

АВТОРСКА СПРАВКА

ЗА ПРИНОСИЯТ ХАРАКТЕР НА ТРУДОВЕТЕ ИЗВЪН ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД
НА ДОЦ. Д-Р МАРГАРИТА ВАЛЕНТИНОВА ГАБРОВСКА
ПО ПРОЦЕДУРА ЗА ЗАЕМАНЕ НА АКАДЕМИЧНАТА ДЛЪЖНОСТ „ПРОФЕСОР“
(ДВ, БР. 77 ОТ 01.10.2019)

ГРУПА ОТ ПОКАЗАТЕЛИ Г (7-9)

Научни публикации и трудове в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), оценени съгласно Scimago Journal Rank

РАЗРАБОТВАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА МЕТАЛНИ И ОКСИДНИ КОМПОЗИЦИИ

Авторската справка включва 13 научни публикации, реферирани и индексирани в база данни (WoS/Scopus), 10 публикации в рецензирани тематични сборници от международни научни форуми, две глави от книги и един патент.

Справката обединява дизайна и подбора на широка гама от наноразмерни метални и оксидни композиции с подходящи структура и свойства за реакции свързани с водородната енергетика, опазване на околната среда, човешкото здраве и повишаване качеството на живот.

Основните научни приноси са групирани, съгласно областите на приложение на разработваните катализатори и материали:

1. Разработване и изследване на катализатори за частично хидрогениране на растителни масла
2. Разработване и изследване на катализатори за фотокаталитично отстраняване на нитробензен от вода
3. Разработване и изследване на катализатори за окислително дехидрогениране на леки алкани
4. Разработване и изследване на катализатори за разлагане на озон в газова фаза
5. Разработване и изследване на катализатори за получаване на биодизел
6. Разработване и изследване на анодни катализатори за горивни клетки
7. Разработване и изследване на оксидни композиции с приложение в керамиката

Номерацията на трудовете съответства на представеният списък (№ 8) на научните трудове за участие в конкурса.

1. Разработване и изследване на катализатори за частично хидрогениране на растителни масла (публикации № 2,8,9,10,17,24,25,26,27,28,29,30,31,32 и труд № 22)

Тези изследвания са фокусирани върху разработването на нови високо активни и селективни Ni-съдържащи катализатори с усъвършенствани експлоатационни свойства, свързани както с повишаване на хидрогениращата активност, така и с намаляване на вредните *транс*-мастни и наситени мастни киселини в продуктите на реакцията, водещо до повишаване качеството на хидрогенираните масла и маслопродукти, което е пряко свързано с политиката за опазване на човешкото здраве и подобряване качеството на живот. Това е една актуална тема, успешно развивана в рамките на международното сътрудничество по линия на ЕБР, между Институт по катализ и Институт по химия, технология и металургия към Университета в Белград, Център по катализ и инженерна химия, Сърбия.

Работната форма на всички изследвани катализатори е получена чрез редукция на съответните прекурсори при 430 °C (без предварително наляване до оксидна

форма), последвана от суспендиране в течно рафинирано масло. Така получените каталитични маси (суспензии) са изпитвани за активност в лабораторен автоклав при 160 °C.

*1.1. Никелови катализатори, нанесени върху синтетични силикатни носители
Силикагел (публикации № 2,9,17,24,25,26,27,28,29,31 и труд № 22)*

Като носители на Ni/SiO₂ катализаторите са използвани три типа силикагели (SIG), получени при строго спазване на определена стойност на pH: в киселата (SIG-A), неутралната (SIG-B) и алкалната (SIG-C), което води до разлики в техните текстурни характеристики. SIG-A е типичен микропорест, SIG-B е типичен мезопорест, докато SIG-C притежава по-големи мезопори. Изследвани са Ni/SiO₂ прекурсори с идентичен състав SiO₂/Ni=1.0, синтезирани чрез утаяване на Ni-сол върху съответния суспендиран силикагел.

Установено е образуването на два вида Ni²⁺-O мезопорести структури: Ni(OH)_x(CO₃)_y (основен никелов карбонат), разположен върху повърхността на микропорестия носител SIG-A и Ni²⁺-O(OH)-Si (Ni-филосиликат) в порите на носители SIG-B и SIG-C. Такъв ефект предизвиква различна координация на Ni²⁺ йоните с повърхностните кислородни атоми, изразяваща се в различна сила на връзките Ni-O и Ni-O-Si, съответстваща на различна редуцируемост, което разкрива определящата роля на текстурните параметри на носителите върху локализирането и редуцируемостта на Ni²⁺-O структурите, независимо от еднаквото съдържание на Ni в прекурсорите. Установено е, че формирането на лесно редуцируеми Ni²⁺-O структури на повърхността на прекурсор Ni/SIG-A и трудно редуцируеми при Ni/SIG-C и Ni/SIG-B дава отражение върху зараждането, кристалността и адсорбционния капацитет към водорода на фазата от метален никел, нейната дисперсност, както в обема, така и на повърхността на редуцираните при 430 °C прекурсори (публикации № 2,24,25,26,27, 28 и труд № 22).

Каталитичната активност при частичното хидрогениране на слънчогледово масло е оценена или с промяната на индекса на рефракция (ИР) на изходното масло при 50 °C с реакционното време, или с промяната на йодното число или количеството консумиран водород по време на хидрогенирането като функция на ИР (публикации № 9,28). Установено е най-силно понижаване на ИР в края на реакцията при катализатор Ni/SIG-A, което е в съответствие с измереното количество консумиран водород: Ni/SIG-A > Ni/SIG-C >> Ni/SIG-B. Това поведение се обяснява с улеснена редукция на Ni²⁺-O структурите и създаване на достатъчен брой достъпни активни центрове (Ni⁰) на повърхността на катализатор Ni/SIG-A. По-ниската активност на останалите катализатори може да се припише на тяхната пореста система, която затруднява достъпа и транспорта на реагиращите молекули до активните центрове на повърхността, най-вече при използването на SIG-B.

Установената корелация между стойността на йодното число, ИР и разхода на водород показва, че измерването на ИР на частично хидрогенираното слънчогледово масло може успешно да се прилага за водене и контролиране на процеса на хидрогениране до желана стойност на йодното число. При изследване на възможните маршрути за протичане на реакцията е разкрито, че броят на реакциите, участващи в реакционната схема зависи от активността на катализаторите. Колкото по-активен е един катализатор, толкова по-голям е броят на възможните реакционни пътища и по-голям е броят на страничните химични реакции, което изисква по-сложна реакционна схема за описване на резултатите от каталитичните тестове (публикация № 9).

Модифицирани с магнезий Ni/SIG (публикация № 17,29,31)

Целта на модифицирането е да се подобрят експлоатационните качества на Ni/SiO₂ катализатори, чрез частично изоморфно заместване на Ni²⁺ с Mg²⁺ йони

(публикации № 17,29,31). Силикагелите SIG-A и SIG-C са избрани за получаването на сътуаени немодифицирани и модифицирани с Mg прекурсори с идентичен състав ($\text{SiO}_2/\text{Ni}=1.0$ и $\text{Mg}/\text{Ni}=0.1$). Установено е формирането на съвместно съществуващи Ni и Ni,Mg слоести структури от филосиликатен тип, различаващи се по кристалност, текстурни параметри, сила на взаимодействие с носителите и редуцируемост.

Сравняването на хидрогениращата активност, оценена чрез промяната на ИР на изходното масло като функция на реакционното време и количеството консумиран водород, разкрива следната последователност: $\text{MgNi}/\text{SIG-C} > \text{MgNi}/\text{SIG-A} > \text{Ni}/\text{SIG-A} > \text{Ni}/\text{SIG-C}$ (публикации № 17,31). Имайки предвид идентичното съдържание на Ni в катализаторите, както и факта, че активирането (редукция с водород) се извършва при една и съща температура, то най-високата хидрогенираща активност на катализатор $\text{MgNi}/\text{SIG-C}$ се приписва на образуването на лесно редуцируеми Ni^{2+} -O структури, които генерират по-голям брой активни центрове от метален никел на повърхността на редуцирания катализатор. От друга страна, полидисперсният характер на разпределението на порите по размер в цялата мезопореста област на прекурсор $\text{MgNi}/\text{SIG-C}$ позволява да се избегнат дифузионните ограничения, а по-големият среден диаметър на порите разрешава бърза дифузия на триглицеридните молекули през порестата система на катализатора, което предизвиква по-висока скорост на реакцията и по-висока хидрогенираща активност. По-ниската активност на катализатор $\text{MgNi}/\text{SIG-A}$ може да се обясни с два фактора: (i) присъствие на стабилна Ni-филосиликатна структура, с което се затруднява редукцията на Ni^{2+} -O структурите и (ii) наличие на два пъти по-висока микропорьозност в сравнение с $\text{MgNi}/\text{SIG-C}$. Тази пореста система от една страна е предпоставка за поява на дифузионни ограничения, а от друга - затруднява участието на триглицеридните молекули в реакцията поради намален достъп до повърхностно-активните центрове.

При изследването на мастно-киселинния състав на хидрогенираното масло е установена висока C18:1*cis* олеинова селективност и висока степен на насищане на линоловата киселина (C18:2*cis*) при катализатор $\text{MgNi}/\text{SIG-C}$ в резултат на бързата дифузия на триглицеридните молекули през порите на катализатора (публикация № 17). Разкрито е, че образуваните C18*транс* мастни киселини са 46% по-малко в сравнение с катализатор $\text{MgNi}/\text{SIG-A}$, което се дължи на затруднената дифузия на реактантите през порите на катализатора, имайки пред вид, че *транс*-мастните киселини се образуват тогава, когато триглицеридите се десорбират от катализаторната повърхност без да бъдат хидрогенирани. В частично хидрогенираното слънчогледово масло при участието на катализатор $\text{MgNi}/\text{SIG-C}$ е регистрирано и умерено съдържание на наситената стеаринова киселина (C18:0).

Може да се заключи, че правилният подбор на силикатния носител и участието на добавката от Mg дава възможност да се контролира хидрогениращата активност, количеството на стеаринова киселина и нивото на *cis-транс* изомеризацията, което е в съгласие със съвременната концепция за неблагоприятния им ефект върху човешкото здраве, което очертава $\text{MgNi}/\text{SIG-C}$ като ефективен катализатор за хидрогениране на растителни масла за хранителни цели.

Перлит (публикации № 10,30 и труд № 22)

Като носител на MgNi/SiO_2 катализатор е използван търговски перлит PF-295, предварително активиран чрез промиване с гореща дестилирана вода, с горещ 10% разтвор от Na_2CO_3 и с горещ разтвор от 9M HCl (публикации № 10,30). Върху всеки активиран перлит е синтезиран MgNi/SiO_2 прекурсор с идентичен състав ($\text{SiO}_2/\text{Ni}=1.1$ и $\text{Mg}/\text{Ni}=0.1$), водещо до образуване на фази, тип основен никелов карбонат и Ni-филосиликат. Показано е, че Ni^{2+} -O структурите от трите прекурсора се редуцират при температура под 430 °C, разкривайки слабата им връзка с повърхността на носителя.

Установено е, че най-подходяща процедура за активиране на перлит PF-295 е промиването му с горещ 10% разтвор от Na_2CO_3 , при която се запазват непроменени съотношенията SiO_2/Ni и Mg/Ni . Синтезираният върху него прекурсор след редукция притежава най-малките по-размер никелови кристали, а съответния катализатор проявява висока активност при частично хидрогениране на слънчогледово масло. Масно-киселинният състав на хидрогенираното масло показва почти пълно хидрогениране на линоловата киселина и значително увеличаване количествата от C18:1*транс* олеинова и стеаринова киселини. От гледна точка на човешкото здраве и техническите функционални свойства, като се има предвид незадоволителното съдържание на *транс*-мастните киселини от 34.3 тегл.% и това на стеариновата киселина от 37.6 тегл.%, е необходимо оптимизиране свойствата на този катализатор, с цел намиране на добър компромис между високата хидрогенираща активност и капацитета за образуване на нежеланите киселини в продуктите на реакцията (*труд № 22*).

1.2. Никелови катализатори, нанесени върху природен силикатен носител

Наши предишни изследвания разкриха промотиращата роля на добавката от Ag върху потискане на на *цис-транс* изомеризацията при хидрогениране на соево масло в присъствие на нанесени върху **диатомит** NiMg катализатори. Установяването на корелация между повърхностните характеристики на катализаторите и хидрогениращата им активност, разкриването на ефекта от различното съдържание на сребро върху редуцируемостта, активността и *цис-транс* изомеризационната селективност, изчисляването на кинетичните параметри и представянето на опростен реакционен модел ни мотивира да разширим изучаването на тези композиции.

Чрез метода на съутаяване/отлагане, върху повърхността на предварително активиран макропорест диатомит са нанесени NiMg/D прекурсори ($\text{SiO}_2/\text{Ni}=1.07$ и $\text{Mg}/\text{Ni}=1.0$), модифицирани с различно количество сребро (0.16, 1.55 и 5.88 тегл. %) (*публикация № 8 и труд № 22*). Установено е, че добавката от Ag промотира редуцируемостта Ni^{2+} йоните от модифицираните прекурсори. Редуцираното при пониски температури Ag поради известното му слабо взаимодействие с повърхността на SiO_2 играе роля на зародишо-образувател за последващ растеж и редукция на никеловите структури. Ефектът е най-силно изразен при прекурсор NiMgAg(5.88)/D, съдържащ най-голямо количество модификатор. Показано е понижаване на специфичната повърхност на металния никел при Ag-съдържащите редуцирани прекурсори, поради блокиращият ефект от редуцираното Ag, което води до по-малък брой достъпни активни центрове от метален никел на повърхността на катализаторите и намаляване на хидрогениращата активност, която следва реда $\text{NiMg}/\text{D} \geq \text{NiMgAg}(0.16)/\text{D} > \text{NiMgAg}(1.55)/\text{D} > \text{NiMgAg}(5.88)/\text{D}$.

Разкрито е, че при една и съща стойност на йодното число, катализаторът с най-високо съдържание на Ag проявява най-ниска селективност към формиране на *транс*-мастни и наситени мастни киселини в хидрогенираното соево масло. Имайки пред вид предложението механизъм от Horiuti-Polanyi, че двата успоредно протичащи процеса, хидрогениране и *цис-транс* изомеризация, се извършват върху едни и същи активните центрове от метален никел чрез полухидрогенирани междинни продукти, то частичното покриване на повърхността на катализаторите от вече редуцираното сребро води до частично блокиране на активните центрове, което предизвиква намаляване на хидрогениращата активност и потискане на *цис-транс* изомеризацията.

Модифицирането с най-голямо количество сребро позволява повишаване селективността към *цис-транс* изомеризацията, но катализаторът е по-слабо активен от немодифицирания аналог.

Кинетиката на хидрогениране на соево масло е описано по опростен кинетичен модел. Изчислените скоростни константи, определени съгласно предложения модел са в съответствие с експерименталните резултати.

Установено е, че използването на различни никелови соли за синтез на нанесени върху диатомит Ni-Mg прекурсори на катализатори за хидрогениране води до различното им поведение при редукция и разлики в характеристиките на формирания метален никел (*публикация № 32 и труд № 22*). Образците са получени по метода на утаяване-отлагане в присъствие на следните никелови соли: сулфамат, нитрат, хлорид, ацетат или формиат, магнезиев нитрат и безводен Na_2CO_3 . Данните от хемисорбция на водород водят до разделянето на образците в 2 групи. Група А е съставена от прекурсорите, синтезирани със никелов сулфамат, нитрат и хлорид, които показват дисперсност в интервала 4.3–5.4%, имат по-висока повърхност на металния никел, по-дребни по размер никелови частици и по-голям брой достъпни никелови атоми на повърхността. В група Б са включени прекурсорите на база ацетат и формиат, характеризиращи се с по-ниска дисперсност около 3.0%, по-ниска никелова повърхност, по-едри никелови частици и по-малък брой достъпни никелови атоми на повърхността. ТПР профилите показват сложен характер на разлагане на съответните никел (II) фази по време на редукция, което може да се обясни с различното по сила взаимодействие метал-носител. Температурните максимуми, регистрирани в интервала 320–424 °C се наблюдават само при прекурсорите от група А и се приписват на редукция на Ni^{2+} йоните от структурата на основен никелов карбонат. За образците от група Б са характерни относително по-високи максимуми, разположени в температурния интервал 450–460 °C. Относителното съдържание на никел (II) фазата от структурата на основния никелов карбонат намалява в реда: сулфамат > хлорид > нитрат (група А) >> формиат \geq ацетат (група Б). Резултатите от хемисорбцията на водород и ТПР разкриват силно влияние на вида на аниона от никеловата сол и нейното взаимодействие с носителя върху редуцируемостта на прекурсорите и съответно, върху характеристиките на металната никелова фаза.

2. Разработване и изследване на катализатори за фотокаталитично отстраняване на нитробензен от вода (публикация № 18)

Преференциалното използване на TiO_2 като фотокатализатор при фотокаталитично разграждане на органични замърсители се основава на високата му окислителна способност, фото- и химична стабилност и нетоксичност. Сред трите отделни кристалографски форми (анатаз, рутил и брукит) анатаза се счита за най-активната фаза, поради най-ниската скорост на електрон/празнина рекомбинация. Известно е, че Fe^{3+} йоните предизвикват формиране на свободни кислородни ваканции и в кристалната решетка и на повърхността на TiO_2 , което благоприятства адсорбцията на вода и образуване на повърхностни хидроксилни групи, промотирайки по този начин фотокаталитичната активност. В тази връзка, за повишаване ефективността на фотокаталитичния процес е извършено модифициране с Fe на синтезирани по зол-гел метода филми TiO_2 . Чрез контролирана хидролиза-кондензация на титанов етоксид са получени наноразмерни немодифицирани филми от TiO_2 и такива с добавка от Fe, отложени върху стъклени субстрати, при използването на спрей пиролиз при 100 °C. Влиянието на количеството на добавката от Fe (0.5, 1 и 2 тегл. %) и температурата на термична обработка върху структурата на филмите е подробно проучено чрез прахова дифракция на рентгенови лъчи. На основата на програма, разработена от колежата д-р Nicolae Drăgan, са изчислени параметрите на решетката, размерите на кристалитите, вътрешното напрежение и измененията в обема на елементарната клетка на анатаза. Извършеното структурно изследване на TiO_2 филми, модифицирани с Fe и нано-прахове със същия състав, получени по зол-гел метода, показва образуване на

повърхностни дефекти в структурата на TiO_2 -филмите, предизвикани от присъствието и концентрацията на добавката от Fe. Тези дефекти са следствие от структурни промени във вътрешността на кристалната решетка на твърдите разтвори Ti-Fe-O, а Fe е причина за поява на допълнителни дефекти в кристалната решетка на TiO_2 .

Установена е корелация между структурата и фотокаталитичната активност, или директно определена при отстраняване на нитробензен от вода, или косвено чрез измерване на хидрофилните свойства. Разкрито е, че термичната обработка при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на образеца с най-ниско съдържание на Fe (0.5 тегл. % Fe) увеличава суперхидрофилните свойства TiO_2 и предизвиква най-висока фотокаталитична активност при отстраняване на нитробензен от вода.

Приноси на авторите: (i) различното поведение на филмите-прахове се обяснява с намаляване масата на елементарната клетка на TiO_2 под форма на анатас, дължащо се на образуването на празнини/ваканции; (ii) приложението на Fe- TiO_2 филми, получени чрез зол-гел от титанов етоксид при отстраняване на нитробензен от вода, досега не е срещано в литературата; (iii) предложен е механизъм за фотокаталитично разлагане на нитробензен.

3. Разработване и изследване на катализатори за окислително дехидрогениране на леки алкани (публикация № 15)

Като катализатори за окислително дехидрогениране на леки алкани са изследвани синтезираните чрез зол-гел метода MO-Nd₂O₃ оксидни системи с молно съотношение MO/Nd₂O₃=95/5, където M = Mg, Ca, Sr. Като източници на алкалоземни метали са използвани различни прекурсори с различен състав на изходните разтвори, изразени в различни молни съотношения между реагентите и различни параметри на синтез. Установено е, че всички системи от сериите MgNd, CaNd и SrNd представляват кристални оксидни смеси от типа MO MO (M=Mg, Ca, Sr) и Nd₂O₃, твърди разтвори с повече или по-малко деформирана решетка. Микроструктурните изследвания предполагат присъствие на два източника на дефекти в оксидните решетки: образуване на кухини (ваканции) и йонообменни реакции. Показано е, че в рамките на всяка серия от образци, MgNd, CaNd или SrNd, използваните прекурсори за синтез благоприятстват един от двата източника на дефекти. Разкрито е, че деформацията на кристалната решетка определя по-голяма подвижност на дефектите, които достигайки до повърхността на поликристалите присъстват в свободно състояние или в различни комбинации. Повърхностните дефекти (точкови или агломерати) са следствие от структурните промени вътре в кристалната решетка на твърдите разтвори и представляват каталитично-активни центрове за реакцията на окислително дехидрогениране на пропан. Предполага се, че обменните реакции, заедно с точковите дефекти (празнини и ваканции) са основна причина за структурен безпорядък на решетката. Установено е, че в серията SrNd, образец 3SrNd показва най-висока активност и селективност към олефини при конверсия на пропан в сравнение с 4CaNd и 1MgNd, което може да се интерпретира като резултат от (i) по-лесното образуване на твърд разтвор на Nd³⁺ йоните в SrO, благоприятствано от близките йонни радиуси на Sr²⁺ и Nd³⁺, (ii) високата базичност на Sr и (iii) наличието на по-голям брой точкови дефекти.

Показано е, че чрез подбор на състава на смесените MO-Nd₂O₃ оксиди, синтезирани по зол-гел метода, се получават активни катализатори за окислително дехидрогениране на пропан.

Тази научна публикация, както и публикациите от 4-2 Списък на научните трудове за участие в конкурса № 3,4,5,6,7,11,15,16,18 и труд 22 са плод на изследвания, проведени в рамките на дългогодишно междуакадемично сътрудничество между ИК-

БАН и „Илие Мъргулеску“ Институт по физикохимия, Румънска академия, Букурещ, Румъния.

4. Разработване и изследване на катализатори за разлагане на озон в газова фаза (публикация № 13)

Изследванията на колектив от ИК-БАН бяха насочени към разработване на сътуаени Ni-Cu-Al катализатори за разлагане на озон до кислород в газова фаза, като заместители на класическите Pt-съдържащи, получени чрез импрегниране. Ni-Cu-Al катализатори се различават по съдържанието на NiO (10 и 20 тегл.%) за сметка на Al₂O₃, като съдържат едно и също количество CuO (5 тегл.%). Активирането на катализаторите е извършено чрез наляване на системите при 450 °C.

Разкрито е, че по-голямото количество NiO в катализатора, означен като 20Ni, промотира разлагането на озон при стайна температура и показва ~90% степен на превръщане, докато катализатор 10Ni, проявява по-ниска активност (~77%). Предложен е вероятен механизъм за протичане на процеса, включващ (i) електронен преход от Ni²⁺ йоните към озона, водещо до образуване на Ni³⁺-съдържащи структури и пероксидни частици O₂²⁻ и (ii) редукция на Ni³⁺-структурите обратно до Ni²⁺ йони чрез десорбция на пероксидните частици до образуване на кислород (O₂²⁻ → O₂ + 2e⁻). Относително по-високата активност на катализатор 20Ni се свързва с по-високото съдържание на NiO в образеца и следното обяснение. Под влияние на окислителната атмосфера, част от Ni²⁺ се окисляват до Ni³⁺ йони, в количество достатъчно, за да се формира редокс двойката Ni²⁺/Ni³⁺ и се реализира обратимия редокс преход между никеловите йони, Ni²⁺ ↔ Ni³⁺. По-ниското съдържание на никел в катализатор Ni10 ограничава броят на активни места на катализаторната повърхност.

Известно е, че получени чрез импрегниране Ag- и Ni-съдържащи катализатори показват висока активност при разлагането на озон. Потърсена бе ролята на среброто (3.0 тегл. % Ag₂O) за подобряване активността на катализатор Ni10 чрез въвеждането му или пътя на импрегниране на накалиния образец Ni10, или при съвместно утаяване на системата Ag-Ni-Cu-Al. Установено е, че въвеждането на Ag чрез импрегниране е по-добрия подход, защото повишава степента на разлагане на озона. Разкрито е, че в хода на реакцията при стайна температура, всички катализатори работят стабилно. Намерен е синергизъм между компонентите NiO-CuO-Ag₂O-Al₂O₃, което води до по-голям брой адсорбирани озонни молекули и допринася за високата активност на модифицирания със сребро катализатор.

5. Разработване и изследване на катализатори за получаване на биодизел (публикации № 33 и 34)

Биодизелът, произведен от възобновяеми ресурси, като растителни масла или животински мазнини, е алтернативно гориво на полученото от петрол дизелово гориво. Растителните масла представляват сложни смеси от естери на мастните киселини в триглицеридна форма с различна степен на ненаситеност. Най-разпространеният метод за получаване на биодизел е метанолиза на триглицеридите до метилови естери на мастните киселини. Един от най-важните фактори, влияещи върху добива на реакцията, е наличието на базични центрове на повърхността на катализатора.

Ключова характеристика на Mg-Al слоести двойни хидроксида и техните производни е подчертаната им базичност, на което се основава и едно от съвременните им приложения като катализатори за производството на биодизел от растителни масла. Като прекурсори на такива катализатори са синтезирани сътуаени Mg-Al слоести двойни хидроксида с молно съотношение Mg²⁺/Al³⁺ = 3/1, дотирани с 5, 10 и 15 тегл. % лантан и термично обработени при 600 °C (публикация № 33) или литий и термично третиранни при 500 °C (публикация № 34). Извършено е охарактеризиране на двете

сериите от образци, целящо установяването на подходящ прекурсор на катализатор за получаване на биодизел.

Установено е, че термичната обработка на образците и от двете серии води до разрушаване на слоестата структура до смесен Mg(Al)O оксид с кубична кристална структура на MgO (*публикации № 33 и 34*). Показано е, че дотирането на Mg-Al слоест двоен хидроксид с 15 тегл. % La предизвиква образуване на добре оформена допълнителна фаза от La₂O₂CO₃ (лантанов оксикарбонат), каквато не е регистрирана при въвеждането на по-малки количества от лантан (*публикация № 33*). Не се наблюдава образуване на допълнителни фази от Li₂O при Li-съдържащите системи, което може да се свърже с ниският разсейващ фактор на лекия Li атом или с висока дисперсност на Li₂O върху оксидната матрица. Друго обяснение може да бъде потърсено в размера на йонните радиуси на Li⁺ (0.076 нм) и Mg²⁺ (0.072 нм), което позволява лесна изоморфна замяна на Mg²⁺ от Li⁺ йоните в структурата на MgO (*публикация № 34*).

При всички модифицирани образци са регистрирани абсорбционни ивици, характерни за H₂O молекули и CO₃²⁻ йони. Присъствието на CO₃²⁻ йони предполага непълно отделяне на CO₃²⁻ йони при температурите на термична обработка или ре-адсорбция на CO₂ от обкръжаващата среда върху базичните места на повърхността на металните оксиди. Образецът с най-високо съдържание на Li показва най-интензивна абсорбционна ивица за CO₃²⁻ йони, означавайки, че въвеждането на 15 тегл. % Li води до образуване на по-голям брой базични места, и от тук, до повишена адсорбция на CO₂. Регистрирането на абсорбционни ивици, характерни за H₂O молекули подкрепя предположението, че те са физически адсорбирани върху металните оксиди.

Показано е, че с увеличаване съдържанието на La, средният диаметърът на частиците на La-MgAl смесени оксиди намалява, в сравнение с недотирания образец MgAl, а при Li-съдържащите аналози се наблюдава обратен ефект. Сканиращата електронна микроскопия потвърждава тези резултати. Установено е още, че всички оксидни образци са с висока порьозност около 80 % .

Разкрито е, че структурата, текстурата и морфологията на смесените оксиди, получени при термичната обработка на модифицирани с La и Li съдържани MgAl слоеви двойни хидроксили силно се повлияват от съдържанието на модифициращата добавка. Този ефект е подчертано по-силен при оксидите с високо съдържание на модификатор.

Първоначално проведените тестове показаха 100%-но превръщане на триглицеридите в метилови естери на мастните киселини при La-MgAl смесени оксиди, което насочва нашите усилия към допълнително разработване и изследване на La-съдържащите системи като перспективни катализатори за получаване на биодизел от растителни масла.

6. Разработване и изследване на анодни катализатори за горивни клетки (*публикации № 12, 14 и труд № 23*)

*Катализатори за твърдооксидни горивни клетки, ТОГК (*публикации № 12 и 14*)*

Съвременните т.нар. протон-проводящи п-ТОГК използват електролити с висока протонна проводимост във водородна атмосфера, което им осигурява работа при пониски температури (400–600 °С). Един актуален и ефективен протон-проводящ електролит е дотираният с итрий бариев цеарат (BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ}) с перовскитна структура, наричан накратко ВСУ.

Ключов фактор за добрата работа на п-ТОГК е анодният катализатор, най-често на база метален никел, който заедно с анодна керамична матрица ВСУ, формира керамичния анод (кермет).

В рамките на Договор **E02/3/2014**, “Изследване механизмите на проводимост и обратимост в иновативен дизайн на твърдооксидни горивни клетки”, ФНИ-МОН, (2014–2017) е разработена иновативна концепция за елиминиране недостатъците на класическата керамична технология при получаването на никел-базирани керамични аноди за п-ТОГК.

Концепцията представлява “*in situ*” нанасяне на Ni^{2+} йони от подходяща никелова сол чрез нискотемпературна „мокра“ редукция с хидразин във водна (публикация № 12) и безводна среда (публикация № 14). Прекурсорите са синтезирани с един и същ състав NiO/BCY15=44.4/55.6 (обемни %), а като анодна керамична матрица е използван протон-проводящия електролит BCY15 (15% Y_2O_3). Получените прекурсори се подлагат на високотемпературно синтероване, водещо до окисление на нанесения метален никел до NiO, а реконструирането до активна метална никелова мрежа се извършва чрез „суха“ редукция с водород. Установено е, че по време на синтероването на прекурсора, получен във водна среда, се извършва частично преструктуриране на първоначалната структура на BCY15 и формиране на Ni^{2+} -съдържащи паразитни фази, част които се запазват и след редукция на кермета (публикация № 12).

Хидрофилните свойства на BCY15, които водят до частичното му разлагане и карбонизиране, доведе до разработването на нов алгоритъм - синтез на Ni-базирани BCY15 кермет в безводна среда на етилен гликол (публикация № 14).

Разкрито е, че получаването на Ni/BCY15 прекурсор в безводна среда съхранява структура на керамичната матрица от анодната композиция. Намерено е, че повърхността на образеца е изградена от идентични монодисперсни частици, по-дребни от тези, получени във водна среда, което показва по-висока хомогенност и равномерно разпределение на металните никелови частици в перовскитната фаза. Установено е, че в процеса на синтероване се извършва само частично окисление на първоначално получения металния никел до NiO, което намалява свиването на кристалната решетката при последваща редукция до метал. Чрез електрохимичната импедансна спектроскопия е измерена електронната проводимост на керметите директно върху „гол анод“, поставен между две контактни никелови мрежи. Разкрито е, че в края на редукционният цикъл, измереното съпротивление за кермета, синтезиран в безводна среда достига по-ниска стойност от тези на аналога му, синтезиран във вода, което недвусмислено означава подобрени електрохимични характеристики. Показано е отсъствие на трудно редуцируеми паразитни фази в редуцирания/тестван електрохимично кермет, в сравнение с неговия аналог, получен във водна среда, което е предпоставка за получаване на аноди с висока чистота.

Получените резултати обрисуват предимството на разработения нов подход за синтез на прекурсор Ni/BCY15 в безводна среда. Той е бърз, рентабилен и енергийно-ефективен начин за въвеждане на метален Ni в BCY15. Полученият аноден кермет е с добра фазова стабилност, подобрена проводимост и електрохимични характеристики, което го очертава като подходящ за приложението му като анод в BCY15-базирани п-ТОГК.

Предложеният метод за синтез в безводна среда има потенциал да замени класическата процедура за получаване на кермет на база NiO, където при процедурата на синтероване се отделя втора фаза с диелектрични свойства.

Модифицирането на метода за синтез и състава на никеловия анод намират приложение и представляват обект на изследване от същия колектив в Договор **D01-214/2018**, “Национална научна програма Е+: Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита”, МОН (2018–2021), Компонент 2. Електрически превозни средства и водородна мобилност.

Анодни катализатори за алкални горивни клетки (труд № 23)

В рамките на договор между ИК-БАН и външен за България възложител, израелската фирма GenCell LTD, Петах Тиква, на тема „Аноди за алкални електролитни клетки на база неблагородни метали“, е създадена иновативна технология за получаване на катализаторни композиции на база неблагородни метали като заместители на традиционно използвания и с висока цена платинов аноден катализатор за горивни клетки, нанесен върху активен въглен.

Научно-приложен принос е разработването на никелов катализатор, промотиран с преходен метал (като напр. Pd, Cr, Co, Fe) и/или алкалоземен метал (Mg, Ca), нанесени върху електропроводим активен въглен. Редукцията на катализатора може да се извърши чрез класическите редуциращи агенти: водород, хидразин, борохидрид, различни тиосулфати, фосфати, хипофосфати или комбинация от тях. Съставът и получаването на катализаторната композиция са защитени с патент US2017/0263942 A1, “Nickel-based catalyst for fuel cell” (труд № 23).

Установено е, че изградените модули, съдържащи аноди от никеловият катализатор показват електрохимични свойства и операционно време идентично с това на платиновите, което позволи замяна на катализаторите. Показаната висока производителност на разработения нов Ni-съдържащ аноден катализатор, с производствено име Gencell STD7, доведе до внедряването му в редовно производство и включване в генераторната система G5, търговски продукт на фирмата. С последвалите изследвания, свързани с оптимизиране на стандартната процедура за синтез и модифициране на състава на катализатора и носителя, бе постигнато подобряване продължителността на работа на катализатора, както и понижаване на неговата цена. Това усъвършенстване на дизайна доведе и до значително по-висока електрохимична активност спрямо тази на класическия Pt-съдържащ аноден катализатор и създаване на аноден катализатор с производствено име GenCell STD8.

Настоящото изобретение осигурява състав и метод за получаване на аноден катализатор, приложим в горивни клетки.

Във връзка с успешното изпълнение на договора, административното и научно ръководство на ИК награди работният колектив за приноса му в изграждането и развитието на института с 2 грамоти: *за най-важно научно-приложно постижение за 2015 г. и за значим международно финансиран проект за 2016 г.*

7. Разработване и изследване на оксидни композиции с приложение в керамиката (публикации № 6, 7 и труд 21)

Едно атрактивно приложение на състаените Co-Al и Ni-Al слоести двойни хидроксиди е използването им като прекурсори на керамични пигменти (публикации № 6, 7 и труд 21). Синтезирани са две серии от образци с идентичен състав, отговарящ на молното съотношение $M^{2+}/Al^{3+}=0.5, 1.5$ и 3.0 ($M^{2+}=Ni^{2+}$ или Co^{2+}). Потърсен е ефектът от вида на двувалентния метал и промяната на молното съотношение M^{2+}/Al^{3+} върху фазовия състав, координационната симетрия на съответните йони, проявените магнитни свойства и цветът на смесените метални оксиди, получени чрез контролирано термично разлагане във въздушна атмосфера на слоестите системи в интервала 200–1000 °C.

Установено е, че пълното разрушаване на слоевата структура се извършва при различни температури и е в строга зависимост от състава на образците. Нагриването на Co-Al системи в интервала 200–250 °C предизвиква образуване на шпинело-подобна фаза от Co_3O_4 , която с Al^{3+} йоните изгражда недобре оформен шпинело-подобен смесен оксид от типа $Co^{2+}(Co^{3+}, Al^{3+})_2O_4$. Термична обработка на Ni-Al системи при 350 °C води до формиране на фаза от NiO при богатите на никел системи, и предшпинелна

NiAl₂O₄ фаза при образеца с най-ниско съдържание на никел, NiAl_{0.5}. Намерено е, че наляването при 1000 °C на образците с най-ниско съдържание на кобалт или никел, води до оформяне на добре кристализирани шпинелни фази - CoAl₂O₄ или NiAl₂O₄ (*публикация № 6, труд 21*).

Установена е корелация между данните от магнитните измервания, свързани с координацията на Co²⁺ или Ni²⁺ йоните и идентифицираните кристалографски фази (*публикация № 7, труд 21*). Магнитните измервания потвърждават промяна на координацията на Co²⁺ йоните от октаедрична в тетраедрична след наляване над 200 °C, както и поява на октаедрично координирани Co³⁺ йони, което е свързано с образуването на смесения оксид Co²⁺(Co³⁺,Al³⁺)₂O₄. Трансформацията на смесения оксид в добре дефиниран шпинел CoAl₂O₄ е напълно завършена само след наляване при 1000 °C на образеца с най-ниско съдържание на кобалт, в резултат на пълното превръщане на октаедрично координираните Co³⁺ в тетраедрично координирани Co²⁺ йони. Показано е, че цветът на Co-Al оксидни системи (зелен, тъмнозелен, тъмносин, син или сив) може да се контролира чрез промяна на състава на прекурсорите и температурата на термична обработка (*публикация № 7*).

Докато синтезираните Ni-Al слоеви съединения са бледо зелено оцветени, то продуктите на термична им обработка показват различни нюанси на тъмен тюркоаз, циан или бледо синьо в зависимост от избрания състав и температура на наляване. Циановият цвят на NiAl_{0.5} при наляване 800 °C и на NiAl_{1.5} при 1000 °C се приписва на съвместно съществуващите тетраедрично и октаедрично координирани Ni²⁺ йони в решетката на NiAl₂O₄ шпинел. Бледосиният цвят на налявания при 1000 °C NiAl_{0.5} се свързва с тетраедрично координирани Ni²⁺ йони в решетката на шпинела (*труд № 21*).

Присъствието само на тетраедрично координирани Co²⁺ или Ni²⁺ йони обяснява оцветяването на съответните шпинели в различни нюанси на синия цвят. Интензивно синьо при CoAl₂O₄ и нежно синьо при NiAl₂O₄.

Имайки пред вид наличието и цената на кобалт-съдържащите източници, то нано-размерният NiAl₂O₄ шпинел се очертава като подходящ материал за получаване на евтини и висококачествени керамични пигменти, обагрени в меки и нежни синьо-зелени или светло сини цветове.

Предимство на предложените процедури за получаване (съутаяване и наляване на синтезираните двойни слоеви хидроксиди) е, че образуването на шпинелите може да бъде успешно извършено в един етап от един оксиден прекурсор, а не от смес от два или повече. Използването на слоевите двойни хидроксиди като прекурсорна структура, температурата и времето на топлинна обработка предлагат един рентабилен подход за получаване на нано-размерни смесени метални оксиди, шпинело-подобни смесени оксиди и добре дефинирани шпинели – обещаващи материали за създаване на керамични пигменти с различен цвят, свойства и приложение.

Приноси при разработването и приложението на метални и оксидни композиции

1. Изследванията върху разработване на катализатори за частично хидрогениране на растителни масла за хранителни цели показват важността на използваните носители и модификатори не само върху структурните характеристики на редуцираните прекурсори, но и разкриват възможността за контролиране на активността на катализаторите и селективността на процеса. Разработените кинетични модели на хидрогениране на соево и слънчогледово масло върху изследваните каталитични системи са полезни за прогнозиране скоростта на реакциите, каталитичната активност и селективност.

2. Приложението на получените чрез зол-гел метод Fe-TiO₂ филми за фотокаталитично отстраняване на нитробензен от вода, не е срещано в литературата. Предложен е механизъм за фотокаталитично разлагане на нитробензен.
3. Чрез подбор на състава на оксидни композиции на база Nd₂O₃, синтезирани по зол-гел метод, са получени активни катализатори за окислително дехидрогениране на леки алкани.
4. Предложен е вероятен механизъм за процеса на разлагане на озон в газова фаза върху Ni-съдържащи съставени катализатори.
5. Разработена е иновативна концепция за получаване на Ni-базирани керамични аноди с приложение в п-ТОГК, която има потенциал да замени класическата процедура, елиминирайки нейните недостатъци.
6. Чрез иновативна технология е получен аноден катализатор, с основен компонент никел, като заместители на традиционно използвания и с висока цена платинов аноден катализатор за алкални горивни клетки, нанесен върху активен въглен. Разработеният нов катализатор е внедрен в редовно производство и е включен в генераторната система G5, търговски продукт на фирма GenCell LTD, Петах Тиква, Израел.
7. Използването на Co-Al и Ni-Al слоеви двойни хидроксида като прекурсорна структура, температурата и времето на топлинна обработка предлагат рентабилен подход за получаване на нано-размерни оксидни композиции - обещаващи материали за създаване на керамични пигменти с различен цвят, свойства и приложение.