $-\text{CO}_2$. В съгласие със спектралните данни и ТПР анализите, този ефект се дължи на образуването на твърд разтвор между двете оксидни фази, което вероятно облекчава електронния пренос в окислително-редукционните процеси. Малки добавки на мед към тази система ($2\text{Cu}_4\text{Ce/SnO}_2$) не подобряват каталитичната активност на Ce/SnO_2 . Нещо повече, $2\text{Cu}_4\text{Ce/SnO}_2$ се отличава със значително висока селективност по отношение на продуктите на хидролиза на етилацетата (етанол и оцетна киселина), което показва засилване на Люисовата киселинност в този катализатор. Той остава и значително по-слабо активен от съответния му силициев аналог и този резултат добре корелира с показаната за него по-ниска редукционна активност. Както е известно окислително-редукционната активност е особено важна за следващото окисление на междинните продукти до CO_2 . В съгласие с дискусиата на резултатите, получени върху инертен силикатен носител, понижената каталитична активност на $2\text{Cu}_4\text{Ce/SnO}_2$ вероятно се дължи на проникването на активните медни йони в цериевооксидната матрица. Този ефект очевидно е облекчен от формирането на твърд разтвор между CeO_2 и SnO_2 носител. Нарастването на Cu/Ce отношение в образците води до нарастване на каталитичната активност над теоретично очакваната (в случай че би-компонентните катализатори се разглеждат като механична смес от индивидуалните оксиди). Тя е по-висока (особено при по-ниските температури) и от активността на съответните аналози на основата на SiO_2 , което доказва допълнителния благоприятен ефект от SnO_2 носител. Много вероятно е наблюдаваните ефекти за образците с по-високо съдържание на мед да се дължат на стабилизиране на високодисперсна меднооксидна фаза не само върху SnO_2 носител, но и върху формираната се върху него сложен Cu-Ce-Sn -оксиден „интерфейсен слой”.

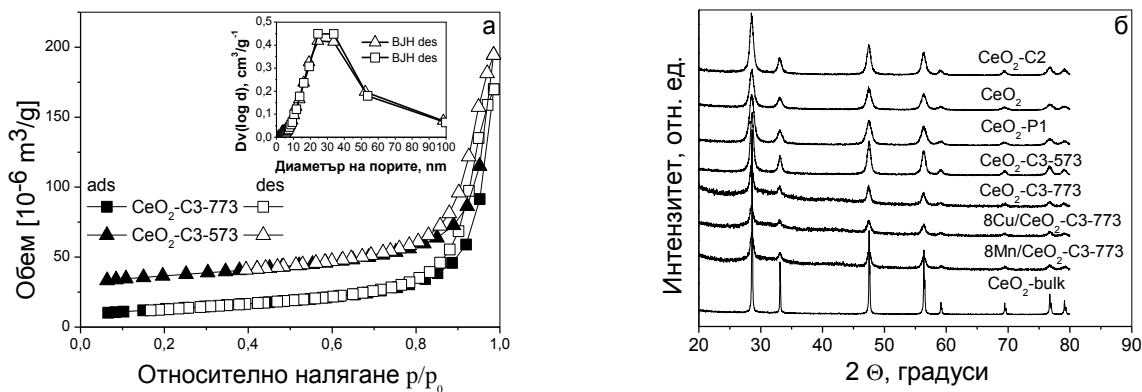
В заключение на направените изследвания може да отбележи, че калаепоксидният носител благоприятства отлагането на фино-дисперсна CuO фаза, която се отличава с висока каталитична активност и селективност в пълно окисление на етилацетат. Взаимодействието на CeO_2 с SnO_2 носител подобрява окислително редукционната

активност, което води до повишаване на селективността на реакцията на пълно окисление на етилацетат върху Ce/SnO_2 в сравнение с Ce/SiO_2 . Малки добавки от CuO към Ce/SnO_2 водят до висока степен на инкорпориране на медни йони в цериевооксидната решетка, което понижава каталитичната активност и селективност в пълно окисление на етилацетат. Би-компонентните мед-цериевооксидни системи с високо съдържание на мед, нанесени върху SnO_2 , проявяват висока каталитична активност и селективност до CO_2 в окисление на етилацетат, което се дължи на стабилизиране на финодисперсен CuO , както върху SnO_2 , така и върху сложен Cu-Ce-Sn -оксиден „интерфейсен слой“.

1. 3. Мед- или манган-модифициран наноразмерен CeO_2 като катализатори за елиминирание на емисии от етилацетат.

Резултатите и дискусиата, представени в предишния раздел, ясно показваха преимуществото на отлагане на мед-цериевооксидната фаза върху различни носители за създаване на високоактивни катализатори за окисление на етилацетат. Демонстрирано бе, че високодисперсен меден оксид се стабилизира чрез изграждане на „интерфейсен слой“ на повърхността на CeO_2 частици. Показана бе възможността за контрол на състоянието на активната фаза чрез структурата и химичната природа на носителя. В настоящия раздел изследванията са насочени към изясняване на възможностите за получаване на високоактивни катализатори чрез регулиране на структурните характеристики на CeO_2 , без той да бъде нанасян върху друг носител. Чрез прилагането на различни експериментални условия на хидротермален синтез (структуро-направляващ агент, температура на обработка и др.) са получени серия наноразмерни CeO_2 материали. Върху избрани CeO_2 оксиди са получени медни модификации с различно съдържание на мед. Получените медни модификации са сравнени с аналозите им, съдържащи манган.

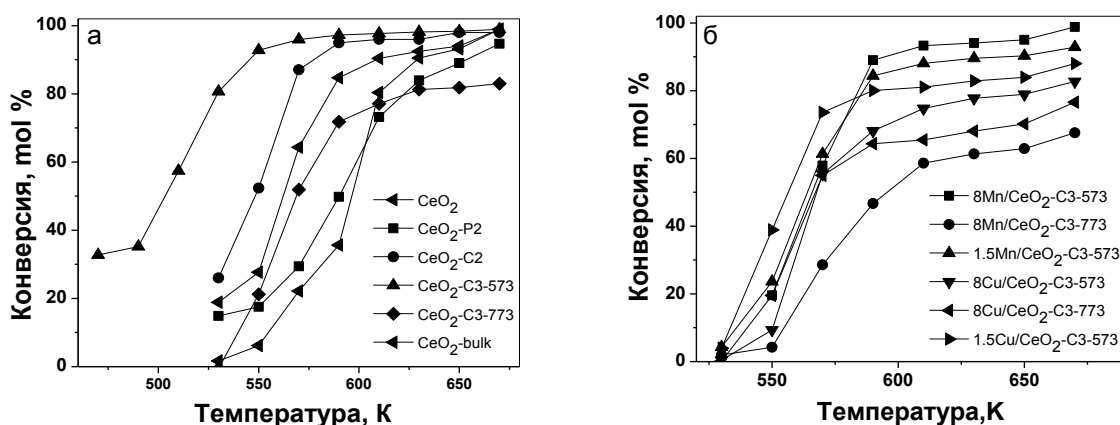
Данни за структурните особености на синтезираните наноразмерни цериеви оксиди са получени чрез физична адсорбция на азот. Адсорбционните изотерми на избрани цериеви образци са представени на фиг. 19. Получените изотерми могат да бъдат класифицирани като тип IV съгласно класификацията по IUPAC, която е типична за мезопорести материали. Изотермите на CeO_2 носители показват широко разпределение на порите в мезопорестия диапазон. Установена е по-висока специфична повърхност за CeO_2 , третиран при 573 K ($58 \text{ m}^2/\text{g}$) в сравнение с аналогът му, третиран при 773 K ($45 \text{ m}^2/\text{g}$).



Фигура 19. N_2 -физисорбционни изотерми и разпределение на порите по размер на CeO_2 носители (а) и рентгенови дифрактограми на изходните CeO_2 образци и избрани модификации с мед и манган (б).

Данните от рентгеновата дифракция за получените CeO_2 материали и техни избрани мед- и манган-съдържащи модификации са представени на фиг. 19б. Наблюдават се характеристични рефлексии, типични за CeO_2 фаза с кубична флуоритна структура. Средният размер на частиците в наноразмерните цериеви материали е 9-13 nm. След модифициране с Cu и Mn се наблюдава слабо повишаване на дисперсността на CeO_2 носители. При модифицираните образци не се наблюдават допълнителни рефлексии на мед- и манганооксидна фаза, което е индикация за тяхната висока дисперсност.

На фиг. 20 са представени данни за каталитичното поведение на изследваните образци в окисление на етилацетат.



Фигура 20. Конверсия на етилацетат с повишаване на температурата за CeO_2 носители (а) и техни избрани мед- и манган-съдържащи модификации (б).

Получените наноразмерни цериеви материали показват по-висока каталитична активност в сравнение с използвания за сравнение търговски продукт (CeO_2 -bulk),

което се дължи на по-високата им специфична повърхност. Най-висока каталитична активност е регистрирана за $\text{CeO}_2\text{-C3-573}$, вероятно поради високата степен на дефектност на структурата, дължаща се на използването на NH_3 като утаител при процедурата на синтез, както и на по-ниската температура на калциниране, която позволява запазване на висока специфична повърхност.

Каталитичната активност на $\text{CeO}_2\text{-C3-773}$ се повишава след модифициране с медни и манганови частици, докато при $\text{CeO}_2\text{-C3-573}$ тя намалява. Въз основа на физикохимичните изследвания, този резултат може да се свърже с понижената редуцируемост на изследвания образец. Като се вземат под внимание изводите направени в предишните раздели, може да се предположи, че високата специфична повърхност на носителя благоприятства формирането на трудно редуцируем „интерфейсен слой” на границата между медната или манганово-оксидна частица и носителя. Установена е по-висока активност в целия температурен интервал за образците с по-ниско съдържание на мед и манган (1,5 тегл. %), вероятно поради по-висока дисперсност на активната фаза. Най-висока каталитична активност е постигната за $1.5\text{Cu/CeO}_2\text{-C3-573}$, а най-ниска-за $8\text{Mn/CeO}_2\text{-C3-773}$.

В заключение на направените изследвания може да отбележи, че чрез използването на различни темплейти и условия на синтез са получени високо активни в пълно окисление на етилацетат наноразмерни мезопорести цериевооксидни материали. Най- благоприятни условия за синтез са установени при използване на СТАВ като структуронаправляващ агент, NH_3 като утаител и температура на третиране 573 К. Температурата на предварително третиране на цериевооксидните носители оказва съществено влияние върху каталитичната активност на съответните им модификации с мед или манган. По-добри каталитични резултати се получават при предварително третиране на носителя до температурата на разлагане на металооксидния прекурсор (773 К). По-високо активни медни и манганови модификации се получават при ниски концентрации (1.5 тегл. %) на нанесената активна фаза.

1. 4. Мед-манганоксидни катализатори за елиминиране на емисии от етилацетат. Ефект на мезопорестата структура на силикатния носител върху формирането на каталитично активните центрове.

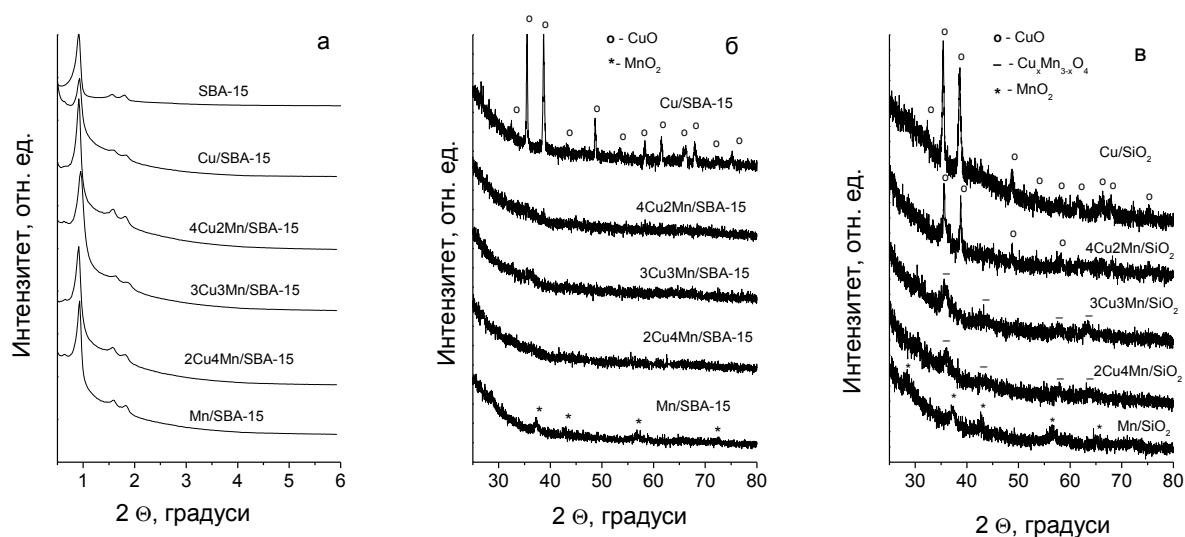
В предишните раздели ясно бе демонстриран ефектът на структурата на силикатния носител върху формирането на мед-цериевооксидна би-компонентна система. Както бе показано и по-горе, взаимодействието между двата оксида е слабо и се ограничава

предимно на интерфейлната повърхност между тях. Въпреки това, формирането на този „интерфейсен слой“ може съществено да повлияе каталитичните свойства на тази система, което бе подробно изследвано. В настоящия раздел е показан ефектът на структурата на носителя върху формиране на би-компонентна металооксидна система в случая, когато двете нанесени активни фази си взаимодействат в по-голяма степен. За целта цериевооксидната фаза е заменена с мангановооксидна, тъй като е известна неговата способност да формира лесно смесен оксид с меднооксидната фаза. За да се изучи ефектът от структурните особености на силикатната матрица върху състоянието на нанесените медни и манганови частици, традиционният SiO_2 носител е съпоставен с мезопорестия силикат от тип SBA-15.

Адсорбционно-десорбционните изотерми на изходния SBA-15 са от IV тип с H1 тип хистерезис по класификацията на IUPAC с добре изразен скок при 0.6-0.7 P/P_0 поради капилярна кондензация на азота, което е типично за еднородни цилиндрични мезопори. След нанасяне на металооксидната фаза изотермите запазват своя ход, което показва, че не настъпват съществени промени в силикатния носител. Промените в десорбционния клон на изотермите и намалението на специфичната повърхност, поровия обем и средния размер на мезопорите са доказателство за отлагане на металооксидна фаза, предимно в порестата структура на силиката. Този ефект е по-силно изразен при би-компонентните образци.

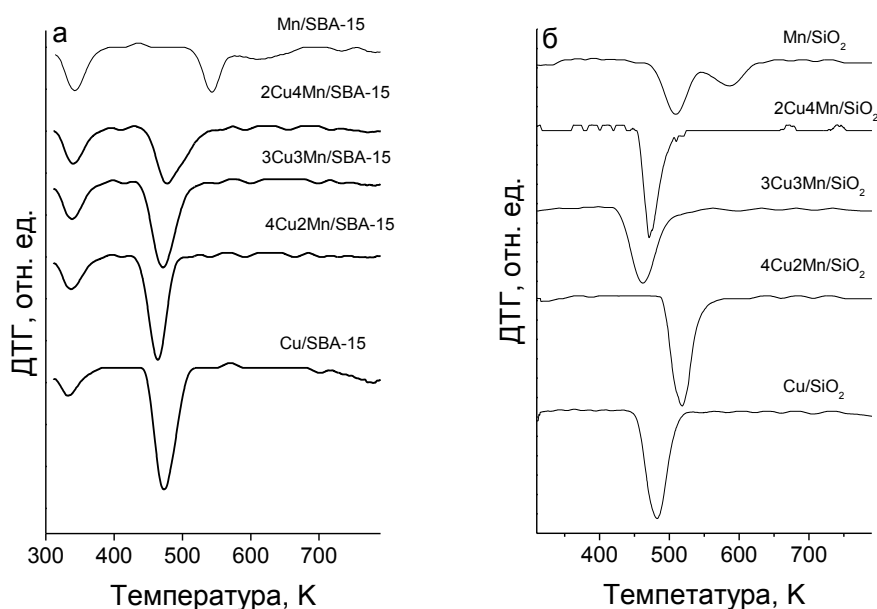
Допълнителна информация за структурата на изследваните модификации е получена чрез рентгенофазов анализ (фиг. 21). В областта на малките ъгли в дифрактограмата на силикатния носител SBA-15 и модификациите му се наблюдават типичните за мезопореста структура с хексагонално подреждане на порите (100), (110) и (200) рефлексии (фиг. 21a). Запазването на основните рефлексии в областта на малките ъгли в дифрактограмите за мед-манганоксидните образци е в подкрепа на извода, направен въз основа на азотната физисорбция, за отсъствие на разрушаване на порестата структура на носителя в резултат на проведеното модифициране. В областта на големите ъгли в дифрактограмите на моно-компонентните модификации на двата силикатни носителя се наблюдават ясно изразени рефлексии, типични за CuO и значително по-широки рефлексии, характерни за MnO_2 (фиг. 21б,в). Средният размер на частиците, определен по уравнението на Scherrer, е 22 и 44 nm за CuO, нанесен съответно върху SiO_2 и SBA-15 носител, и около 12-13 nm за MnO_2 . Като се вземат под внимание данните от азотната физисорбция, може да се счита, че ограниченият масопренос в 2-дименсионалната структура на SBA-15 благоприятства отлагането на

меднооксидна фаза предимно на външната повърхност на носителя. За бикомпонентните материали на основата на SBA-15 не са регистрирани допълнителни рефлексии, което доказва високо дисперсно състояние на нанесените металнооксидни фази в тях. В дифрактограмите на бикомпонентните образци на основата на SiO₂ се наблюдават рефлексии на смесена мед-манганоксидна шпинална фаза Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄. Повишаването на медното съдържание в тях (4Cu2Mn/SiO₂) води до формиране и на самостоятелна CuO фаза (фиг. 21в). Следователно, можем да заключим, че подредената пореста структура на SBA-15 благоприятства контакта между различните оксидни частици.



Фигура 21. XRD дифрактограми на изходните и модифицирани с мед и манган мезопорести носители SiO₂ и SBA-15.

Образците са изследвани в условия на температурно-програмирана редукция с водород. ДТГ кривите на медните модификации (фиг. 22а,б) се състоят от добре изразен редукционен ефект, който започва при около 450 К и съответства на 80-90 % редукция на CuO до Cu⁰. За Cu/SBA-15 този ефект е по-тесен и е разположен в по-ниско температурната област, което е доказателство за наличие на по-хомогенна и по-добре диспергирана CuO фаза в сравнение с SiO₂ аналог. Като се вземат под внимание и данните от спектралните анализи може да се предположи, че нарастването на меднооксидните частици в SBA-15 се контролира от порестата структура на носителя. Като резултат, трябва да се отбележи локализация на CuO частици предимно в порите и отлагане на ограничено количество по-грубодисперсна металооксидна фаза на външната повърхност.



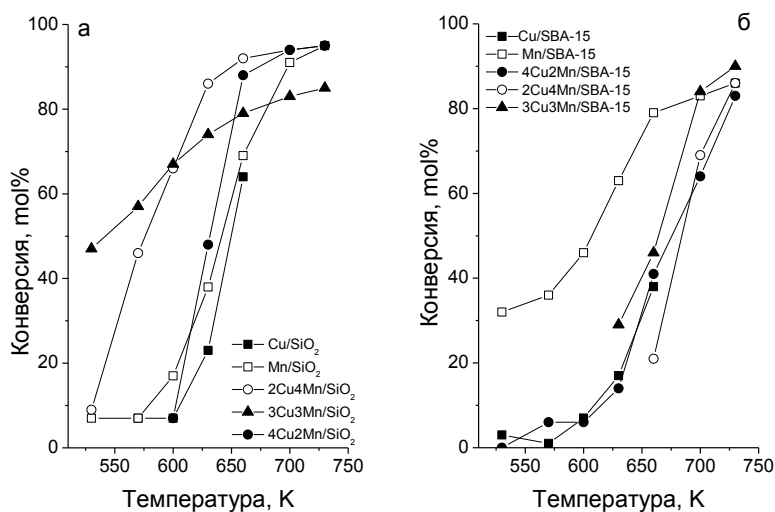
Фигура 22. ДТГ профили на изходните и модифицирани с мед и манган SBA-15 (а) и SiO₂ (б) материали.

Редукционните профили на двете манганови модификации съдържат два редукционни ефекта, които обикновено се отдават на степенна редукция на MnO₂ и Mn₂O₃ до Mn₃O₄, а след това - до MnO. Трябва да се вземе под внимание, че наред с по-ниската степен на редукция, се наблюдава и отместване на редукционния профил на Mn/SBA-15 с около 50 K към по-високите температури в сравнение с Mn/SiO₂ (фиг. 22). Обяснението на този ефект не е еднозначно и може да се дължи както на по-високото съдържание на Mn₂O₃, който се редуцира при по-високи температури, така и на формирането на финодисперсни манганоксидни частици с ниска степен на кристалност, в които присъства голямо количество Mn⁴⁺ ваканции, които силно си взаимодействат с повърхностните силанолни групи. Друга възможна причина за наблюдаваните ефекти е слабата достъпност на MnO_x частиците, локализираните в порите на носителя. ТПР профилите на всички би-компонентни образци, нанесени върху SBA-15, показват единичен ефект, който е отместен към по-ниски температури и съответства на по-висока степен на редукция в сравнение с моно-компонентния образец. Наблюдаваният ефект вероятно се дължи на формирането на шпинелоподобна Cu_xMn_{3-x}O₄ фаза, в която медните йони благоприятстват редукцията на мангановите йони и обратно. Този синергетичен ефект се контролира от съотношението Cu/Mn и се доказва от повишената асиметрия на ДТГ пиковете, отместени към по-високи температури с намаляване на медното съдържание. Подобен ефект се наблюдава и при SiO₂

модификациите само при ниско отношение Cu/Mn. В сравнение с SBA-15 образците, при материалите нанесени върху SiO₂ (фиг. 22б) редукцията започва при по-висока температура, а степента на редукция не надхвърля 85 %, което в съответствие с XRD анализите, се дължи на по-ниската дисперсност на металоксидните частици. За образеца 4Cu2Mn/SiO₂ се регистрира съществено отместване на ДТГ ефекта към по-високите температури. Съгласно данните от рентгеновия анализ, този ефект се дължи на сегрегирала CuO фаза, която не е включена в шпинелна структура. Следователно, ТПР данните ясно доказват по-доброто взаимодействие между медните и манганоксидните частици в случая когато са нанесени върху порестата структура на SBA-15.

На фиг. 23 е представено каталитичното окисление на етилацетат до CO₂ върху получените мед-манганови модификации върху SBA-15 и SiO₂. Конверсията на етилацетата започва в интервала 530-550 K и основен продукт е CO₂. Като странични продукти са регистрирани етанол, ацеталдехид и оцетна киселина. Моно-компонентните SiO₂-модификации показват близка каталитична активност и по-висока селективност до страничните продукти за Mn/SiO₂. Счита се, че върху мангановия оксид може да се реализира и алтернативен механизъм на окисление на етил ацетата, при който последният се разлага с образуване на етилен и оцетна киселина. Възможността окислението на етилацетата да протече по различни механизми върху медните и мангановите частици може до голяма степен да обясни различията в каталитичното поведение на двата монокомпонентни образци. Всички би-компонентни катализатори, нанесени върху SiO₂, показват по-висока каталитична активност в сравнение с моно-компонентните. Този ефект е по-добре изразен за образците с ниско отношение Cu/Mn. Като се вземат под внимание данните от ТПР изследванията, този ефект може да се свърже с по-лесното отделяне на кислород от решетката на образувалия се шпинел. Обикновено наличието на два Jahn–Teller йони, какъвто е случаят на мед-манганоксидната шпинелна фаза, затруднява изясняването на връзката между каталитичните свойства на образците и техния състав. CuMnO₄ притежава „нормална” шпинелна структура с кубична симетрия. С нарастване на температурата той може да се разпадне до смесенооксидна фаза със състав Cu_xMn_{3-x}O₄ и Mn₂O₃ или CuO. Медните йони заемат предимно тетраедричните места в Cu_xMn_{3-x}O₄ като този ефект се засилва при нарастване на x. Конкурентните ефекти на Jahn–Teller йоните в тетраедричната и октаедричната металооксидни подрешетки играят решаваща роля при определяне структурата на шпинела и прогнозирането на каталитичното поведение на

тези материали. Може да се очаква увеличаване на броя на медните йони в тетраедрична позиция с нарастване на съотношението Cu/Mn. Това води до понижен достъп на реагентите до медните центрове в сравнение с разположените в октаедрична позиция манганови йони. В резултат на това се понижава редуцируемостта и каталитичната активност по Mars van Krevelen механизъм.



Фигура 23. Конверсия на етилацетат с повишаване на температурата за SiO₂- (а) и SBA-15 (б) модификациите.

Подобна зависимост на каталитичното поведение от състава на катализаторите не се наблюдава за SBA-15 модификациите. В този случай за всички би-компонентни образци се наблюдава много по-ниска активност в сравнение с Mn/SBA-15. Като се вземат под внимание данните от азотната физисорбция, този резултат може да се свърже със слабата достъпност на финодиспергираните смесенооксидни частици, локализиращи предимно в микро- и мезопорите на носителя. В същото време, високата активност на Mn/SBA-15 се свързва с образуването на финодисперсни и лесно достъпни, поради локализация на външната повърхност мангановооксидни частици.

В заключение на направените изследвания може да отбележи, че подредената пореста структура на SBA-15 благоприятства в по-голяма степен близкия контакт между медните и манганоксидните наночастици, което води до формирането на финодисперсна Cu_xMn_{3-x}O₄ фаза. Облекченият пренос на кислород в тези смесенооксидни частици повишава каталитичната активност в окислението на етилацетат, когато като носител се използва SiO₂. Локализацията на тези частици в микро-мезопорестото пространство на SBA-15 затруднява достъпа на реагентите до тях, което води до понижаване на каталитичната активност.

Изводи

1. Доказано е, че масивните би-компонентни мед-цериевооксидни катализатори, получени чрез съутаяване на съответните нитратни прекурсори, не са механична смес от индивидуални оксиди. На границата на оксидните частици се изгражда „интерфейсен слой”, състоящ се от изоморфно заместени в цериевооксидната кристална решетка медни йони и кислородни дефекти. При високо съдържание на мед в образците, меднооксидните частици изграждат високодисперсен слой върху CeO_2 частици който се стабилизира от „интерфейса” между двете оксидни фази и обуславя висока активност в пълно окисление на етил ацетат.
2. Присъствието на инертен носител (SiO_2) променя механизма на взаимодействие между мед-цериевооксидните частици. Предложен е „сандвич” тип модел, при който цериевооксидните частици се отлагат преимуществено върху силикатната повърхност, а върху тях се формират високодисперсни меднооксидни частици, стабилизирани чрез интерфейсен слой. Показано е, че ролята на силикатния носител до голяма степен се свежда до контролиране на контакта между различните оксидни частици чрез повишаване на дисперсността на цериевооксидната фаза.
3. Независимо от състава, би-компонентните катализатори, нанесени върху силикатен носител проявяват по-висока активност от съответните им масивни аналози, което се контролира от съотношението на медните йони в различно състояние: ниско активни, включени в „интерфейсен слой” и високо активни, включени във финодисперсна меднооксидна фаза, стабилизирана върху цериевата повърхност, като оптимален състав за постигане на висока каталитична активност се постига при $\text{Cu}:\text{Ce}$ съотношение 2:1.
4. Формирането на активна мед-цериевооксидна фаза в силикатните носители може съществено да се контролира чрез структурните особености на силикатния носител. Подредената 3-дименсионална мезопореста структура на KIT-6 води до формирането на близки по размер финодисперсни цериевооксидни кристалити в мезопорите, което подобрява контакта с медните частици дори при високо отношение Cu/Ce . Обратно, 2-дименсионалната пореста структура на SBA-15 ограничава взаимодействието между различните металооксидни частици чрез сегрегиране на част от меднооксидната фаза на външната повърхност и този ефект е по-силно изразен с нарастване на отношението Cu/Ce в образците. За разлика от масивните и нанесени върху SiO_2 материали, контролираният масопренос в мезопорестите модификации осигурява оптимален състав на катализаторите $\text{Cu}:\text{Ce}=1:2$.

5. Би-компонентните мед-цериевооксидни системи, нанесени върху SnO_2 с високо съдържание на мед показват висока каталитична активност и селективност в окисление на етилацетат, което се дължи на стабилизиране на финодисперсен CuO , както върху SnO_2 , така и върху сложен Cu-Ce-Sn оксиден интерфейсен слой. Малка добавка от CuO към Ce/SnO_2 води до висока степен на инкорпориране на медни йони в цериевооксидната решетка, което понижава каталитичната активност и селективност в пълно окисление на етилацетат.

6. Чрез вариране условията на синтез са получени високо активни наноразмерни мезопорести цериевооксидни катализатори за пълно окисление на етилацетат. Най-благоприятни условия за синтез са установени при използване на СТАВ като структурно направляващ агент, NH_3 като утаител и температура на третиране 573 K . Модифицирането на получените цериевооксидни материали с малки количества меден и манганов оксид (1.5%) съществено подобрява каталитичната активност, но този ефект зависи от температурата на предварително третиране на цериевооксидния носител.

7. Подредената пореста структура на SBA-15 благоприятства близкия контакт между медните и манганоксидните наночастици, което води до формирането на финодисперсна $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ шпинелна фаза. Облекченият пренос на кислород в тези смесенооксидни частици повишава каталитичната активност в окислението на етилацетат, когато като носител се използва SiO_2 . Локализацията на тези частици в микро-мезопорестото пространство на SBA-15 затруднява достъпа на реактантите до тях и води до понижаване на каталитичната активност.

Приноси

1. За първи път е направено задълбочено изследване на изграждането на активните центрове в нанесени мед-цериевооксидни катализатори в зависимост от структурата на носителя чрез съпоставяне на модификации на мезопорести силикати с различна топология на порите. За първи път е изучено формирането на активната фаза в мед-цериевооксидна система, нанесена върху наноразмерен мезопорест SnO_2 .

2. Развита е нова представа за формирането на активните центрове в мед-цериевооксидни катализатори от нанесен тип. Доказано е, че високата каталитична активност се промотира от формирането на фино дисперсни меднооксидни частици, които се стабилизират върху цериевите кристалини чрез интерфейсен слой от изоморфно включени в цериевооксидната решетка медни йони.

Списък на публикациите, включени в дисертацията

1. Г. Исса, Т. Цончева, М. Димитров, „Модифицирани с маден и цериев оксид SBA-15 мезопорести силикати като катализатори за елиминирание на индустриални замърсявания с летливи органични съединения”, Годишник, Четвърта балканска научна конференция „Наука, обаразуването и изкуството през 21-ви век”, Благоевград 2012, 371-377.
2. Т. Tsoncheva, G. Issa, T. Blanco, M. Dimitrov, M. Popova, S. Hernández, D. Kovacheva, G. Atanasova, J. M. López Nieto, „*Catalytic VOCs elimination over copper and cerium oxide modified mesoporous SBA-15 silica*”, Applied Catalysis A: General, 453 (2013) 1-12.
3. Т. Tsoncheva, G. Issa, T. Blasco, P. Concepcion, M. Dimitrov, S. Hernández, D. Kovacheva, G. Atanasova, J. M. López Nieto, „*Effect of silica support on the formation of active sites in copper and cerium oxide catalysts for ethyl acetate oxidation*”, Journal of Colloid Interface Science, 404 (2013) 155–160.
4. Т. Tsoncheva, G. Issa, J. M. Lopez Nieto, T. Blasco, P. Concepcion, M. Dimitrov, G. Atanasova, D. Kovacheva, „*Pore topology control of supported on mesoporous silicas copper and cerium oxide catalysts for ethyl acetate oxidation*”, Microporous and Mesoporous Materials 180 (2013) 156–161.
5. Т. Tsoncheva, G. Issa, I. Genova, M. Dimitrov, „*Formation of catalytic active sites in copper and manganese modified SBA-15 mesoporous silica*”, Journal of Porous Materials, 20 (2013) 1361-1369.
6. G. Issa, M. Dimitrov, T. Tsoncheva, „*Copper containing multicomponent nanocomposites as catalysts for VOCs elimination*”, Nanoscience & Nanotechnology, 2013, 49-52.
7. G. Issa, M. Dimitrov, R. Ivanova, T. Tsoncheva, „*Preperation of nanosized ceria and application as catalyst in ethylacetate combustion*”, Nanoscience & Nanotechnology, 2014, 29-32.
8. G. Issa, I. Genova, M. Dimitrov, V. Dal Santo, A. Gallo, M. Marelli, T. Tsoncheva, „*Effect of mesoporous silica topology on the formation of active sites in mono- and bi-component copper containing catalysts*”, „Advanced Micro and mesoporous Materials”, Topics in chemistry and material science, 7 (2014) 61-72.

Списък на забелязани цитати върху публикациите, включени в дисертацията

На работа „Catalytic VOCs elimination over copper and cerium oxide modified mesoporous SBA-15 silica” (9 цитата):

1. Yan, Y., Wang, L., Zhang, H., „Catalytic combustion of volatile organic compounds over Co/ZSM-5 coated on stainless steel fibers”, Chemical Engineering Journal 255 (2014), pp. 195-204.
2. Chen, H., Zhang, H., Yan, Y., „Fabrication of porous copper/manganese binary oxides modified ZSM-5 membrane catalyst and potential application in the removal of VOCs”, Chemical Engineering Journal 254 (2014), pp. 133-142.
3. Czaplinska, J., Sobczak, I., Ziolk, M., „Bimetallic AgCu/SBA-15 system: The effect of metal loading and treatment of catalyst on surface properties”, Journal of Physical Chemistry C 118 (24) (2014), pp. 12796-12810.
4. Zhou, G., Lan, H., Gao, T., Xie, H., „Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts”, Chemical Engineering Journal 246 (2014), pp. 53-63.
5. Chen, H., Zhang, H., Yan, Y., „Gradient porous Co-Cu-Mn mixed oxides modified ZSM-5 membranes as high efficiency catalyst for the catalytic oxidation of isopropanol”, Chemical Engineering Science 111 (2014), pp. 313-323.
6. Pérez, A., Molina, R., Moreno, S., „Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors”, Applied Catalysis A: General 477 (2014), pp. 109-116.
7. Phung, T.K., Carnasciali, M.M., Finocchio, E., Busca, G., „Catalytic conversion of ethyl acetate over faujasite zeolites”, Applied Catalysis A: General 470 (2014), pp. 72-80.
8. Lin, L.-Y., Bai, H., „Salt-templated synthesis of Ce/Al catalysts supported on mesoporous silica for acetone oxidation”, Applied Catalysis B: Environmental 148-149 (2014), pp. 366-376.
9. Lu, Y., Xiao, S., Gao, R., Li, J., Sun, Q., „Improved weathering performance and wettability of wood protected by CeO₂ coating deposited onto the surface”, Holzforschung 68 (3) (2014), pp. 345-351.

На работа „Effect of silica support on the formation of active sites in copper and cerium oxide catalysts for ethyl acetate oxidation” (1 цитат):

1. Huang, C.-C., Wu, M.-S., Chen, C.-L., Li, Y.-B., Ho, K.-C., Chang, J.-S., “Preparation of silica particles doped with uniformly dispersed copper oxide nano-clusters” Journal of Non-Crystalline Solids, 381 (2013), pp. 1-11.

На работа „Pore topology control of supported on mesoporous silicas copper and cerium oxide catalysts for ethyl acetate oxidation” (1 цитат):

1. Zhou, G., Lan, H., Gao, T., Xie, H., „Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts”, Chemical Engineering Journal 246 (2014), p.p. 53-63.

На работа „Formation of catalytic active sites in copper and manganese modified SBA-15 mesoporous silica” (1 цитат):

1. Giralde, L., Gonzalez-Navarro, M.F., Moreno-Pirajan, J.C., „Microcalorimetric study of the catalytic properties of SBA-15 modified with Cu or Fe for adsorption/oxidation of methyl”, Oriental Journal of Chemistry 29 (4), (2013), pp. 1297-1309.