



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



инж. Изабела Георгиева Генова

***ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА КОНТРОЛ НА ДИЗАЙНА НА
НАНЕСЕСИ ВЪРХУ ПОРЕСТИ НОСИТЕЛИ МЕТАЛ/МЕТАЛОКСИДНИ
КАТАЛИЗАТОРИ ЗА РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ КАТО ВЪЗМОЖНОСТ ЗА
ИЗПОЛЗВАНЕТО МУ КАТО НОСИТЕЛ НА ВОДОРОД***

<<< А В Т О Р Е Ф Е Р А Т >>>

**на дисертационен труд за присъждане на научната и образователна степен
"ДОКТОР"**

**професионално направление 4.2. "Химически науки",
научна специалност "Нефтохимия и нефтохимичен синтез"**

София, 2016 г.



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



инж. Изабела Георгиева Генова

***ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА КОНТРОЛ НА ДИЗАЙНА
НА НАНЕСЕСИ ВЪРХУ ПОРЕСТИ НОСИТЕЛИ
МЕТАЛ/МЕТАЛОКСИДНИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА РАЗЛАГАНЕ НА
МЕТАНОЛ КАТО ВЪЗМОЖНОСТ ЗА ИЗПОЛЗВАНЕТО МУ КАТО
НОСИТЕЛ НА ВОДОРОД***

<<< А В Т О Р Е Ф Е Р А Т >>>

**на дисертационен труд за присъждане на научната и образователна степен
"ДОКТОР"**

професионално направление 4.2. "Химически науки",
научна специалност "Нефтохимия и нефтохимичен синтез"

Научни ръководители:

проф. дн Тания Цончева- Христова
доц. д-р инж. Радостин Николов

Научен консултант:

доц. д-р Момчил Димитров

София, 2016 г.

Дисертационният труд съдържа 263 страници. Включва 87 фигури, 5 схеми и 25 таблици. Библиографията обхваща 634 заглавия.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от обединено научно звено на колоквиум "Термични и каталитични превръщания на въглеводороди" при ИОХЦФ-БАН на 07.06.2016 г. Докторанът е зачислен на самостоятелна форма на обучение по професионално направление 4.2. "Химически науки", специалност "Нефтохимия и нефтохимичен синтез" към Институт по органична химия с Център по фитохимия при БАН.

Изследванията в дисертационната работа са извършени в:

1. лаб. "Органични реакции върху микропорести материали", както и частично в:
2. Институт по молекулярни технологии, CNR, Милано, Италия
3. Институт по ядрени изследвания, УАН, Дебрецен, Унгария

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на от ч. в зала 111 „Б. Куртев” в ИОХЦФ при БАН, кв. „Гео Милев”, ул. „Акад. Г. Бончев”, бл.9, на открито заседание на Научното жури в състав:

1. проф. д-р Нарцислав Петров (ИОХЦФ, БАН)
2. проф. д-р Татяна Табакова (ИК, БАН)
3. проф. д-р Люба Илиева (ИК, БАН)
4. доц. д-р Александър Елиас (ИК, БАН)
5. проф. дн Таня Цончева (ИОХЦФ, БАН)

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОХЦФ при БАН - стая 206, кв. „Гео Милев”, ул. „Акад. Г. Бончев”, бл.9.

Въведение:

Утвърждаващата се тенденция за изчерпване на традиционните източници на горива и енергия в световен мащаб, заедно с проблемите, произтичащи от замърсяването на околната среда все по-осезателно поставят въпроса за търсене на нови алтернативни източници. Метанолът е перспективен алтернативен източник на енергия поради своята мобилност да се трансформира лесно по различни реакционни маршрути, в резултат на което се получават ценни за индустрията химикали и горива. Съществено предимство е възможността за получаването му по вече добре утвърдени технологии от редица достъпни, включително и възобновяеми алтернативни източници. Каталитичното му разпадане разкрива възможности за получаване на газови смеси, съдържащи CO, водород и метан, които могат да бъдат използвани като гориво в двигателите с вътрешно горене, горивните елементи и газовите турбини. Успешното прилагане на този подход изисква разработването на ефективни катализатори, отличаващи се не само със своята висока активност, стабилност и селективност, но и от икономическа гледна точка, с ниска цена и възможност за работа при относително ниски температури. Възможно решение в тази насока е използването на преходни метали или техни оксиди при условие, обаче, че се намерят пътища за подобряване на тяхната активност. В последните години, развитието на нанотехнологиите и усилията в изследването на свойствата на материалите в наносъстояние имат ключова роля за решаването на този проблем. Основателно обаче се поставя въпросът за стабилизиране на частиците във високодисперсно състояние. В последните години перспективите в тази насока са особено благоприятни с откриването на мезопорестите силикатни материали. Усъвършенстването на методите за техния синтез, върху което понастоящем се работи усилено, доведе до създаването на материали с различна морфология, висока специфична повърхност и добре развита пореста структура, изградена от пори с различен размер, форма и топология. Предизвикателство в това отношение представляват и разработените напоследък оригинални методи за синтез на мезопорести оксиди на преходни метали. Последните могат да се разглеждат не само като потенциални носители за стабилизирането на наноразмерни метал/металооксидни наночастици, но и като катализатори, доколкото те притежават собствена каталитична активност. Варирането на свойствата на порестите материали, използвани като матрица за стабилизиране на метал/металооксидни наночастици, както и изборът на подходящ метод за нанасяне на активната фаза върху тях до голяма степен определя свойствата на материалите. Такъв комплексен подход е от съществено значение и представлява мощна и ефективна стратегия при моделирането на катализатори. Приложението на тези материали като катализатори е обект на интензивни изследвания, но днес възникват редица въпроси, произтичащи от сложността на композитната система. Ето защо, за да се изучат уникалните свойства на наноразмерните частици е необходимо използването на комплекс от различни физикохимични техники и подходящи каталитични тестове. Необходимо е и развитието на оригинални методи за оценка на природата на каталитично активните центрове и на механизма на процеса върху тях, което да послужи за изграждането на научнообоснован подход при оптимизиране на състава на катализаторите и методите за тяхното получаване.

Цели и основни задачи:

Цел на настоящото изследване е да се проследят възможностите за регулиране на състоянието на метал/металооксидни наночастици чрез нанасянето им върху порести материали, различаващи се по своите текстурни и повърхностни характеристики, при вариране на методите на тяхното нанасяне. От практическа гледна точка, интерес представлява приложението на тези композитни материали като катализатори за разпадане на метанол до водород и CO с оглед използването му като алтернативно гориво или като редуктор за обезвреждане на емисии от азотни оксиди. От особен интерес е разработването на научно обоснован подход за контрол на тези каталитични свойства чрез задълбочаване на познанието върху природата на каталитично активните центрове и механизма на процеса, както и понижаването на цената на катализаторите чрез използването на евтини и достъпни преходни метали, и оптимизиране на количеството на активната фаза чрез поддържането ѝ във високодисперсно и подходящо окислително състояние.

Основни подходи при реализирането на поставената цел са:

- ✓ разработване на нови техники за нанасяне и контрол на състоянието на метал/металооксидни наночастици в мезопорестите материали в зависимост от фазовия състав на активната фаза и специфичните особености на носителите;
- ✓ използване на различни съвременни физикохимични методи за комплексно характеризирание на състоянието на получените композити и промените, които настъпват с тях под влияние на реакционната среда;
- ✓ разработване на нови, оригинални методи за оценка на природата на каталитичноактивните центрове и механизма на реакцията върху тях.

За постигане на поставената цел бяха поставени следните конкретни задачи:

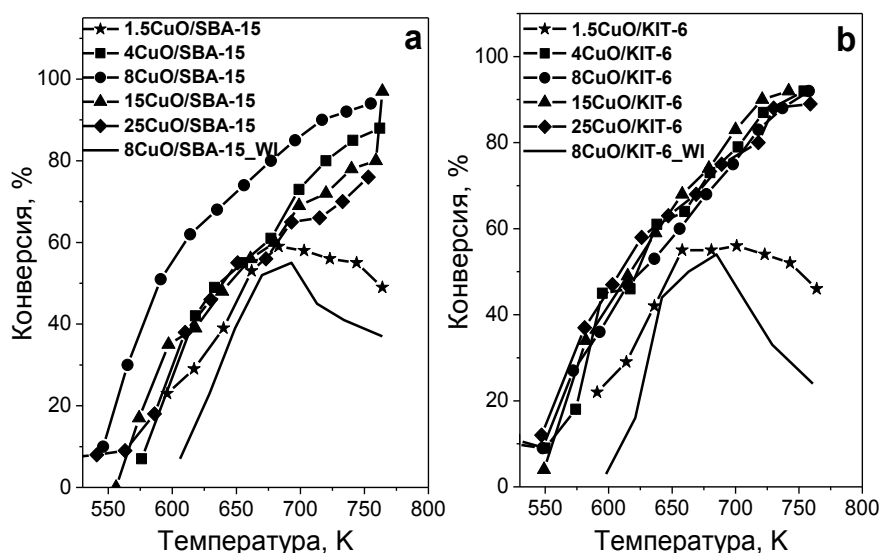
1. Изследване на влиянието на топологията на мезопорестата структура на силикатни носители върху формирането на нанесената върху тях медна/меднооксидна фаза чрез използването на конвенционални методи и разработването на нови модифициращи техники, използването на силикатни носители с различни текстурни характеристики (SBA-15, KIT-6, SiO₂) и оптимизиране на количеството на нанесената активна фаза.
2. Изследване на влиянието на природата на носителя върху формирането на активна медна/меднооксидна фаза при различни методи на нанасянето ѝ чрез съпоставяне на силикатните порести носители с мезопорест ZrO₂.
3. Изследване на влиянието на добавки от оксиди на Mn или Co върху състоянието на меднооксидната активна фаза в зависимост от текстурата на силикатния носител или използваната техника на нанасяне на активната фаза.
4. Изясняване на природата на активните центрове и механизма на процеса чрез използването на нетрадиционни подходи като разлагането на ¹¹C-метанол при селективно покритие на повърхността на катализаторите и *in situ* FTIR изследвания на превръщане на метанол.

<<< РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ >>>

1. Регулиране на състоянието на нанесена върху мезопорести силикати медна/меднооксидна фаза чрез препаративния метод и порвата структура.

1.1. Мед-модифицирани KIT-6 и SBA-15, получени чрез модифициран метод на омокряне.

Получаването на нанесени наноструктурирани катализатори все още е предизвикателство поради трудностите, свързани с хомогенното диспергиране на активната фаза върху носителя. Някои предходни изследвания в лаборатория «ОРММ» на ИОХЦФ-БАН показаха, че при нанасянето на медни частици, чрез традиционния метод на импрегниране върху мезопорести силикати от типа MCM-41 (хексагонална структура) и MCM-48 (кубична структура), топологията на порите на носителя има определящо значение, но този ефект до голяма степен зависи от метода на нанасяне. Този резултат постави въпроса за разширяване на познанията в тази насока като за целта в качеството на носители на медна/меднооксидна фаза бяха подбрани недостатъчно изучените до този момент по-широкопорести мезопорести силикати с приблизително еднакви текстурни характеристики (специфична повърхност, поров обем, среден размер на порите), но различна топология на порвата структура: 2-дименсионална (SBA-15) и 3-дименсионална (KIT-6). Състоянието на активната фаза бе изследвано при изменение на нейното съдържание в широк интервал (1.5-25 wt. %). За нанасянето на медната фаза бе разработен модифициран метод на омокряне (MWI), основаващ се на неколккратно импрегниране на силиката с воден разтвор на меден нитрат с подбрана концентрация и междинни изсушавания във вакуум. След разлагане на медния прекурсор във въздух при 773 K, част от получените модификации бяха редуцирани във



Фигура 1. Конверсия на метанол върху различните SBA-15 (a) и KIT-6 (b) модификации, получени чрез модифициран метод на омокряне.

водород при 523 K. За сравнение бяха получени избрани медни модификации (8 wt.% Cu), в които активната фаза бе нанесена чрез традиционен метод на омокряне. Данните от каталитичните тестове (фиг.1) показваха, че при всички получени материали превръщането на метанола започва при температури над 550-570 K като при 750 K в повечето случаи е регистрирана над 90% конверсия. Основен въглерод-

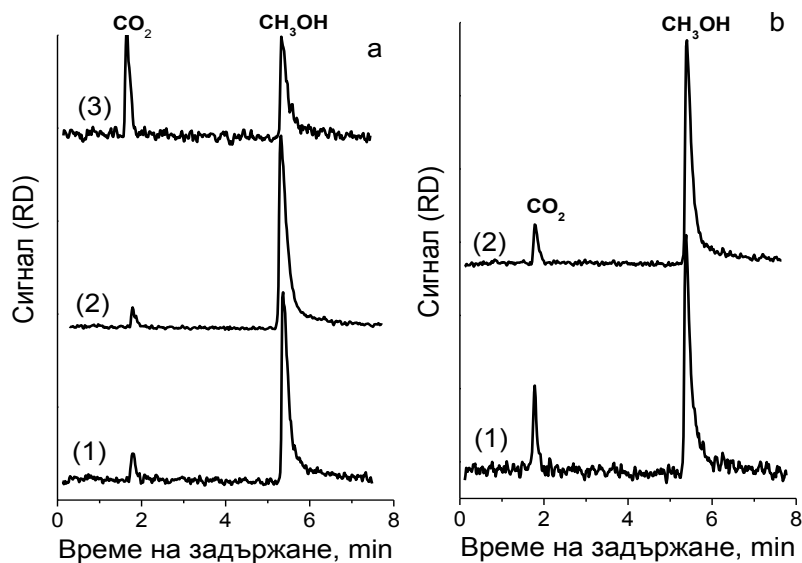
съдържащ продукт от разлагането на метанола е CO, а като странични продукти са регистрирани метилформиат (MF) (10-14%), CO₂ (9-10%), CH₄ (2-3%) и диметил етер (DME) (1-3%). Всички

КІТ-6 модификации показват близка каталитична активност, независимо от широките граници на изменение на съдържанието на мед в тях. При модификациите на SBA-15, най-висока каталитична активност е регистрирана за 8CuO/SBA-15. Може да се допусне, че наблюдаваният сложен ход на конверсионните криви с повишаване на температурата се дължи на изменения в състава на катализаторите по време на реакцията. Това предположение бе добре илюстрирано с каталитичното поведение на модификациите в изотермични условия, където след 3 часа работа на катализаторите при 650 К бе регистрирано понижение на каталитичната активност около 1.5 до 2 пъти, съответно за 8CuO/SBA-15 и 8CuO/КІТ-6. За сравнение, търговски мед-съдържащ катализатор за нискотемпературна конверсия на СО с водна пара в тези условия показва много по-бърза дезактивация. Получените резултати демонстрират, че формирането на активната медна фаза е сложен процес, който протича не само по време на получаването на катализаторите, но също и в хода на реакцията под влияние на реакционната среда и този процес се влияе съществено от топология на порите на мезопорестата матрица. С цел да се изучи този ефект, при игнориране на редуционните промени в нанесената меднооксидна фаза под влияние на реакционната среда, бяха проведени каталитични експерименти след предварителна обработка на образците във водород. Така третираните катализатори показаха също понижение на каталитична активност с времето. Този резултат бе основание да допуснем, че каталитичното поведение на образците вероятно е повлияно не само от окислителното състояние на медта, но също и от дисперсността, локализацията и мобилността на медната фаза в порестата структура на силикатната матрица.

За да се получи по-ясна представа за влиянието на топологията на силикатния носител върху нане-

сената активна фаза, бяха проведени каталитични експерименти с ^{11}C -метанол (фиг. 2). Чрез прилагане на оригинални процедури на адсорбция и десорбция на $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ и $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ бе постигнато избирателно покритие на каталитично-активните центрове с тези молекули при запазване на обща ниска степен на покритие на повърхността (*процедури А и В*). Включването на радиодетектор заедно с традиционния пламъчно-йонизационен детектор по време на газ-хроматографски анализ позволи не само повишаване на чувствителността на измерванията, но също едновременното проследяване на

превърщането на $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ и $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ молекулите върху различните центрове. На базата на наблюдаваните резултати бе предложен реакционен механизъм, включващ като първа стъпка



Фигура 2. Конверсия на ^{11}C -метанол върху 8CuO/S след различни адсорбционни процедури при $T=523\text{ K}$ (a) **процедура А**: криви (1) 8CuO/SBA-15, (2) 8CuO/КІТ-6, (3) използван в каталитичният тест в реакция от поточен тип 8CuO/КІТ-6 образци; (b) **процедура В**: криви (1) 8CuO/SBA-15, (2) 8CuO/КІТ-6 образци.

взаимодействие на метанола с повърхността и образуване на повърхностни метокси интермедиати и последващото им превръщане до алдехидни структури (маршрут 2) (Схема 1). С участието на

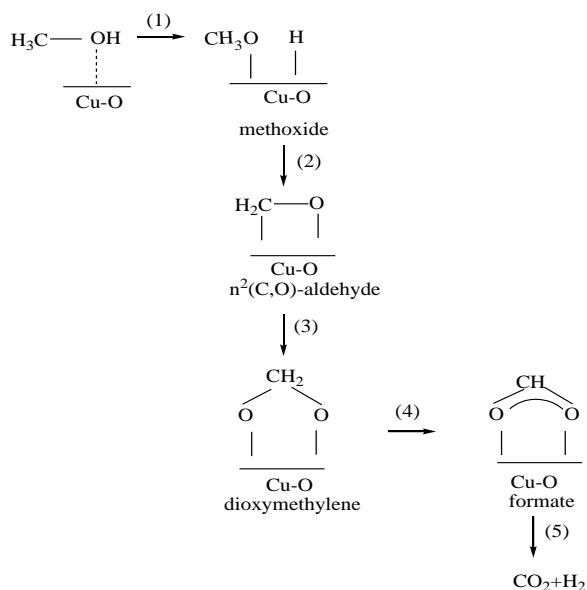
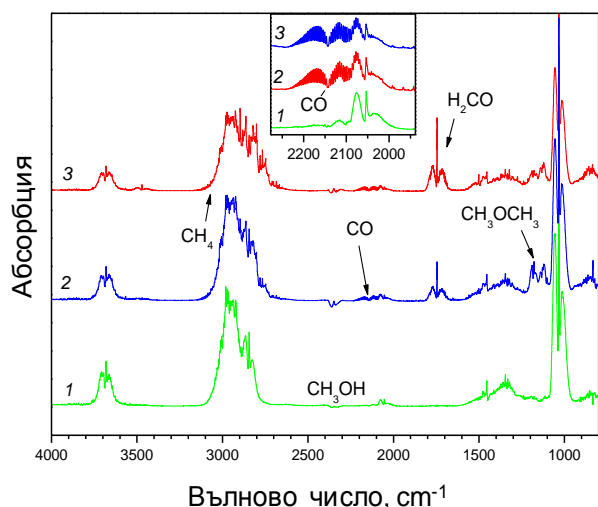


Схема 1. Възможен реакционен маршрут на разпадане на метанол върху мед-модифицирани мезопорести силикати чрез модифициран метод на омекряне.

при отработения в каталитичния тест 8CuO/KIT-6(cat) образец в сравнение със свежия му аналог е доказателство за влияние на реакционната среда върху формирането на нанесената активна фаза.



Фигура 3. FTIR спектри на газова фаза при налягане на метанола (2.0 kPa) (1) и след взаимодействие (при 723 K за 15 min.) с 1.5CuO/KIT-6 предварително евакуиран при 373 K (2) или редуциран при 523 K (3).

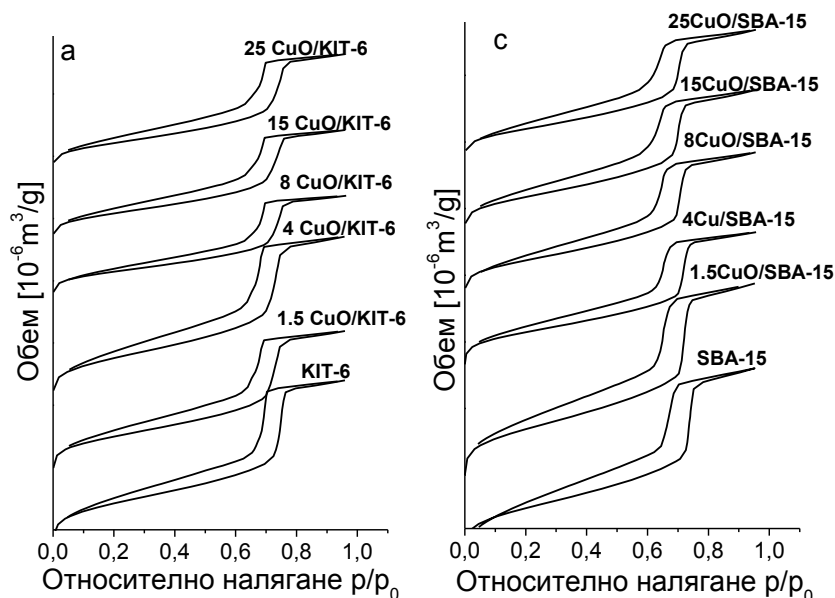
и 1745 cm^{-1}), метан (в интервал 3560- 3070 cm^{-1}) и DME (1178 и 1120 cm^{-1}), доказва още веднъж по-високата активност на катализаторите след редуция. Би могло да се допусне, че формирането на DME протича с участието на Люисови киселинни центрове, които вероятно представляват ниско

кислород от катализатора, последните се трансформират до диоксиметиленови (маршрут 3) и формиатни структури (маршрут 4), които се разлагат до CO_2 . Независимо от вида на използвания силикатен носител, бе наблюдавано нарастване на каталитичната активност с повишаване на степента на покритие на повърхността с $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$. В съответствие с данните получени при изследване на реакцията в поточен реактор, в тези условия по-висока конверсия бе регистрирана за 8CuO/SBA-15 в сравнение с 8CuO/KIT-6, което свидетелства за присъствие на повече силно адсорбиращи центрове в първия образец. Наблюдаваните особености могат да се свържат с по-висока дисперсност и/или достъпност на медните частици в силикатната матрица на SBA-15. Наблюдаваната по-висока каталитична активност

Много интересен е също резултатът от сравняването на поведението на окислените и редуцираните образци с най-ниско съдържание на мед (1.5 wt.%). Докато превръщането на метанола върху окислените (1.5CuO/S) образци се характеризира с максимум при 680 K, то при редуцираните им аналози бе наблюдавано непрекъснато повишение на активността с температурата. За да се изяснят различията в каталитичното поведение бе проведен *in situ* каталитичен тест в инфрачервена клетка. Регистрираното (Фиг. 3) понижение на интензитета на ивицата при 1033 cm^{-1} , типична за метанола, съответно с 20% за окисления и 35% за редуцирания образец, което се съпътства с формиране на CO (2143 cm^{-1}), формалдехид (3470, 2816, 2754

координирани катионни медни частици. Присъствието на формалдехид в продуктите на реакцията и при двата образца доказва значението му като първичен продукт при разпадането на метанола, както върху окислената, така и върху редуцираната медна фаза съгласно схема 1.

За по-задълбочена интерпретация на получените каталитични резултати, образците бяха комплексно изследвани с различни физикохимични методи. Информация за текстурните характеристики на материалите бе получена чрез физисорбция на азот при 77 К. Изотермите се



Фигура 4. N₂ физисорбционни изотерми на мед-модифицирани KIT-6 (a) и SBA-15 (b) чрез модифициран метод на омокряне.

Таблица 1. N₂ физисорбционни характеристики на силикатните носители и техните модификации, получени чрез MWI метод.

Образец	A _{ВЕТ} , m ² /g	ΔA _{ВЕТ} , %	V _t , cm ³ /g	ΔV _t , %	r _p , nm
SBA-15	845		1.21		3.2
1.5Cu/SBA-15	817	3	1.17	3	3.2
4CuO/SBA-15	555	32	0.83	29	3.2
8CuO/SBA-15	573	32	0.88	27	3.0
15CuO/SBA-15	569	33	0.87	28	2.8
25CuO/SBA-15	515	39	0.80	34	2.8
KIT-6	813		1.12		3.5
1.5Cu/KIT-6	662	18	0.94	16	3.2
4CuO/KIT-6	711	12	1.07	5	3.2
8CuO/KIT-6	453	44	0.67	40	3.3
15CuO/KIT-6	477	41	0.72	36	3.2
25CuO/KIT-6	470	42	0.75	33	3.4

*A_{ВЕТ}-специфична повърхност, определена по ВЕТ метод, V_t-общ поров обем, r_p-среден радиус на порите, определен по DFT метод.

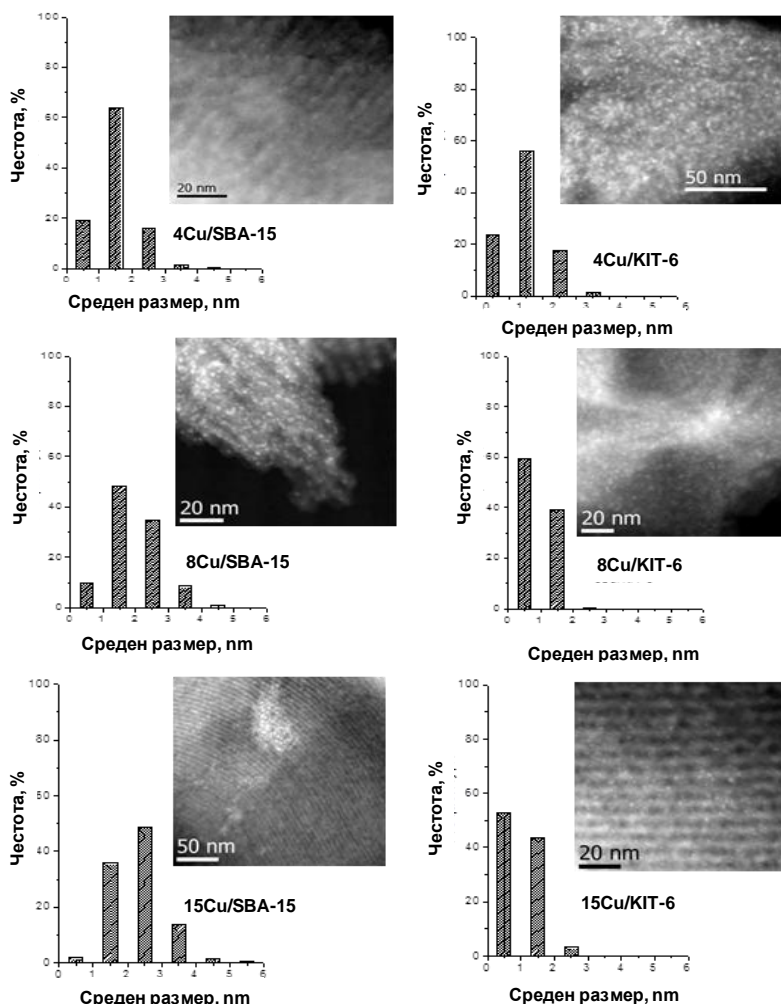
лира отлагането на мед в мезопори, като оптималното съдържание на мед е около 4-8 wt. % за SBA-15 и 8-15 wt. % за KIT-6.

Появата на характерните рефлексии в рентгеновите дифрактограми в областта на големите ъгли доказва, че наред с CuO частици локализиращи в порите на носителите, присъства и малка

характеризират с типичния за мезопорестите материали, чиято структура е изградена от цилиндрични мезопори, IV тип с H1 хистерезис и стръмен скок поради капилярна кондензация при относително налягане P/P₀= 0.6-0.8 (Фиг. 4). Адсорбционните данни, както и рентгенограмите на образците в областта на малките ъгли, доказаха запазване на порестата структура след нанасяне на медната фаза. Наблюдаваното намаление на специфичната повърхност и порестия обем, което бе по-ясно изразено при KIT-6 материалите, доказва локализиране на медната фаза до голяма степен в порите на носителя. Отсъствието на добре дефинирана зависимост между текстурните характеристики на носителя и съдържанието на мед (Табл. 1.) за образците на основата на KIT-6 вероятно се дължи на улеснената миграция и агломеризация на медната фаза по време на модифициращата процедура. Данните от азотната физисорбция показаха, че топологията на порите на мезопорестите носители контро-

фракция от по-големи частици със среден размер 25-50 nm, очевидно локализирани на външната повърхност, което е по-добре изразено за KIT-6 модификациите. XRD данните за образците след каталитичен тест показаха нарастване на средния размер на кристалитите, отново по-значително за Cu/KIT-6, както и формиране на по-финодисперсни медни частици. Тези резултати потвърждават по-високата мобилност на медната фаза в 3D-силикатната матрица, както по време на получаване на катализаторите, така и в хода на каталитичния експеримент.

По-хомогенното разпределение на медната фаза в SBA-15 модификациите бе доказано и чрез TEM-EDXS. Резултатите от разпределението на частиците по размер също показва, че доминиращата част от частиците е локализирана в порите на силикатната матрица (Фиг. 5). За тези



Фигура 5. Тъмнополеви TEM изображения и разпределение на частици по размер на мед-модифицирани SBA-15 и KIT-6 образци.

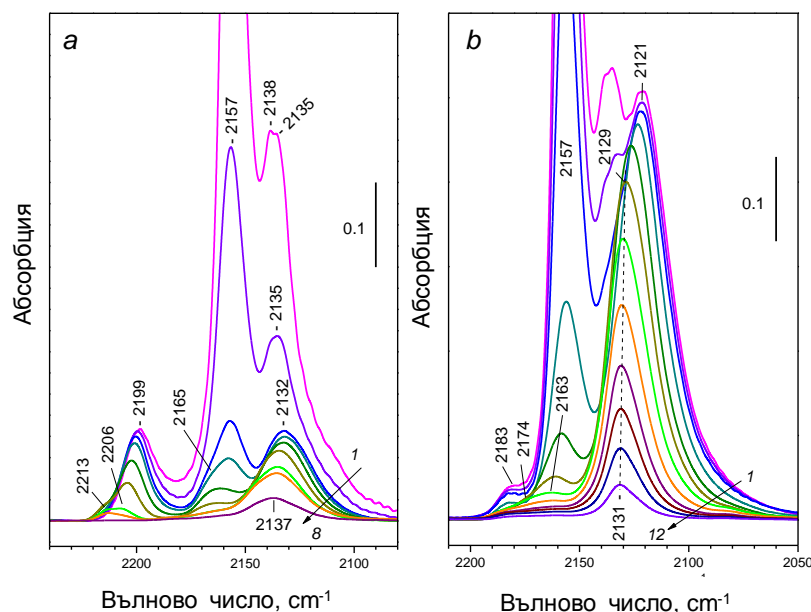
изключва наличието на финодисперсни CuO кристалити, разположени дълбоко в порите, чието количество е по-голямо при 4CuO/KIT-6. Доказва се наличието на по-финодисперсни частици при 8CuO/SBA-15 в сравнение с 8CuO/KIT-6 и следващо нарастване на частиците с увеличаване на съдържанието на мед до 15 wt. %, както и възможност за по-висока степен на експониране на CuO фаза на повърхността при 15CuO/KIT-6. Не се наблюдава съществен ефект от топологията на силикатната матрица при образците с най-високо съдържание на мед (25CuO/S), вероятно поради

частици е показан ясно изразен ефект на нарастване с увеличаване съдържанието на мед при материалите на основата на SBA-15 за разлика от съответните KIT-6 образци, при които диаметърът на медните частици остава по-малък дори при високо съдържание на мед. Резултатите от ТПР-ТГ анализите показаха, че редуцията на образците протича над 420-450 K с добре изразен максимум в интервала 450-470 K и следващи редуционни изменения над 700 K. За всички образци наблюдаваната обща степен на редукция бе по-ниска от теоретично изчислената. Тези ефекти, както и различията в ТПР профилите на различните образци показват присъствие на медни частици с различна дисперсност, чието количество се влияе от съдържанието на медта и от особеностите в силикатната структура. Така например, делът на трудно редуцируемите изолирани йони е по-голям при 1.5CuO/SBA-15 в сравнение с неговия KIT-6 аналог. При двете 4CuO/S модификации не се

високата степен на локализация на медта върху външната повърхност. При ТПР изследването на използваните в каталитичната реакция 8CuO/S образци, бе регистрирана 30 % по-ниска степен на редукция в нискотемпературния интервал. Значително по-тесният максимум в ДТГ профила на отработения CuO/KIT-6 , както и XRD данните, доказват едновременното протичане на процеси на агломерация на медни частици върху външната повърхност и миграция на финодисперсни частици към по-слабо достъпни места в порестата силикатна матрица, което обяснява наблюдаваната «дезактивация» в хода на каталитичния процес. Не се изключва понижението на степента на редукция след реокисление на отработените катализатори да е свързано със стабилизирането на Cu^+ -йони върху силикатния носител, което да потиска тяхното участие в активни $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ или $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+$ редокс двойки.

Присъствието на изолирани медни йони и CuO фаза, която при относително ниско съдържание на мед е по-добре диспергирана върху SBA-15 мезопорестата силикатна матрица, се доказва и от UV-Vis спектрите на образците. Установено е присъствието на Cu-O-Cu олигомерни структури, чието присъствие е доминиращо с увеличаване съдържанието на мед при KIT-6 модификациите. Слабите изменения на ивицата при около 960 cm^{-1} в FTIR спектрите на всички модификации след редукция доказва стабилизирането на изолирани медни йони върху силикатната повърхност.

За по-детайлно характеризирание на специфичното каталитично поведение на катализатора с най-ниско съдържание на мед (1.5 wt.%) бе използвана инфрачервена спектроскопия с адсорбция на молекули-сонди (CO , NO и N_2). Появата на ивицата при 2199 cm^{-1} , която е характерна за карбо-



Фигура 6. FTIR спектри на CO адсорбиран при 100 K върху 1.5CuO/KIT-6 : активирани (а) и редуцирани при 523 K (б) образец. Равновесно налягане на CO при 500 Pa (1) и снимане на спектри под динамичен вакуум при 100 K и повишаващи се температури (2-12).

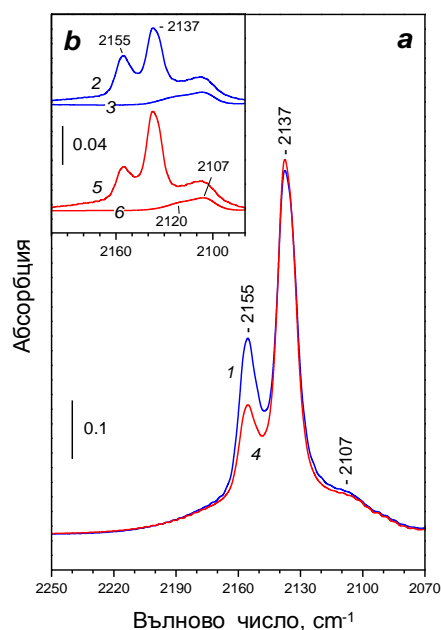
нили на Cu^{2+} при адсорбцията на CO (200 Pa равновесно налягане) за 1.5CuO/KIT-6 (Фиг. 6а), разкрива хетерогенността на Cu^{2+} центровете. Добре различимите компоненти при 2213 и 2206 cm^{-1} доказват наличието на $\text{Cu}^{2+}\text{-CO}$ комплекси на изолирани Cu^{2+} катиони с различна електрофилност. Ивицата при 2132 cm^{-1} , чийто интензитет след 5 min. евакуация на образеца при стайна температура намалява, измествайки се до 2137 cm^{-1} , доказва наличието на $\text{Cu}^+\text{-CO}$ комплекси. Разлагането на последната на три компонента при 2145 , 2136 и 2125 cm^{-1} свидетелства за хетерогенността на Cu^+ центровете. След редукцията на образеца с H_2 ,

адсорбцията на CO при 100 K (Фиг. 6б) показва появата на три основни ивици. Наблюдава се близо 5-кратно нарастване на интензитета на ивицата при 2121 cm^{-1} в сравнение с нередуцирания

образец. Тази ивица и тези при 2183, 2174, и 2161 cm^{-1} могат да бъдат свързани с поликарбонили, формирани от Cu^+ центрове, докато ивицата при 2129 cm^{-1} се дължи на Cu^+-CO комплекси. Тези резултати доказват, че редукцията на образца при 523 К протича предимно до Cu^+ . След повишаване на температурата на редукция до 673 К бе регистрирана ивица, типична за Cu^+-CO , с много по-висока интензивност, но съдържаща и две високочестотни рамена при 2104 cm^{-1} и 2082 cm^{-1} , които се дължат на адсорбиран CO , съответно върху високо и ниско индексни равнини на метална мед.

Хетерогенността на Cu^{2+} центровете бе потвърдена и чрез адсорбция на NO . Ивицата при 1896 cm^{-1} е характерна за $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}$ комплекси, а тези при 1810 и 1707 cm^{-1} – със симетрични и асиметрични трептения на $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ динитрозили. Последните доминират в спектъра на редуцирания образец, което доказва преобладаващото присъствие на Cu^+ . Присъствието на Cu^+ в редуцирания образец е доказано също и чрез адсорбцията на N_2 като молекула сонда с появата на ивица при 2282 cm^{-1} , типична за Cu^+-N_2 комплекси.

За да се изяснят причините за повишаването на каталитичната активност на 1.5Cu/KIT-6 след редукция, бе изследвано превръщането на метанол при 723 К след предварителна евакуация (373 К) или редукция на образца с H_2 (523 К). И в двата случая са регистрирани метокси групи свързани със силиката. В FTIR спектрите при междинни покрития на CO (Фиг. 7) са регистрирани



Фигура 7. FTIR спектри на абсорбиран CO при 100 К върху 1.5CuO/KIT-6: метилиран-нередуциран (1-3) и метилиран-редуциран образец (4-6) Равновесно CO налягане при 500 Pa (1 и 4) и след евакуация при 100 К за 2 (2 и 5) и за 5 минути (3 и 6).

ивици при 2120 и 2107 cm^{-1} , дължащи се на медни карбонили на различни Cu^0 центрове на повърхността. Резултатите показват, че окислителното състояние на медта след взаимодействие с метанол при 723 К е практически еднакво, независимо от това дали образецът първоначално е редуциран с водород. Тези резултати потвърждават предположението, че вероятно разликата в активността се дължи на различното разпределение на медта в порестата структура на носителя. Следователно, формирането на каталитично активни центрове в мед-нанесени мезопорести силикатни материали е сложен процес, който протича не само по време на процедурите на модификация и активация, но също и под действието на реакционната среда. XRD, UV-Vis и TEM анализите доказват, че модифицираният метод на омокряне осигурява

получаването на еднородни и финодисперсни CuO или метални медни наночастици дори при високо съдържание на мед в образците. Това осигурява много по-висока каталитична активност, особено при висока температура за образците, получени чрез модифицирания метод на омокряне в сравнение с тези, получени чрез традиционната техника на омокряне. Катализаторите, получени чрез модифицираната

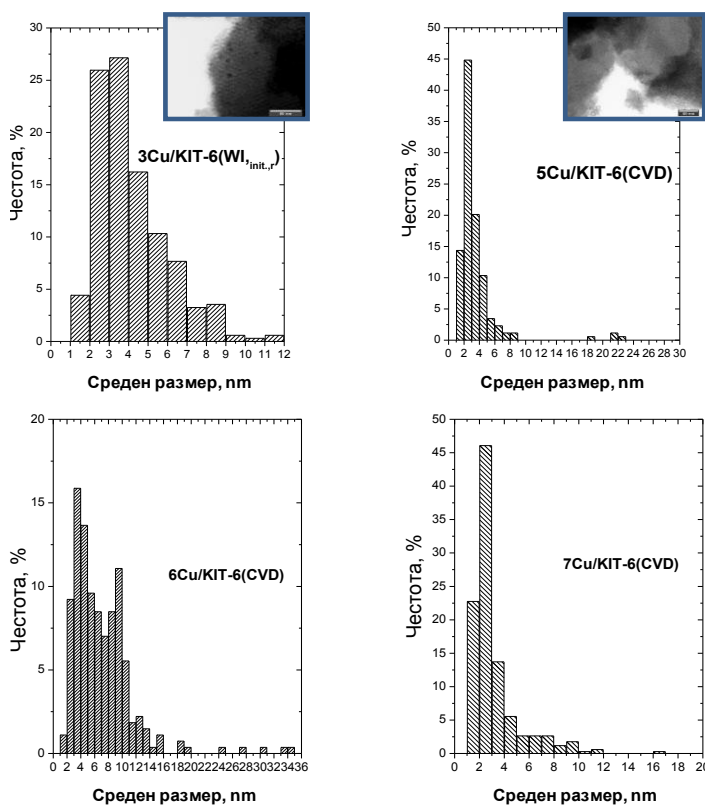
техника на импрегниране показват по-ниска начална каталитична активност, но добра стабилност, което осигурява по-добра каталитична активност в изотермични условия в сравнение с търговския

катализатор. Азотната физисорбция и ТЕМ изображенията ясно показват, че стабилизирането на медната фаза във високо дисперсно състояние в материалите, получени чрез модифицирания метод на омокряне, дори след тяхната предварителна обработка във водород, се благоприятства от локализирането на медни наночастици предимно в порестата структура. Тази тенденция е по-добре изразена за по-отворената 3D-структура на КИТ-6, но при сравнително ниско съдържание на мед улеснената миграция на медната фаза в този носител предизвиква и сегрегация на по-големи медни частици върху външната повърхност. FTIR изследването с молекули-сонди ясно показва, че каталитично-активните центрове включват Cu^0 и Cu^{2+} . Каталитичните експерименти с ^{11}C -изотопен метанол подкрепят хетерогенността в състоянието на медта. Селективното покритие на повърхността на катализатора с ^{11}C -метанол показва, че SBA-15 структурата подпомага образуването на повече медни центрове, силно адсорбиращи CH_3OH . Тези центрове вероятно осигуряват по-висока каталитична активност в разлагането на метанол. Данните от FTIR изследването с молекули-сонди и данните от ТПР анализа показват, че по-слабите адсорбционни центрове са изолирани медни йони. Те доминират при съдържание на мед около 1.5 wt.% и при двете силикатни матрици и частично се трансформират до Cu^+ в редукионни условия. Не е изключено, стабилизирането на Cu^+ -йоните от силикатния носител да потиска тяхното участие в активни $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ и $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{1+}$ редокс двойки. Това предизвиква понижаване на каталитичната активност в разлагането на метанол до СО и водород след редукация на образците с водород или под влиянието на реакционната среда. Отсъствието на ясна връзка между каталитичната активност и размера на медните кристали, дори и след елиминиране на ролята на окислителното състояние на медта, което би могло да се промени по време на реакцията под влияние на реакционната среда, показва доминиращия ефект на локализацията на медните частици в порестата структура. Внимателните анализи на резултатите от азотната физисорбция, ТЕМ-EDXS, ТПР и FTIR с молекули-сонди показват, че топологията на порите на мезопорестия носител контролира значително не само дисперсността на активната медна фаза, но също и нейната достъпност за реагентите. Следователно, оптималното съдържание на мед зависи от топологията на порите на носителя и при използването на модифицираната техника на омокряне, най-висока каталитична активност е постигната при съдържание на мед 8 и 15 wt. %, съответно, при използването на SBA-15 и КИТ-6 силикати като носители.

1.2. Мед-модифициран мезопорест КИТ-6, получен чрез метод на омокряне или модифициран CVD метод.

Освен методите на получаване на нанесени катализатори, основаващи се на импрегниране с разтвор на съответния прекурсор, днес са известни и методи, при които активна фаза се отлага чрез органометални комплекси от газова фаза (CVD метод). С оглед да се избегне основния недостатък на метода, свързан с ограниченото количество на нанесената фаза, в настоящото изследване е разработена нова стратегия за нанасяне на медни наночастици. Тя се състои в неколкостепенно отлагане на $(\text{Cu}(\text{hfac})_2)$ прекурсор от газова фаза върху изходен материал, в който предварително са нанесени 3 wt.% мед чрез конвенционален метод на омокряне ($3\text{Cu}/\text{КИТ-6}(\text{WI}_{\text{init},r})$) и разлагане на прекурсора в редукионна среда. Като носител е използван мезопорест

силикат тип КИТ-6. Информация за структурните характеристики на изходния и модифицирания носител е получена чрез нискотемпературна адсорбция на азот. Установено бе запазване на подредената пореста структура на носителя след процедурата на модифициране. Регистрирано бе слабо увеличение на специфичната повърхност, обема и средния диаметър на порите, при едновременно силно редуциране на микропорестия обем по време на първия и третия етап от CVD нанасянето (съответно при 5Cu/КИТ-6(CVD) и 7Cu/КИТ-6(CVD)), и обратно, силно намаление на специфичната повърхност, поровия обем и диаметъра на порите, както и слабо увеличение на обема на микропорите след втората стъпка на нанасяне. Тези ефекти показват редиспергиране на нанесената медна фаза след първата CVD стъпка, съпроводено с образуването на фини наночастици, които се локализиращат до голяма степен в микропорите. Повторното CVD нанасяне очевидно води до нарастване на размера на медните частици в порите на носителя. След третата CVD стъпка порите се освобождават частично в резултат на миграция на частиците на външната повърхност. За сравнение са получени аналози на образците чрез прилагане на конвенционален метод на омокряне. Силните изменения на текстурните характеристики в този случай показват локализация на медните частици, както в мезопорите на носителя, така и на външната повърхност. Рентгеновата дифракция показва, че във всички образци присъства метална медна фаза със среден размер на кристалитите 18-40 nm, вероятно отложена на външната повърхност на носителя.

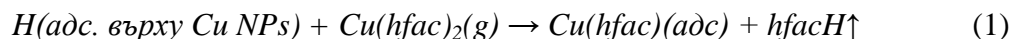


Фигура 8. TEM изображения на избрани медни модификации, получени чрез CVD метод и разпределения на частици по размер.

В съответствие с данните от азотната физисорбция, обаче, не може да се изключи стабилизиране на по-малки медни частици в порестия обем на носителя. За потвърждение на направеното предположение бе проведено допълнително изследване с TEM (Фиг. 8). Измерванията показаха, че количеството на сравнително големите медни частици във всички CVD образци е незначително. За разлика от WI модификациите, при всички CVD образци бяха регистрирани еднородни по размер частици, най-често с диаметър 2-4 nm, очевидно локализиращи в порите на носителя. В сравнение с първоначалния 3Cu/КИТ-6(WI_{init,r}) образец, при който минималният размер на медните частици бе 1.8 nm, след първата CVD стъпка (5Cu/КИТ-6(CVD)) бе наблюдавано увеличение на дела на частиците с размер 2-4 nm. Следващата CVD стъпка, 6Cu/КИТ-6(CVD),

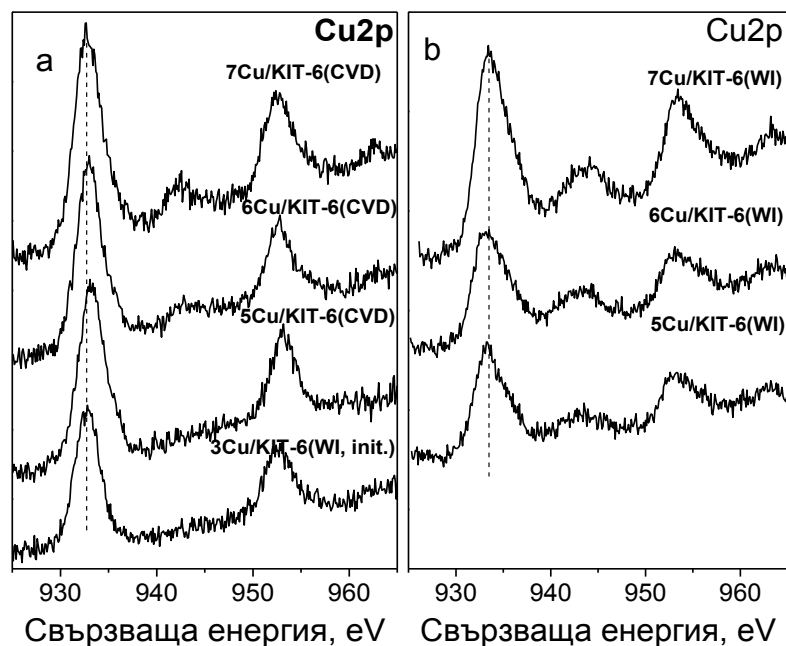
показва следващо нарастване на частиците, нанесени от предходния етап (Фиг.8). Съгласно предишни изследвания в лаб. „OPMM”, наблюдаваното нарастване на частиците е свързано с

разлагане на медния прекурсор върху формираните в предходния етап медни частици, съгласно представените по-долу уравнения:



Данните от азотната физисорбция показват, че при използването на порест носител от типа КИТ-6 този процес протича предимно във вътрешността на порите или в близост до техните отвори. Неочаквано, след третия етап от CVD нанасянето (7Cu/КИТ-6(CVD)) бе регистрирано повторно увеличение на броя на частиците с размер под 4 nm, съпроводено с намаление на дела на частиците, чийто размер е по-голям или близък до диаметъра на порите на силикатния носител. Въз основа на данните от азотната физисорбция може да се предположи редиспергиране на медната фаза, благоприятствано, както от редукиционните условия на CVD процедурата, така и от 3D- пореста структура на КИТ-6 носителя.

Допълнителна информация за състоянието на медните частици бе получена чрез UV-Vis и XPS. UV-Vis спектрите на всички образци от CVD серията също доказват присъствието на много финодисперсни CuO частици. XPS анализите (Фиг. 9) ясно илюстрират, че медта е предимно в



Фигура 9. XPS Cu2p спектри на образците получени чрез CVD (a) и WI (b) метод.

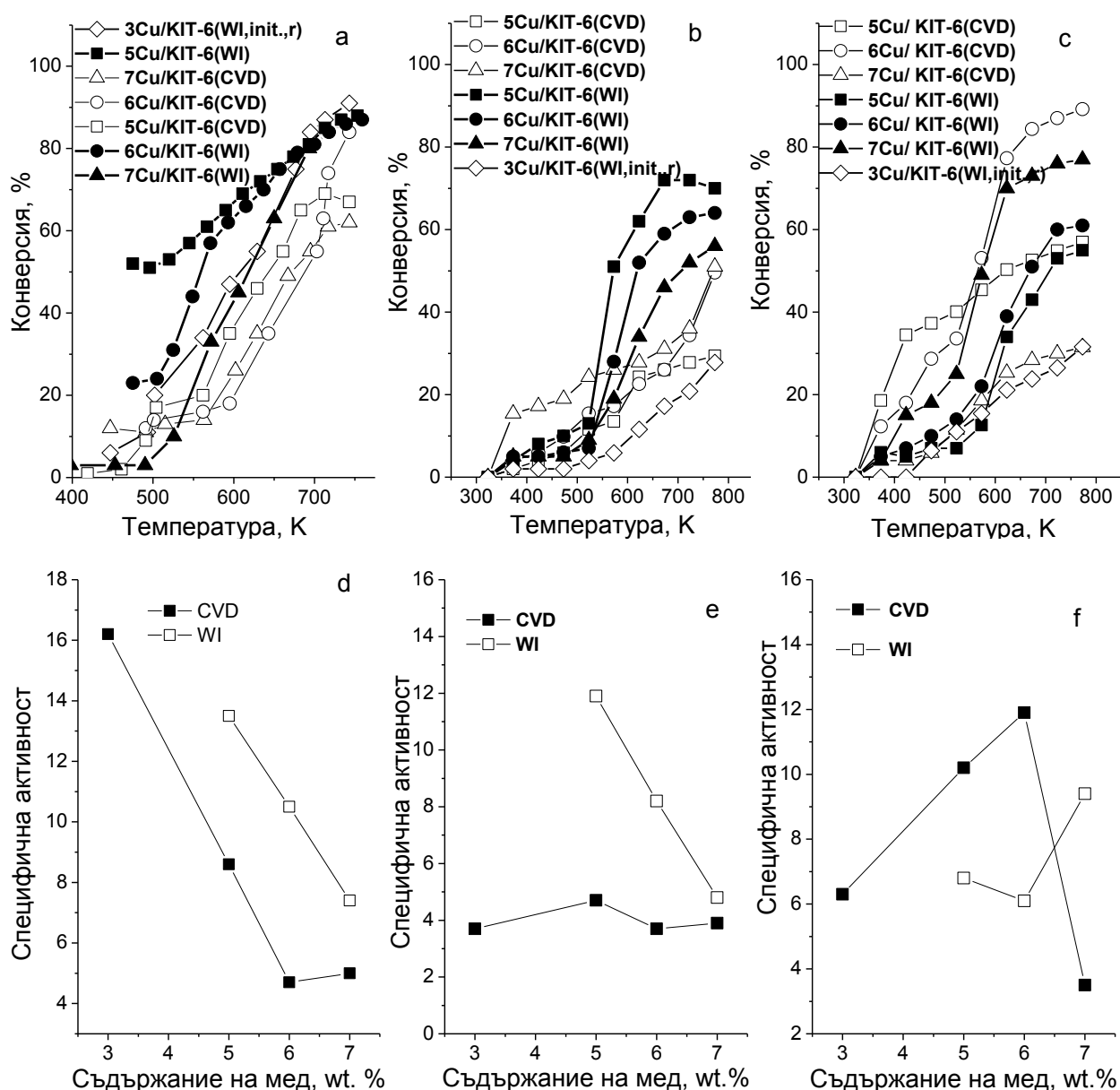
редуцирано състояние, но появата на слаб сателитен пик в спектрите на 6Cu/КИТ-6(CVD) и 7Cu/КИТ-6(CVD), както и при образците от серия WI, е индикация за едновременното присъствие и на Cu²⁺-йони. Считаме, че те се формират в резултат на реокисление на повърхността на финодисперсните медни частици по време на съхранението на катализаторите. Отсъствието на ясно изразена зависимост между отношението Cu/Si на повърхността и съдържанието на мед в CVD образците вероятно се дължи на нарастване на размера на медните частици в резултат от разлагане на прекурсора

върху тях. Наблюдаваната близо два пъти по-ниска повърхностна концентрация на медта в сравнение с теоретичната е индикация за дълбоко проникване на медни частици в порите на силикатния носител.

По-подробно характеризиране на дисперсността на медните частици бе проведено в условията на ТПР с водород на предварително окислените във въздух при 623 К образци. По-

тесните максимуми на ТПР-ДТГ профилите на образците, получени чрез CVD процедурата, които са също така изместени към по-ниски температури в сравнение тези на WI образците, са в подкрепа на резултатите от XRD и TEM изследванията за формирането на по-еднородни и по-финодисперсни медни частици, локализирани в мезопорите на носителя.

Прилагането на различни каталитични тестове е добре известна стратегия за получаване на ценна информация относно дисперсността и достъпността на различни метални частици, разположени в пореста матрица. В настоящото изследване като молекули-сонди бяха подбрани NO, CO, метанол и метан, поради това че техният ефективен диаметър е под средния размер на порите на KIT-6 силикатния носител. За по-прецизна интерпретация на каталитичните резултатите, бе изчислена специфичната активност (SA) на образците при избрана температура като превръщане на метанол на единица съдържание на мед и данните са представени на фиг. 10.



Фигура 10. Конверсия (горе) и специфична активност (долу) в зависимост от съдържанието на мед на двете серии образци в реакция на разпадане на метанол (а, с) селективна редукция на NO с CO (b, d) и селективна редукция на NO със смес от CO и CH₄ (с, f).

В съгласие с данните от TEM и нискотемпературната физисорбция на азот, наблюдаваното понижение на SA с нарастване на съдържанието на мед до 6 wt.% в CVD образците в реакцията разпадане на метанол (Фиг.10d), може да се свърже с нарастване на размера на медните частици и частично блокиране на активната фаза в микро-мезопорите на силикатния носител. Очевидно, доминирането на медни частици с размер 2-4 nm в образеца 3Cu/KIT-6(WI,init.,r) осигурява изключително висока каталитична активност и стабилност. Считаме, че частиците с този критичен размер осигуряват формирането на достатъчен брой каталитични центрове с определена геометрична структура (ансамбли), което благоприятства формирането на метилформиат като интермедиат в разпадането на метанола. Регистрираните изключително ниски стойности на SA за 7Cu/KIT-6(CVD), независимо от значителното присъствие на медни частици с размер 2-4 nm, показва, че част от тези частици не са достъпни поради блокирането им в порестата матрица, което се доказва и с резултатите от азотна физисорбция. Нещо повече, в съответствие с XPS и UV-Vis данните би могло да се очаква, че част от медните частици на външната повърхност се реокислява лесно след излагане на образците на въздух. Върху тези нови активни центрове е възможно протичането на реакцията по алтернативен механизъм чрез трансформиране на метокси групите до НСНО и метилен-бис-окси интермедиати. Стойностите на SA за образците от серия WI намаляват пропорционално на увеличаването на съдържанието на мед, но остават по-високи от тези за CVD аналозите. В съответствие с данните от TEM и XRD анализите, това би могло да се дължи на присъствието на макар и по-големи, но по-достъпни медни частици, предимно локализиращи на външната повърхност.

Единствените продукти в целия изследван температурен интервал при селективна редукция на NO с CO са CO₂ и N₂. Образците от серия CVD проявяват по-ниска специфична каталитична активност в сравнение с техните WI аналози (Фиг.10b, e). Тя остава почти без промяна с увеличаване на съдържанието на мед за първата серия и намалява значително за втората серия образци. На базата на данните от TEM и азотните физисорбционни анализи може да се допусне, че основна причина за наблюдаваните резултати са различията в достъпността на медните частици. Може да се допусне промяна в механизма на реакцията върху различно експонираните медни частици с образуването на „мостови” нитратни структури върху частици, локализиращи предимно върху външната повърхност за образците от серия WI и основно формирането на кислородни ваканции, за по-малките частици, получени чрез CVD техниката.

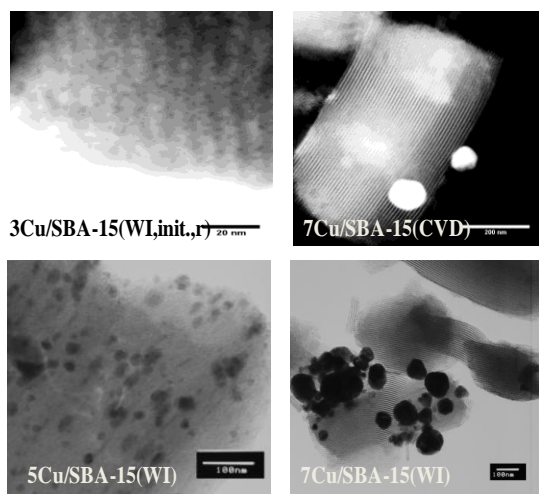
При селективна редукция на NO със смес от CO и CH₄ основни продукти са N₂ и CO₂. За всички образци, независимо от метода на нанасяне, бе установена сложна зависимост на SA от съдържанието на мед (Фиг.10c, f). За образците получени чрез WI процедурата, специфичната активност е по-ниска в сравнение с образците от серия CVD при съдържание на мед в тях до 6 wt.%. Това наблюдение може да се дължи на провеждането на реакцията по различни реакционни маршрути. Едновременно с описаните по горе механизми, тук е възможен и алтернативен механизъм на окисление на CH₄ и NO от повърхностни O частици.

В заключение може да се отбележи, че разработената комбинирана WI-CVD процедура дава възможност за отлагане много по-финодисперсни медни частици в сравнение с конвенционалния метод на омокряне. Частиците са еднородни и с регулируеми размери при

сравнително ниско съдържание на мед (до 6 wt. %). При по-високо съдържание на мед се наблюдава редиспергиране на нанесената медна фаза и частичното разлагане на прекурсора на външната повърхност на силиката. Доказано е, че размерът на медните частици, достъпността им в порите и промените в окислителното им състояние (в резултат на реокисление на по-експонираните на въздуха частици, локализиращи на външната повърхност) се контролират от порестата структура и оказва влияние върху каталитичното поведение. Изграждането на интегрирана система, която включва разлагане на метанол до СО и метан и редукция на NO от продуктите на това разлагане, би могло да има значение за приложението на разложения метанол като алтернативно гориво в автомобилите при едновременното отстраняване на токсичните емисии от NO. Образецът с около 5 wt.% мед, получен само с една CVD стъпка от изходния импрегниран образец, показва оптимална активност в трите реакции, но неговата стабилност в разлагане на метанол при по-високи температури е незадоволителна. Въпреки, че медните частици при образците от серия WI са много по-големи в резултат на локализирането им на външната повърхност, оптималното съдържание на мед е около 6 wt. % и то осигурява сравнително висока активност във всички изследвани каталитични реакции, поради по-добрата достъпност на медните частици, дори при по-ниска температура.

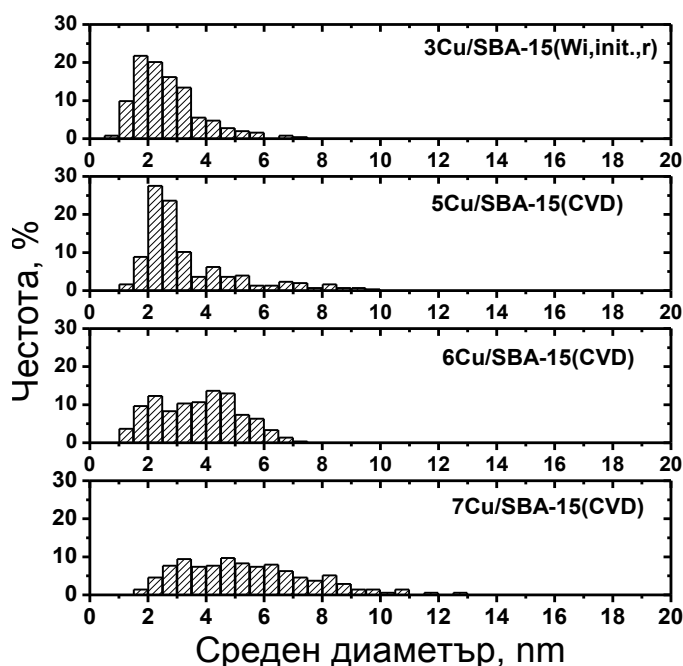
1.3. Мед-модифициран мезопорест SBA-15, получен чрез метод на омокряне или модифициран CVD метод.

Чрез използване на комбинирана WI-CVD техника (описана в раздел 1.2) върху силикатен носител с 2-дименсионална пореста структура (SBA-15) е нанесена медна фаза, чието съдържание варира в интервала 3-7 wt.%. За сравнение, аналогични образци са получени и чрез традиционния метод на омокряне. Данните от нискотемпературната физисорбция на азот показват запазване на структурата на носителя след модифицирането. Регистрираното увеличение на специфичната повърхност и общия поров обем при CVD материалите, в сравнение с първоначално получения чрез импрегниране 3Cu/SBA-15(WI,init.,r) образец, би могло да се дължи на отлагането на много



Фигура 11. STEM и TEM изображения на избрани медни модификации.

финодисперсни медни частици, придружено от формирането на допълнителна мезопористост. Намалението на съдържанието на микропори и появата на по-големи мезопори доказва миграция на медните частици, нанесени през първата стъпка на импрегниране. Рентгеновите дифрактограми показват присъствие на добре кристализирана метална медна фаза в двете серии образци и нарастване на средния размер на кристалитите с увеличаване на съдържанието на мед. При всички WI материали е регистрирана и финодисперсна Cu_2O фаза. Данните от TEM анализите показват формиране на много по-финодисперсни медни частици при CVD образците (фиг. 11 и фиг.12).



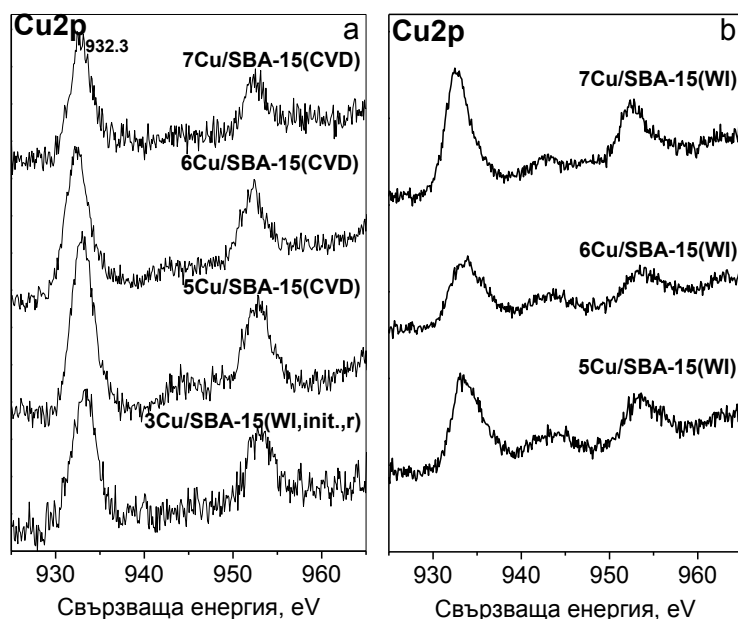
Фигура 12. Разпределение на частиците по размер на образците, получени чрез CVD метод.

Допълнителна информация за състоянието на нанесените медни частици е получена с помощта на UV-Vis и XPS спектроскопски изследвания. UV-Vis спектрите на всички медни модификации показват присъствие на метална мед, както и на малки количества Cu^{2+} частици, вероятно поради частично реокисление на външната повърхност. XPS спектрите (Фиг. 13) за

всички CVD модификации съдържат интензивен пик при $(\text{Cu}2p_{3/2})=932.3$ eV, типичен за редуцирани медни частици (Cu^+ , Cu^0). Поради ниската интензивност на Оже CuLMM спектрите, бе изчислен Оже параметърът α_{Cu} . За всички образци α_{Cu} е между 1847.2 eV и 1848.8 eV, което е по-близо до стойностите за Cu^{1+} . Като се вземат предвид данните от UV-Vis и XRD анализите, може да се допусне, че след излагане на образците в среда от въздух се формира обвивка от аморфен меден оксид около ядро от метална мед. Намалението на отношението $\text{Cu}_{\text{surf}}/\text{Cu}_{\text{bulk}}$ с увеличаване на съдържанието на мед, в съгласие с данните от TEM и XRD ана-

лизите, показва намаление на дисперсността на медната фаза. Обобщението на резултатите показва, че при материалите от серия WI присъстват по-големи медни частици, локализирани предимно на външната повърхност. Модифицираният CVD метод благоприятства формирането на много финодисперсни наночастици, разположени дълбоко в микропорите и малките мезопори на

При $3\text{Cu/SBA-15(WI,init.,r)}$ е показано доминиращо присъствие на частици с размер 1-3.5 nm и нарастване на частиците до около 2.5-3 nm след първата стъпка на CVD нанасяне (5Cu/SBA-15(CVD)), в съгласие с уравнение 1 и 2, (вж. по-горе). Данните от азотната физическа сорбция показват, че този процес се реализира, както в порите на носителя, така и на външната повърхност. При останалите две нанасяния чрез CVD техника, се наблюдава нарастване на медните частици, особено на тези с размер близък или по-голям от размера на порите. Този резултат потвърждава, че нарастването на медните частици, в съответствие с уравнение (2) и (3), е силно ограничено от 2D-порестата структура на SBA-15.

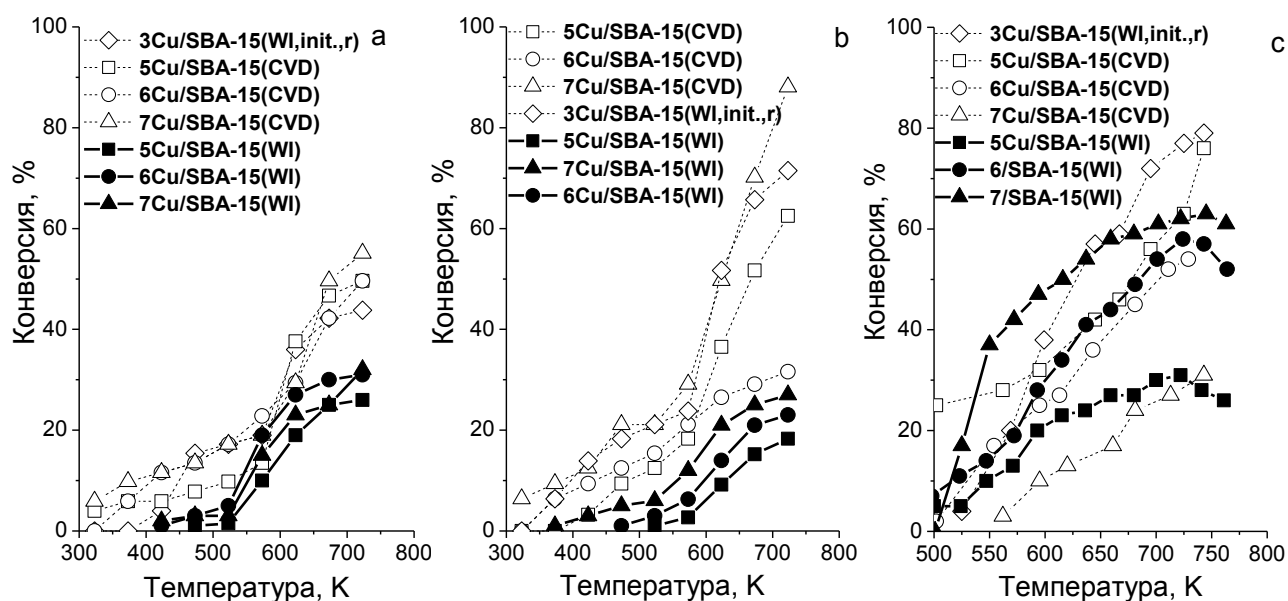


Фигура 13. XPS Cu2p спектри на SBA-15 модификациите, получени чрез CVD (a) и WI (b) метод.

силикатната матрица, както и отлагането на малко количество големи наночастици на външната повърхност.

Допълнителна информация за дисперсността на нанесените медни частици е получена чрез ТПР анализ. Преди ТПР измерванията всички проби бяха подложени на стандартна предварителна обработка на окисление във въздух при 623 K в продължение на 1 час. Основният редукционен ефект се наблюдава в интервала от 430-510 K. Той е изместен с около 20 K към по-ниските температури при CVD в сравнение с WI образците, а максимумите на ТПР-ДТГ профилите са значително по-тесни. Тези особености доказват формирането на по-еднородни и по-финодисперсни медни частици при използването на комбинирания WI-CVD метод.

Направена е комплексна оценка за каталитичната активност на образците в разпадане на метанол, селективна редукция на NO с CO или смес от CO и метан (фиг. 14).



Фигура 14. Конверсия при различните каталитични тестове на двете серии образци: (а) селективна редукция на NO с CO, (б) селективна редукция на NO с CO и метан и (с) разпадане на метанол до CO и водород.

По време на селективната редукция на NO с CO или със смес от CO и CH₄, образците получени по CVD метода показват по-добра активност в сравнение с техните импрегнирани аналози. Зависимостта е по-сложна в разпадането на метанол, където по-висока каталитична активност показват образците получени чрез CVD, при които съдържанието на мед е до 5 wt. %.

Предвид различното съдържание на мед в образците за по-прецизна оценка на тяхната активност в Таб. 2. е представена тяхната специфичната активност (SA). При всички каталитични тестове е регистрирана изключително висока стойност на SA за 3Cu/SBA-15(WI_{init.,r}), която постепенно намалява с увеличение на съдържанието на мед, независимо от използваната процедура на модифициране. В съгласие с данните от физисорбционните измервания, ТЕМ и XPS анализите, може да се потвърди изключително високата активност на медните частици с размер до 2 nm. Предполагаме, че нарастването на частиците над този размер води до силно намаление на SA. При съдържание на Cu над 6 wt.% се наблюдава наслагване на ефекти, произтичащи от размера на частиците и тяхната достъпност в силикатната матрица.

Таблица 2. Среден диаметър на медните частици, отчетен чрез XRD ($d_{Cu_{XRD}}$) и TEM ($d_{Cu_{TEM}}$) и специфична активност (SA) на различните образци в селективна редукция на NO с CO (SA_{NO+CO}) или със смес от CO+CH₄ ($SA_{NO+CO+CH_4}$) и разпадане на метанол ($SA_{метанол}$) при 630 K.

Образец	$d_{Cu_{XRD}}$, nm	$d_{Cu_{TEM}}$, nm	SA_{NO+CO}	$SA_{NO+CO+CH_4}$	$SA_{метанол}$
3Cu/SBA-15(Wi,init.,r)	малък	2.6	12.3	18.0	16.6
5Cu/SBA-15(CVD)	17	3.3	8.0	7.6	7.6
6Cu/SBA-15(CVD)	33	3.7	5.3	4.3	5.3
7Cu/SBA-15(CVD)	38	5.4	4.6	7.6	2.0
5Cu/SBA-15(WI)	22	17.5	4.0	2.0	4.8
6Cu/SBA-15(WI)	25	43.0	3.4	3.1	7.4
7Cu/SBA-15(WI)	30	30.7	6.5	2.5	6.5

В резултат на направените изследвания може да се заключи, че нанасянето на мед върху SBA-15 чрез модифицирания CVD метод позволява контролирано нарастване на финодисперсни медни частици при запазване на сравнително тясно разпределение на частиците по размер. Ограниченият масопренос на прекурсора в 2D- силикатната структура осигурява неговото разлагане и върху външната повърхност, което води до формирането на ограничено количество сравнително големи медни частици. Нарастването на медните частици с нарастване на броя на CVD нанасянията и блокирането на по-финодисперсните частици в порите води до понижаване на специфичната активност в различните каталитични реакции.

2. Регулиране състоянието на медната фаза, нанесена върху силикатни носители, чрез металооксидни добавки.

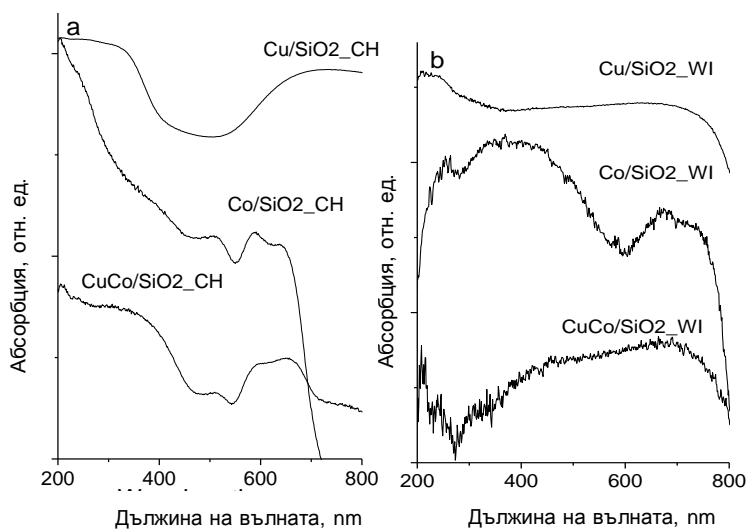
2.1. Мед-кобалтоксидни бикомпонентни катализатори, нанесени върху конвенционален SiO₂ носител.

Известно е, че използването на добавки може съществено да повлияе каталитичните свойства на активната медна фаза чрез подържането ѝ във високо дисперсно и подходящо окислително състояние, както и чрез генериране на допълнителни електронни ефекти. В настоящия раздел е изследвано влиянието на добавка от кобалтов оксид като специално внимание е отделено на ефекта от метода на модифициране на носителя върху формирането на смесенооксидна фаза. Активните компоненти са нанесени както чрез конвенционален метод на омокряне (WI), така и чрез използването на нова модифицираща техника, т. нар. метод на хемосорбция-хидролиза (CH). Методът включва отлагане на метално-амонячни комплекси, последващото им хидролизиране и разлагане във въздушна среда. За опростяване на изследването, като носител е използван конвенционален SiO₂ (Grace, BET - 300 m²g⁻¹; общ поров обем - 1.43 cm³g⁻¹). Общото съдържание на метал в образците е 6 wt.%, а съотношението Cu/Co=1.

Отсъствието на дифракционни рефлексии в рентгенограмите на всички образци, получени чрез CH метода, показва, че тази процедура осигурява формирането на много финодисперсна металооксидна фаза, независимо от състава. Точно обратното, в рентгенограмите на монокомпонентните образци, получени по WI метода, се наблюдават добре изразени рефлексии на

CuO или Co_3O_4 при съответните монокомпонентни образци и формиране на смес от $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ и CuO при бикомпонентния.

В UV-Vis спектрите на двата монокомпонентни медни образца (фиг. 15) се наблюдават абсорбционни ивици, които могат да бъдат свързани с едновременното присъствие на кристалисти от CuO и олигомерни Cu-O-Cu частици, като количество на последните е по-голямо в Cu/SiO₂_CH.

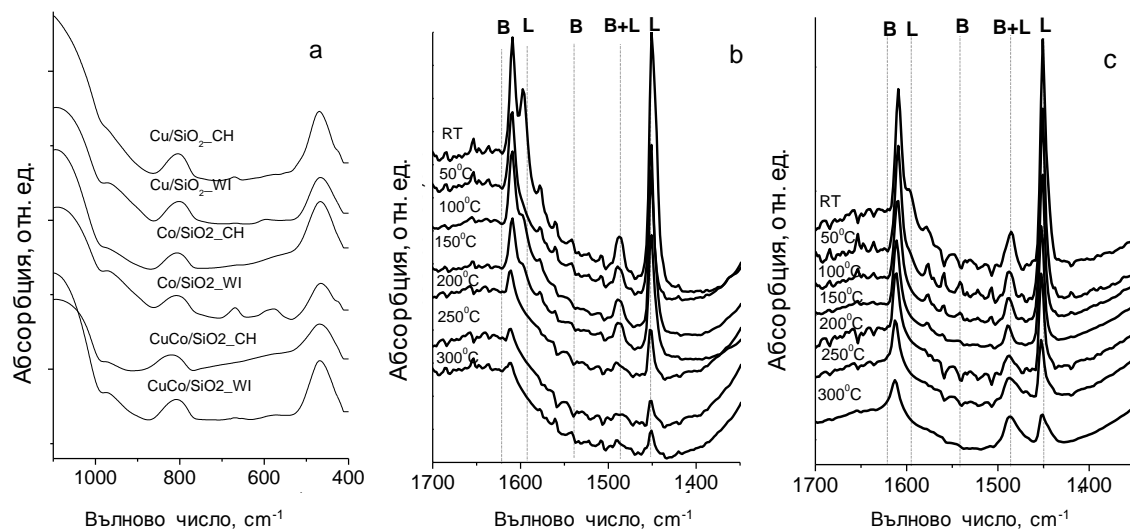


Фигура 15. UV-Vis спектри на модификациите, получени чрез CH (a) и WI (b) методи.

Двете широки ивици при 400-550 nm и 650-800 nm в спектъра на Co/SiO₂_WI са типични за наличието на добре кристализирала Co_3O_4 фаза. Тези ивици са слабо различни в спектъра на Co/SiO₂_CH, където е регистриран добре изразен триплет от пикове при 525, 583 и 654 nm, типични за Co^{2+} частици в тетраедрична координация. Промените в позицията и относителния дял на основните абсорбционни пикове за Co_3O_4 в UV-Vis спектъра на CuCo/SiO₂_WI показват формиране на $\text{Co}_x\text{O}_{3-x}\text{O}_4$ оксид. UV-Vis спектърът на CuCo/SiO₂_CH е по-

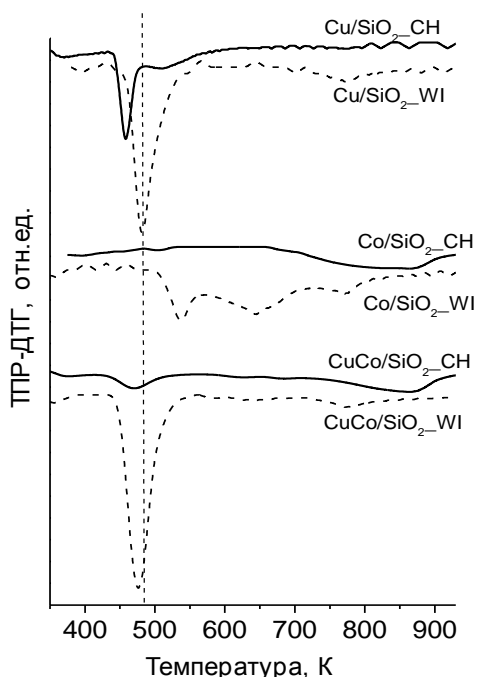
сложен и може да се интерпретира като наслагване на спектрите на монокомпонентните образци Cu/SiO₂_CH и Co/SiO₂_CH. Образуването на добре кристализирала Co_3O_4 фаза в Co/SiO₂_WI образца се доказва също и чрез FTIR спектрите, в които се регистрира появата на добре изразени ивици при 580 cm^{-1} и 665 cm^{-1} . Тези ивици са по-слабо забележими в спектъра на Co/SiO₂_CH, което е в добра корелация с UV-Vis и XRD данните, показващи много ниска степен на кристализация на Co_3O_4 шпинелна фаза. Широката ивица при около 590 cm^{-1} в спектъра на Cu/SiO₂_WI се дължи на валентни трептения в CuO частици, а наблюдаваното червено отместване в спектъра на Cu/SiO₂_CH вероятно е следствие от силното взаимодействие на медните олигомерни частици с носителя. Наблюдаваното едновременно намаление на интензитета на ивиците при около 665 cm^{-1} и 580 cm^{-1} и тенденцията за червено отместване на последната в спектъра на CuCo/SiO₂_WI, в сравнение със спектрите на съответните индивидуални оксиди, може да бъде приписано на формиралата се нова шпинелна фаза. Тези резултати не се наблюдават при CuCo/SiO₂_CH.

В XPS спектрите на Co/SiO₂_CH и CuCo/SiO₂_CH се наблюдават пикове, чиито стойности на свързваща енергия не съответстват на данните от литературата за поликристална Co_3O_4 и CoO фаза. В съответствие с UV-Vis и FTIR анализите, тези резултати показват присъствието на частици с неизвестна стехиометрия, които взаимодействат силно със силикатния носител. Този ефект намалява при CuCo/SiO₂_CH, вероятно поради появата на макар и слабо допълнително взаимодействие между индивидуалните оксиди в сравнение с CuCo/SiO₂_WI. Повече информация за киселинно-базичните и окислително-редукционните свойства на материалите е получена чрез FTIR на адсорбиран пиридин (фиг. 16) и ТПП (фиг. 17).



Фигура 16. FTIR спектри на мед и кобалт модификациите, получени чрез различни процедури (а) и FTIR на адсорбиран пиридин на CuCo/SiO₂_CH, третиран във окислителна (b) и редукционна (c) среда.

FTIR спектът на CuCo/SiO₂_CH съдържа интензивна ивица при 1450 cm⁻¹ и по-слабо забележими ивици при 1488 cm⁻¹ и 1610 cm⁻¹, които доказват присъствието на Люисови киселинни центрове. Не са регистрирани пикове съответстващи на Брьонстедови центрове. Количеството на адсорбиран пиридин е 0.057 mmol/g и 0.187 mmol/g, съответно за Co/SiO₂_CH и CuCo/SiO₂_CH, което показва много по-висока киселинност за бикомпонентния материал. След редукция на



Фигура 17. TPR-DTG профили на CH (непрекъсната линия) и WI (прекъсната линия) образците

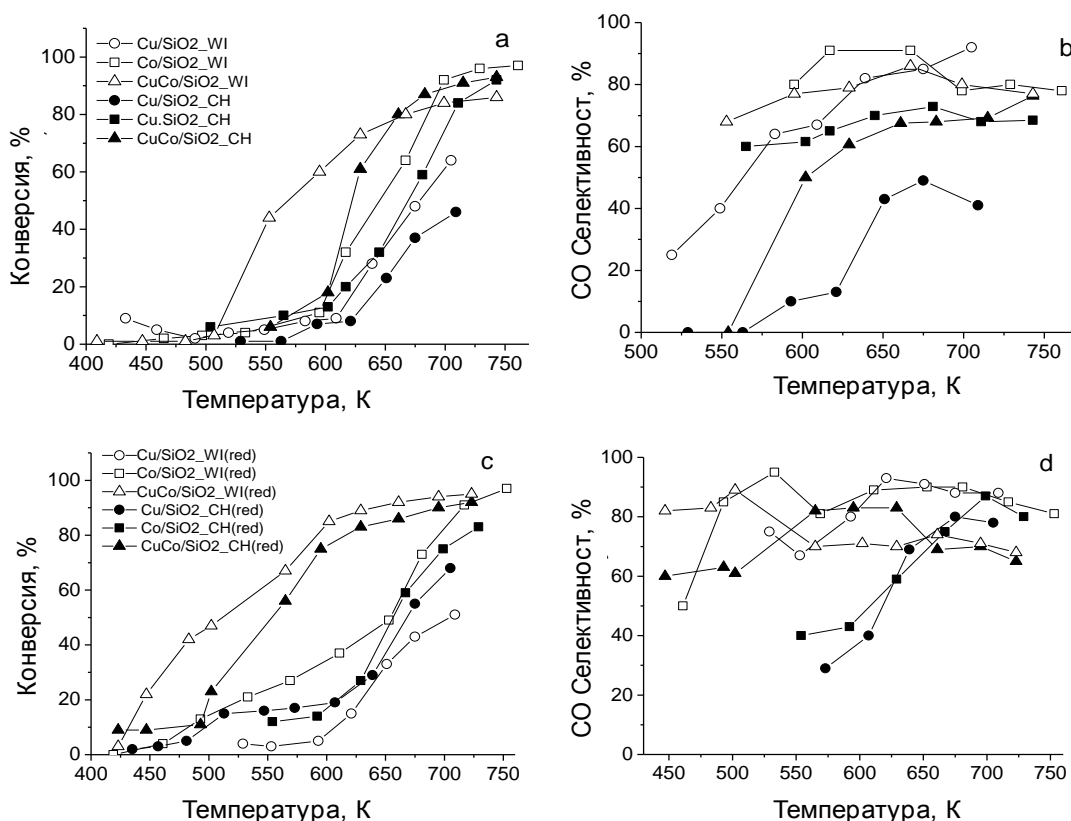
образците е демонстрирано запазване на FTIR спектъра на CuCo/SiO₂_CH и съществено намаляване на количеството адсорбиран пиридин при Co/SiO₂_CH, което потвърждава стабилността на киселинните центрове в бикомпонентния образец.

Изместването на основния редукционен ефект към по-ниска температура при Cu/SiO₂_CH (Фиг.17) показва присъствието на по-лесно редуцируема и по-високо-дисперсна медна фаза в сравнение с аналога, получен посредством метода на омокряне (WI), а ниската степен на редукция предполага наличието на нередуцирани медни частици. TPR профилите на монокомпонентните кобалтови модификации се различават съществено и в съответствие с физикохимичните данни могат да се интерпретират като

степенна редукция на Co₃O₄ до CoO и след това до Co⁰ в Co/SiO₂_WI и редукция на силно взаимодействащи си със силиката Co²⁺ частици в Co/SiO₂_CH. TPR профилите на бикомпонентните образци също потвърждават различното състояние на металооксидната фаза в зависимост от метода на нанасянето ѝ. За разлика от CuCo/SiO₂_WI, редукционното поведение на CuCo/SiO₂_CH потвърждава предположението за

наличие на силно взаимодействие между различните металооксидни частици и силикатната матрица, което затруднява взаимодействието помежду им.

Каталитичната активност на образците след предварителната им обработка в окислителна или редукиционна атмосфера е изследвана в разлагане на метанол (Фиг. 18).



Фигура 18. Конверсия на метанол (а,с) и селективност до СО (b,d) за образците обработвани във въздух (горе) и водород (долу).

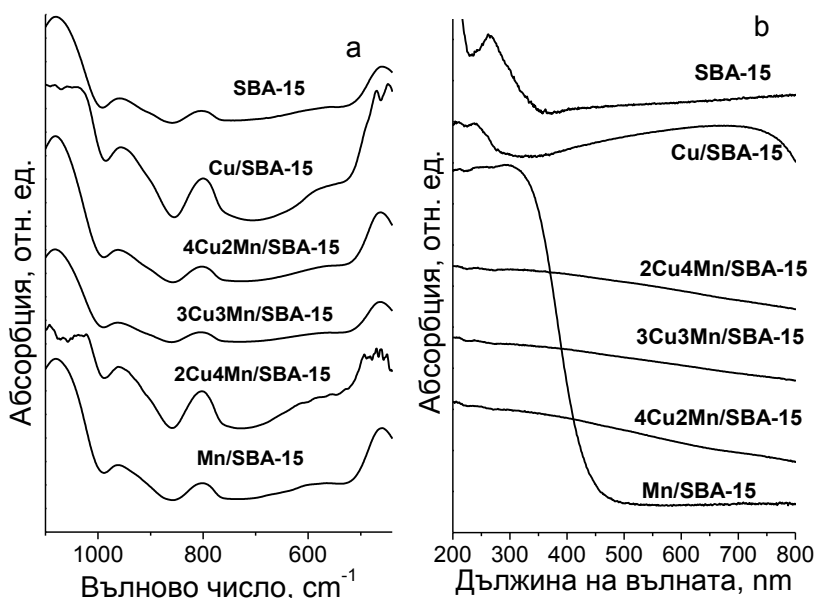
Независимо от използвания метод за получаване на образците е установена добре изразена тенденция на повишаване на каталитичната активност за бикомпонентните материали в сравнение с техните монокомпонентни аналози. Тази тенденция е по-добре изразена при WI образеца, където е регистрирана и по-висока селективност до СО. Бикомпонентните образци запазват своята по-висока активност след предварителна обработката в редукиционна атмосфера. Следователно, импрегнирането на силикатната матрица с меден и кобалтов нитрат и тяхното по-нататъшно третиране във въздух промотира формирането на добре кристализирани финодисперсни $Cu_xCo_{3-x}O_4$ частици. Изследванията чрез ТПР и FTIR с адсорбиран пиридин ясно показаха, че взаимодействието между Cu и Co в тези структури води до повишаване на окислително-редукционната активност и Люисова киселинност в сравнение с индивидуалните оксиди и благоприятства разлагането на метанола. Комбинираното XRD, UV-Vis, FTIR, XPS и ТПР изследване показва, че методът на "хемосорбция-хидролиза" благоприятства образуването на силно взаимодействащи си с носителя медни и кобалтови частици, което затруднява образуването на смесенооксидна фаза. Повишената киселинност при бикомпонентните материали, получени чрез CH метода, е причина за наблюдаваната сравнително по-ниска каталитична активност и по-ниска селективност до СО. Прави впечатление, че независимо от метода на получаване,

бикомпонентните образци проявяват по-висока каталитична активност след редукция. Много вероятно е наблюдаваният резултат да се дължи на редукцията на метални йони, стабилизирани в подредена шпинелна структура, осигуряваща генерирането на високодисперсна метална фаза.

2.2. Мед-манганоксидни бикомпонентни катализатори, нанесени върху SiO₂ и SBA-15.

Настоящото изследване е насочено към изясняване влиянието на текстурата на силикатния носител върху формирането на активни центрове в бикомпонентни мед-манганови системи с различен фазов състав. Като носители са използвани конвенционален SiO₂ и мезопорест силикат тип SBA-15. Модифицирането е проведено чрез традиционния метод на омокряне, а съотношението Cu/Mn в образците е варирано (2:1; 1:1 и 1:2) при запазване на общо съдържание на метал в тях от 6 wt.%.

Нискотемпературната азотна физисорбция и рентгеноструктурният анализ в областта на малките ъгли потвърдиха запазването на поровата структура на мезопорестия носител след модифицирането, независимо от отлагането на металооксидна фаза в микро- и мезопорите, което е най-силно изразено за бикомпонентните образци. Чрез XRD анализи бе регистрирано присъствието на CuO и MnO₂ фази в съответните монокомпонентните модификации. Отсъствието на рефлекси в бикомпонентните образци на основата на SBA-15 предполага формиране на високодисперсна металооксидна фаза, докато при образците на основата на SiO₂ се наблюдават

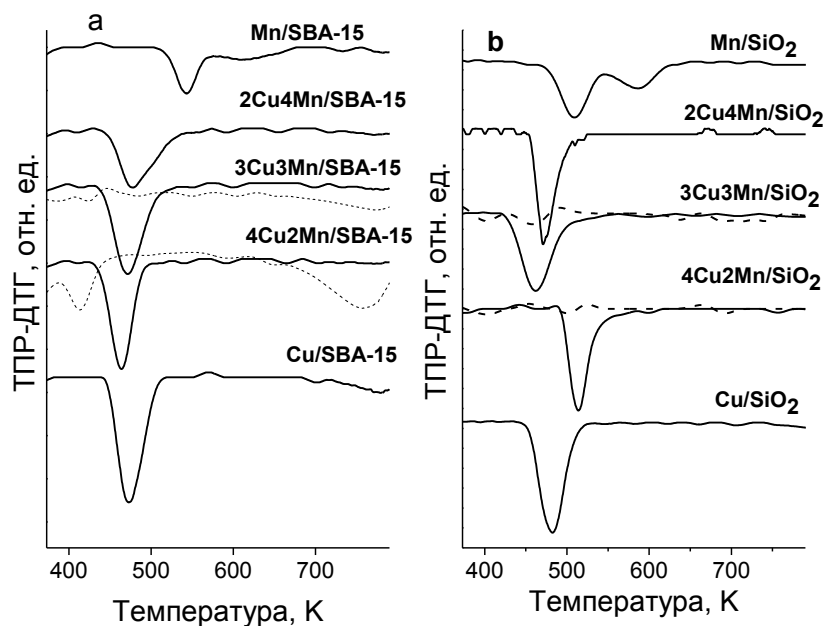


Фигура 19. FTIR (a) и UV-Vis (b) спектри на SBA-15 образците

добре изразени рефлекси, съответстващи на Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ шпинелна фаза. С увеличаване на медното съдържание в образците, допълнително сегрегират и CuO. Както изглежда, подредената пореста структура на SBA-15 благоприятства контакта между различните оксидни частици, което бе доказано и чрез FTIR и UV-Vis изследванията (Фиг. 19). Наблюдаваното възстановяване на ивицата при 960 cm⁻¹ в FTIR спектрите на бикомпонентните модификации, както и наслагването на пикове в техните UV-Vis спектри,

вероятно се дължат на формиране на нова смесенооксидна фаза. За доказване на направените предположения, образците са изследвани в условия на температурно-програмирана редукция с водород. ТПР кривите на медните модификации (фиг. 20) се състоят от един редукционен ефект, който съответства на около 80-90 % редукция на CuO до Cu⁰. При Cu/SBA-15, ДТГ ефектът е по-

тесен и отместен в нискотемпературната област, което доказва формирането на по-фина и по-хомогенно диспергирана CuO фаза. Редукционните профили на двете манганови модификации се състоят от два редукционни ефекта, които се свързват със степенна редукция на MnO_x до Mn_3O_4 и MnO . По-ниската степен на редукция и отместването на редукционния профил за Mn/SBA-15 към по-висока температура в сравнение с Mn/SiO_2 би могло да се дължи на по-високото съдържание на Mn_2O_3 , на формиране на финодисперсни манганови частици с ниска степен на кристалност, което осигурява по-голямо количество на Mn^{4+} ваканции, на силно взаимодействие на MnO_x частиците с повърхностните силанолни групи или на по-слабата достъп-

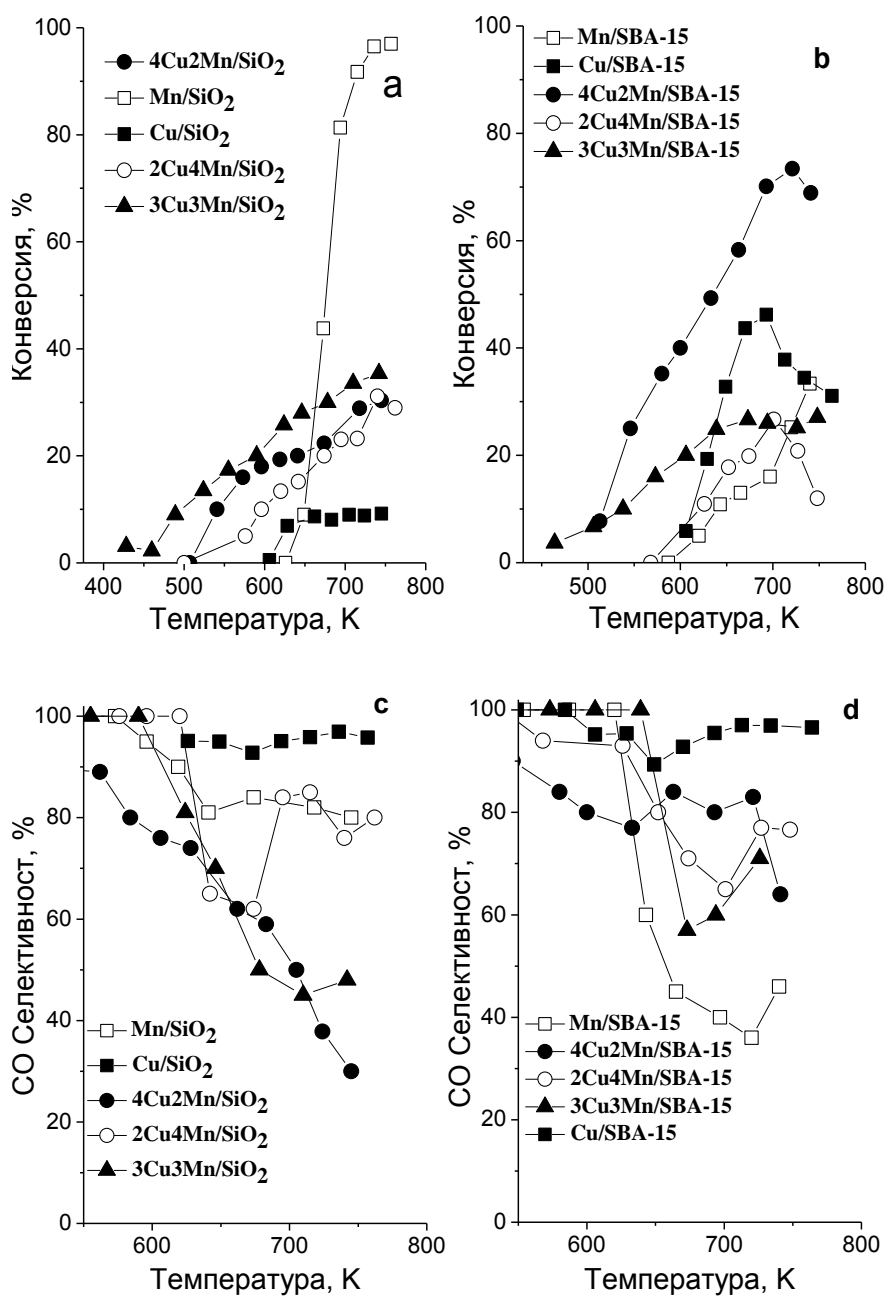


Фигура. 20 ТПР-ДТГ профили на SBA-15 (a) и SiO_2 (b) модификации. Прекъснатата линия- ТПР-ДТГ профили на съответните използвани в разпадане на метанол образци.

ност на последните в порите на носителя. ТПР профилите на всички би-компонентни образци на основата на SBA-15 показват единичен редукционен ефект, който е отместен към по-ниски температури и съответства на по-висока степен на редукция в сравнение с монокомпонентните образци, вероятно поради формирането на $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ фаза. Синергичният ефект между различните йони в нея се контролира от Cu/Mn съотношението, което се изразява в повишена асиметрия на ДТГ пика към по-високи температури с намаляване на съдържанието на мед. По-високата температура на редукция за SiO_2 аналозите се дължи на по-ниската дисперсност на металооксидните частици в тях. С нарастване на съдържанието на мед в тези образци се регистрират ефекти, които доказват сегрегирането на CuO фаза.

Каталитичните резултати са представени на Фиг. 21. Сред материалите на основата на SiO_2 , Mn/SiO_2 показва изключително висока активност над 600 K и повишена селективност до CO_2 . Точно обратното, степента на превръщане при Cu/SiO_2 е под 10% в целия температурен интервал. В сравнение с монокомпонентните образци, бикомпонентните показват каталитична активност при около 150 K по-ниска температура, но превръщането не надвишава 40% дори при 750 K и не се наблюдава ясно изразена зависимост от състава на катализаторите. Подобна тенденция е регистрирана също и за бикомпонентните модификации на основата на SBA-15 и е най-силно изразена за $4\text{Cu}2\text{Mn/SBA-15}$. ТПР профилите на образците след каталитичен тест показват разлагане на смесенооксидната $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ фаза под действие на реакционната среда. Следователно, каталитичната активност на бикомпонентните материали се определя от крайния състав, който се формира в резултат от разлагането на смесените оксиди и последващата редукция на получените CuO и MnO_x оксидни частици под влияние на реакционната среда. Този процес се

контролира от структурата на силиката и отношението Cu/Mn в образците. В този смисъл, образуваната смесенооксидна фаза действа като "резервоар" на високодисперсни медно- и манган-оксидни частици като по този начин благоприятства каталитичната активност и това е особено



Фигура 21. Конверсия на метанол (горе) и селективност до CO долу на SiO₂ (a, c) и SBA-15(b, d) модификациите.

добре илюстрирано за 4Cu2Mn/SBA-15 образца. Наблюдаваните ефекти също са в подкрепа на наличието на синергичен ефект, който предполага дехидрогениране на метанолна молекула върху манганооксидните частици и рекомбинация на водородни атоми върху металните медни частици. Следователно, подредената мезопореста структура на SBA-15 благоприятства близкия контакт между медно- и манганооксидните наночастици и води до формирането на финодисперсна Cu_xMn_{3-x}O₄ шпинелна фаза. Разлагането и редукцията на Cu_xMn_{3-x}O₄ смесенооксидните частици под влияние на реакционната среда води до получаване на активна фаза със сложен състав, в която повишената дисперсност и синергичния ефект, възникнал между медно- и мангано-оксидните частици водят до повишаване на тяхната каталитична активност.

3. Регулиране на състоянието на активна медна фаза чрез нанасяне върху мезопорест ZrO₂.

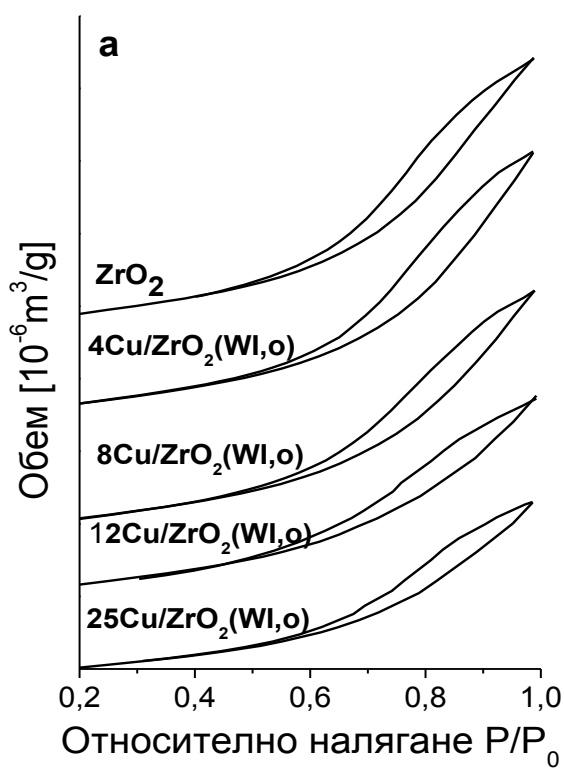
Известно е, че формирането на активните центрове може да бъде съществено повлияно от химията на повърхността на носителя, тъй като той може да участва във формирането на сложни каталитични центрове посредством различни механизми, включително и чрез химично

взаимодействие с нанесената активна фаза. В настоящото изследване мезопорестият силикатен носител (SBA-15) на активна медна фаза е съпоставен с мезопорест ZrO_2 . Последният е получен чрез хидротермален синтез при използването на $ZrCl_4$ като циркониев прекурсор и N-хексадецил-N,N,N-триметиламониев бромид (СТАВ) в качеството на структурно-определящ агент. Носителят бе модифициран чрез метода на омокряне, а количеството на медта бе варирано в широки граници (4-25 wt.%). Алтернативно, избрани модификации са получени чрез метода на молекулния дизайн, който предполага специфично взаимодействие на меден ацетилацетонатен прекурсор с повърхностните хидроксилни групи на ZrO_2 носител. За първи път за модифицирането на ZrO_2 е приложен и метода на „хемосорбция- хидролиза“.

3.1. Регулиране на състоянието на активна медна фаза, нанесена върху мезопорест ZrO_2 чрез метод на омокряне.

3.1.1. Характеризиране на структурата на получените материали

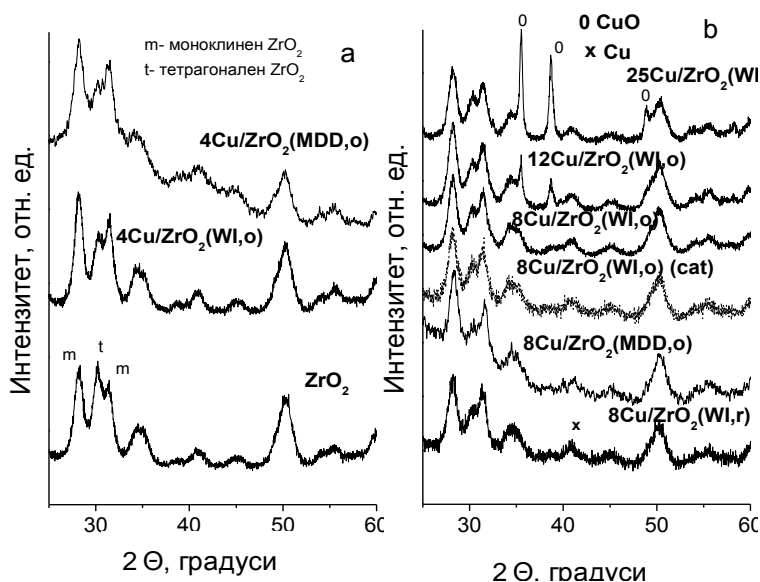
На фигура 22 са представени азотните физисорбционни изотерми на изходния и на модифицирания с мед ZrO_2 .



Фигура 22. N_2 -физисорбционни изотерми на чистият и медмодифициран ZrO_2 .

Съгласно класификацията на IUPAC те са типични за мезопорести материали с почти цилиндрични пори, чийто среден размер е около 8 nm. Запазването на формата на изотермите след модифицирането доказва запазване на циркониевата мезопореста структура по време на разлагането на мед-съдържащия прекурсор. Наблюдавана е добре изразена тенденция на намаление на специфичната повърхност и поровия обем с увеличаване съдържанието на мед в образците, което показва частично блокиране на порите. Този ефект обаче е незначителен за образеца със съдържание на мед 4 wt. %, вероятно поради отлагане на монослой от фино дисперсни медни частици върху повърхността на носителя. За сравнение, SBA-15 силикатът притежава по-голяма повърхност и поров обем, което се дължи на присъствието на еднакви по размер подредени цилиндрични мезопори със среден диаметър около 6

nm. След модифицирането на силиката се наблюдава блокиране на част от порите дори при ниско съдържание на мед (4 wt.%). Рентгенограмата на ZrO_2 носител (фиг. 23) показва рефлекси, типични за моноклинен и тетрагонален ZrO_2 със среден размер на кристалитите съответно 8 и 5 nm. Едновременното присъствие на моноклинна и тетрагонална фаза вероятно е резултат от малкия размер на частиците. След модифициране с мед се наблюдава намаление на частта на тетрагоналната ZrO_2 фаза. При медните модификации с 4 wt. % мед не са регистрирани рефлекси

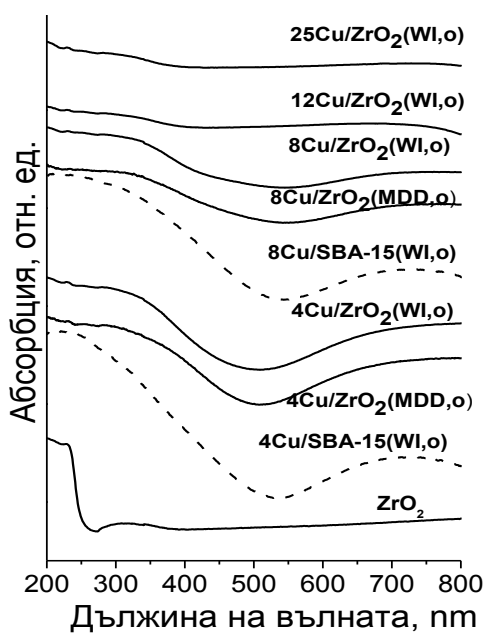


Фигура 23. Рентгенови дифрактограми на изходния ZrO_2 и модифицирани с мед ZrO_2 (a, b) образци. Даден е и $8Cu/ZrO_2(WI,o)$ (cat) образец след каталитичен тест.

CuO върху ZrO_2 носител (около 4 wt.% Cu за $100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). За сравнение, средният размер на кристалитите на CuO фаза върху SBA-15 е значително по-голям, което подчертава ролята на специфичното взаимодействие на нанесената медна фаза с носителя върху нейното състояние.

3.1.2. Спектроскопски изследвания

На Фиг. 24 са представени UV-Vis спектрите за изследвани материали. Абсорбционната



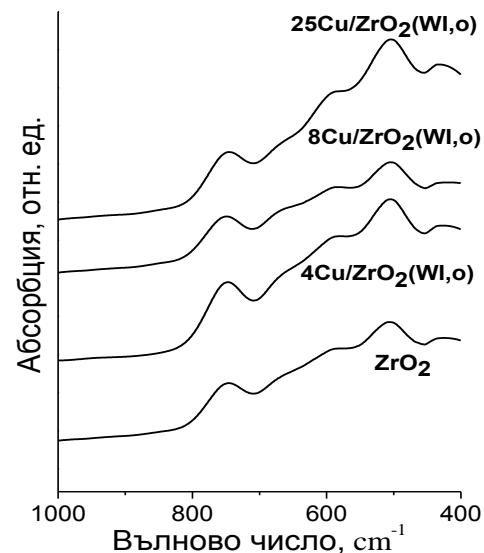
Фигура 24. UV-Vis спектри на мед-съдържащи ZrO_2 модификации.

ивица при 228 nm и широкото рамото над 275 nm в спектъра на чистия ZrO_2 носител доказва едновременното присъствие на моноклинен и тетрагонален ZrO_2 . Появата на интензивни абсорбционни пикове в интервала 300-500 nm в спектрите на всички медни модификации доказват формирането на олигомерни Cu-O-Cu структури и добре кристализирани CuO частици. Наблюдаваните различия в UV-Vis спектрите на модификациите на основата на SBA-15 и ZrO_2 се дължат на формирането на много финодисперсни медни частици върху циркониевия носител.

FTIR спектърът на ZrO_2 (Фиг. 25) се състои от широки ивици при около 420, 504, 590 750 cm^{-1} , които се дължат на валентни трептения на Zr-O в ZrO_x полиедъра. Сходството във FTIR спектрите на чистия и модифициран ZrO_2 не е изненадващо, тъй като вибрационните струк-

тури на всички полиморфни форми са много сходни. Все пак, наблюдаваните незначителни изменения могат да се свържат с различия в обкръжението на Zr^{4+} в ZrO_x центрове и присъствието на кислородни вакансии.

Cu 2p_{3/2} и Cu 2p_{1/2} XPS спектрите на циркониевите модификации показват наличието на Cu²⁺ съдържащи частици. Експерименталното съотношение между интензивностите на сателитния (I_{sat}) и основния пик (I_m) е между 0.10 и 0.38, което е под отчетеното за масивен CuO и доказва силно взаимодействие с ZrO₂. Това предположение е подкрепено и от наблюдаваните по-ниски стойности на Zr 3d_{5/2} свързващата енергия при всички медни модификации в сравнение с литературните данни за ZrO₂ (183.1 eV). Показано е понижение на повърхностната концентрация на мед в катализаторите с нарастване на съдържанието ѝ в образците. Намалението на интензитета на сателитния пик по отношение на първичния фотоелектронен пик при образците с ниско съдържание на мед може да се свърже с присъствието на Cu⁰ или Cu₂O.



Фигура 25. FTIR спектри на избрани мед-модифицирани ZrO₂ образци.

За по-точно определяне на степента на окисление на медта в тези проби бяха използвани Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} Оже спектрите и изчисленият на тяхна основа Оже параметър (α), (Табл. 3).

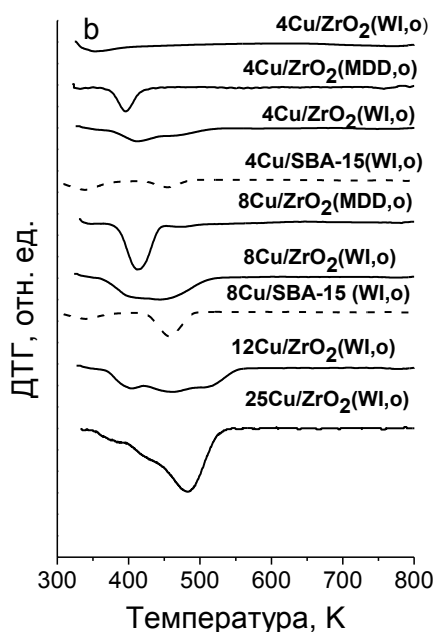
Таблица 3. XPS свързващи енергии на основните пикове на образците и кинетична енергия на Оже CuLMM спектъра. Модифицираният Оже параметър (α) е изчислен като разлика от Cu2p_{3/2} свързващата енергия и Оже кинетичната енергия плюс X-ray енергията на фотона (Al K _{α} = 1486.6 eV)

Образец	Cu 2p _{3/2} , eV	I _{sat} /I _m	Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5} , eV	α , eV	Zr3d _{5/2} , eV	Cu/Zr	O1s
ZrO ₂					183.1		530.6(92) 532.8(08)
8Cu/ZrO ₂ (WI,o)	932.9 935.4	0.24	915.4	1848.3	182.5	0.14	530.2(87) 532.3(13)
8Cu/ZrO ₂ (MDD,o)	932.7 935.3	0.11	915.3	1848.0	182.6	0.09	530.2(87) 532.2(13)
12Cu/ZrO ₂ (WI,o)	933.0 935.2	0.33	917.7	1850.7	182.4	0.27	530.1(93) 532.7(07)
25Cu/ZrO ₂ (WI,o)	933.1 935.4	0.38	918.0	1851.1	182.5	0.36	530.2(90) 532.4(10)

Резултатите показват, че формирането на Cu₂O е облекчено при ниско съдържание на мед, особено когато като прекурсор е използван меден ацетилацетонат, докато дялът на CuO нараства с увеличаване съдържанието на мед. Въз основа на данните от XPS и рентгенопоровата дифракция може да се допусне отлагането на монослой от меден оксид върху мезопорестия ZrO₂ при ниско съдържание на мед (под 8 wt.%) и формирането на добре кристализирала CuO фаза върху този монослой, при по-високо съдържание на мед. Може да се допусне, че близкият контакт между CuO и ZrO₂ наночастици благоприятства интензивния пренос на електрони между тях, което улеснява стабилизирането на Cu¹⁺-йони в интерфейсия монослой.

3.1.3. Изследвания с температурно-програмирана редукция с водород

На Фиг. 26 са представени ТПР-ТГ и ТПР-ДТГ профилите на образците. В сравнение със силикатните образци, редукцията на ZrO_2 модификациите започва при около 50-100 К по-ниска температура.



Фигура 26. ТПР-ДТГ (b) профили на ZrO_2 и неговите модификации. За сравнение са показани ТПР профили на медни модификации на основата на SBA-15 силикат (прекъснатата линия).

регистрирана много по-голямата загуба на тегло в сравнение с теоретично пресметнатата за редукция на нанесения CuO . Допълнителните изследвания на консумацията на водород показаха, че този ефект е свързан с отделянето на повърхностни хидроксилни групи, които непрекъснато се възстановяват чрез "spill over" на водород от медта към циркониевия оксид. За сравнение, степента на редукция на всички образци на основата на силикатен носител е под теоретично изчислената, което показва наличие на изолирани йони или финодисперсни частици, силно взаимодействащи си с повърхностните силанолни групи.

3.1.4. Разпадане на метанол

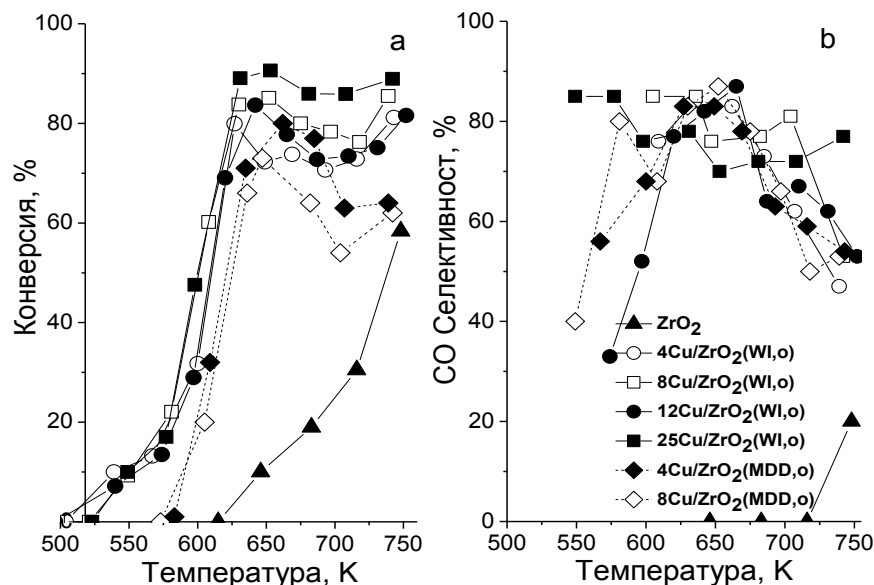
На Фиг. 27 са представени данни от превръщането на метанол в температурно-програмиран режим върху мед-модифицираните ZrO_2 материали. Чистият ZrO_2 проявява сравнително ниска способност за разпадане на метанол дори над 600 К с подчертано висока (до 90%) селективност до DME. Този резултат се дължи на киселинните свойства на ZrO_2 , потвърдени ясно с появата на два основни абсорбционни пика при 1445 cm^{-1} и 1607 cm^{-1} в FTIR спектъра на адсорбиран пиридин. Модифицирането на ZrO_2 с мед силно повишава каталитичната активност и селективност при разлагането на метанол до CO и водород. Конверсионните криви се характеризират с максимум при около 640 К и добре изразена тенденция за повишаване на конверсията над 690-700 К, като каталитичното поведение не се повлиява значително от съдържанието на мед в

образците. XRD на отработените след каталитичен тест катализатори не потвърди агломерация на медните частици, както и промени

в циркониевооксидния носител.

Въз основа на данните от рентгенопоровата дифракция, азотната физисорбция и ТПР изследванията може да се приеме, че каталитичното поведение на Cu/ZrO₂ образец зависи предимно от изграждането на интерфейсен мед-циркониевооксиден слой и слабо се влияе от присъствието на масивни CuO частици. Това предположение се потвърждава от отсъствието на максимум в конверсионната крива за катализаторите на осно-

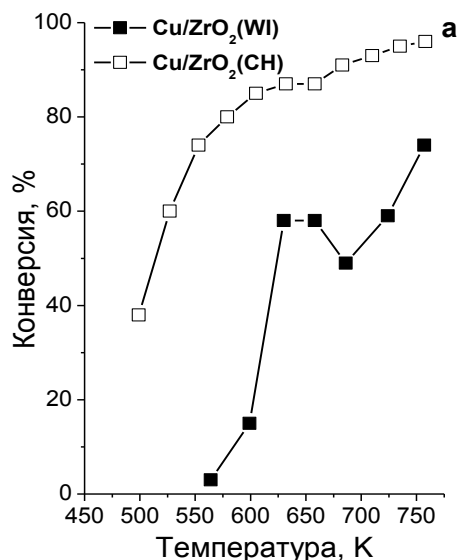
вата на SBA-15. Демонстрирано е ясно, че ZrO₂ улеснява каталитичната активност на нанесения CuO, но обратно на модифицирания силикат, предварителната редукция на Cu/ZrO₂ понижава степента на превръщане. Считаме, че кислородните ваканции на ZrO₂ повърхност чрез „захващане“ на медни частици подобряват тяхната дисперсност и облекчават електронния обмен в каталитично активните Cu²⁺-Cu¹⁺ или Cu¹⁺-Cu⁰ двойки. Това би могло да осигури облекчено разкъсване на O-H връзката в адсорбираната метанолна молекула с образуването на повърхностни метокси групи, които по-нататък се трансформират до други въглерод-съдържащи междинни съединения, съгласно Схема 2 (вж. по-долу). Редукционната среда, която също съществува в условията на разлагането на метанол, може лесно да намали броя на тези редокс двойки при сравнително ниска температура с формирането на нов тип, метални медни каталитични центрове. В резултат, може да се очакват промени в механизма на разлагането на метанола при висока реакционна температура. Като се вземе под внимание, че адсорбционната способност на метанола върху метална мед е много ниска, то може да се допусне, че приносът на медните частици се изразява предимно в отделянето на водород, докато образуването на различни интермедиати протича предимно върху повърхността на циркониевия оксид (Схема 2). Следователно, наблюдаваните сложни промени в конверсионните криви биха могли да се дължат на промени в синергичната активност в мед-циркониевата бикомпонентна система, което се контролира от редукционните промени под влияние на реакционната среда. Това предположение се потвърждава и от наблюдаваната по-ниска каталитична активност на образците, получени от ацетилацетонатни прекурсори, в които съгласно XPS и ТПР данните е наблюдавано формиране на еднородни, но предимно Cu¹⁺ частици.



Фигура 27. Конверсия на метанол (а) и селективност до СО (б) на всички мед циркониевооксидни материали

3. 2. Регулиране на състоянието на активна медна фаза, нанесена върху мезопорест ZrO_2 чрез метод на „хемосорбция- хидролиза“.

Както бе отбелязано по-горе, методът на „хемосорбция-хидролиза“ за силикатен носител може да осигури отлагането на много по-финодисперсни и еднородни Cu^{2+} частици в сравнение с конвенционалния метод на омокряне. До този момент, обаче, в литературата отсъстват задоволителни резултати върху ефекта на използването на тази процедура, в случай че активната медна фаза се нанася върху ZrO_2 носител, което е и цел на настоящото изследване. За да се осигури по-добро взаимодействие на прекурсора с повърхностните функционални групи, което е от ключово значение за метода, за изследването е получен ZrO_2 с по-висока специфична повърхност ZrO_2 . За сравнение е подготвен и аналогичен образец чрез използване на конвенционален метод на омокряне. Азотните физисорбционни изотерми доказват, че са синтезирани мезопорести материали, чиято структура е изградена от цилиндрични мезопори. След модифициране с мед се наблюдава намаление на специфичната повърхност, общия поров обем и средния диаметър на порите без съществени изменения в характера на изотермите. Този ефект е по-значителен при образца, получен чрез импрегниране и може да бъде свързан с блокиране на пори поради отлагане на медна фаза, но не изключва и структурни изменения в циркониевооксидния носител в резултат на по-високата температурна обработка. Рентгеновата дифрактограма на ZrO_2 носител показва широк рефлекс, характерен за аморфни материали, а FTIR спектърът доказва едновременното присъствие на моноклинна и тетрагонална фази. Този фазов състав на носителя се запазва и след прилагането на СН процедурата, докато конвенционалният метод на омокряне води до формирането на добре кристализирала тетрагонална ZrO_2 фаза. При двете модификации са регистрирани слаби рефлексии, характерни за CuO фаза със среден размер на



Фигура 28. Конверсия на метанол върху мед-модифицирани ZrO_2 образци.

кристалитите 3–5 nm. UV-Vis спектрите на всички модификации показват повишена абсорбция при 300–500 nm и над 720 nm, свързана съответно с присъствието на олигомерни $Cu-O-Cu$ структури и добре кристализирани CuO частици. В ТПР профила на модификацията, получена чрез импрегниране, са регистрирани два редуционни ефекта с максимуми при 430 и 516 K, които могат да бъдат отдадени на степенна редукция ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+} \rightarrow Cu^0$) в масивни CuO частици. За разлика от тях, при образца, получен чрез СН метода, е регистриран само един редуционен ефект с максимум около 400 K, който отговаря на пълна $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ редукция на по-финодисперсни частици.

На Фиг. 28 са показани температурните зависимости на превръщане на метанол върху различните образци. Носителят ZrO_2 показва каталитична активност едва над 650 K с висока селективност до DME. Модифицирането на ZrO_2 с мед подобрява не само активността, но и селективността на разпадане на метанола до CO и H_2 , като този ефект е по-силно изразен за модификациите, получени чрез СН метода. Въз основа на резултатите от XRD, UV-Vis и ТПР

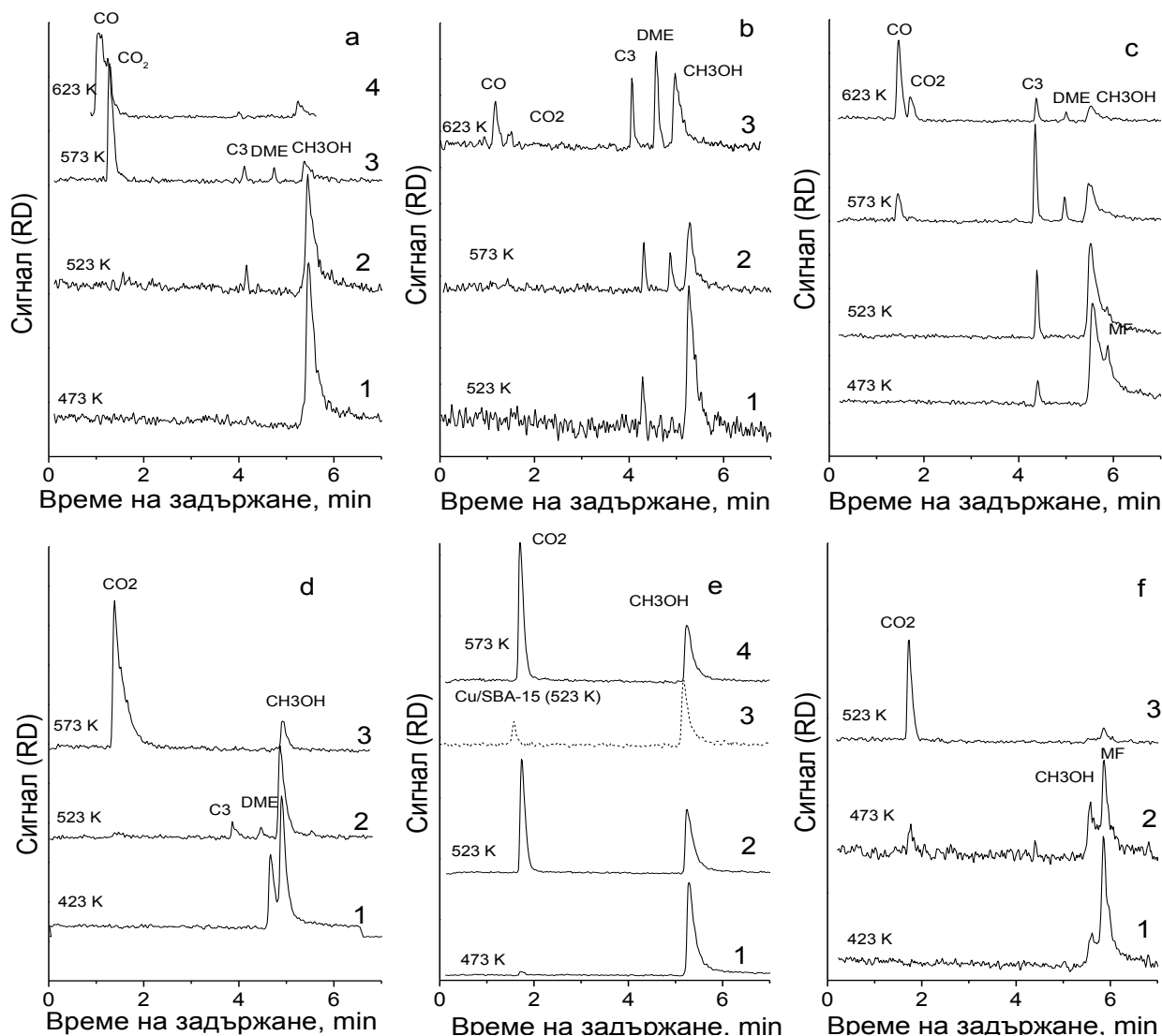
анализите може да се предположи, че в този случай каталитичната активност се благоприятства от наличието на синергичен ефект между ZrO_2 носител и по-финодисперсните медни частици. В съответствие с ТПР данните, те не само промотират възстановяването на ОН групи върху повърхността на ZrO_2 , но също демонстрират по-висока окислително-редукционна активност.

3.3. Механизъм на разпадане на метанол върху мед-циркониеви катализатори.

За да се получи повече информация за първичните продукти от разпадането на метанол върху мед-модифицирания ZrO_2 и ролята на различните каталитични центрове в реакцията, са проведени каталитични експерименти при ниско и селективно покритие на повърхността с изотопен $^{11}CH_3OH$. Приложени бяха две процедури на адсорбция на метанол преди провеждането на каталитичния експеримент. **Процедура (А)** включва адсорбция на $^{11}CH_3OH$ при 333 К, последвано от нагряване до 373 К и отстраняване на свободния метанол чрез продухване с хелий. При тези условия се очаква много ниско покритие на повърхността с преобладаващо адсорбиране на $^{11}CH_3OH$ върху най-силните адсорбционни центрове. При **процедура (В)**, преди адсорбцията на $^{11}CH_3OH$ при 333 К, повърхността частично се покрива с $^{12}CH_3OH$ при същата температура. По този начин, молекулите на $^{11}CH_3OH$ се разполагат предимно на слаби адсорбционни центрове, докато по-силните са заети от $^{12}CH_3OH$.

При повишаване на температурата до 523 К основен продукт от превръщането върху ZrO_2 носител е пропен (Фиг 29а, крива 1). Той се образува от повърхностни метокси групи (Схема 2, маршрути 1, 2) и доказва присъствието на силни Брьонстедови киселинни центрове, които могат да възникнат под влияние на кислородните ваканции в близост на Zr-ОН групи. След повишаване на температурата до 573 К се регистрира появата на DME, което е указание за присъствието и на по-слаби киселинни центрове (Брьонстедови и/или Люисови). При тези условия е регистриран и CO_2 (Фиг. 29а, крива 2), който вероятно се образува чрез последователно преобразуване на повърхностните метокси групи в метилен-бис-окси групи, а след това, съгласно Схема 2, маршрути 5-8. Алтернативно, CO_2 може да се получи чрез разлагане на повърхностни карбонатни и бикарбонатни групи (Схема 2, маршрути съответно 11 и 12), или чрез разлагане на повърхностни метилформиатни структури (Схема 2, маршрут 14). По-нататъшното повишаване на температурата води до почти пълно превръщане на метанол до смес от CO и CO_2 (Фиг. 29а, крива 3). Появата на CO сред продуктите, би могло да се дължи на разлагането на формиатни групи с възстановяването на повърхностните ОН групи (Схема 2, маршрут 9) или на разпадане на метилформиат (Схема 2, маршрут 16). След прилагането на **процедура В**, киселинната функция на ZrO_2 е добре изразена, но дори при 623 К е наблюдавана много ниска степен на разпадане на метанол до CO и CO_2 . Очевидно, по-слабите центрове допринасят за образуването на повърхностни метокси групи, които допълнително се трансформират предимно до DME и въглеродороди (Схема 2, маршрути 1, 2) и се преобразуват в много по-малка степен до формиатни интермедиати. Повишената активност за формиране на DME след модификация на ZrO_2 с мед би могла да се свърже с образуването на допълнителни киселинни центрове, което се доказва от FTIR спектър на с адсорбция на пиридин. Наблюдаваната по-висока способност за образуване на CO_2 при Cu/ ZrO_2 в сравнение с чистия ZrO_2

носител показва нарастване на редокс функцията, вероятно поради присъствието на високодисперсни медни частици и реализирането на синергичен ефект с ZrO_2 носител.



Фигура 29. Разпадане на $^{11}CH_3OH$ при различни температури върху: ZrO_2 след процедура А (а), ZrO_2 след процедура В (b), $8Cu/ZrO_2(WI,o)$ след процедура А (d) и $8Cu/ZrO_2(WI,o)$ след процедура В (e). Разпадане на $^{11}CH_3O-CHO$ след процедура С върху ZrO_2 (c) и $8Cu/ZrO_2(WI,o)$ (f).

Прави впечатление, че след **процедура В**, киселинната функция е напълно потисната и над 473 K основен продукт е CO_2 (Фиг. 29е, криви 2, 3). При тези условия каталитичното поведение на двете медни модификации на основата на ZrO_2 и SBA-15 е много подобно, но за последния материал е наблюдавана по-ниска каталитична активност (Фиг. 29е, пунктирна линия). Това отново потвърждава наличието на синергичен ефект между медната и циркониевооксидната фази, което води до по-висока дехидрогенираща активност, дори върху слабо адсорбиращите центрове. Изглежда, че в този случай CO_2 е получен предимно в резултат на разлагането на формиатни структури върху високодисперсни медни частици (Схема 2, маршрути 3, 6). Това потвърждава предположението, че механизъмът на разпадане на метанол върху Cu/ZrO_2 зависи от експерименталните условия.

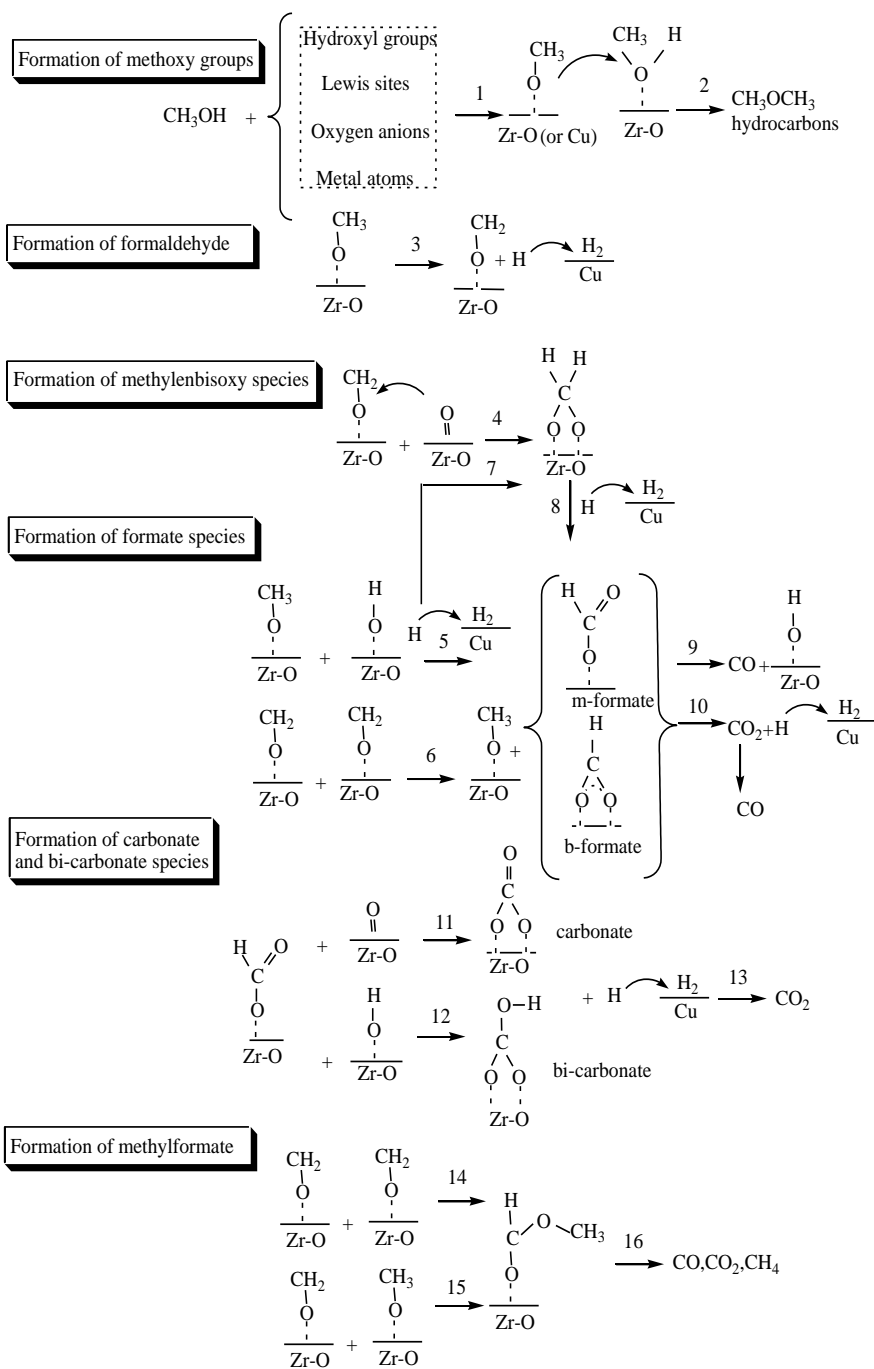


Схема 2. Възможен реакционен маршрут на превръщане на метанол върху катализатори на основата на ZrO₂ носител

¹¹C-метанол (Фиг. 29а) предполага, че метилформиатът не е задължителен междинен продукт при превръщането на метанол върху ZrO₂. Това предположение е валидно също и при Cu/ZrO₂ образеца, при който е наблюдавана много по-висока активност и селективност до ¹¹CO₂, когато като реактант е използван ¹¹CH₃OCHO (Фиг. 29е) вместо ¹¹C-метанол (Фиг. 29d).

Прегледът на литературата показва, че въпросът за участието на метилформиат като междинно съединение в разпадането на метанол не е достатъчно изяснен. В нашите експерименти не е регистриран метилформиат сред първичните продукти от разпадането на метанол, което обаче не е достатъчно доказателство за отричане на формирането му. За да се получи повече информация за участието на метилформиат като междинен продукт, бе изследвано разлагането на ¹¹CH₃OCHO (процедура С, фиг. 29с, ф). Образването на ¹¹C-белязан метанол, пропен и DME при сравнително ниски температури върху чист ZrO₂ носител (Фиг. 29с) доказва, че метилформиатът се разпада с образуването на ¹¹CH₃OH, който допълнително се трансформира върху повърхностните киселинни центрове, съгласно Схема 2, маршрут 2. Наблюдаваната по-висока CO селективност в сравнение с експериментите на разлагане на

Изводи:

1. Разработен е модифициран метод на омокряне за нанасяне на мед/меднооксидни наночастици в силикати с подредена пореста структура. Методът позволява получаването на еднородни по размер медни частици дори при високо съдържание на мед в образците, като оптималното количество на медта зависи от топологията на мезопорестата структура и е 8 и 15 wt.% съответно за SBA-15 и KIT-6. Материалите, получени чрез разработения метод притежават по-висока каталитична активност в разпадане на метанол в сравнение с търговския катализатор за нискотемпературна конверсия на CO, както и по отношение на катализаторите, получени чрез използването на традиционния метод на омокряне.
2. Топологията на порестата структура на мезопорестите силикати е важен фактор за контрол на дисперсността и локализацията на медните частици, но този ефект зависи от количеството на медната фаза в образците. По-отворената 3D-структура на KIT-6 благоприятства стабилизирането на финодисперсни медни частици при сравнително високо съдържание на мед в порите на носителя, докато улеснената миграция на медните частици в тази структура при образците с ниско съдържане на мед благоприятства сегрегацията на значително по-едри частици на външната повърхност в сравнение с 2D-структура на SBA-15. Доказано е, че локализацията на медните частици в порестата структура има определящо значение върху каталитичната активност на материалите.
3. Проведено е *in situ* FTIR изследване на превръщане на метанол върху медни модификации на мезопорести силикати, с което е доказана нехомогенността на активните центрове и участието на Cu⁰ и Cu²⁺ йони в тяхното изграждане. Силно адсорбиращите центрове, които се формират в по-голяма степен в KIT-6 в сравнение с SBA-15, осигуряват по-висока каталитична активност. Слабо адсорбиращите центрове, които вероятно са изолирани медни йони се трансформират до Cu¹⁺ в редуционни условия (включително и под влияние на реакционната среда). Силното взаимодействие на тези йони с повърхностните силанолни групи потиска формирането на активни Cu⁰-Cu⁺ и Cu²⁺-Cu¹⁺ редокс двойки.
4. Чрез използването на оригинален метод на селективно покритие на различните активни центрове в силикатни мезопорести носители с различна порова топология (KIT-6, SBA-15) с ¹¹C-метанол и ¹²C-метанол при запазване на общо ниско покритие на повърхността с метанол е изучен механизъмът на разпадането му. Доказано е, че първичен продукт от разпадането на метанола е CO₂. Предложен е механизъм, който включва образуването на повърхностни метокси интермедиати и последващото им трансформиране до алдехидни, диоксиметиленови и формиатни структури с участието на кислород от металооксидната решетка.
5. Разработен е модифициран метод за нанасяне на медни частици с контролиран размер в мезопорести силикати чрез комбиниран метод на омокряне и неколkokратно разлагане на металоорганични комплекси от газова фаза в редуционна среда. Установено е, че в мезопорестите материали силен ефект върху нарастването на частиците оказва масопреносът в порестата структура. Ограниченият масопренос на прекурсора в 2D- силикатната структура

на SBA-15 осигурява по-хомогенно нарастване на частиците по размер в сравнение с по-отворената 3D-структура на KIT-6, както и отлагане на изолирани сравнително големи медни частици на външната повърхност.

6. За първи път е проведено комплексно изследване на каталитичната активност на мед-модифицирани мезопорести силикати в реакция на разпадане на метанол и селективна каталитична редукция на NO с продуктите от разпадането на метанола (CO или смес от CO и CH₄). Доказано е, че каталитичната активност зависи по сложен начин от дисперсността, локализацията на медните частици в порестата структура и механизма на каталитичната реакция.
7. Доказано е, че препаративният метод може силно да повлияе формирането на меден кобалтит върху силикатен носител. Силното взаимодействие на медните и кобалтови частици с повърхностните силанолни групи, което се реализира при прилагане на метода "хемосорбция-хидролиза" затруднява образуването на добре кристализирала шпинелна фаза, което води до образуването на по-ниско активни катализатори за разпадане на метанол в сравнение с конвенционалния метод на омокряне.
8. Подредената мезопореста структура на SBA-15 благоприятства „близкия контакт“ между медно- и манганооксидните наночастици, което води до формирането на финодисперсна Cu_xMn_{3-x}O₄ шпинелна фаза. Показано е, че под влияние на реакционната среда последната се трансформира до активна фаза, състояща се от финодисперсни медно- и манганооксидни частици. Установен е синергичен ефект между различните компоненти на активната фаза в разпадането на метанол и е предложен механизъм на неговото реализиране.
9. Потвърдено е, че формирането на монослой от CuO върху мезопорест ZrO₂ е възможно при около 4 wt.% мед, като при по-високи концентрации върху този монослой сегрегират кристалити от CuO. Показана е също възможност за стабилизиране на еднородни, лесно редуцируеми и високо активни медни частици върху мезопорест ZrO₂ в разпадане на метанол чрез прилагане на неконвенционална техника „хемосорбция – хидролиза“. Установен е комплексен механизъм на синергичен ефект в изградения интерфейсен слой чрез: (i) облекчен електронен обмен в активните медни йонни двойки посредством подобряване на дисперсността на меднооксидните частици и стабилизиране на Cu¹⁺-йони върху циркониевооксидния носител; (ii) изграждане на допълнителни киселинни центрове след модифициране на ZrO₂ с финодисперсни меднооксидни частици, които благоприятстват образуването на повърхностни метокси групи; (iii) реализиране на бифункционален механизъм, в който ZrO₂ играе ролята на “резервоар” на повърхностни междинни продукти, които се трансформират чрез „spill over“ на водород към и от металните медни частици.
10. Чрез прилагане на оригинален подход, включващ избирателно покритие на повърхността с ¹¹C-белязан метанол и метилформиат за първи път е разработена реакционна схема на превръщане на метанола върху Cu/ZrO₂. Доказано е, че метилформиатът не е задължителен междинен продукт при превръщането на метанол върху ZrO₂ и Cu/ZrO₂.

ПРИНОСИ:

- ❖ *За първи път е направено детайлно изследване на комплексния ефект от текстурата на мезопорестите силикати, метода на тяхното модифициране, количеството на модифициращия компонент и присъствието на добавки (Mn, Co) върху състоянието и каталитичната активност на нанесената медна фаза.*
- ❖ *Разработените в дисертацията модификации на традиционните методи за модифициране разкриват възможности за фин контрол на размера и локализацията на нанесените метал/металооксидни частици в мезопорестата матрица с оглед оптимизиране на редукионните и каталитични свойства на композитите.*
- ❖ *Чрез комбиниране на оригинален изотопен метод и FTIR спектроскопско изследване на адсорбирани молекули е доказано формирането на CO₂ като първичен продукт от разпадането на метанол върху медни катализатори при ниско покритие на повърхността. За първи път е разработена подробна реакционна схема на разпадане на метанол върху мед-циркониевооксидни системи и е доказано че, метилформиатът не е задължителен междинен продукт върху този катализатор.*

1. T. Tsoncheva, A. Gallo, I. Spassova, M. Dimitrov, I. Genova, M. Marelli, M. Khristova, G. Atanasova, D. Kovacheva, V. Dal Santo, “*Tailored copper nanoparticles in ordered mesoporous KIT-6 silica: Preparation and application as catalysts in integrated system for NO removal with products of methanol decomposition*”, **Applied Catalysis A: General** **464–465** (2013) **243–252**.
2. T. 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**.
3. I. Genova, M. Dimitrov, R. Nikolov, M. Stoyanova, T. Tsoncheva, “*Effect of preparation procedure on the state of hosted in ordered mesoporous silica matrix copper nanoparticles*”, **Nanoscience and Nanotechnology**, **13** (2013) **43–48**.
4. T. Tsoncheva, I. Genova, B. Tsintsarski, M. Dimitrov, D. Paneva, Z. Zheleva, I. Yordanova, G. Issa, D. Kovacheva, T. Budinova, H. Kolev, R. Ivanova, I. Mitov, N. Petrov, “*Transition metal modified activated carbons from biomass and coal treatment products as catalysts for methanol decomposition*” **Reaction Kinetic Mechanism Catalysis**, **110** (2013) **281–294**.
5. T. Tsoncheva, I. Genova, M. Stoyanova, M.-M. Pohl, R. Nickolov, M. Dimitrov, E. Sarcadi-Priboczki, M. Mihaylov, D. Kovacheva, K. Hadjiivanov, “*Effect of mesoporous silica topology on the formation of active sites in copper supported catalysts for methanol decomposition*”, **Applied Catalysis B: Environmental** **147** (2014) **684–697**.
6. 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 bicomponent copper containing catalysts*”, **Advanced Micro and mesoporous Materials**, **Topics in chemistry and material science**, **7** (2014) **61–72**.
7. T. Tsoncheva, A. Gallo, I. Genova, I. Spassova, M. Marelli, M. Dimitrov, M. Khristova, G. Atanasova, D. Kovacheva, D. Nihtyanova, V. Dal Santo, “*Control of copper particles deposition in mesoporous SBA-15 silica by modified CVD method*”, **Inorganica Chimica Acta**, **423** (2014) **145–151**.
8. T. Tsoncheva, I. Genova, M. Dimitrov, E. Sarcadi-Priboczki, A. M. Venezia, D. Kovacheva, N. Scotti, V. dal Santo, “*Nanostructured copper-zirconia composites as catalysts for methanol decomposition*”, **Applied Catalysis B: Environmental**, **165** (2015) **599–610**.
9. T. Tsoncheva, I. Genova, N. Scotti, M. D. Dimitrov, A. Gallo, D. G. Kovacheva, N. Ravasio, “*Silica supported copper and cobalt oxide catalysts for methanol decomposition: Effect of preparation procedure*” **Bulgarian Chemical Communications**, **47**, **1** (2015) **283–280**.

Забелязани цитати:

- 1. На работа:** Т. Tsoncheva, I. Genova, M. Stoyanova, M.-M.Pohl, R. Nickolov, M. Dimitrov, E. Sarcadi-Priboczki, M. Mihaylov, D. Kovacheva, K. Hadjiivanov, “*Effect of mesoporous silica topology on the formation of active sites in copper supported catalysts for methanol decomposition*”, **Applied Catalysis B:Environmental 147 (2014) 684– 697.** (3 цитата):
 - M. Erdem „Investigation of structure and mechanical properties of copper-brass plates joined by friction stir welding,, **International Journal of Advanced Manufacturing Technology** 76, 9-12 (2014), pp.1583-1592.
 - K. Li, C. Wang, H. Wang. „Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on copper core-porous silica shell-nanoparticles” **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 52, (2015), pp 79-84.
 - S. Dayan, S. Öztürk, N. Kayaci, N. Osposan, E. Öztürk, “Fabrication of $MgAl_2Si_2O_8: M_{0.01}$ ($M = Ni^{2+}$, Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} and Ru^{3+}): Catalytic effects for the reduction of 2- or 4-nitroanilines in water”, **Bulletin of Materials Science**, 38 (6), (2016) pp. 1651-1663.
- 2. На работа:** 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. (2 цитата):
 - L. Giralde, M. Gonzalez-Navarro, J. Moreno-Pirajan, „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.
 - N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, S. Debbih-Boustila, A. Boos, F. Garin, “Removal of cadmium (II) from aqueous media using COOH/TUD-1 mesoporous solid. kinetic and thermodynamic studies”, **Environmental Engineering and Management Journal**, 13, 10 (2014) pp. 2675-2686.
- 3. На работа:** Т. Tsoncheva, A. Gallo, I. Spassova, M. Dimitrov, I. Genova, M. Marelli, M. Khristova, G. Atanasova, D. Kovacheva, V. Dal Santo, “*Tailored copper nanoparticles in ordered mesoporous KIT-6 silica: Preparation and application as catalysts in integrated system for NO removal with products of methanol decomposition*”, **Applied Catalysis A: General 464– 465 (2013) 243– 252.** (5 цитата):
 - Z. Li, X. Zeng, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, „In-situ -prepared nanocopper-catalyzed hydrogenation-liquefaction of biomass in a glycerol-methanol solvent for biofuel production”, **Energy and Fuels**, 28 (7), (2014) pp. 4273-4281.
 - J. Liu, X. Li, Q. Zhao, C. Hao, S. Wang, M. Tadé, „Combined spectroscopic and theoretical approach to sulfur-poisoning on Cu-supported Ti-Zr mixed oxide catalyst in the selective catalytic reduction of NOx”, **ACS Catalysis**, 4 (8), (2014) pp. 2426-2436.
 - M. Gawande, A. Goswami, F. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. Varma, “Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis”, **Chemical Reviews**, 116 (6), (2016) pp. 3722–3811.
 - L. Lin, H. Bai, “Promotional effects of manganese on the structure and activity of Ce-Al-Si based catalysts for low-temperature oxidation of acetone”, **Chemical Engineering Journal**, 291, (2016) pp. 94-105.
 - A. Papavasiliou, D. Tsiourvas, E. Deze, S. Papageorgiou, F. Katsaros, E. Poulakis, C. Philippopoulos, N. Boukos, Q. Xin, P. Cool, “Hyperbranched polyethyleneimine towards the development of homogeneous and highly porous CuO-CeO₂-SiO₂ catalytic materials”, **Chemical Engineering Journal**, 300 (2016) pp. 343-357.

4. **На работа:** T. Tsoncheva, I. Genova, M. Dimitrov, E. Sarcadi-Priboczki, A. M. Venezia, D. Kovacheva, N. Scotti, V. dal Santo, „*Nanostructured copper-zirconia composites as catalysts for methanol decomposition*”, **Applied Catalysis B: Environmental**, **165 (2015) 599–610**. (5 цитата):
- N. Shimoda, S. Umehara, M. Kasahara, T. Hongo, A. Yamazaki, S. Satokawa. “Methanol oxidative decomposition over zirconia supported silver catalyst and its reaction mechanism”, **Applied Catalysis A: General**, 507 (2015) pp. 56-64.
 - M. Michalska-Domańska, P. Józwik, B. Jankiewicz, B. Bartosewicz, D. Siemiaszko, W. Stępniewski, Z. Bojar. “Study of Cyclic Ni₃Al Catalyst Pretreatment Process for Uniform Carbon Nanotubes Formation and Improved Hydrogen Yield in Methanol Decomposition”, **Materials Today: Proceedings**, 3, 2 (2016) pp. S171–S177.
 - Y. Zhang, R. Ren, S. Liu, Z. Zuo, Y. Lv, “Theoretical study on the influence of a secondary metal on the Cu(110) surface in the presence of H₂O for methanol decomposition”, **RSC Advances**, 6 (2016) pp. 15127-15136.
 - L. Álvarez-Falcón, F. Viñes, A. Notario-Estévez, F. Illas, “On the hydrogen adsorption and dissociation on Cu surfaces and nanorows”, **Surface Science**, 649 (2016) pp. 221-229.
 - S. Basahel, M. Mokhtar, E. Alsharaeh, T. Ali, H. Mahmoud, K. Narasimharao, “Physico-Chemical and Catalytic Properties of Mesoporous CuO-ZrO₂ Catalysts”, **Catalysts**, 6, 4, (2016) pp. 57.

Изнесени доклади и участия в научни конференции в страната и чужбина

1. I. Genova, M. Dimitrov, R. Nickolov, M. Stoyanova, T. Tsoncheva, „*Effect of preparation procedure on the state of hosted in ordered mesoporous silica matrix copper nanoparticles*“ 14th Международен симпозиум по Нанонауки и Нанотехнологии, гр. София, 2012 г.
2. T. Tsoncheva, G. Issa, I. Genova, M. Dimitrov, „*Formation of catalytic active sites in copper and manganese modified SBA-15 mesoporous silica*“, ИОХЦФ-БАН, гр. София, 2013 г.
3. T. Tsoncheva, I. Genova, M. Stoyanova, M. Dimitrov, M. Pohl, R. Nickolov, „*Pore topology effect on the formation of catalytic sites in copper modified mesoporous silicas*“, XI Международен конгрес по катализ, гр. Лион, 2013 г.
4. 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*“, Научен сипозиум „Прогрес в развитието на микро- и мезопорести материали“, гр. Варна, 2013 г.
5. И. Генова, Т. Цончева, „*Контролирано нарастване на медни частици в мезопорест силикат тип SBA-15*“, XIII Национална конференция за студенти и докторанти, СУ” Климент охридски“, гр. София, 2014 г.
6. I. Genova, R. Nickolov, M. Dimitrov, M. Mihaylov, D. Kovacheva, K. Hadjiivanov, T. Tsoncheva, „*Novel strategy for preparation of copper modified SBA-15 and KIT-6 mesoporous silica catalysts*“. VIII National conference on chemistry, гр. София, 2014 г.
7. T. Tsoncheva, I. Genova, N. Scotti, M. Dimitrov, V. Dal Santo, D. Kovacheva, N. Ravasio, „*Silica supported copper and cobalt oxide catalysts for methanol decomposition: Effect of preparation procedure*“, V National crystallographic symposium with international participation, гр. София, 2014 г.

- 8.** T. Tsoncheva, I. Genova, M. Dimitrov, E. Probozki, A. Venezia, D. Kovacheva, V. Dal Santo, „*Nanostructured copper-zirconia composites as catalysts for methanol decomposition*“, Юбилейна научна конференция „125 години математика и природни науки, Св. Климент Охридски“, гр. София, 2014 г.
- 9.** И. Генова, Т. Цончева, „*Интегрирана каталитична схема за очистване на азотни оксиди с продукти от разлагането на метанол върху медмодифициран мезопорест силикат тип KIT-6*“, XIV Национална конференция за студенти и докторанти, СУ” Климент Охридски”, гр. София, 2015 г.
- 10.** T. Tsoncheva, I. Genova, N. Scotti, M. Dimitrov, A. Gallo, D. Kovacheva, N. Ravasio „*Unconventional chemisorptions-hydrolysis vs impregnation technique for the preparation of supported on mesoporous oxides nanodispersed copper catalysts*“, 11 международен симпозиум по Хетерогенен катализ, гр. Варна, 2015 г.
- 11.** И. Генова, Т. Цончева, „*Неконвенционална комплексна стратегия за получаване на мед-циркониеви и мед-цериеви композити с оглед приложението им като катализатори за разлагане на метанол*“, XV Национална конференция за студенти и докторанти, СУ” Климент Охридски”, гр. София, 2016 г.