

## Авторска справка

за приносния характер на трудовете на доц. д-р Васко Данаилов Идакиев представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”, по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ”, направление „Наноструктурирани нови материали в катализа”, обявен в ДВ бр. 91 от 20.11.2012 г.

## Научни приноси

Опазването на околната среда е един от най-сериозните проблеми пред човечеството в наши дни. Счита се, че водородът ще бъде енергийния източник на бъдещето и в съчетание с горивните клетки ще осигури екологично чист и сигурен начин за посрещане на световните енергийни нужди. **Реакциите на конверсия на въглероден оксид с водна пара (КВОВП) и селективно окисление на въглероден оксид в излишък на водород (СелОкс)** са необходими реакции за получаването на чист водород (концентрация на CO <10 ppm). През последните години, интересът към реакцията на КВОВП силно нарастна поради нейното значение за получаването на чист водород за приложение в полимер-мембранните горивни клетки. Създаването на наноструктурирани оксиди е основен приоритет в научните изследвания при синтеза на нови материали и катализа. Понастоящем, златните катализатори са едно от големите предизвикателства пред каталитичната общност. Получаването на нови златни катализатори за реакциите на КВОВП и СелОкс на основата на наноструктурирани мезопорести оксиди представлява основно направление в изследванията.

Катализът играе ключова роля за решаване на много екологични проблеми чрез създаване на нови, високоактивни и стабилни катализатори за процеси, водещи до понижаване на емисиите от вредни газове от индустрията и транспорта. **Дизайнът на нови катализатори за пълно окисление на летливи органични съединения (ЛОС)** е сериозно предизвикателство пред учените в усилията им за неутрализиране на промишлените отпадъци и опазване на околната среда.

Получаването на нови многофункционални материали използвани като носители и активни наноразмерни катализатори за КВОВП, СелОкс и пълно каталитично окисление на ЛОС са сред важните проблеми, поставени за решаване в изследователската ни работа.

Настоящата справка разглежда получените научни резултати, обобщени в следните изследователски направления:

**1. Научен подбор на нови наноструктурирани оксидни системи с дефинирана морфология и структура – индивидуални, модифицирани и смесени, за синтез на нови активни катализатори при получаване на чист водород чрез реакциите на КВОВП и селективно окисление на СО в присъствие на водород.**

**2. Получаване на нови йерархични наноструктурирани и мезопорести материали като носители на катализатори за пълно окисление на ЛОС.**

В първата част на справката за научните приноси ще бъдат разгледани публикациите посветени на изучаването на нови наноструктурирани мезопорести материали, използвани като носители за златни катализатори за реакцията на КВОВП (публ. 10, 11, 12, 15, 16, 22, 23, 26, 29, 36, 37 и 39).

Получаването на наноструктурирани мезопорести оксиди и използването им като носители за хетерогенни катализатори представлява безспорен интерес за каталитиците. За първи път от нас бяха синтезирани и изследвани мезопорести титанов оксид, циркониев оксид и цериев оксид като носители за злато-съдържащи катализатори за реакцията на КВОВП (публ. 10, 11, 15 и 23). При получаването на посочените мезопорести оксиди бяха използвани различни сурфактанти като тимплейти. С цел да се изследва влиянието на съдържанието на злато, то беше варирано между 1 и 5 т.%. Резултатите от изследванията на златни катализатори, получени върху мезопорест титанов оксид, показаха висока и стабилна активност в широк температурен интервал и при високи обемни скорости и съотношения пара/газ (публ.10). Различното златно съдържание, средния размер и дисперсност на златните наночастици, оказват силно влияние върху каталитичната активност. Високата каталитична активност се свързва с високата стабилност на златните наночастици. По-висока каталитична активност беше получена за образеца с по-малък размер

на златните частици (4 нм) и с по-ниско съдържание на злато, притежаващ по-добро съотношение между повърхостните златни активни центрове и повърхността на мезопорестия оксиден носител. Наблюдаваната бавна дезактивация се дължи на адсорбирането на CO и акумулирането му като карбонатни структури. Активността на катализаторите е напълно възстановима след прилагане на подходящи експериментални условия (публ. 11). Златните катализатори на основата на мезопорест циркониев оксид показаха също така висока каталитична активност (публ. 15). Катализаторите с по-високо съдържание на злато притежават по-висока каталитична активност, за разлика от златните катализатори получени на мезопорест титанов оксид. По-всяка вероятност това се дължи на факта, че катализаторът с по-ниско съдържание на злато (2.8 т.%) формира по-големи златни наночастици - 10 нм в сравнение с този с по-високо съдържание на злато (5.7 т.%), съответно – 7 нм. Този катализатор притежава и по-висока специфична повърхност. Сравнителният анализ на резултатите от каталитичната активност на Au/TiO<sub>2</sub> и Au/ZrO<sub>2</sub> показва, че активността на катализаторите се определя по-скоро от размера на златните частици, отколкото от съдържанието на злато, въпреки различната природа на носителите. По-малките златни частици предопределят по-висока каталитична активност. Този ефект се свързва с контактната структура между златните наночастици и носителя. Контактната структура е твърде важна характеристика, защото местата от граничния периметър на златните частици действат като реакционни места. С намаляването на размера на златните наночастици нови реакционни места се появяват на границата метал-носител.

Чрез термопрограмирана редукция (ТПР) е установен значителен ефект на златото върху редукционната способност на катализаторите, изразяващ се в силно изместване на ТПР пиковете към по-ниските температури. Това поведение се приписва на редукция на кислородните места на наноразмерните златни частици и редукция на Ti<sup>4+</sup> до Ti<sup>3+</sup>, респ. Zr<sup>4+</sup> до Zr<sup>3+</sup> на границата със златните частици.

Каталитичната активност на златните катализатори на основата на мезопорести титанов и циркониев оксиди е сравнена с еталонния катализатор на World Gold Council, представляващ Au/TiO<sub>2</sub> тип А. Наблюдавана е значително по-висока каталитична активност на златните катализатори на основата на мезопорестите оксиди. Направено е заключение, че синтезираните,

охарактеризирани и използвани като носители мезопорести  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  представляват перспективни носители за злато-съдържащи катализатори за реакцията на КВОВП.

Два вида нови цериевооксидни структури – мезопорести частици и 1D нанопръчици бяха получени чрез промяна в хидротермалното третиране на сърфактант-съдържащата система (публ. 23). Показано беше, че концентрацията на сърфактанта и разбъркването по време на хидротермалното третиране е ключов фактор при получаването на крайните цериевооксидни структури. Цериевите нанопръчици след калциниране представляват флуоритни единични кристални структури със следните размери: дължини от 150 – 300 нм и диаметри между 10 – 25 нм. Мезопорестите цериевооксидни частици притежават висока специфична повърхност -  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  и неподредени мезопори с размер на порите в интервала 8 – 15 нм. Изследването на каталитичната активност на синтезираните на тяхна основа златни катализатори показва, че използването на мезопорест  $\text{CeO}_2$  води до получаване на по-активен катализатор за КВОВП в сравнение с катализатора, получен на основата на цериевооксидни нанопръчици. Наблюдаваната висока каталитична активност беше свързана с високата стабилност на фино-дисперсното злато и по-големия брой активни места разположени на граничната повърхност  $\text{Au}/\text{мезопорест CeO}_2$ .

Стабилността на златните катализатори в условията на каталитичния тест е от решаващо значение при оценка на практическата им приложимост. Всъщност, трудността при получаването на високоактивни катализатори е отражение на проблема със запазването на тази активност. В най-общи линии, две са обсъжданите причини за дезактивацията на златните катализатори: а) агломерация на частиците в условията на каталитичната реакция и б) блокиране на активните места от междинните реакционни продукти, напр. карбонатни или формиатни йони в условията на реакцията на КВОВП. Оптимизирането на състава на носителя е един от подходите при разработването на стабилни катализатори.

Нашите изследвания продължиха със синтез на модифицирани мезопорести носители с основен компонент цериев оксид (публ. 16, 22 и 39). Цериевият оксид е известен с високия си кислороден капацитет и улеснен редокс преход  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  в зависимост от окси-редукционния потенциал на

системата, както и със способността да поддържа висока дисперсност на нанесения метал. Синтезираните златни катализатори върху тези носители Au/CeMTi и Au/CeMZr показаха значително по-висока каталитична активност в реакцията на КВОВП от тази на златни катализатори, получени на основата на чисти мезопорести оксиди (Au/MTiO<sub>2</sub> и Au/MZrO<sub>2</sub>) и CeO<sub>2</sub> (Au/CeO<sub>2</sub>). Сравнението на активностите на тези катализатори със световния еталонен образец Au/TiO<sub>2</sub> тип А доказва несравнимо по-добрите им каталитични свойства. Различното каталитично поведение на катализаторите показва, че процесите протичащи на каталитичната повърхност зависят от природата на носителя. Различното съдържание на злато силно влияе на каталитичната активност. Повисокото съдържание на злато вероятно осигурява по-голямо количество от активни места, разположени на граничната повърхност на злато/модифициран с цериев оксид мезопорест носител. Церий-модифицираните мезопорести оксиди представляват безспорен интерес като потенциални носители на златни катализатори поради: (а) благоприятната роля на цериевата добавка в намаляване степента на кристалност на мезопорестия оксид и размера на частиците; (б) силен ефект върху редуцируемостта на носителя, дължащ се на взаимодействието на цериевата добавка с мезопорестия оксид; (в) висока степен на синергично взаимодействие между цериевия оксид и мезопорестия оксид и положително модифициране на структурните и каталитични свойства, дължащо се на добавката от цериев оксид. Високата и стабилна каталитична активност се свързва с високата стабилност на фино-дисперсното злато и по-големия брой активни места разположени на граничната повърхност злато/носител.

По-нови изследвания на златни катализатори, нанесени на модифициран с цериев оксид мезо-макропорест смесен TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> за реакцията на КВОВП потвърдиха възможностите за практическо приложение на тези катализатори (публ. 29). Тези оксидни нано-архитектури притежават специфични вътрешни кухни от мезо- или макропори, формирани по време на ориентираното агрегиране на нанокристали, което е особено полезно за практическо приложение при използването им като носители на катализатори. Въвеждането на вторични по-големи пори значително подобрява активността на мезопорестите катализатори поради подобрения транспорт на реагентите през материала и поддържане на специфична повърхност на еднакво ниво с фино-

порестите системи. В йерархичните макро-мезопорести материали по-големите пори са свързани посредством мезопори, което е в интерес на по-доброто каталитично действие. Свойствата на тези йерархични мезо-макропорести материали дават основание да се предположи, че прилагането им като носители на нанокатализатори предствлява ефикасен начин за повишаване на каталитичната активност, поради комбинацията на предимствата на мезопорестите и макропорестите структури. Този носител е получен чрез метод използващ сърфактант като тимплейт в комбинация със съответните смесени разтвори. Новата каталитична система е охарактеризирана детайлно. Не е наблюдавана кристална фаза чрез метода на Рентгенова дифракция, което показва хомогенно взаимодействие на компонентите. Трансмисионната електронна спектроскопия показва, че макропорестата структура се състои от наночастици с достъпни и свързани помежду си мезопори от неподредени канали подобни на прояден дървен материал. Образците притежават доста тесен интервал на разпределение на размера на порите, показващ еднородност на мезопорьозността, високи специфични повърхности и големи обеми на порите. Цериевата добавка води до силен ефект върху редуцируемостта на носителя. Златото също така силно промотира редуциционната способност на церий-модифицирания носител (CeTiZr). Изследвано беше каталитичното поведение на тази каталитична система в реакцията на КВОВП и бяха сравнени активностите ѝ с тези на златни катализатори нанесени на прости и смесени мезопорести оксиди ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , и  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) и церий-модифициран титанов носител ( $\text{CeO}_2/\text{MTiO}_2$ ). Установена беше висока каталитична активност, значително превишаваща останалите. Едно логично обяснение е, че присъствието на златни и цериеви активни места улеснява формирането на кислородни дефекти на повърхността, което силно увеличава каталитичната активност. Наблюдаваната каталитична ефективност може да се свърже с висока структурна хомогенност, наличие на повече кислородни ваканции и на увеличена специфична повърхност. Основното заключение е, че природата на носителя е от решаваща важност при получаването на високодисперсни и стабилни нанесени златни наночастици и високоактивни катализатори.

Особен интерес и цитируемост в научната общност предизвиква използването за първи път на титанови нанотуби (ТНТ) като носители на златни

катализатори за реакцията на КВОВП (публ. 12). Два вида прекурсори на титанови оксиди (лабораторно получен  $\text{TiO}_2$  и търговски продукт  $\text{TiO}_2$  P25) и хидротермално третиране бяха използвани при синтеза на ТНТ. Получените ТНТ бяха с диаметър 8 - 10 нм и дължини от няколко десетки до няколко стотици нанометра. Нанасянето на злато в количество от 1.5 т.% върху ТНТ, доведе до получаването на златни наночастици с размер 3 - 5 нм. Беше установено, че каталитичното поведение на злато-нанесените ТНТ корелира със структурните им особености и тяхната природа. Каталитичното поведение на  $\text{Au/TNT}$  може да бъде усъвършенствано посредством повишаване на диаметъра на ТНТ с цел да се избегне намаляване на част от блокираната от златни частици повърхност (вътре в ТНТ) или чрез модифициране на кристалната структура на ТНТ водещо до формиране на фази от анатас.

Изследвани са златни катализатори получени върху мезопорест смесен  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  носител (публ. 26). Наблюдавана е само кубична флуоритна структура за носителя, което показва, че циркониевият допант е включен в решетката и формира твърд разтвор. Електронно-микроскопските снимки ясно демонстрират, че образецът притежава мезопореста структура с неподредени канали (подобна на прояден дървен материал), формирана от агломериране на еднакви наночастици. Чрез метода на ТПР е показано, че златото благоприятства редуцируемостта на повърхностния кислород от церий-циркониевия носител. Синтезираните златни катализатори с различно съдържание на злато (2–5 т.%) показват висока каталитична активност в реакцията на КВОВП, като по-висока активност е измерена за образците с по-високо съдържание на злато. Наличието на повече златни наночастици е решаващ фактор за съществуването на каталитично-активни места на граничната повърхност метал-носител.

Мезопорести Ce-Fe смесени оксиди, както и чисти мезопорести  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  бяха синтезирани чрез метод използващ сърфактант и тествани за носители на златосъдържащи катализатори (публ. 37). Наблюдавано беше формиране на твърд разтвор на  $\text{CeO}_2$  в носителите с по-ниско съдържание на желязо. Характерните линии за хематит се появяват при повишени концентрации на желязо, а именно за образци  $\text{Au/Ce}_4\text{Fe}_6$  и  $\text{Au/Ce}_2\text{Fe}_8$ . Установено беше, че нанасянето на злато силно повлиява редуцируемостта на кислорода от цериевата повърхност. Изследвано беше влиянието на състава

на носителя, чрез вариране на съотношението Ce/Fe ( $\text{Ce}_x\text{Fe}_{10-x}$ ,  $x = 2, 4, 6, 8$ ), върху каталитичната активност на златните катализатори в реакцията на КВОВП. Беше получен следния ред на активности в зависимост от състава на носителя:  $\text{Au}/\text{CeO}_2 \gg \text{AuCe}_8\text{Fe}_2 \cong \text{AuCe}_6\text{Fe}_4 \cong \text{AuCe}_4\text{Fe}_6 \gg \text{AuCe}_2\text{Fe}_8 \cong \text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Каталитичните тестове демонстрираха, че съставът на носителя влияе съществено на активността. Редът на активности се свързва с различния брой активни места, а именно  $\text{Ce}^{3+}$  места разположени на границата със златните частици.

Нови златни нанокатализатори бяха получени върху йерархични порьозни титанови оксиди, дотирани с метални оксиди ( $\text{Me} = \text{Ce}, \text{Fe}, \text{Ni}$  и  $\text{V}$ ) (публ.36). Носителите бяха получени посредством нискотемпературно хидротермално третиране в присъствие на сърфактант. Тегловният процент на дотиращите метални оксиди беше вариран между 5% и 0.5%. Не беше установена разлика в дифракционните спектри след въвеждането на металните оксиди към мезопорестите титанови оксиди. Размерът на кристалитите намалява и решетъчната деформация се разширява постепенно с увеличаване на количеството на цериевия оксид. Цериевият допант повишава специфичната повърхност с нарастване на съдържанието му и до голяма степен потиска растежа на анатасните кристалити, като редуцира размера им. Присъствието на златни наночастици благоприятства редукирната способност на повърхностния кислород на  $\text{Me}$ -дотиращите йерархични титанови оксиди. Най-висока каталитична активност е наблюдавана за златните катализатори съдържащи цериев оксид. По-високата каталитична активност може да бъде свързана с размера на частиците и съдържанието на злато и високата степен на синергизъм между оксидите на церия и титана. Присъствието на златни и цериеви места улеснява формирането на кислородни дефекти, което повлиява положително каталитичното поведение. Отново налагащият се извод е, че природата на носителя е от решаващо значение за получаването на високодисперсни златни наночастици и катализатори с висока активност.

Като заключение на тази част от научните приноси, разглеждаща постигнатите резултати при синтезирането, охарактеризирането и каталитичните тестове на златни катализатори на основата на нови



наноструктурирани мезопорести метални оксиди могат да се направят следните изводи:

- създаването на нови наноматериали с повишена научна стойност, нови свойства и подобрени характеристики е от решаващо значение за икономическата конкурентно-способност и устойчиво развитие.
- получаването на наноструктурирани системи с нови, контролирани или предварително зададени свойства и каталитично поведение за приложение в реакции с екологично значение е важен принос в развитието на приоритетното направление за синтез и приложение на нови наноразмерни материали, в съответствие с Европейските и национални приоритети.

Във втората част на направление 1 ще бъдат разгледани приносите в резултатите от изследванията в реакцията на КВОВП, включващи каталитични системи на основата на различни от мезопорестите носители (публ. 1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 18, 19, 20, 21, 24, 28, 32, 35, 40, 41, 42, 44, 45 и патент 2).

Първите публикувани в литературата резултати от изследвания на златни катализатори за реакцията на КВОВП при ниска температура бяха проведени в ИК (*J. Catal.*, **158** (1996) 354, *Appl. Catal. A*, **169** (1998) 9, публ. 1, 2, 4, 5, 9). Катализаторите, съдържащи златни наночастици нанесени на различни оксиди ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) показаха активност по-висока от тази на промишлен ниско-температурен катализатор и стабилна активност при продължителна работа и различни реакционни условия (обемни скорости и отношения пара/газ) (публ. 5). Прилагането на научен подход при синтеза позволи намирането на оптимални условия за получаване на високоактивни катализатори. При получаването на златни катализатори бяха използвани различни методи – съутаяване, отлагане на златния хидроксид чрез утаяване върху предварително синтезиран носител и модифициран метод, при който златния хидроксид се отлага върху прясно утаен носител (публ. 9). Най-подходящият, според нашите изследвания, е методът на отлагане чрез утаяване на златния хидроксид върху предварително синтезиран и суспендиран във вода металооксиден носител. Резултатите от каталитичните тестове разкриха, че отлагането на златния хидроксид върху добре изкристализирал носител води до получаването на по-активни катализатори

(публ. 1, 2). Състоянието и структурата на носителя силно влияе върху каталитичната активност и селективност на злато-съдържащите катализатори, тъй като подборът на носител е от решаващо значение за осигуряване на добър контакт между златото и носителя.

Една от основните публикации предизвикала особен интерес в научната общност, касаеща получаването на нов златен катализатор е публикация 5. Ролята на цериевия оксид като носител на катализатори съдържащи благороден метал е свързана не само с неговия кислороден капацитет, но също така и с подобряване на дисперсността на благородния метал, което повлиява положително на каталитичната активност. Беше създаден нов високоактивен и стабилен злато-цериев катализатор, работещ в нискотемпературната област, при високи натоварвания и широк интервал от парциални налягания на водните пари. Тази статия стана основополагаща на бъдещите ни изследвания върху цериеви катализатори, имащи за цел изясняване на поведението и взаимовръзките между структура и каталитична активност, различни методи на получаване, модифициране и промяна в носителя (публ. 14, 18, 20, 24, 35, 40). Бяха изучени различни Me/цериеви катализатори съдържащи различни 1В метали ( $Me = Au, Ag, Cu$ ), получени посредством използването на две различни техники на получаване, а именно нанасяне на металите посредством утаяване върху суспендиран чрез ултразвук цериев оксид и модифицирана версия на този метод, състояща се в използването на прясно утаен цериев хидроокис (публ. 14). Резултатите показаха, че по-подходящият метод за получаване на активни катализатори на основата на цериев оксид е чрез нанасяне на металите посредством утаяване. Методът позволява по-голямо количество от нанесените метали да бъдат достъпни на каталитичната повърхост и повлиява конверсията на CO по различен начин в зависимост от природата на метала. Използването на един друг перспективен метод за получаването на активни медно-цериеви катализатори е метода чрез изгаряне водещ до синтез на хомогенни и високо-дисперсни материали (публ. 18, 24). Изследвана беше ролята на различни добавки (Sm, Zn, Zr и La йони) към цериевия носител като носители на медни катализатори за КВОВП. Резултатите показаха благоприятната роля на  $Sm_2O_3$  и ZnO в повишаване на специфичната повърхност и обема на порите, намаляване на кристалността на цериевия оксид, както и в редуцируемостта на

модифицираните катализатори. Различните каталитични активности на дотираните  $\text{CuO/CeO}_2$  катализатори могат да се обяснят с разликите в техните структурни характеристики. Сравнението с промишлен нискотемпературен катализатор  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  показва перспективността на метода на получаване на  $\text{CuO/дотирани-CeO}_2$  катализатори в КВОВП. В публ. 20 златните катализатори нанесени на модифициран цериев оксид бяха получени по метода на отлагане чрез утаяване. Инкорпорираните в цериевооксидната решетка  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  катиони повлияват специфично по различен начин на активността на  $\text{Au/Ce}$  катализатори в реакциите на КВОВП и СелОкс.  $\text{Sm}$  и  $\text{Zn}$  промотират каталитичната активност в реакцията на СелОкс, докато добавката от  $\text{La}^{3+}$  я намалява. В реакцията на КВОВП беше получен следния ред от активности:  $\text{Au/CeO}_2 > \text{Au/Sm-CeO}_2 \cong \text{Au/La-CeO}_2 > \text{Au/Zn-CeO}_2$ .

Изследван беше златен катализатор на основата на смесени цериеви и железни оксиди синтезиран посредством метод използващ карбамид (публ 35). Съставът на носителя беше вариран с цел да се изучи влиянието върху активността в КВОВП. В зависимост от съотношението  $\text{Ce/Fe}$  беше получен следния ред от каталитични активности:  $\text{Au/CeO}_2 > \text{Au/Ce50Fe50} > \text{Au/Ce75Fe25} > \text{Au/Ce25Fe75} > \text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ . Установено беше двуфазно състояние на смесените оксиди, което предопределя и липсата на взаимодействие между оксидите и поява на кислородни ваканции. Значителните разлики в размера на златните частици също така обяснява реда от активности.

Едно по-ново изследване разглежда влиянието на модифицираща добавка от  $\text{ZrO}_2$  към  $\text{CeO}_2$  в златните катализатори (публ. 40). Тези катализатори демонстрираха по-висока каталитична активност в сравнение със златни катализатори нанесени на чист цериев оксид, следвайки реда:  $\text{Au/Ce50Zr50} > \text{Au/Ce80Zr20} > \text{Au/Ce}$ . Морфологични, текстурни, структурни и спектроскопски характеризирания показаха, че добавката от циркониев оксид води до формирането на тетрагонални  $\text{Ce-Zr}$  фази. В зависимост от циркониевото съдържание е наблюдавано различно златно дисперсно състояние. Златни агломерати (10-20 нм) и наночастици (около 2.5 нм) са определени посредством високоразделителна трансмисионна спектроскопия за образеца  $\text{Au/Ce80Zr20}$ , докато само наночастици са намерени за образец  $\text{Au/Ce50Zr50}$ . Най-високата каталитична активност на образец  $\text{Au/Ce50Zr50}$

корелира не само с високото съдържание на златни клъстери и наночастици, но също така и с ефекта на  $ZrO_2$  добавка, която влияе на киселинно/основните повърхностни свойства на цериевия оксид, успешно демонстрирано чрез адсорбция и повърхностна реакция на ацетонови пари. Спектроскопските изследвания преди и след каталитичните тестове доказват, че карбонат-подобните структури са особено нестабилни на повърхността на Au/Ce50Zr50. Този факт, заедно с присъствието на фино дисперсно злато, прави катализатора Au/Ce50Zr50 силно активен и стабилен.

По-надолу ще изложа приносите си в три особено оригинални и перспективни решения за синтез на катализатори за КВОВП, изпълнени съвместно колеги от Института по катализ, колеги от Италия, Гърция и Испания (публ. 13, 28, 41 и 42). Публикация 13 е посветена на синтеза на нов златен катализатор на основата на ториев оксид (идеята е българска!). Този катализатор показва особено висока каталитична активност, сравнителните тестове направени с промишлен и еталонен златен катализатор доказаха неговите качества. Един ред от публикацията звучи така: „Degree of CO conversion at 393 K (GHSV = 4000 h<sup>-1</sup>) was 84%”. Става дума за конверсия на CO в присъствие на *водни пари*! Като допълнение 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.

Установено беше, че споменатия по-горе метод на получаване на високодисперсни катализатори чрез метода на изгаряне е перспективен метод, поради неговата простота, екологичност и икономичност, не изискващ специално оборудване. По този метод бяха синтезирани Cu-Mn шпинелни оксиди за КВОВП, чрез изгаряне на смес от нитратите на Cu и Mn с карбамид и сравнени с получени Cu-Mn катализатори посредством метода на съутаяване (публ. 28 и 42). Дифракционните линии доказват формирането на фаза от нестехиометричен шпинел  $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$  и  $Mn_2O_3$ . След проведените каталитични тестове се установи наличието на различни манганови оксиди. Основното различие в методите на получаване води до получаването на медни частици с различен размер, съответно 1.5 нм в образеца, синтезиран чрез изгаряне и среден размер на медните частици около 12 нм в образеца, получен

чрез съутаяване. Катализаторите бяха изпитани освен с моделен, така също и с промишлен газ, активността им беше сравнена с тази на фирмен нискотемпературен катализатор. Високата активност и стабилност на катализатора, синтезиран чрез изгаряне, се свързва с високата устойчивост на медните наночастици към синтероване, които запазват малкия си размер след тест-реакцията. Получените резултатите доказват перспективността на Cu-Mn оксидните катализатори в приложението им за ниско-температурна КВОВП.

С удоволствие отбелязвам, в частта описваща приносите в създаването на катализатори за КВОВП, създаването на златен катализатор на основата на  $Al_2O_3$  с висока специфична повърхност, модифициран с Се и йони на преходни метали (Fe, Zn, Co и Ni) (публ. 41 и патент 2 от списъка с патенти, представени за участие в конкурса). Патентът със заглавие "Gold catalysts for Water Gas Shift reaction", № P201101163/20.10.2011 г., заявен от съвместен колектив от Института по катализ (В. Идакиев и Т. Табакова) и учени от Института за изследване на материали в гр. Севиля, Испания (J.A. Odriozola, T.R. Reina, M.A. Centeno, S. Ivanova) е регистриран в Испания и заявен в Европейски патентен офис. 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.%. Серия от Au/CeFe/Al катализатори е получена и сравнена с Au/Ce/Al, Au/Fe/Al и Au/Al в реакцията на КВОВП. Най-висока активност е измерена върху катализатора, модифициран с Се и Fe. Посредством рентгенова дифракция е установено формирането на твърд разтвор между Се и Fe оксиди. Постигнатата конверсия на CO е близка до равновесната степен на конверсия. Важно е да се отбележи, че тези високоефективни катализатори основно са композирани от 80% алуминиев оксид, което допринася до тяхната рентабилна приложимост.

В поредицата от нови носители за катализатори за конверсия на CO, ще отбележа и получаването на съутаени слоеви двойни хидроксида (публ. 7, 44 и 45). Установено беше, че активността им се повлиява от никеловото съдържание и от присъствието на алкални добавки. Модифицирането на Ni-Al каталитична система с  $Mg^{2+}$  йони е придружено с изомофното им заместване в бруситните слоеве и частично аморфиризиране на кристалната структура. Модифицираните образци показаха по-висока активност от тази на немодифицираните.

Селективното окисление на CO в присъствие на водород е тема развита в следните публикации – 17, 19, 25, 27, 32, 46. Първата публикация е посветена на сравняването на каталитичните свойства на златни и медни катализатори на основата на цериев оксид и влиянието на метода на получаване (публ. 17). Каталитичните свойства са в пряка зависимост от използваната синтезна процедура. Методът на нанасяне чрез утаяване води до получаването на по-активни катализатори в сравнение с модифицирания му вариант. Au/цериевите катализатори са значително по-активни в реакцията на селективно окисление, докато Cu/цериевите са забележимо по-селективните катализатори. Присъствието на CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O води до значително намаление на каталитичната активност, което обаче е напълно обратимо.

Бяха синтезирани смесени златни/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> катализатори с различно съдържание на цериев оксид и наноразмерни златни катализатори нанесени върху чист и дотиран с Zn цериев оксид (публ. 19, 25 и 32). Беше оценен ефекта на цериевото съдържание и на дотиращия ефект на Zn добавка. Съвместното присъствие на CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O показва благоприятен ефект върху каталитичните свойства на Au/Zn-CeO<sub>2</sub> катализатора. Също така беше показано, че Zn- и Sm- дотиран Au/цериев катализатор притежава по-висока каталитична активност сравнен с недотирания Au/цериев, докато добавката на лантанов оксид има обратен ефект (публ.27). Редът на активностите в реакцията на СелОкс е следния: Au/Zn-CeO<sub>2</sub> > Au/Sm-CeO<sub>2</sub> > Au/CeO<sub>2</sub> > Au/La-CeO<sub>2</sub>.

Второто основно направление в настоящата справка, посветено на **„Получаване на нови йерархични наноструктурирани и мезопорести материали като носители на катализатори за пълно окисление на ЛОС”**, разглежда научни трудове 8, 30, 31, 33, 34, 38 и 43.

За първи път бяха синтезирани и използвани мезопорести наноструктурирани титанов и циркониев оксиди като носители на злато-ванадиеви катализатори (публ. 8). Бяха наблюдавани съществени разлики в реактивоспособността на злато-нанесените катализатори в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ) и при взаимодействието с водород, дължащи се на различната природа на двата носителя. Каталитичната активност на катализаторите силно зависи от приложените процедури на получаване. Беше

наблюдавано, че когато златото е нанесено първо върху мезопорестия оксид активността е по-висока от тази когато ванадиевия оксид е нанесен пръв ( $VAT > AVT$  и  $VAZ > AVZ$ ). Силен синергичен ефект между златото и ванадиевия оксид, нанесени върху титановия оксид е установен и този катализатор притежава по-висока каталитична активност в сравнение с катализатора на основа мезопорест циркониев оксид. Нанометричното злато благоприятства редукцията както на ванадиевооксидното покритие, така и на металооксидния носител. Намерена е корелация между редуцируемостта и активността на катализаторите в реакцията на ПОБ. Каталитично-активна е само тази част от ванадиевооксидното покритие, която е в близък контакт с нанометричното злато и се редуцира при ниски температури. Реакцията протича на границата между нанометричното злато, ванадиевооксидната фаза и носителя. Способността да се създават пероксо групи на границата с нанометричното злато, най-вероятно е основната причина за появата на нискотемпературна активност на тези катализатори в окислителни реакции.

Цериево-титанови смесени оксиди и мезопорести модифицирани с цериев оксид съответно титанов оксид и смесени титаново-циркониеви оксиди бяха синтезирани с цел получаване на активни носители за златни катализатори предназначени за окисление на летливи органични съединения (ЛОС), в частност окисление на пропен и толуен (публ. 30). Цериево-титанови смесени оксиди бяха синтезирани посредством зол-гел метод, а мезопорестите  $TiO_2$  и смесените мезопорести  $TiO_2-ZrO_2$  бяха получени чрез използването на сърфактантни тимплейти. Беше наблюдавано, че каталитичната активност се променя в зависимост от природата на носителя.  $Au/CeMTi$  показва най-високата каталитична активност в окислението на пропен и толуен и тази активност е много по-висока от тази на същия катализатор получен на класически носител. Високото дисперсно състояние на златните частици може да обясни този интересен резултат. Нанасянето на злато върху модифициран с  $SeO_2$  мезопорест  $TiO_2$  е перспективен подход при разработване на активни катализатори в сравнение с използването на получен чрез зол-гел метод смесен  $Se-Ti$  оксид.

Титанови нанотуби са използвани за носители на  $Au$  и  $Pd$  катализатори, като е изследвана активността им в окисление на пропен, метилетил кетон и толуен (публ. 34). Паладиевите катализатори показаха значително по-висока

активност в сравнение със златните и в трите окислителни реакции, като най-лесно се окислява най-малката молекула, а именно пропенът. Златните катализатори са по-ефективни за окислението на метилетил кетон в сравнение с пропен и толуен. Природата на носителя заема ключова роля, катализаторите получени на основа ТНТ синтезирани от  $\text{TiO}_2$  P25 показаха по-добри каталитични свойства в сравнение с катализаторите получени от ТНТ, синтезирани на основа лабораторно получен  $\text{TiO}_2$ .

Получен беше по два различни метода  $\text{CuO/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  катализатор и изследван в реакцията на окисление на *n*-хексан с цел изучаване на влиянието на метода на получаване и различното съдържанието на  $\text{CuO}$  (публ. 31). По първия метод с използване на сърфактант се получиха оксиди с мезопореста структура с разпределение на порите в тесен интервал, висока специфична повърхност и висока дисперсност на медно-оксидната фаза. При втория метод на получаване, а именно съутаяване се получиха катализатори със значително по-ниска специфична повърхност и по-голям среден размер на частиците от  $\text{CuO}$ . Мезопорестите катализатори показаха по-висока каталитична активност. Високодисперсното състояние на медта е отговорно за по-доброто каталитично поведение. Повишаването на съдържанието на  $\text{CuO}$  над 30 т. % не оказва положителен ефект на активността, поради понижаване на дисперсността.

Серия от мезопорести  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$  оксидни катализатори с различно съдържание на  $\text{CuO}$  беше синтезирана по метод с използване на сърфактант и изследвана в реакцията на окисление на *n*-хексан (публ. 33). Железните йони в  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$  оксидните катализатори се намират в ултрадисперсни хематитоподобни частици със суперпарамагнитно поведение. Каталитичното поведение на изследваните композитни оксиди зависи от съдържанието на  $\text{CuO}$  и от тяхната дисперсност. Присъствието на финодисперсни медни частици и повишената редуцируемост на железния оксид са отговорни за повишената окислителна активност.

Накрая на сравката ще спомена и най-новите ни изследвания върху каталитично окисление на толуен върху  $\text{Au}$  и  $\text{Pd}$  катализатори получени върху макро-мезопорест титанов оксид дотирани с различни метални оксиди на  $\text{Ce}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Ni}$ , публикация 46 в момента е на рецензенти. Получени са високоактивни паладиеви катализатори върху  $\text{Ce}$  дотирани макро-мезопорести титанови оксиди.



Като научно-приложни приноси и иновационна дейност по време на периода на конкурса бих посочил приложените патенти:

1. „Златен катализатор за окисление на въглеводороди, разлагане на хлор-заместени въглеводороди и озон и метод за получаването му”, рег.№ 104186/24.02.2000 г., патент № 64302.
2. “Златни катализатори за конверсия на СО с водна пара”, регистриран в Испания и заявен в Европейски патентен офис, съвместно с колеги от Института за изследване на материали, Севиля, P201101163/20.10.2011 г.

В заключение, посочените изследванията в справката са пряко свързани с изясняване на ролята и значението на синтеза на нови каталитични наноструктурирани материали, разкриват взаимовръзката между структурни свойства и каталитично поведение, определят основните насоки при синтеза на активни и стабилни хетерогенни катализатори в изследваните реакции.