

Авторска справка

за приносния характер на трудовете на доц. д-р Татяна Табакова

Растящото потребление на енергия и социалната ангажираност на обществото към проблема за опазване на околната среда стимулират интензивни изследвания с цел разработването на нови каталитични материали за процеси, свързани с производство на екологично чисти горива и решаване на екологични проблеми.

Основният принос от изследванията, проведени през конкурсния период, се състои в прилагането на научно обоснован подход при синтеза на нови хетерогенни катализатори за реакции с екологично значение. Този подход включва както изучаване на връзката между състава и структурата на катализаторите и тяхното каталитично поведение (активност, селективност и стабилност), така също и опит за изясняване на природата на активните центрове и предлагане механизъм на изследваните реакции чрез спектрално охарактеризиране. Разработването на нови високо активни катализатори се основава на детайлното опознаване на структурните особености, свързването им с каталитичните свойства и разкриването на важни аспекти от механизма на каталитичното действие. Справката обхваща резултатите от създаването на хетерогенни катализатори, които могат да бъдат обобщени в следните направления:

- 1. Дизайн на нови хетерогенни катализатори за получаване на чист водород чрез реакциите на конверсия на въглероден оксид с водна пара и селективно окисление на СО в присъствие на водород.**
- 2. Създаване на нови каталитични материали за очистване на въздуха от СО и летливи органични съединения (ЛОС).**

Основната част от резултатите са по направление 1 и включва научните трудове с номера 1-22, 25, 27-31, 33, 36 и патент 6, съгласно подреждането им в приложения списък. Изследванията са проведени главно в рамките на международни научно-изследователски проекти, на част от които кандидатът е координатор от българска страна. Конверсията на СО с водна пара (КВОВП) е известен и широко прилаган промишлен метод за получаване на водород, необходим за синтез на различни неорганични и органични продукти. През последните 20 години интересът към реакцията на КВОВП се поднови поради нейното значение за получаването на чист водород за приложение в полимер-мембранните (РЕМ) горивни клетки. Високата чувствителност към отравяне на платиновия електрод на този тип горивни елементи поставя изискване за пълно очистване на богатата на водород смес от СО (под 100 ppm). Най-подходящият процес за тази цел е селективното окисление на СО в присъствие на водород (СелОкс). В трудовете, представени за участие в конкурса, вниманието е насочено основно към изучаване на различни аспекти при прилагането на цериево-оксидни материали като носители на хетерогенни катализатори за реакциите на КВОВП и СелОкс. Изследванията включват както оценка на влиянието на методите на синтез при използването на чист CeO_2 или смесени оксиди с участието на различно количество CeO_2 , така също и на модифициращата роля на йони на редкоземни и преходни метали върху каталитичното поведение на катализаторите в изследваните реакции.

Изучено е влиянието на метода на получаване върху структурните и каталитични свойства в реакцията на КВОВП на 1Б метали (Au, Cu и Ag), нанесени на CeO_2 , чрез използване на две различни процедури за синтез [4]. Металните наночастици са нанесени чрез утаяване върху добре изкристализирал цериев диоксид (deposition-

precipitation - DP) или върху свежо-угаен цериев хидроксид (modified deposition-precipitation - MDP) и последващи еднакви термични обработки. Каталитичните тестове показват, че независимо от вида на нанесения метал, по-висока активност се постига при използването като носител на предварително синтезиран CeO_2 . Данните от рентгеноструктурните и електронно-микроскопски изследвания, и анализът на резултатите от инфрачервена и фото-електронна спектроскопия и температурно-програмирана редукция позволяват да се обясни този експериментален факт с различията в дисперсността и повърхностната концентрация на нанесените метални частици. Ефектът на метода на получаване е най-значителен при злато-съдържащите катализатори, поради силното влияние на размера на златните частици върху активността. Съществени различия са установени при определяне размера на златните наночастици в двата образца. В образца, получен чрез нанасяне на златото върху добре изкристилизиран цериев диоксид е регистрирано бимодално разпределение, включващо както златни частици с размер около 10 нм, така и малки златни клъстери (< 1 нм). Поради много малкия размер, тяхното присъствие е потвърдено с енергийно дисперсионна спектроскопия. В образца, получен след нанасяне на златото върху цериев хидроксид са наблюдавани само големи агрегати от злато, със среден размер около 15 нм. Анализът на абсорбционните ивици (локализация, интензивност), дължащи се на карбонили на различни центрове върху златните частици в ИЧ спектрите, снети след адсорбция на СО при 90 К след окислителна и редукционна обработка, в комбинация с данните от фото-електронната спектроскопия на свежи и редуцирани проби, потвърждават наличието на повече адсорбционни места на повърхността на по-активния катализатор, получен по DP метода. Важен извод е направен и на базата на изчислените интегрални интензивности на ивиците в спектри, снети след адсорбция на СО върху Au/CeO_2 образец, а именно, че нанасянето на нанодисперсно злато води до модификация на повърхностните свойства на CeO_2 , като променя координационната ненаситеност на Ce^{4+} и благоприятства появата на Ce^{3+} дефекти на повърхността след редукция при много по-ниска температура в сравнение с тази за чистия цериев диоксид [2].

При медните катализатори не се наблюдават съществени различия в размера на металните частици. В този случай определящо влияние върху активността оказва наличието на повърхността на медни частици, способни бързо да осъществяват електронния обмен $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^0$, когато са в близост до дефектни Ce^{3+} места. Този извод се основава на анализа на ИЧ спектри, снети след адсорбция на СО при 90 К след окислителна обработка, след повишаване на температурата до стайна и повторно понижаване до 90 К, които показват различия в интензивността и стабилността на ивиците, свързани с карбонилите на Cu^0 и Cu^+ . Сребърните катализатори демонстрират ниска активност в реакцията на КВОВП. Обяснението е показаната с ИЧ спектроскопия много слаба способност на сребърните частици да адсорбират СО. Инфрачервените спектри, снети след коадсорбция на СО и H_2O (D_2O) при повишаване на температурата до 250 °С представляват експериментални доказателства на хипотезата, че реакцията на КВОВП протича на границата метал-носител, като активирането на СО се извършва върху металните частици, а дисоциацията на водата – върху кислородните ваканции. Промените в интензивността на ивиците, дължащи се на валентните трептения на С-Н връзката (при 2850 и 2945 cm^{-1}) и на симетричните и асиметричните трептения на ОСО групата (1300-1600 cm^{-1}) доказват, че формиатите са преобладаващите междинни продукти, а различната им стабилност може да се свърже с разликите в каталитичната активност на 1B/CeO_2 образците. Най-бързо разпадане на формиатните интермедиати е наблюдавано при най-активния катализатор – Au/CeO_2 получен чрез DP метод.

Изследвана е активността и селективността на синтезираните по описаните по-горе два метода злато и мед-съдържащи катализатори в реакцията на селективно окисление на СО в присъствие на водород, като следващ етап след КВОВП при получаване на чист водород [8]. Установено е, че нанасянето на метални частици върху добре изкристализирал цериев диоксид води до получаването на по-активни катализатори в сравнение с метода, при който нанасянето се провежда върху свеж-утаен цериев хидроксид. По-силно влияние на метода на получаване върху каталитичното поведение е наблюдавано отново при злато-съдържащите катализатори, което е потвърждение за определящото значение на размера на златните частици за активността и в тази реакция. Тези катализатори са по-активни от медните при ниски температури (100 % окисление < 120 °С), докато медните показват по-висока активност при по-високи температури (120-200 °С в зависимост от времето на контакт и реакционната смес), при това с много висока селективност. Присъствието на СО₂ и вода в реакционната смес влияе негативно на окислението на СО и този ефект е по-силно изразен при златните катализатори. Но дезактивацията е напълно обратима и катализаторите напълно възстановяват активността си при елиминирането на СО₂ и вода от реакционната смес.

Направеният извод за положителната роля на нанасянето на злато върху носител с кристална структура върху каталитичната активност определи насоката на следващите изследвания на злато-съдържащи катализатори, а именно - повишаване на активността и стабилността чрез модифициране на носителите. Известно е, че дотирането на СеО₂ с йони в по-ниско валентно състояние променя структурните му свойства, като повишава подвижността на кислорода от решетката и води до появата на Се³⁺ дефекти. С цел подобряване на каталитичното поведение (активност, селективност и стабилност), чрез съутаяване е синтезиран цериев диоксид, модифициран с йони на Sm, La и Zn, и е използван за носител на златни катализатори [12,19]. В рентенограмите са наблюдавани само характерните линии за кубичната структура на цериевия диоксид, леко уширени поради присъствието на дотиращите добавки. В Рамановите спектри на модифицираните носители, освен изместване на характерния за флуоритната структура на СеО₂ пик при 462 см⁻¹ към по-ниски стойности (454 см⁻¹) са наблюдавани и пикове при около 580-590 см⁻¹, които се свързват с формирането на кислородни ваканции в структурата на СеО₂ [21]. С помощта на ТПР е изучено влиянието на допантите върху редуцируемостта на цериевия диоксид. Установено е, че включването в решетката на СеО₂ на самариеви и цинкови йони улеснява редуцията и води до изместване на T_{макс.} към по-ниски температури (около 100 °С), докато добавката на лантанови йони предизвиква обратния ефект, т.е. затруднява редуцируемостта. Електронно-микроскопските снимки показват различно влияние на вида на добавките върху размера на златните частици. В Au/СеО₂ отново е наблюдавано бимодално разпределение, включващо единични големи частици (около 10 нм) и голям брой златни клъстери (< 1 нм), докато върху модифицираните носители средният размер е 3.5÷4 нм за Au/Sm-СеО₂ и около 5 нм за Au/La-СеО₂. Поради високия дисперзитет на златните частици върху Au/Zn-СеО₂ измерването им не беше възможно, но детайлният анализ на ИЧ спектрите даде основание да се допусне съществуването на малки частици (1-2 нм) [17,19]. Активността в реакцията на СелОкс следва реда: Au/Zn-СеО₂ > Au/Sm-СеО₂ > Au/СеО₂ > Au/La-СеО₂. Изчислените скорости на СО окисление след окислителна и редуционна предобработка запазват този ред [21]. Този ред съвпада и с реда на сравнените интензивности на ивицата при 2340 см⁻¹ в нормализираните спектри на образците, дължаща се на формирането на СО₂ в резултат на взаимодействието СО и О₂ [19]. Направен е извод, че преобладаващото наличие на малки златни метални частици (но не клъстери) играе определяща роля върху активността и селективността в

реакцията на СелОкс. Златните катализатори на модифициран с Zn и Sm цериев диоксид показват по-висока устойчивост в присъствие на CO_2 и вода в реакционната смес в сравнение с немодифицирания Au/CeO₂ образец. Сравнението на резултатите от каталитичните тестове, проведени с Au/Zn-CeO₂ в присъствие само на CO_2 или на смес от CO_2 и вода разкрива, че наличието на вода в реакционната смес неутрализира частично вредното влияние на CO_2 . По-високата реактивоспособност на този образец в условията на селективно окисление с и без вода е изследвано и в кюветата за ИЧ измервания [21]. В спектъра, снет след добавяне на вода са регистрирани интензивни ивици за формирането в газовата фаза CO_2 и за карбонатни структури в областта 1800-800 cm^{-1} . Специално внимание е отдадено и на ивицата при 1135 cm^{-1} . Тази ивица е отнесена към O_2^- форми, присъствието на които е индикация за способността на този катализатор да активира кислорода дори при 90 К.

Изследването на каталитичната активност в реакцията на КВОВП показва близка активност на катализаторите, модифицирани със Sm и La, но не по висока от тази на Au/CeO₂ [12]. Това поведение е обяснено с по-високата дисперсност на златото в Au/CeO₂ образец. Особен интерес предизвиква доста по-ниската активност на Au/Zn-CeO₂. С цел изясняване различното влияние на модифицирането с Zn на Au/CeO₂ образец върху активността в реакциите на КВОВП и СелОкс е проведено детайлно изследване с ИЧ спектроскопия [25]. Изучена е природата на активните златни центрове след различна предобработка, в различна атмосфера (H_2 , D_2) и след адсорбция на CO и взаимодействие с $^{18}\text{O}_2$. Установено е, че върху наноразмерното злато протича дисоциация на водорода дори при стайна температура, като в спектрите на окислените образци се наблюдава широка ивица дължаща се на Au-OH трептения. При редуцираните образци се появяват две ивици при 3200 и 1800 cm^{-1} , съответно за Au-OH и Au-H, като интензивността на последната е по-висока в спектъра на Au/CeO₂. Това е първото експериментално доказателство за появата на златен хидрид върху нанесени хетерогенни катализатори. Сравнението на спектрите след редуцираща предобработка показва наличие на повече Ce^{3+} дефекти в Au/CeO₂ образец. По-висока интензивност на ивицата при 2129 cm^{-1} , свързана със забранените електронни преходи $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ и даваща информация за съществуващи Ce^{3+} дефекти, е регистрирана в спектъра му. Появата на нов компонент в спектъра на Au/Zn-CeO₂ при 2018 cm^{-1} се свързва с формирането на смесени Au-Ce_x клъстери, поради подобрената редуцируемост на този образец след дотирането на CeO₂. Свързването на цериеви йони в тези микро-сплави води до изчезване на Ce^{3+} дефектите, съответно на кислородните ваканции, които са активни места за дисоциация на водата и това е причина за по-слаба активност в реакцията на КВОВП. Висока мобилност на кислорода от газовата фаза, придружено от участие на кислорода от повърхността на носителя е установено при взаимодействието на CO и $^{18}\text{O}_2$ върху Au/Zn-CeO₂, докато при Au/CeO₂ образец не е наблюдавано участие на решетъчния кислород в окислението на CO. Приносът на това изследване е допълване на хипотезата за различната природа на активните центрове в двете реакции. Златните клъстери и Ce^{3+} дефектите имат решаваща роля за активността в КВОВП, докато т.н. „стъпковидни” (step sites) места върху златните частици участват в активирането на CO и кислорода в реакцията на СелОкс.

Синтезирани са злато-съдържащи катализатори, нанесени на смесени Ti-Ce оксиди с различно количество CeO₂ (20 и 50 т.%) [9,11]. Електронно-микроскопските снимки показват значителни разлики в морфологията и структурата на двата смесени носителя. Зони, съдържащи преобладаващо цериев или титанов диоксид, са лесно разграничени в Au/Ce_{0.2}Ti_{0.8}. Златни частици със среден диаметър около 2 нм са ясно различими само по повърхността на TiO₂. В образца Au/Ce_{0.5}Ti_{0.5} двата оксида са хомогенно смесени, като е наблюдавана и появата на фаза от Ce₆O₁₁ [9]. В този образец

се забелязват само единични златни частици, поради много слабия контраст между златото и CeO_2 . С ИЧ спектроскопия са установени разлики както в природата на местата за адсорбция, така и в здравината на адсорбционната връзка. След адсорбирането на CO върху смесено-оксидните катализатори след окислително третиране е наблюдавана ивица при 2166 cm^{-1} , която запазва интензивността си при евакуиране при стайна температура поради много здравата връзка между CO и включените адсорбционни места. Тази ивица е регистрирана за първи път върху нанесени златни катализатори и появата и се свързва с наличието на положително заредени златни кълъстери (от около 6 златни атома), стабилизиращи на границата на двата оксида. Участващите в това взаимодействие златни места са три пъти повече на повърхността на $\text{AuCe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ в сравнение с $\text{AuCe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}$ [9,11] и тази разлика се свързва с различията в количеството CeO_2 в състава на носителите. След редуция тази ивица не се наблюдава и този резултат подкрепя обяснението за съществуването на катионни кълъстери в окислените образци. Тези изследвания допълват и хипотезата, че зародишообразуването и формирането на златни кълъстери протича предимно в близост до дефектните места на носителя. Каталитична активност в реакцията на КВОВП е дискутирана на базата на наличието в редуцираните образци на метални златни частици или отрицателно заредени много тънки частици и на способността на носителите да адсорбират в различна степен карбонатни структури [9,11]. Спектрите, снети след коадсорбция на CO и O_2 в присъствие на излишък от водород (с цел симулиране на условията на СелОкс) дават основание да се допусне, че по-активен и селективен е $\text{AuCe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ образец. В неговия спектър е регистрирана по-интензивна ивица при 2350 cm^{-1} , дължаща се на трептенията на формирания се CO_2 , и по-ниско интензивна широка ивица в областта на валентните трептения на водните молекули, взаимодействащи с водородни връзки с повърхностните OH групи ($3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$). По-интензивната ивица в тази област, наблюдавана в спектъра на $\text{AuCe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}$, е обяснена със способността на малките златни частици, регистрирани на повърхността на TiO_2 , да дисоциират водорода.

Два метода са използвани за синтез на смесени Ce-Al оксидни носители (10 и 20 т.% Al_2O_3) – познатия метод “washcoating” и механохимично активиране на смес от фирмен Al_2O_3 и изсушен $\text{Ce}(\text{OH})_3$ с последващо наляване при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [13]. Нанасянето на златото е проведено чрез утаяване след диспергиране на носителите с ултразвук. Повишената каталитична активност на механохимично синтезияния образец (с 10 т.% Al_2O_3) е обяснена с формирането на активен комплекс ($\text{Au}^{\delta+} \text{V}_o \text{Ce}^{3+}$) и с установяването на оптимално съотношение между положително заредените златни частици (доказани с фото електронна спектроскопия), кислородните ваканции (V_o) и Ce^{3+} . В условията на КВОВП активният комплекс се променя поради електронния трансфер между златото и CeO_2 през кислородните ваканции $\text{Au}^{\delta+} \leftrightarrow \text{Au}^0$. Дискутирана е ролята на Al_2O_3 като структурен промотор, който благоприятства формирането на кислородни ваканции и повишава термичната стабилност на катализаторите чрез ограничаване на евентуалното агломериране на златните и цериево-оксидни частици по време на каталитичния тест. Сравнението на ролята на двата метода на синтез на носителите показва, че механохимичното активиране е по-подходящия метод, тъй като води до получаване на материали с повишена концентрация на повърхностни структурни дефекти.

Смесени Ce-Fe оксиди с различно отношение Ce/Fe са синтезирани чрез хомогенно утаяване с карбамид [27,28]. Мотивът за използване на тези смесени оксиди са резултатите от предходни изследвания на колектива, в които за първи път са докладвани данни за високата активност на $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ в реакцията на КВОВП [J. Catal. 158 (1996) 354; Appl. Catal. A 134 (1996) 275]. Цериевият диоксид също се оказва много

подходящ носител за златни катализатори за КВОВП, поради високия си кислороден капацитет [Catal. Today 72 (2002) 51]. Положителен ефект от модифицирането на CeO_2 се очакваше както при формирането на повече структурни дефекти, така и по отношение стабилността на катализаторите в реакцията на СелОкс в присъствие на CO_2 , поради промяна в силно базичния характер на CeO_2 . Анализът на рентгеноструктурните и електронно-микроскопски данни показва силно влияние на състава на носителите върху размера на златото. С повишаване съдържанието на Fe_2O_3 е регистрирано нарастване на средния размер на златните частици от около 1 до около 25 нм. Наблюдаван е следния ред на активност в реакцията на КВОВП: $\text{Au/CeO}_2 > \text{Au/Ce}_{50}\text{Fe}_{50} > \text{Au/Ce}_{75}\text{Fe}_{25} > \text{Au/Ce}_{25}\text{Fe}_{75} >> \text{Au/Fe}_2\text{O}_3$. С помощта на рентгено - структурен анализ и Мьосбауерова спектроскопия е установено формирането на две фази в състава на смесените оксидни носители: CeO_2 – подобен твърд разтвор и хематит. Резултатите от изследванията показват, че присъствието на Fe_2O_3 в състава на смесените металооксидни носители не води до желаната модификация, а именно до повишено количество на Ce^{3+} йони, съответно на кислородни ваканции. Поради значително по-малкия размер на Fe^{3+} в сравнение с Ce^{4+} , при избраните отношения Ce/Fe и метод на синтез, железните йони заемат предимно междинни места в кубичната решетка на CeO_2 , а не ги изместват, което би било предпоставка за поява на кислородни ваканции.

В реакцията на СелОкс най-висока активност (около 100 % конверсия при 70 °C) е наблюдавана при Au/CeO_2 и $\text{Au/Ce}_{50}\text{Fe}_{50}$ [27]. Установено е понижение на активността с увеличаване на количеството Fe_2O_3 , а именно $\text{Au/CeO}_2 \approx \text{Au/Ce}_{50}\text{Fe}_{50} > \text{Au/Ce}_{75}\text{Fe}_{25} > \text{Au/Ce}_{25}\text{Fe}_{75} > \text{Au/Fe}_2\text{O}_3$, което съвпада и с нарастване на средния размер на златните частици. Високата активност на $\text{Au/Ce}_{50}\text{Fe}_{50}$ е обяснена не само с високата дисперсност на златните частици, но и с по-добрите свойства на носителя със състав 50 т.% CeO_2 –50 т.% Fe_2O_3 за активиране на кислорода. Сравнението на ИЧ спектрите, снети след коадсорбция на CO и $^{18}\text{O}_2$ върху $\text{Au/Ce}_{50}\text{Fe}_{50}$ и $\text{Au/Ce}_{75}\text{Fe}_{25}$ показват по-висока мобилността на кислорода от газовата фаза, придружено и от участие на кислорода от повърхността на носителя при $\text{Au/Ce}_{50}\text{Fe}_{50}$. Освен висока каталитична активност, този катализатор демонстрира и най-висока толерантност към присъствието на CO_2 и вода в реакционната смес. Експериментално потвърждение за наблюдаваната подобрена стабилност е сравнението на интензивността на ивиците в карбонатната област ($800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) на ИЧ спектрите.

Цериев диоксид, модифициран с оксиди на преходни метали M_xO_y ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ и Sn), е синтезиран по два метода: съутаяване на смес от нитратите на цериевия и дотиращия елемент с калиев карбонат (СР) или механохимично смесване (МА) на цериев хидроксид с дотиращия оксид [36 и резюме от работната среща по програмата COST D36 (док. M2_COST 2006-2011 в папка „5_Участие в проекти“)]. Висока дисперсност на нанесените златни частици е установена във всички образци чрез изследване с рентгено-структурен анализ, но по-голяма фракция от частици с размер 0.5–1.5 нм е регистрирана с електронна микроскопия при нанесените на механохимично синтезирани носители. Най-висока активност в реакцията на КВОВП показват златните образци, нанесени на механохимично получените и дотирани с йони на Fe и Mn носители. С Раманова спектроскопия е установено, че методът на съутаяване води до по-значителни измествания в положението и уширението на характеристичния пик на CeO_2 . Но ролята на допанта в този случай е свързана главно с намаление на размера на цериевооксидните кристали, докато в механохимично смесените носители преобладава повишаване на повърхностната дефектност. Високата активност на златните катализатори, нанесени на дотираните с Fe и Mn по метода МА цериевооксидни носители, е обяснена не само с регистрираните чрез фото-електронна

спектроскопия по-високи концентрации на положително заредени златни частици и Ce^{3+} , но и с допълнителния ефект, който $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и Au/MnO_x показват, поради съществуването на отделна фаза от оксидите на Fe и Mn в резултат на метода на синтез. Изучаването на редукионните свойства на златните катализатори и носителите от модифициран с Fe йони цериев диоксид, синтезирани по описаните два метода, разшири обяснението на наблюдаваното каталитично поведение [35]. Пълният анализ на количеството консумиран водород за редукция, оценката на кинетичните параметри на основата на експерименталните ТПР профили и Мьосбауеровите спектри показват, че съществуващата в МА образеца отделна хематитна фаза се редуцира до магнетит при около 120 °C. Това значително понижение на температура на редукионния преход хематит → магнетит не се дължи само на присъствието на фино дисперсно злато, защото в предходни изследвания на колектива върху $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ беше регистрирана T_{max} около 280 °C за този преход. Съществена роля играе повишената подвижност на кислорода от повърхността на МА дотирания цериев диоксид. При съутаният носител железните йони са включени в твърд разтвор, участието им в редукионния процес е силно затруднено и това оказва влияние на активността в реакцията на КВОВП.

Изучаването на редукионните свойства на златните катализатори и носителите от модифициран с кобалтови йони цериев диоксид, синтезирани по описаните два метода, хвърли нова светлина при обяснението на каталитичното поведение в реакцията на СелОкс [32]. Установена е зависимост на редукионното поведение от приложените методи на синтез, поради силното им влияние върху структурата на дотираните носители. В присъствие на нанодисперсно злато е наблюдавана повишена редуцируемост на регистрираната с рентгено-структурен анализ отделна кобалтово оксидна фаза в получените чрез механохимично активиране образци. Формирането на метален кобалт при ниска температура (80-120 °C) благоприятства реакцията на метаниране и води до намалена активност и селективност в реакцията на СелОкс. В образците, синтезирани чрез съутаяване, поради включването на Co^{2+} йони (подкрепено с XRD и XPS данни) в решетката на цериевият диоксид, се установява наличие на метален кобалт чак при около 600 °C.

Приносът в научните публикации 6 и 9 е по-детайлно охарактеризиране на златните катализатори с ИЧ спектроскопия чрез използване като молекула сонда на CO, който е основен реагент в реакциите на КВОВП и СелОкс. Спектралните характеристики на злато-съдържащите катализатори, нанесени на смесени Ti-Ce оксиди са сравнени с тези на референтни Au/TiO_2 и $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ образци (World Gold Council) [9]. За разлика от наблюдаваните върху смесените Ti-Ce оксиди положително заредени златни клъстери, върху референтните образци след окислителна обработка са регистрирани само фино дисперсни и частично окислени златни частици, адсорбиращи CO обратимо при стайна температура, а след редукция адсорбцията на CO води до поява на ивица при 2098 cm^{-1} типична за карбонили на Au^0 .

Хемосорбция и ИЧ спектроскопия на адсорбиран CO в зададени и контролирани температурни условия са предложени като широко достъпни и възпроизводими методи за определяне концентрацията на активни златни места и сравнение на различни образци [6]. Първоначалното сравнение, извършено върху референтни Au/TiO_2 и $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ образци, и синтезиран от нас Au/CeO_2 показва, че методът е подходящ за първите два образеца, в които златните частици са с размер 3.8 ± 1.5 nm за Au/TiO_2 и 3.7 ± 0.9 nm за $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Установено е, че не само формата и позицията на ивицата в спектъра на Au/CeO_2 , но и абсорбиционния коефициент се различава значително от този на референтните катализатори. Поради присъствието на много малки и с висока дисперсност златни клъстери (< 1 nm) в Au/CeO_2 , измереният обем хемосорбиран CO е 3 пъти по-голям в сравнение с този за референтните образци, а интегралната

интензивност на ивицата за карбонилите на златото също е по-висока (с фактор 1.3). Понижената стойност на абсорбционния коефициент (1.33) в сравнение с този на референтните катализатори (2.76 за Au/TiO₂ и 2.95 за Au/Fe₂O₃ при 142 K) е обяснена с различната природа на адсорбционните места.

Изследване с Раманова спектроскопия е насочено към изучаване на природата на някои от активните места и изясняване на механизма на реакцията на КВОВП върху Au/CeO₂ [29]. Целта е не само детайлно характеризиране формирането на дефекти (кислородни ваканции), но и изучаване състоянието на повърхността чрез адсорбция на кислород след окислителна и редукиционна предобработка на образците. Установено е съществуването на три типа дефекти, два от които са разположени на повърхността, а третия – в обема. Първият тип повърхностни дефекти взаимодействат с кислорода до образуване на пероксо радикали O₂²⁻, а вторият тип дефекти (кислородни ваканции) се формират при редукиция на повърхностните слоеве на CeO₂, която в присъствие на наноразмерно злато протича при много по-ниска температура (100-120 °C вместо около 500 °C в отсъствие на злато). Адсорбцията на вода върху редуциран образец показва, че протича взаимодействие само с ваканциите, разположени на повърхността, докато дефектите от обема не се променят. Този извод е особено важен за потвърждение на хипотезата за дисоциация на водата върху кислородните ваканции от повърхността и за изясняване зависимостта между методите на синтез и каталитичното поведение в реакцията на КВОВП на златни катализатори, нанесени на модифициран чрез прилагане на различни подходи CeO₂.

В резултат на съвместни изследвания с колеги от Института за изследване на материалите в Севиля в рамките на проект, на който кандидатът е координатор от българска страна, е подготвен и заявен в Испанското патентно бюро патент за катализатори с висока активност в реакцията на КВОВП [No 6 от списъка с патенти]. Претенцията е в получаването на нови златни катализатори на основата на Al₂O₃ с висока специфична повърхност, модифициран с Ce и йони на преходни метали (Fe, Zn, Co и Ni). Общото количество на нанесените оксиди варира от 10 до 40 т. % от състава на носителя, а количеството на преходните метали е в интервала 10-40 т.%. Най-висока активност е измерена върху катализатора, модифициран с Ce и Fe.

Признание за интереса на научната общност към изследванията на златни наночастици, нанесени на CeO₂ и CeO₂-съдържащи материали, като катализатори за КВОВП и СелОкс, е поканата за написване на глава от книгата “Catalysis by ceria and related materials” [36]. В този труд са обобщени резултатите на групата от Института по катализ и са коментирани публикувани данни на изследователи, работещи в същата научна област. Приносът на кандидата в тях е написването на разделите: Introduction, Preparation of gold-ceria catalysts, Active sites and mechanism of WGS reaction over ceria-based gold catalysts.

В заключение, проведените изследвания показват че CeO₂ и CeO₂-съдържащите материали са много подходящи носители на златни катализатори за КВОВП и СелОкс. Нанасянето на златни наночастици модифицира структурните и редукиционни свойства на цериево-оксидните носители, а добавката на допанти повишава кислородния капацитет. Използването на CeO₂ и CeO₂-съдържащи материали за носители на златни катализатори разкрива нови възможности за практическото им приложение при получаването на екологично чисто гориво-водород.

Значително внимание напоследък се обръща на използването на наноструктурирани мезопорести оксиди като носители на хетерогенни катализатори. Показано е, че нанасянето на злато чрез утаяване върху мезопорест ZrO₂ [5] и CeO₂ [15] води до получаването на активни катализатори за ниско-температурна КВОВП. Докладвано е използването за първи път на титанови нанотуби като носител на златни

катализатори за КВОВП и е предложен подход за повишаване на активността чрез увеличаване размера на нанотубите или модифициране на тяхната кристална структура [1]. Мезопорести титанов [7,14] и циркониев [33] оксиди, както и мезопорест/макропорест смесен $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [22] са модифицирани с цериев диоксид (20 т.%) чрез утаяване на цериев хидроксид върху добре диспергираните във водна среда оксиди и следваща термична обработка. На тяхна основа са синтезирани златни катализатори, които показват значително по-висока каталитична активност в реакцията на КВОВП от тази на златните катализатори, нанесени на немодифицираните оксиди. Изследвано е влиянието на различно съдържание злато (2 – 5 т. %), като по-висока активност е измерена за образците с по-високо съдържание. Същата тенденция за влиянието на концентрацията на злато върху активността в КВОВП е установена и при златни катализатори, нанесени на мезопорест $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ [18]. Тези резултати подкрепят мнението, че наличието на повече нанодисперсни златни частици е решаващ фактор за съществуването на каталитично активните места на граничната повърхност метал-носител.

Мезопорести смесени Ce-Fe оксиди с различен състав ($\text{Ce}_x\text{Fe}_{10-x}$, $x = 2, 4, 6, 8$), както и чисти мезопорести CeO_2 и Fe_2O_3 са използвани за носители на златни катализатори [30]. Измерената каталитична активност в реакцията на КВОВП следва реда: $\text{Au/CeO}_2 \gg \text{AuCe}_8\text{Fe}_2 \cong \text{AuCe}_6\text{Fe}_4 \cong \text{AuCe}_4\text{Fe}_6 \gg \text{AuCe}_2\text{Fe}_8 \cong \text{Au/Fe}_2\text{O}_3$. Установено е силно влияние на нанесеното злато върху редуцируемостта на кислорода от повърхностните слоеве на цериевия диоксид, като този ефект е най-силно изразен при Au/CeO_2 образец. Каталитичното поведение е обяснено с различния брой дефектни Ce^{3+} места в близост до златните частици. Изследвани са и златни катализатори, нанесени на йерархически нано-структуриран мезопорест TiO_2 , модифициран с Ce, Fe, Ni и V [31]. Най-висока активност в реакцията на КВОВП показва катализаторът, в който носителът е дотиран с Ce.

Създаден е нов златен катализатор, като за носител е използван синтезиран чрез утаяване ториев оксид [3]. Активността в реакцията на КВОВП е сравнена с тази на промишлен ниско-температурен $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ и референтен Au/TiO_2 (закупен от World Gold Council) катализатор. Au/ThO_2 образец показва много висока каталитична активност при най-ниската възможна температура (120 °C) за провеждане на реакцията на КВОВП при използваните експериментални условия. Катализаторът притежава и много висока активност за селективно окисление на CO в присъствие на водород. Изследванията с инфрачервена спектроскопия на адсорбцията на CO върху окислен и редуциран катализатор позволяват да се направят заключения за наличието на много малки златни клъстери здраво свързани с носителя.

Изследвана е ролята на модифицирането с йони на Sm, La, Zr и Zn на цериев диоксид върху активността в реакцията на КВОВП на медни катализатори [10]. За получаване на катализаторите е използван метода на изгаряне на смес от нитратите на Cu, Ce и дотиращия метал в присъствие на карбамид. Физико-химичното охарактеризиране на катализаторите показва, че присъствието на самариеви и цинкови йони води до повишаване на специфичната повърхност и общия обем на порите. С помощта на температурно-програмирана редукция е изучено влиянието на модифициращите добавки върху редуцируемостта на цериевия диоксид. Значително повишаване на подвижността на кислорода в решетката на цериевия диоксид е регистрирано в присъствие на самариеви и цинкови йони. Сравнението с катализатор, при който медта е нанесена на чист цериев диоксид показва, че промотирането със самарий и цинк повишава значително каталитичната активност, а добавката на лантан и цирконий не оказват положителен ефект.

Изучено е и влиянието на два подхода на получаване върху структурните и каталитични свойства на тези катализатори [16]. За синтезите са използвани едностепенен метод на изгаряне с карбамид и метода на отлагане на медта чрез утаяване върху предварително приготвен модифициран CeO_2 . Установено е, че дотираните със Sm и Zn катализатори показват най-висока активност и тя не зависи от метода на получаване. Сравнението на активността на тези катализатори с тази на фирмен катализатор $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ са сериозно основание да се направи извод за потенциалното им приложение за ниско-температурна КВОВП. Установено е, че получаването чрез изгаряне е по-перспективно, поради предимствата на метода - опростена и бърза процедура за синтез, липса на отпадни води, методът не изисква специално оборудване и води до синтез на хомогенни и високо-дисперсни материали. Същото заключение е направено и при изследване на Cu-Mn шпинелни оксиди за КВОВП [20 и постерен доклад на 9^а Европейски конгрес по катализ]. Тези образци са синтезирани чрез изгаряне на смес от нитратите на Cu и Mn с карбамид или чрез съутаяване. Охарактеризирани са с помощта на рентгеноструктурен анализ, електронна микроскопия с висока разделителна способност и СО-ТПР. Дифракционните линии доказват формирането на фаза от нестехиометричен шпинел $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ и Mn_2O_3 . Анализът на дифрактограмите след изследване в реакцията на КВОВП показва, че шпинелната структура е разрушена и в състава на отработените катализатори присъстват различни манганови оксиди. Установено е наличието на медни частици със среден размер 1.45 нм в образеца, синтезиран чрез изгаряне. От рентгенограмата на образеца, получен чрез съутаяване, е определен среден размер на медните частици около 12 нм. Cu-Mn оксидните катализатори, получени чрез изгаряне показват много по-висока активност и стабилност в реакцията на КВОВП в сравнение със синтезираните чрез съутаяване не само при тестове с моделна газова смес от СО и вода, но с промишлен газ.

В заключение, тези сравнителни изследвания демонстрират перспективен подход за синтез на високо активни и стабилни медни катализатори за ниско-температурна КВОВП.

Към второто основно направление в изследванията, а именно **Създаване на нови каталитични материали за очистване на въздуха от СО и летливи органични съединения (ЛОС)** се отнасят работи с No 23, 24, 26, 37-40.

Разработването на нови катализатори за окисление на СО е свързано с изпълнението на една от целите на Проект ДДВУ 02/07, а именно намаление на съдържанието на СО в цигарения дим. Поради известната способност на златните катализатори да окисляват СО при сравнително ниски температури, е изследвано влиянието на вида на носителя на злато-съдържащи катализатори върху каталитичната им активност [38]. Като носители са използвани CeO_2 , Fe_2O_3 и смесен $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Много висока активност (100 % окисление на СО при 40 °C) е установена за Au/ CeO_2 и Au/ $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образци. Анализът на рентгено-структурните и електронно-микроскопски данни показва силна зависимост на размера на златните частици от вида на носителите. Върху смесения $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ носител са наблюдавани златни частици с най-висок дисперзитет и разпределение по размер в тесен интервал (1-1.8 нм), а върху Fe_2O_3 е измерен среден размер на златото 25.3 нм, който е причина за ниската активност на този образец. По-високо количество Ce^{3+} места в Au/ CeO_2 в сравнение с Au/ $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ е установено чрез ИЧ спектроскопия. Каталитичното поведение на златните катализатори, нанесени на CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ е обяснено с комбинирания

позитивен ефект, който високата дисперсност на златните частици и наличието на Ce^{3+} дефекти оказват.

Установено е, че прилагането на различни методи на синтез на Ag/CeO_2 катализатори влияе на тяхната активност в реакцията на CO окисление [37]. Комплексното изследване с ИЧ и фото-електронна спектроскопия показва, че отлагането чрез утаяване върху предварително синтезиран цериев диоксид позволява преимуществено нанасяне на сребърните частици на повърхността. По-високата повърхностна концентрация на метални частици в близост до кислородните ваканции на носителя има определяща роля за по-високата окислителна активност. Сравнителното изследване на Au/CeO_2 и Ag/CeO_2 катализатори разкрива превъзходството на златните катализатори [39]. Този резултат е обяснен с установената в работа [2] много слаба способност на сребърните наночастици да адсорбират и активират CO . Показано е, че правилният подбор на подходящ метод на синтез води до получаване на златни катализатори, върху които се достига почти пълно окисление на CO при стайна температура.

Катализаторите, изследвани в работи 37-39 са тествани и за почистване на летливи органични съединения. Като тест-реакции са използвани окислението на метанол и диметиллов етер, чието съдържание в отпадните газове от производството на формалин представлява реален екологичен проблем. В зависимост от метода на получаване, пълно окисление на метанол върху Au/CeO_2 катализатори е наблюдавано в интервала $60 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ [39], а върху Ag/CeO_2 – в интервала $130-160\text{ }^\circ\text{C}$ [37]. Значително по-високи температури са необходими за окислението на ДМЕ (около $250\text{ }^\circ\text{C}$). Влиянието на метода на получаване е обяснено на основата на разликите в повърхностната концентрация на метални частици и реактивоспособни кислородни атоми от повърхностните слоеве на носителя, които участват в окислителните реакции в съответствие с механизма на Марс ван Кревелен. Наличието на повече наноразмерни метални частици на повърхността повишава мобилността на повърхностно разположения кислород, което е важна предпоставка за подобряване на активността.

В работи [34,40] са представени резултатите от изучаване на връзката между структурни и каталитични свойства при пълното окисление на бензен върху златни катализатори, нанесени на модифициран с йони на Fe , Mn , Co и Sn цериев диоксид, получен чрез съутаяване на смес от нитратите на цериевия и дотиращия елемент (CP) или механохимично смесване (MA) на цериев хидроксид с дотиращия оксид. Много висока активност е установена само при използване на синтезирания чрез MA и дотиран с кобалтови йони CeO_2 . Рентгено-структурния анализ и електронна микроскопското охарактеризиране на катализаторите показва незначителни разлики в размера на златните частици. Каталитичното поведение е обяснено на основата на различията в структурата на носителите, предизвикани от методите на синтез и природата на допанта. Независимо от повишената консумация на водород (установена с ТПР), златните катализатори на модифициран CeO_2 показват по-ниска активност от Au/CeO_2 . Направено е допускане, че решаваща роля за активността има активирането на стабилната молекула на бензена, а не наличието на силно подвижен кислород. По-детайлно изследване за влиянието на метода на получаване на Co -дотиран цериев диоксид върху активността на златните катализатори разкри [40], че при механохимично синтезирания носител се постига не само преимуществено повърхностно модифициране на цериевия диоксид, но съществува и отделна фаза от силно реактивоспособен Co_3O_4 . Редукционното поведение на тази фаза при сравнително ниски температури (под $180\text{ }^\circ\text{C}$) е силно повлияно от близостта на нанодисперсни златни частици и модифициран CeO_2 . Подобрената редуцируемост е в основата на обяснението на значително по-високата активност на този тип катализатор.

При използване на метода на съутаяване, редукционен преход за кобалтовата фаза се регистрира при значително по-висока температура (над 250 °C), поради включването на Co^{2+} йони в решетката на цериевият диоксид.

Изучено е влиянието на приложението метод за синтез на смесени Ce-Ti оксиди върху активността на златни катализатори за окисление на пропен и толуен [23]. Установено е, че нанасянето на злато върху модифициран с CeO_2 мезопорест TiO_2 е перспективен подход при разработване на активни катализатори в сравнение с използването на получен чрез зол-гел метод смесен Ce-Ti оксид.

Титанови нанотуби са използвани за носители на Au и Pd катализатори, като е сравнена активността по отношение окисление на пропен, метилетил кетон и толуен [26]. Значително по-висока активност е наблюдавана при паладиевите катализатори, като най-лесно се окислява най-малката молекула, а именно пропенката. Златните катализатори са по-ефективни за окислението на O - съдържащата молекула на MEK, в сравнение с пропен и толуен.

Изследвано е влиянието на съдържанието на CuO в катализатори със състав $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ и на метода на получаване върху активността в реакцията на окисление на n-хексан [24]. Методът с използване на сърфактант води до синтез на материали с мезопореста структура с разпределение на порите в тесен интервал, висока специфична повърхност и висока дисперсност на медно-оксидната фаза. При съутаяването се получават образци със значително по-ниска специфична повърхност и по-голям среден размер на частиците от CuO. Всички образци показват висока активност, с леко предимство на мезопорестите материали. Повишаването на съдържанието на CuO над 30 т. % не оказва положителен ефект на активността, поради понижаване на дисперсността.

В заключение, изследванията помагат за допълване на познанията и изясняване на връзките и закономерностите между структурните свойства на каталитичните материали, придобити в резултат на различен подход при синтеза им, и тяхното каталитично поведение.