



**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ**

**Институт по обща и неорганична химия**

---

**инж. Наталия Петкова Стоева**

**Наноразмерни и наноструктурирани композитни материали като катализатори и адсорбенти с екологично предназначение**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**на дисертация за придобиване на  
образователна и научна степен „доктор“**

Професионално направление – 4.2. Химически науки  
Научна специалност Химична кинетика и катализ  
(шифър 01.05.16.)

**Научни ръководители:** доц. д-р Иванка Спасова  
доц. д-р Марияна Христова

**София, 2018 г.**

Дисертационният труд е написан на **154** страници и включва **13** таблици и **53** фигури. В списъка на цитираната литература са посочени **375** източника.

Докторантката е зачислена като редовен докторант по професионално направление – Химически науки на 01. 01. 2014 г. и отчислена с право на защита до 2 години, считано от 01. 01. 2017 г. Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от Колоквиума на ИОНХ-БАН на 25.04. 2018 г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на \_\_\_\_\_ 2018 г. от \_\_\_\_\_ часа в аудиторията на химическите институти на БАН, ул. „Акад. Г. Бончев”, бл. 11, етаж 2, стая 225. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОНХ – БАН, ул. „Акад. Г. Бончев”, бл. 11, етаж 3, стая 302.

## УВОД

Все още един от основните глобални проблеми е свързан с опазване на околната среда и здравето на хората. Намаляване на емисиите от вредни газове в атмосферата е от първостепенно значение. Азотните оксиди, въглеродните, серните газове и въглеродният оксид, изхвърляни от промишлеността и отделяни от МПС, са силно токсични и увреждат човешкия организъм. Друг клас газове, предизвикващи екологични притеснения са т. нар „парникови газове“. Наименованието „парникови газове“ се отнася до всички газове, които абсорбират и излъчват радиация в инфрачервения спектър на повърхността на Земята и по-ниските слоеве от атмосферата. Основните парникови газове в земната атмосфера са  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , озон. В последно време изследванията в тази област се увеличават поради нарастващите изисквания за покриване на европейските екологични стандарти. Измежду традиционно използваните методи и новите технологии за понижаване на съдържанието на токсични газови емисии, каталитичният метод за обезвреждане се утвърждава като един от най-ефикасните подходи. Важна стъпка в контролирането на каталитичните процеси е разработването на високоефективни катализатори, които да обезпечат протичането на процесите с висока активност, стабилност, при сравнително ниски температури и с висока селективност по отношение на желания продукт. За постигане на повишена активност и селективност наноразмерните катализатори са естествен избор, тъй като могат да проявят нетипични за конвенционалните катализатори свойства.

В последно време в областта на хетерогенния катализ особено внимание се отделя на многокомпонентните композитни катализатори. Тези катализатори обикновено се състоят от един или повече каталитично активни компоненти и функционален носител, като в резултат от взаимодействието между тях се получават катализатори с много по-добри каталитични свойства-значително подобрена каталитична активност, селективност по отношение на целевия продукт, химическа стабилност и дълготрайност. Иновативните композитни материали предлагат възможност да се отговори на предизвикателствата в катализа. Намаляването на съставните размери на композита дава възможност да се контролират и фино да се настройват крайните свойства на материала. Дизайнът на такива материали, които се получават чрез директни методи за синтез или чрез модификация с органични съединения, открива нови перспективи за каталитични приложения. Предвид наличието на регулируема пореста текстура, мезопорести композитни материали могат да бъдат успешно използвани за носители на метал/металооксидни частици във финодисперсно и стабилно състояние. Приложението им в различни важни химични процеси продължава да се изучава, като особено внимание се обръща на възможността за фино

регулиране на състоянието на нанесените частици чрез вариране методите на синтез, предварителната обработка и избора на точно определена структура на композитния носител.

Въглеродните материали са широко използвани като адсорбенти, носители на катализатори и катализатори. Прегледът на публикуваната литература, включително предишни изследвания на учени от ИОНХ, показва, че активният въглен е много подходящ носител за активни оксиди на преходни метали в реакции на обезвреждане на азотни оксиди, тъй като химичната природа на повърхността на активния въглен, разнообразни повърхностни групи и специфична порьозна текстура направляват формирането на активната оксидна фаза, което от своя страна дава възможност за контрол на каталитичните свойства. Недостатък на този тип носители е ниската механична здравина, термична стабилност и висока микропорьозност. Получаването на въглеродно-минерални композитни носители може да бъде решение на този проблем, поради генерирането на допълващи се свойства, които не могат да бъдат получени от отделните компоненти и поради възможност за тяхното контролирано получаване. Мезопорест силициев диоксид често е в центъра на каталитично активен композитен дизайн поради комбинацията от интересни свойства, като висока повърхност и стабилна, но гъвкава (например по размер на порите и функционализация) структура, които са от съществено значение за контролиран синтез и преобразуването на композита във високоефективен катализатор. Композитният C-SiO<sub>2</sub> носител съдържа силициевооксидна матрица с несвързан (хидро)въглероден компонент. Наличието на силициевооксиден и въглероден компонент едновременно дава различни инструменти за модификация и промяна на химичните и физичните свойства на материала с цел подобряване на каталитичната ефективност на катализатора, получен върху него.

Нанасянето на активната фаза върху подобни носители може съществено да промени нейното състояние и произтичащите от него редукционни и каталитични свойства, чрез регулиране на дисперсността, локализацията и достъпността на активните частици, както и чрез възникване на специфични взаимодействия между нанесените частици и носителя.

Данните от литературния обзор ни позволяват да обърнем особено внимание на композитните материали като носители на катализатори:

➤ Характеристиките на носителите на катализатори са ключови, могат да се регулират и/или да определят размера, формата, наличието и електронната структура на активните центрове. Мезопорестите носители са от особено значение, благодарение на добре дефинирани порести структури, контролиран размер на порите и високи повърхности, чрез които могат да бъдат контролирани дисперсността, локализацията и взаимодействието с частиците на нанесената активна фаза.

- Основен метод за синтез на неподредени порести материали е зол-гел метод. Чрез вариране на условията на синтез могат да се получат материали с различна пореста текстура. Зол-гел методът търпи затруднения при контрола на морфологията, размер на пори и разпределение, дисперсност на компонентите.
- Директният темплейтен подход с използване на амфибилни молекули е подходящ за синтез на структурирани C-SiO<sub>2</sub> нанокompозити.
- Докладвани са няколко вида мезопорести C-SiO<sub>2</sub> нанокompозити, но липсват данни за употребата им като носители за катализатори в различни каталитични реакции, свързани с опазването на околната среда в литературата.
- Намирането на ефективни катализатори за обезвреждане на азотни оксиди продължава да е предмет на интензивни изследвания. Медно-оксидните катализатори показват обещаващи свойства за замяна на катализаторите на основа благородни метали, поради уникалното поведение на медта, когато се комбинира с различни типове носители. Сравнителни изследвания върху катализатори, с нанесени активни фази на подредени и неподредени мезопорести носители липсват в литературата.

Въз основа на направения анализ на данните от литературата, натрупаният опит в областта на синтеза на катализатори в лабораторията и съобразявайки се с наличните възможности за провеждане на каталитични тестове бе определена целта на настоящият дисертационен труд.

**Цел на настоящото изследване** е изучаване синтеза, текстурните и физико-химични характеристики на наноразмерни и наноструктурирани въглерод– силициев диоксид (C-SiO<sub>2</sub>) композити и възможността за приложението им в хетерогенния катализ за обезвреждане на отработени и парникови газове.

**Основната хипотеза** е, че комбинирането на органичен въглероден материал и неорганичен оксид в наноразмерен композит може да доведе до синергизъм на определени техни физикохимичните свойства и от там до получаването на ценни материали с подходящи и контролируеми характеристики като адсорбенти и/или носители на катализаторна фаза.

**Основен подход при реализирането на поставената цел** е: изследване влиянието на носителя върху каталитичното поведение чрез:

- Изясняване ролята на химичната природа и структурата на органичния въглероден материал, състава (съотношение C:SiO<sub>2</sub>) както и метода на синтез за получаване на нанокompозити с контролируеми характеристики, подходящи за адсорбционни и каталитични приложения;

➤ Установяване факторите управляващи формирането на активна катализаторна фаза ( $\text{CuO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) както и нейното каталитично поведение в структурно чувствителните реакции нискотемпературна каталитична редукция на  $\text{NO}$  с  $\text{CO}$  и разлагане на  $\text{N}_2\text{O}$ .

**За изпълнение на поставените цели бяха набелязани и планирани следните задачи:**

1. Синтез на мезопорести  $\text{C-SiO}_2$  композити:  
неподредени;  
структурирани.
2. Физикохимично охарактеризиране на  $\text{C-SiO}_2$  композити.
3. Получаване на катализатори върху синтезираните  $\text{C-SiO}_2$  композити чрез нанасяне на активна фаза от оксид на преходен метал.
4. Физикохимично охарактеризиране на получените нанесени катализатори.
5. Изследване на каталитичната активност на нанесените катализатори в процеса на редукция на азотни оксиди с въглероден оксид.
6. Изследване на ефективността на нанесените катализатори в процеса на разлагане на диазотен оксид.
7. Сравнение на каталитичната ефективност на катализатори, с нанесени активни фази на неподредени и структурирани мезопорести  $\text{C-SiO}_2$  композити при структурно-чувствителни каталитични реакции, редукция на  $\text{NO}$  с  $\text{CO}$  и разлагане на  $\text{N}_2\text{O}$ .
8. Изследване сорбцията на въглероден диоксид върху структурирани  $\text{C-SiO}_2$  композити с различно съотношение силициев диоксид и въглерод.

Методите *зол-гел* и *директен темплейтен* метод са избрани за получаване на композитни неподредени и структурирани  $\text{C-SiO}_2$  композитни носители.

За получаването на неподредени  $\text{C-SiO}_2$  композити са използвани различни по своята специфична повърхност и пореста структура въглеродни материали: активни въглени (AC); сажди (S) и синтетичен графит (G) с близко въглеродно съдържание и подобна химична природа на повърхността. Медна фаза беше отложена чрез вакуум-изпарение. Кобалт- $\text{C-SiO}_2$  композити бяха синтезирани чрез зол-гел метод при използване на активен въглен с различен произход, като кобалтовият прекурсор се влага едновременно със силициевия и въглеродния компонент преди хидролизата. Структурирани мезопорести  $\text{C-SiO}_2$  композити са получени чрез трикомпонентно съвместно асемблиране на резол, силикатни олигомери от киселинно катализирана хидролиза на TEOS и триблок кополимер Pluronic F127, посредством EISA метод в разтвор на етанол. Върху получените  $\text{C-SiO}_2$  композити (MSCx), чрез импрегниране е нанесена медно-оксидна активна фаза за получаване на катализатори за обезвреждане на  $\text{NO}_x$ .

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

### Медно-оксидни катализатори, нанесени на неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

#### Охарактеризиране на неподредени C-SiO<sub>2</sub> композитни носители.

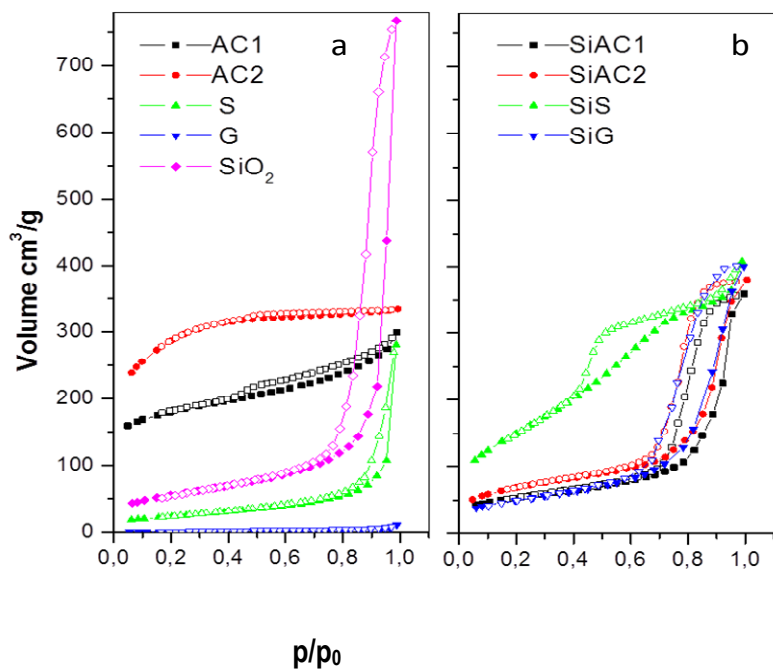
В **Таблица 1** са показани специфичните повърхности и обеми на изходните материали и на съответните композити, синтезирани посредством зол-гел метод.

**Таблица 1.** *Текстурни характеристики на изходните материали и съответните композити.*

Sample	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>ext</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>mi</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>T</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> cm <sup>3</sup> /g
AC1	666	289	377	0.41	0.15	0.26
AC2	1035	313	722	0.46	0.32	0.14
Carbon black (S)	84	83	1	0.40	-	0.40
Graphite (G)	3	-	-	0.01	-	-
SiO <sub>2</sub>	218	178	40	1.11	0.02	1.08
SiAC1	291	241	50	0.54	0.01	0.53
SiAC2	246	154	92	0.57	0.05	0.52
SiS	350	350	-	0.57	-	0.57
SiG	181	152	29	0.60	0.02	0.58

Получените композити имат специфична повърхност по-близка до специфичната повърхност на SiO<sub>2</sub>, отколкото до тази на въглеродните компоненти. Добавянето на два вида активни въгленни и сажди води до увеличаване на специфичната повърхност и намаляване на общия обем на порите в сравнение с тези на чист SiO<sub>2</sub>. Добавката от графит води до намалени специфична повърхност и общ обем на порите. Микропорьозността на използваните въглени се отразява върху наличието на микропори в композитите, като общият обем рязко намалява, но не следва стриктно микропорьозността на съответните въглени.

**Фигура 1** представя адсорбционно-десорбционните изотерми на изходните материали и C-SiO<sub>2</sub> композити. Различна е порестата структура на въглеродните компоненти. Адсорбционните изотерми на AC1 и AC2 са от I тип, с хистерезис H4, а на S и G от II тип с хистерезис H3. Изотермите на композитните материали и чист SiO<sub>2</sub> са от IV тип.



**Фигура. 1.**

Адсорбционно- десорбционни изотерми на изходните материали (а) и C-SiO<sub>2</sub> композити (b).

Това може да се обясни с факта, че по време на формирането на зола на SiO<sub>2</sub> в присъствието на порести въглени могат да се реализират два процеса: (а) част от зола прониква в по-широките пори на въглените запълвайки ги частично и превръщайки ги във фини мезопори или (б) покрива частично външната повърхност на активния въглен, спомагайки за сливането между частиците на активния въглен и SiO<sub>2</sub>. Преобладаването на единия или другия процес се определя от естеството на въглените. Появата на интерфейс по време на отлагането на С върху SiO<sub>2</sub> би била възможна при един от следните сценарии: (а) повърхността на силициевия диоксид е покрита от компактен дебел въглероден слой; (б) повърхността на силициев диоксид е покрита от по-дебел, но не компактен въглерод; (с) близката до повърхността област на композита се състои от силициев диоксид с въглеродни включения.

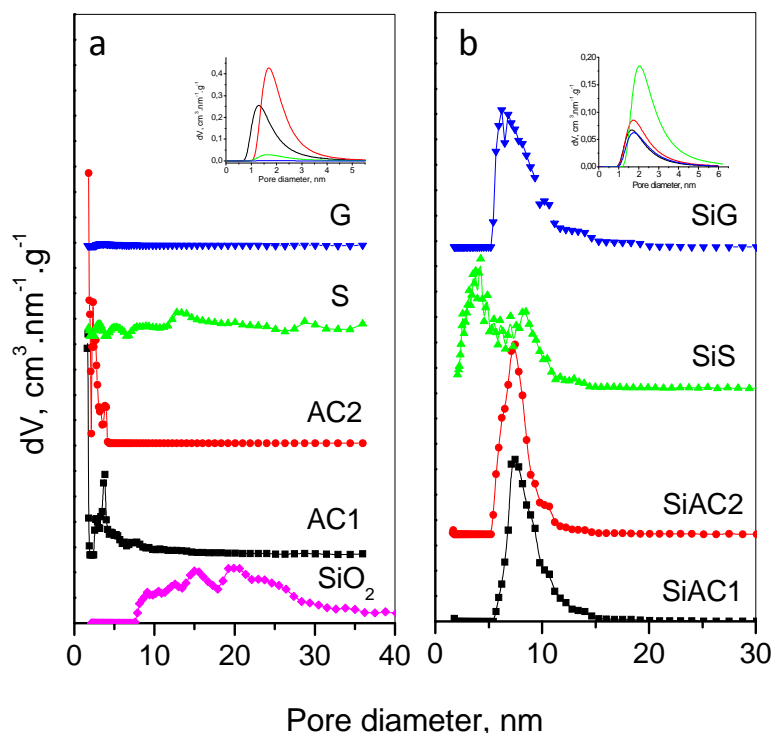
В този смисъл специфичността на SiG се определя от образуването на относително големи вторични частици, придружени от стесняване и изчезване на пори между първичните частици в присъствието на близко намиращи се по-големи графитни частици, поради сливане на композитните глобули с графитните частици. Хистерезисната област на SiS би могло да се счита като образувана от два хистерезиса- H2 тип примесен с малка част от H1. Хистерезис H2 при SiS се свързва с факта, че саждите са под формата на агрегати и агломерати с различни форми.

На **Фигура 2** са представени кривите на разпределения на порите по размер на изходните материали (а) и C-SiO<sub>2</sub> композити (b).



**Фигура 2.**

Криви на разпределение на порите по размер на изходните материали (a) и C-SiO<sub>2</sub> композити (b). Като вмъкнати фигури е представено разпределението на микропори.



В зависимост от проникването на силиказола, в агломератите се образуват области с по-голям брой на контактите, което води до големи вариации в съотношенията между отворите и кухините на съответните пори. Поради неравномерното разпределение на агрегатите от сажди в силиказола се наблюдава и незначителен процес на образуване на пори, подобен на случая, при който липсва въглероден модификатор. Появява се втора слаба и незначителна част в адсорбционния хистерезис. Хистерезисната линия, както и кривата на разпределение на порите за този композит свидетелстват за добре дефинирана бидисперсна порьозна структура.

Изоелектричните точки (IEP) на изходните материали са важен фактор при синтеза на композитните материали. Във водни разтвори повърхностите на твърдите вещества се зареждат различно, в зависимост от рН на разтвора и съответната им IEP. Когато рН на разтвора е по-ниско от респективната IEP на материала, то той се зарежда отрицателно. Когато рН е по-високо от IEP твърдите вещества са положително заредени. Определените експериментално стойности за IEP на изходните въглени са представени в следващата **Таблица 2**.

**Таблица 2.** Изоелектрични точки на изходните материали.

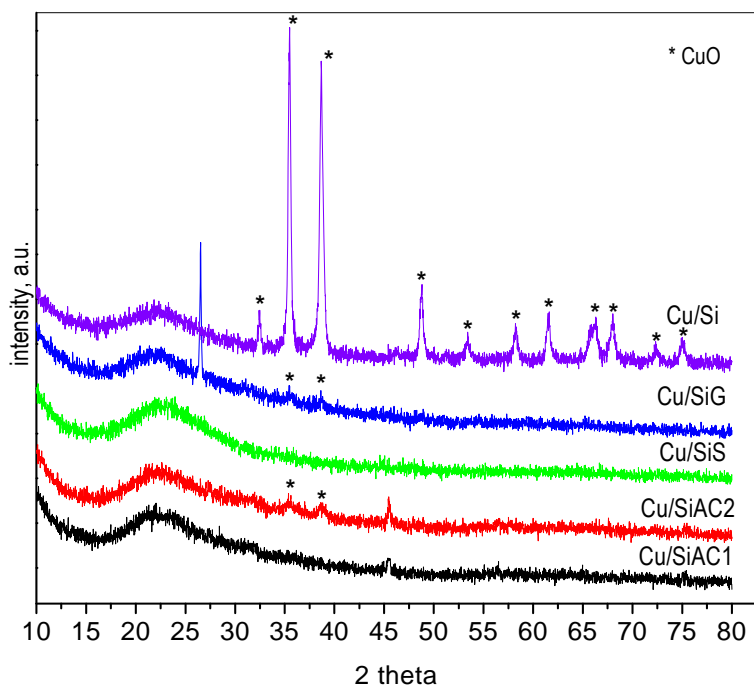
Образец	SiO <sub>2</sub>	AC1	AC2	S	G
IEP	2.5	5.8	4.8	5	2.3

По време на синтеза на композитните материали (рН=4), силициевите частици имат много малък йонен заряд и могат да се допират и агрегират във вериги, образуващи полимерен гел. Този

ефект настъпва около изоелектричната точка на  $\text{SiO}_2$  при  $\text{pH}=2.5$ , където повърхностният заряд е нулев. По време на получаването на композитите SiAC1, SiAC2 и SiS, IEP на въглеродните материали са по-високи от IEP на силициевооксидните частици, така че въглеродните материали са заредени частично отрицателно, а частиците от  $\text{SiO}_2$  имат частично положителен заряд. В зависимост от стойността на IEP, композитите се формират посредством електростатично взаимодействие между двата материала, където  $\text{SiO}_2$  действа предимно като ядро, а въглеродът действа като покритие. IEP на графита обаче, е 2.3, така че въглеродните частици абсорбират силициевооксидните, което дава възможност за формирането на силициев хидроксид върху повърхността на въглерода при SiG.

### Охарактеризиране на медно-оксидни катализатори нанесени върху неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

Върху синтезираните композитни носители е отложена медно-оксидна фаза. Получените катализатори са охарактеризирани чрез XRD, а дифракционните им картини са представени на **Фигура 3**. Дифракционна линия на  $\text{SiO}_2$  се вижда само при  $\sim 2\theta$  22.5° с широк пик, който се приписва на аморфен  $\text{SiO}_2$ .



**Фигура 3.**  
Дифракционни линии на медни катализатори, нанесени на силициев диоксид и неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

Дифракционните линии за въглерод са широки и разляти, дължащи се на турбостратната структура на неподреден въглерод, с изключение на катализатора, съдържащ графит, при който се наблюдава остър пик при  $2\theta$  26.5°. Добре дефинирани пикове, типични за CuO са регистрирани за образец Cu/Si. Съдържанието на въглерод в катализаторите, определено от TGA анализи-

те е: 6.5 wt. % в Cu/SiAC1, 12 wt. % в Cu/SiAC2, 4.2 wt. % в Cu/SiS и 3.5 wt. % в Cu/SiG. Съдържанието на мед в образците е 11 wt.% за Cu/SiAC1, 9.1 wt.% за Cu/SiAC2, 12.4 wt.% за Cu/SiS и 13.5 wt.% за Cu/SiG, 12.1% за Cu/Si. Въпреки това, рентгеновите дифрактограми не показват забележими рефлексии за мед съдържаща фаза за пробите Cu/SiAC1 и Cu/SiS, което показва, че или медните частици са аморфни или техните размери са по-малки от границата на определянето им при XRD. В същото време, рефлексии за CuO са регистрирани за Cu/SiAC2 и Cu/SiG. Средният размер на кристалитите в тези случаи са: ~7 nm за Cu/SiAC2 и 10 nm за Cu/SiG. По-големи кристалити, с размери ~ 37 nm са наблюдавани за Cu/Si. Следователно, добавката на въглерод във всички случаи води до намаляване размера на медните частици и подобрява тяхната дисперсия върху носителя.

ТЕМ микрографиите на съответните катализатори показаха, че всички медни катализатори са наноразмерни, но се наблюдават разлики в морфологията на частиците им. Частиците на катализатор Cu/Si са с неправилна форма. Анализът на изображенията показва два вида частици от меден оксид- с по-големи и с по-малки размери. HRTEM свидетелства, че медно-оксидните частици на повърхността са предимно като CuO. Независимо, че агрегати с по-големи размери се наблюдават за Cu/SiAC2 и Cu/SiG, по-добра дисперсия на медно-оксидните частици е наблюдавана. Средният диаметър на медно-оксидните частици е 4-15 nm.

Медно-оксидните катализатори, не показват значително намаляване на стойностите на представените в **Таблица 3** адсорбционно-текстурни параметри, което е доказателство за запазване на текстурата на получените композити.

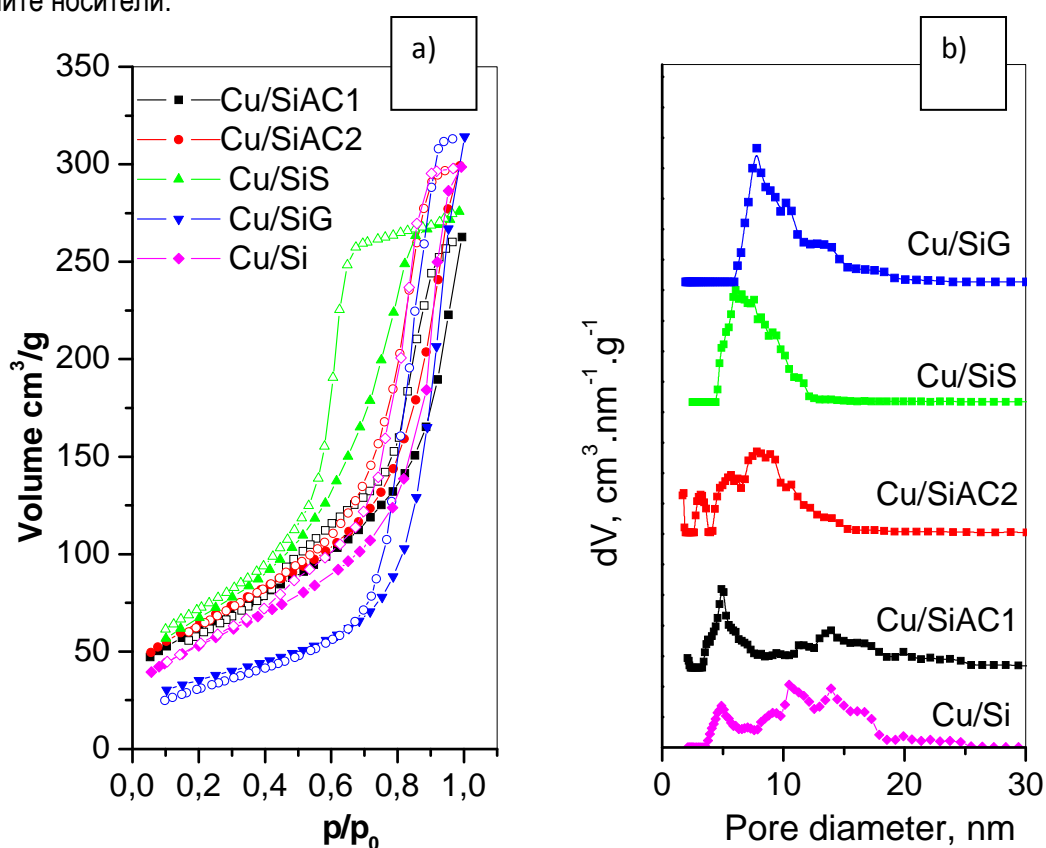
**Таблица 3.** Текстурни характеристики на медно-оксидни катализатори нанесени върху неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

Sample	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>ext</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>mi</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>T</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> cm <sup>3</sup> /g
Cu/SiAC1	220(291)	211(241)	9(50)	0.39(0.54)	-(0.01)	0.38(0.53)
Cu/SiAC2	232(246)	205(154)	27(92)	0.45(0.57)	0.02(0.05)	0.43(0.52)
Cu/SiS	243(350)	243(350)	-	0.40(0.57)	-	0.40(0.57)
Cu/SiG	126(181)	107(152)	19(29)	0.47(0.60)	0.01(0.02)	0.46(0.58)
Cu/Si	191(218)	164(178)	27(40)	0.46(1.11)	0.01(0.02)	0.44(1.08)

В скоби са представени съответните параметри на носителя, преди нанасяне на медно-оксидна фаза.

На **Фигура 4** са представени адсорбционните изотерми и разпределенията на порите по размер на медно-оксидни катализатори, нанесени на композити. След отлагането на медта няма

съществена промяна в типа на адсорбционно-десорбционните изотерми и на хистерезисните примки (с изключение на Cu/SiS, където хистерезисът се трансформира до типичен тип H2). Наблюдава се известно свиване на хистерезиса тип H1, което е свързано с увеличаване на плътността на образците, съответно намаляване на размера на порите, но не и на хомогенността им. Отложената медна фаза, независимо от типа на състава на носителя показва двойко поведение. От една страна, медта запълва отворите на порите, блокирайки напълно или частично части от порьозното пространство. В резултат се наблюдават намаляване на специфичните повърхност, общ обем на порите и обем на мезопорите (Табл. 3), както и недобре дефинирани пикове в кривите на разпределения на порите при Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiG, несъществуващи при композитните носители.

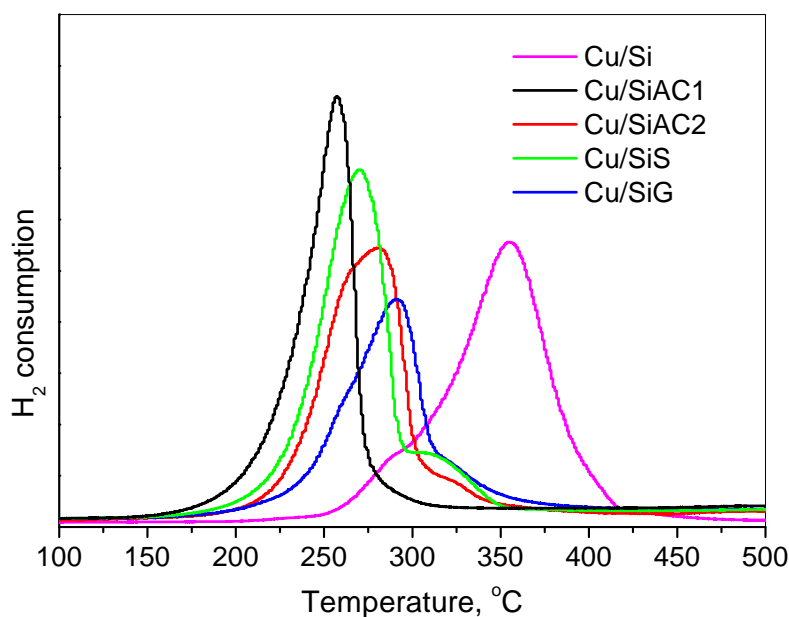


**Фигура 4.** Адсорбционно-десорбционни изотерми (a) и разпределения на порите по размер (b) на медно-оксидни катализатори, нанесени върху неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

От друга страна проникването в интер- и интра- агрегатните пори води до образуването на добре дефинирани тесни пикове в посока на фините мезопори. Сравнявайки типа на изотермите и техните хистерезисни примки се вижда запазването на изотерма от IV тип и H1 хистерезис за SiO<sub>2</sub> и за съответните C-SiO<sub>2</sub> композити при Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiG. Предполагаме, че медната фаза се отлага главно върху силициевооксидната повърхност на тези композити. По от-

ношение на Cu/SiS се наблюдава промяна на хистерезиса до типичен H<sub>2</sub> и като се вземе предвид морфологията на въглеродните агрегати, медната фаза може да се отложи едновременно върху силициев диоксид и саждите. Морфологията на C-SiO<sub>2</sub> композити зависи от типа и текстурните параметри на въглените. Изоелектричните точки на SiO<sub>2</sub> и въглеродните материали са определящи за образуването на композити с различни повърхности и текстура.

На **Фигура 5** е представена редуцируемостта на синтезираните катализатори.

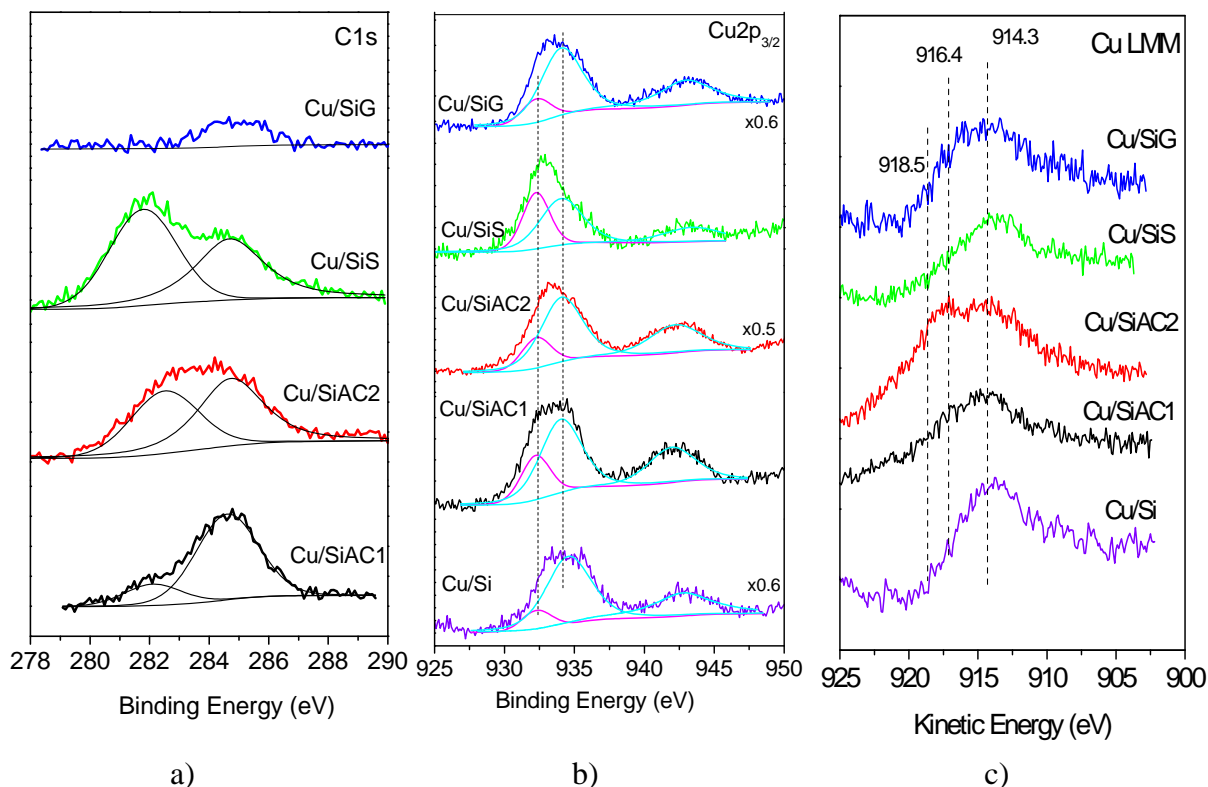


**Фигура 5.** H<sub>2</sub>-TPR профили на медно-оксидни катализатори, нанесени на силициев диоксид и неопределени C-SiO<sub>2</sub> композити.

В редукиционния профил на Cu/Si се наблюдават два редукиционни пика, предполагащи наличието на различни медно-оксидни повърхностни съединения, с малки разлики по отношение на своята редуцируемост. Ниско-температурният пик може да бъде отнесен към редукицията на добре диспергирани частици от CuO, а високо температурният пик може да бъде отнесен към редукицията на големи обемни частици от CuO агрегати, Появата на втория пик съвпада с наблюдаваните големи кристали CuO, регистрирани и чрез XRD. При нанесените върху композити катализатори се наблюдават също два редукиционни пика. TPR профилите обаче, са отместени към по-ниски температури. Анализирайки TPR данните бихме могли да заключим, че всички образци съдържат два типа CuO частици в различно съотношение със слаба разлика в тяхната редуцируемост, като нанесените на композити катализатори са по-лесно редуцируеми отколкото катализатора, нанесен върху чист силициев диоксид.

Данните от XPS са представени на **Фигури 6** и в **Таблица 4**. XPS спектрите на Si2p и O1s индикират, че силицият и кислородът са главно под формата на SiO<sub>x</sub> (x≈2).

C1s пикът е асиметричен за образците Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiS. Свързващите енергии при 284.8-285.2 eV могат да бъдат отнесени към припокриващи се пикове за  $sp^2$ - и  $sp^3$ - хибриднизиращи атоми на въглерода, както и за случайни въглеродни фази. Ниско енергийният компонент при ~282,8 eV може да се причисли към  $sp^1$  въглеродни атоми или към образуването на Si-C връзка. Обаче, Si-C връзка не се регистрира в Si2p спектрите. Поради различните методи на получаване на въглеродните материали се наблюдават различни въглерод-съдържащи съединения. За образец Cu/SiG е регистрирана C-C връзка в хибридизация  $sp^2$ .



**Фигура 6.** XPS спектри на C1s (a), Cu 2p<sub>3/2</sub> (b) и Cu<sub>LMM</sub> (c) на медно-оксидни катализатори, нанесени на неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

Формата на Cu2p<sub>3/2</sub> линията, съществуването на сателит и свързващите енергии в случаите на Cu/SiAC1, Cu/SiAC2, Cu/SiG и Cu/Si показват, че медта е предимно в окислително състояние Cu<sup>2+</sup>, въпреки че сателитът не е толкова интензивен, както при CuO. В случая на Cu/SiS може да се забележи частична редукция. Трябва да отбележим, че деконволюцията на кривите показва наличие на смесено окислително състояние с различно съотношение Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> в изследваните образци. Тези разсъждения се подкрепят от Auger спектрите на образците.

Концентрациите на Si за Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiS са близки, а за Cu/SiG е по-висока и близка до тази на Cu/Si. Концентрацията на въглерод за Cu/SiG е няколко пъти по-ниска, от тази при останалите образци. При Cu/SiG въглеродните атоми се намират основно дълбоко в обема, а

повърхността е покрита от силициевия компонент, както беше отбелязано и при обсъждането на резултатите от азотната адсорбция и предвид съответните стойности на IEP. При останалите три катализатора повърхностите са обогатени на въглерод. Медното съдържание на повърхността е по-ниско от общото съдържание на мед, определено чрез AAS за всички катализатори, като най-ниско е за Cu/SiS, индикирайки проникването на медта в порестата матрица на C-SiO<sub>2</sub> композити.

**Таблица 4.** *Повърхностен състав на медно-оксидни катализатори, нанесени на силициев диоксид и на неопределени C-SiO<sub>2</sub> композити.*

Образец	C, at. %	O, at. %	Si, at. %	Cu, at. %	Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	Si/C	Cu/Si+C
Cu/SiAC1	28.0	42.1	24.1	5.8	0.26	0.86	0.11
Cu/SiAC2	19.9	48.5	28.2	3.4	0.22	1.42	0.07
Cu/SiS	24.7	47.2	26.2	1.8	0.49	1.06	0.04
Cu/SiG	3.0	58.5	35.3	3.3	0.12	11.95	0.08
Cu/Si	-	59.3	38.4	2.3	0.10	-	0.06

Тези резултати потвърждават анализа на адсорбционните данни за движещата роля на IEP при формирането на композитите.

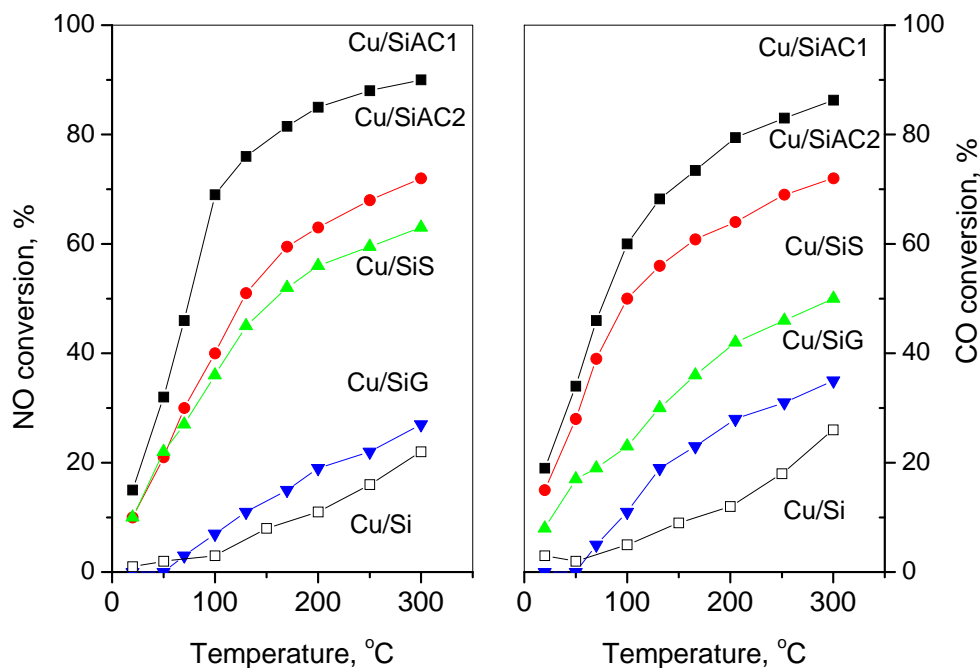
#### **Каталитични отношения в реакцията на редукция на NO с CO върху медно-оксидни катализатори, нанесени на неопределени C-SiO<sub>2</sub> композити.**

За установяване влиянието на композитните носители върху активността на синтезираните медно-оксидни катализатори, те бяха подложени на тест-реакция за редукция на NO с CO. На **Фигура 7** е показана температурната зависимост на степента на превръщане на NO и CO.

Редукцията протича до N<sub>2</sub>, като не се регистрира N<sub>2</sub>O в целия температурен диапазон, с изключение на Cu/Si. Cu/Si има много ниска активност- при 100°C показва 3% превръщане на NO, а в края на температурния интервал достига едва 22%. Образците, нанесени на композити, показват значително по-висока активност. Cu/SiAC1 достига ~70% превръщане на двата реагента при 100°C, а при 300°C ~ 95%. От литературата е известно, че медни катализатори, нанесени на активен въглен, регистрират превръщане от 35% при 100°C и над 90% при 200°C. Медните катализатори, нанесени на композитни носители, показват почти двойно по-добра активност при 100°C и сравнимо превръщане при 200°C за най-добрия катализатор Cu/SiAC1, отколкото тези, нанесени на активен въглен.

Прибавянето на въглерод към SiO<sub>2</sub> води до значително увеличаване на каталитичната активност в целия температурен интервал. Тестовите показват, че Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiS при-

тежават висока активност по отношение на NO редукция с CO дори при 100°C. Активността на катализаторите съвпада с редуцируемостта на образците, показана при H<sub>2</sub>-TPR изследванията (Фиг. 5).



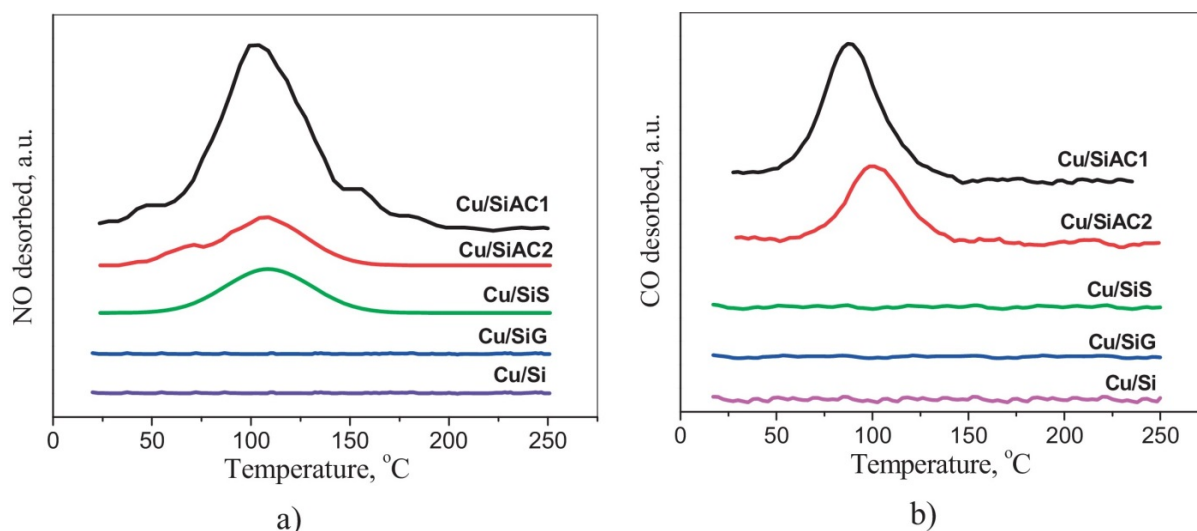
**Фигура 7.** Температурна зависимост на степените на превръщане на NO и CO върху медно-оксидни катализатори, нанесени на неупорядени C-SiO<sub>2</sub> композити .

Следва да се отбележи, че докато степените на превръщане за NO и CO за Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiG са почти стехиометрични, степента на окисление на CO при образеца Cu/SiS е много по-ниска от необходимата за редукцията на NO.

На **Фигура 8** са показани термодесорбционните профили на NO и CO в температурен интервал 25-300°C в поток на Ar, получени след реакцията между компонентите при стайна температура.

Вижда се, че Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiS имат десорбционни пикове за NO, докато Cu/SiG и Cu/Si не показват такива. Най-интензивна десорбция показва образецът с най-висока активност Cu/SiAC1. Тези пикове представляват вероятно различни форми на адсорбиран NO. Важно е да се отбележи, че десорбираните количества NO корелират с реда на активност спрямо NO. Десорбция на CO е регистрирана само за Cu/SiAC1 и Cu/SiAC2, като десорбцията на CO при Cu/SiAC1 се осъществява при по-ниска температура, отколкото тази при Cu/SiAC2.



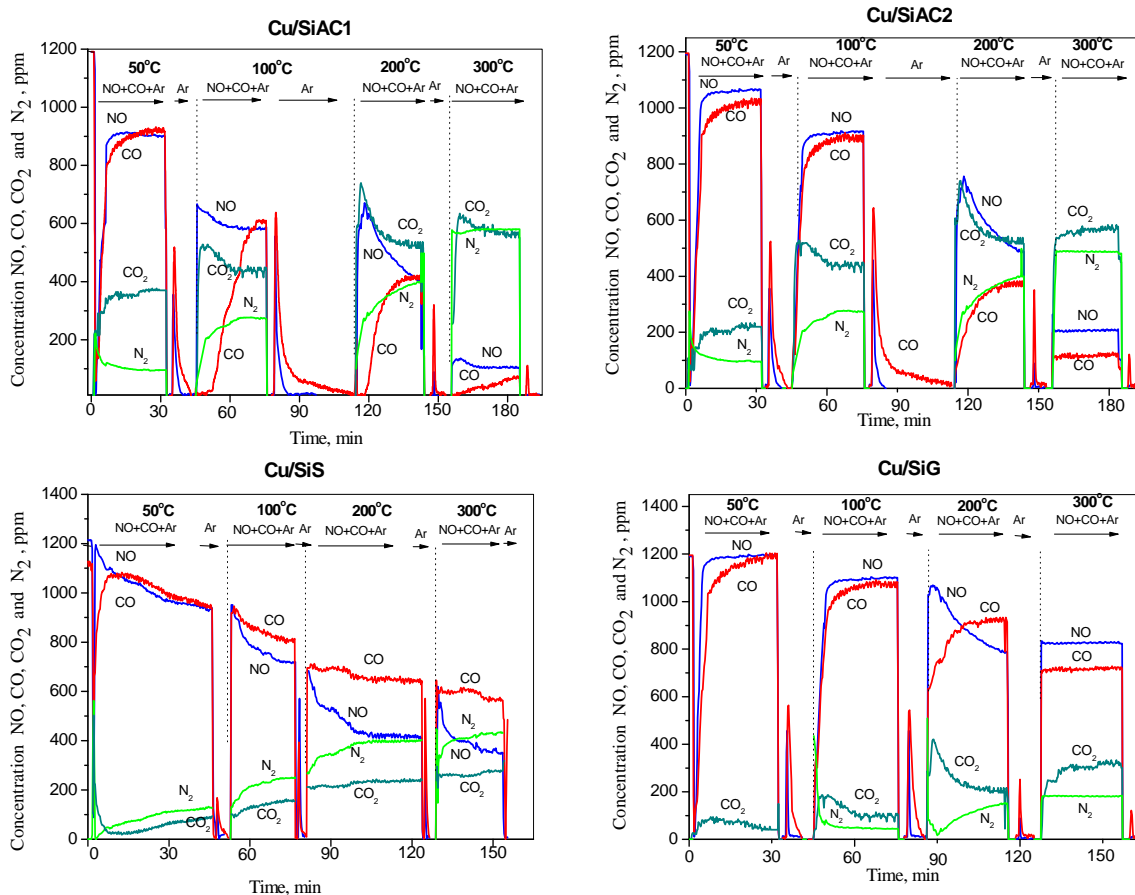


**Фигура 8.** TPD профили за а) NO и б) CO, получени от медно-оксидни катализатори, нанесени на неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

Разликите във вида на откликните криви, получени чрез прилагане на метода на преходния отклик индикират разлики в скорост-определящия етап при различните катализатори. Промяната им се свързва с промяна на реакционния механизъм. Резултатите са представени на **Фигура 9**. Откликните криви за NO при 50°C при Cu/SiAC1 и Cu/SiAC2 са от моментален тип, а тези за CO са от монотонно нарастващ тип. Моменталният тип отклик показва че скорост-определящият етап е адсорбция или повърхностна реакция на реагентите. Моноонният тип отклик показва комбинация от повърхностна реакция и бавна десорбция на продуктите. Наличието на изотермична десорбция за NO и CO при тези два катализатора в стоп-етапите, показва че адсорбцията на реагентите и тяхната бавна десорбция са лимитиращи. При 100°C отклиците за NO и CO не се променят при Cu/SiAC2, докато при Cu/SiAC1 откликът за NO е от надрастващ тип, а откликът за CO се появява с голямо закъснение. Надрастващият тип отклик е свързан с конкурентна адсорбция на реагентите или регенериране на активните центрове. Изотермичната десорбция на CO в стоп-етапа показва, че закъснението на отклика на CO е свързано с неговата адсорбция. Може да се отбележи, че при ниски температури NO и CO взаимодействат из адсорбирани форми, както е видно и от TPD спектрите. Появява се и надрастващ тип отклик за NO и при Cu/SiAC2, но при 200°C. Заслужава да се отбележи, че взаимодействието между NO и CO върху катализаторите Cu/SiAC1 и Cu/SiAC2 (при 100°C и 200°C съответно) се дължи на адсорбцията на реагентите на повърхността, като в резултат на това се регенерират или се образуват нови каталитични активни центрове.

С повишаване на температурата се променя механизъмът на редуцията. Такава промяна се наблюдава и при нанесени на алуминиев оксид катализатори. Тези резултати добре кореспонди-

рат с данните от TPD спектрите, при които се наблюдава десорбция на NO и CO при по-ниски температури.



**Фигура 9.** Откликни криви за NO, CO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> за Cu/SiAC1, Cu/SiAC2, Cu/SiS и Cu/SiG.

В случая, вероятно с повишаване на температурата асоциативният тип механизъм се променя в окси-редукционен. На повърхността на нанесените на композити медни катализатори се регистрират както Cu<sup>2+</sup>, така и Cu<sup>+</sup> йони. За медни катализатори е установено, че активността при окислително-редукционни реакции се определя от образуването на двойки йони в различно окислително състояние, като Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>+</sup> или Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>0</sup>. Известно е, че при редукция на NO с CO Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup> са активни центрове за адсорбция на NO и CO. Наличието на медни частици в тези две окислителни състояния на е една от причините за повишена активност при катализатори Cu/SiAC1 и Cu/SiAC2. За катализаторите с повече Cu<sup>+</sup>, повърхностната редукция не е необходим етап и реакцията стартира при по-ниска температура. Тези предположения се подкрепят от пресметнатото Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> съотношение, повърхностното съдържание на мед и активността на катализатора. Това съдържание корелира и с реда на активност на катализаторите в изследваната реакция. Предполагаме обаче, че въглеродните частици участват в образуването на активните центрове за реду-

кция на NO с CO заедно с влиянието им върху вида на отложената медно-оксидна фаза. Съществуването на микропореста текстура за някои от композитите също влияе на активността поради ограничения в масопеноса.

Интересно е да се отбележи, че за катализатора Cu/SiS дори при 50°C се наблюдават надрасващи отклици за NO и CO и активни каталитични центрове се формират дори при тази температура. В целия температурен интервал не се наблюдава изотермична десорбция на реагентите, показвайки, че адсорбцията на реагентите не е скорост-лимитиращ етап. Тук редукцията на повърхността не е необходима, тъй като Cu<sup>+</sup> се образува на повърхността по време на получаването на катализатора. Каталитичното поведение на този образец е различно от другите три, тъй като се наблюдава по-малка консумация на CO, отколкото необходимата за стехиометрична реакция с NO. Вероятно, въглеродът от носителя (фино дисперсни частици) може да служи и като допълнителен редуциращ агент. Съгласно техния механизъм са възможни два пътя за каталитична реакция: обратима хемосорбция, придружена от образуване на повърхностни комплекси на NO чрез реакцията:  $C+NO \rightarrow C(NO)$  или необратима адсорбция с образуване на кислород-съдържащи комплекси C(O) и C(O<sub>2</sub>) и освобождаване на азот. Образуването на C(O) и C(O<sub>2</sub>) е свързано с междинно образуване на NO-димери в най-фините пори на въглеродния материал. В този случай ролята на реагента CO може да бъде сведена до регенериране на активни центрове върху въглеродни фрагменти, без да взема пряко участие в реакцията. Откликните кривите за катализатор Cu/SiG са подобни на тези за Cu/SiAC2. Активността на този катализатор е ниска, поради ниската му специфична повърхност и ниската повърхностна концентрация на въглерод.

В зависимост от вида на използвания въглероден материал (неговата специфична повърхност, микро- и мезопорьозно съдържание, изоелектрична точка), различни количества от SiO<sub>2</sub> и C са експонирани на повърхността на композитите. По време на отлагането и термичната обработка на медната фаза се формират каталитично-активни центрове от медни йони в различно окислително състояние. По този начин, различното каталитично поведение е предопределено от повърхностното съотношение SiO<sub>2</sub>:C и от окислителното състояние на медта върху повърхността на композитите. От друга страна, резултатите от H<sub>2</sub>-TPR предполагат по-голямо количество редуцируеми форми на медта в нанесените на композити катализатори. Добавянето на въглерод води до намаляване на размера на медно-оксидните частици и подобрява дисперсията им върху носителя.

### **Кобалтово-оксидни катализатори върху неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити.**

### Охарактеризиране на неподредени кобалт-C-SiO<sub>2</sub> композити.

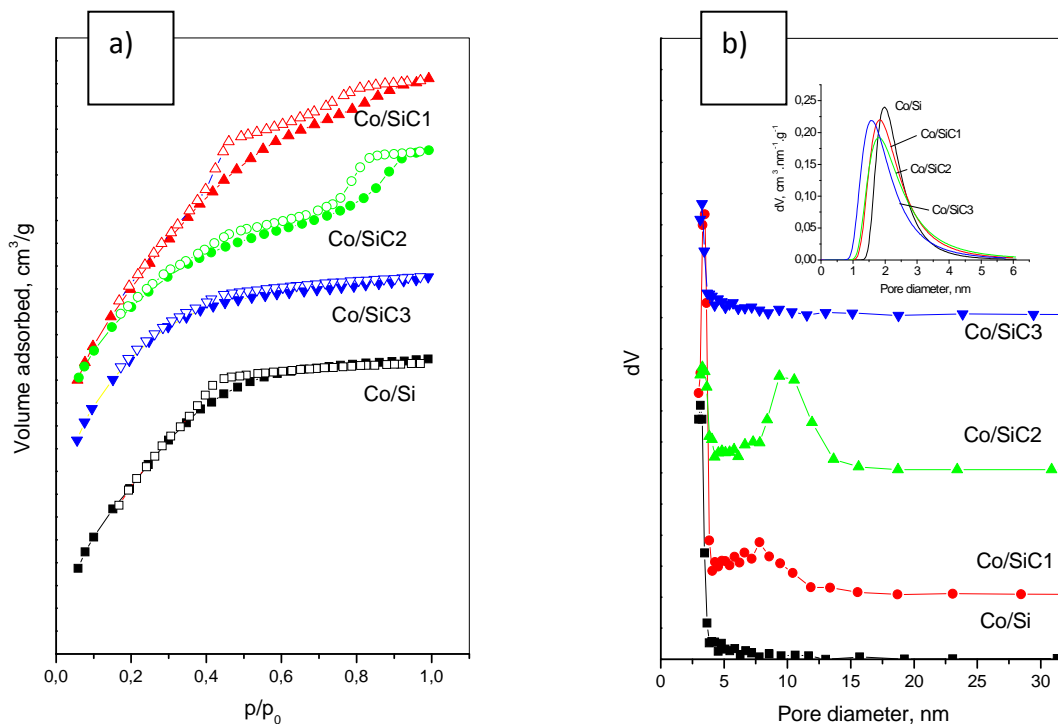
В **Таблица 5** са представени текстурните параметри на изходните въглеродни материали и на кобалт-C-SiO<sub>2</sub> композитни катализатори. Подбрани бяха активни въглени с доста различаващи се специфични повърхности, разпределение на микро- и мезопори и с различни общи обеми на порите, получени от различни прекурсори.

**Таблица 5.** Текстурни параметри на изходни въглени, кобалт-SiO<sub>2</sub> и кобалт-C-SiO<sub>2</sub> катализатори.

Образец	S <sub>ВЕТ</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>ext</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>T</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> /V <sub>mes</sub>	D <sub>av</sub> nm
C1	700	158	0.38	0.22	0.16	1.38	2.2
C2	804	183	0.50	0.25	0.25	1.00	2.5
C3	1108	232	0.55	0.38	0.17	2.24	1.9
Co/SiC1	553	222	0.34	0.14	0.20	0.70	2.5
Co/SiC2	579	418	0.39	0.07	0.32	0.22	2.7
Co/SiC3	565	199	0.30	0.16	0.14	1.14	2.1
Co/Si	533	349	0.30	0.08	0.22	0.35	2.4

Получените композити имат специфични повърхности по-близки до кобалт-силициевооксиден композит, отколкото до активните въглени. Въпреки това, добавката от въглерод води до увеличаване на специфичната повърхност и до намаление на общия обем на порите, в сравнение с кобалт-силициевооксиден катализатор. Микро-порьозността на въглените силно влияе върху наличието на микропори в композитните материали. За композита Co/SiC2 обаче, основната част от обема на порите принадлежи на мезопорестата текстура, с незначително участие на микропори. Освен това, този образец има най-висока специфична повърхност и общ обем на порите. Активният въглен C3 е микро-мезопорест материал с най-висока специфична повърхност и външна повърхност, а Co/SiC3 е композит с най-развита микропорьозност вследствие на приноса на C3.

**Фигура 10** показва адсорбционните изотерми и разпределението на порите по размер на композитните катализатори. Изотермите са от комплексен I/IV тип и отразяват влиянието на текстурните параметри на модификаторите от активен въглен при зол-гел процеса в присъствието на кобалтовия прекурсор.

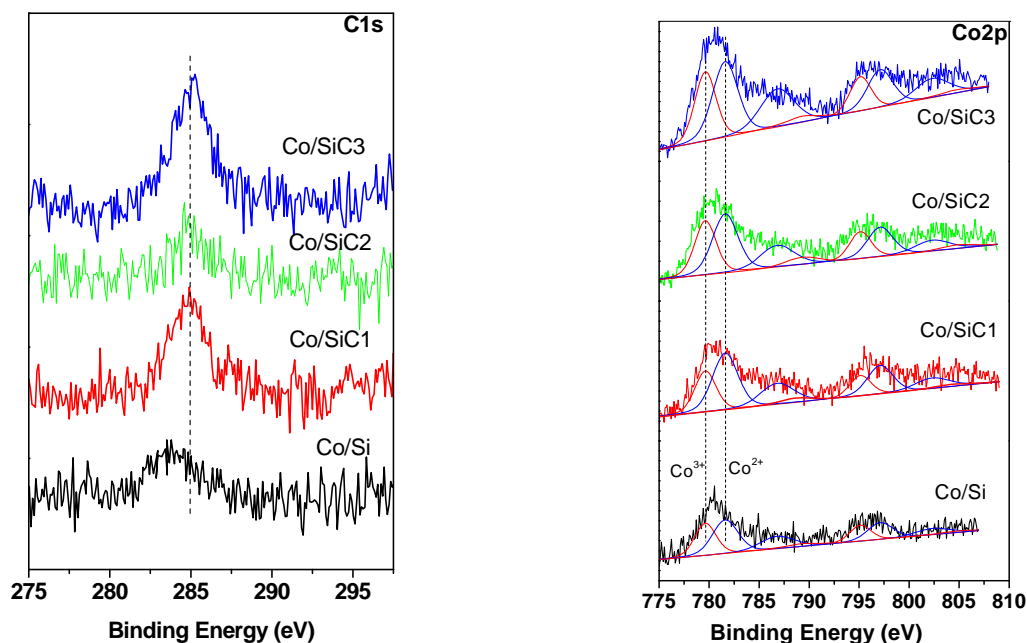


**Фигура 10.** Адсорбционно-десорбционни изотерми (a) и разпределение на порите по размер (b). Като вмъкната фигура е представено разпределението на микропори.

Ролята на кобалтовия нитрат в процеса най-ясно се вижда при образец Co/Si, която се изразява в намаляване размера на мезопорите. Наклонът в изотермата е резултат от адсорбция съчетана с капиларна кондензация, локализирана на външната повърхност. Хистерезисните примки в изотермите на Co/SiC2 и Co/SiC1 показват бидисперсна мезопореста текстура поради различен принос на двата модификатора- кобалтов нитрат и активен въглен. Би могло да се предположи, че ако кобалтовият нитрат допринесе за образуване на фини мезопори, активният въглен може да допринесе за образуване на по-големи пори, включително образуване на глобули на външната повърхност. Тъй като активните въглени могат да сорбират кобалтови йони, те противодействат на ефекта кобалтовия нитрат и причиняват появата на зони с различна плътност.

XRD изследванията регистрират широк пик при  $2\theta$  около  $22.5^\circ$ , който може да се дължи на аморфен  $\text{SiO}_2$  с принос от широка дифракционна линия, дължаща се на турбостратната структура на неподреден въглерод. Образец Co/Si, с размер на кристалитите  $\sim 10$  nm, показва добре дефинирани пикове, типични за  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В същото време, малки пикове, типични за  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , са регистрирани и за въглерод-съдържащите образци. В тези случаи, средният диаметър на кристалитите, е около 6-7 nm, което показва по-високата дисперсност на шпинелните частици  $\text{Co}_3\text{O}_4$  във въглерод-съдържащите композити.

На **Фигура 11** и в **Таблица 6** са представени резултати от XPS изследвания. За кобалт-C-SiO<sub>2</sub> композити се регистрира пик при 284.8 eV в спектъра на C1s. Свързващи енергии от около 284.8-285.2 eV могат да се припишат на припокриващи се пикове от sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-хибридизирани въглеродни атоми, както и на адсорбирани въглеродни фази.



**Фигура 11.** XPS спектри на C1s и Co2p за Co/SiC1, Co/SiC2, Co/SiC3 и Co/Si.

Спектърът на Co2p позволява да се определи степента на окисление на кобалта, като Co<sup>2+</sup> и Co<sup>3+</sup> йони могат да бъдат разграничени чрез свързващите енергии и интензитета на сателитните пикове. Свързващите енергии на Co2p<sub>3/2</sub> и Co2p<sub>1/2</sub> пиковете са съответно при 780.4 и 795.9 eV, с енергия на разцепване 15.5 eV, което е типично за Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> шпинелна структура. След деконволюция Co2p спектрите са разложени на Co<sup>2+</sup> и Co<sup>3+</sup>. Co2p пикове при ~ 779.6, 789.3, 795.1, и 804.8 eV са характерни за Co<sup>3+</sup>, докато пиковете при 781.6, 786.8, 797.1, и 802.3 eV съответстват на Co<sup>2+</sup>. Сателитите на около 787.1 eV, като последната е междинна стойност в сравнение с тази за CoO (785 eV) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (789 eV), показват по-високо съдържание на Co<sup>2+</sup> на повърхността, в сравнение със стехиометричния Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. XPS изследванията показват, че разпределението на кобалтови йони върху повърхността и в обема зависи от типа на активния въглен, който е използван и съответно от образуваната микро-мезопореста текстура. Кобалтовооксидните частици проникват в обема на композита, ако обемът на мезопорите е по-висок (Co/SiC2) и остават на повърхността, ако микропорьозността е значителна (Co/SiC1 и Co/SiC3). Най-много

кобалт на повърхността се регистрира при Co/Si, което е логично, като се има предвид неговата фино-пореста текстура, която затруднява проникването на кобалта вътре в обема.

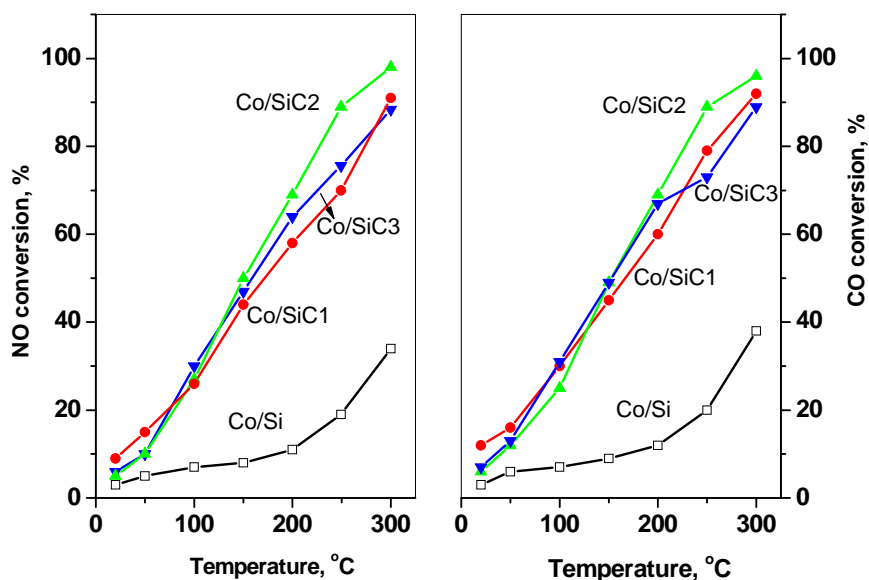
**Таблица 6.** Повърхностен състав на кобалтовооксидни композитни катализатори.

Образец	C, at. %	O, at. %	Si, at. %	Co, at. %	Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>
Co/SiC1	3.5	60.2	35.7	0.6	0.61
Co/SiC2	4.1	59.3	35.7	0.9	0.48
Co/SiC3	2.4	62.4	34.2	1.0	0.55
Co/Si	-	63.7	34.8	1.5	0.89

Следователно, въглеродният компонент има влияние върху разпределението на кобалта между повърхността и обема. Тези резултати потвърждават данните от адсорбционните изследвания. Количествените XPS резултати показват, че на повърхността при всички образци концентрациите на кобалт и въглерод са много по-ниски от тези в обема.

#### Каталитични отнасяния в реакцията на редукция на NO с CO върху кобалт-съдържащи композитни катализатори.

**Фигура 12** илюстрира температурната зависимост на степента на превръщане на NO и CO до 300°C.

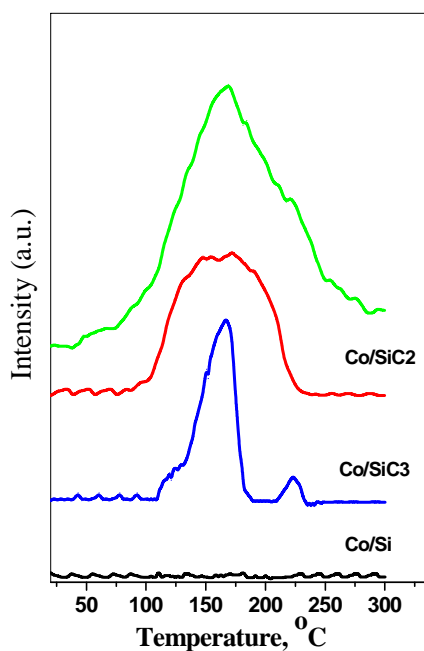


**Фигура 12.** Температурна зависимост на степента на превръщане на NO и CO върху кобалт- C- SiO<sub>2</sub> композити.

Изследването показва, че редукцията на NO с CO протича до N<sub>2</sub> в целия температурен интервал. Реакцията за NO и CO протича почти стехиометрично при всички катализатори. Кобалт-силициевооксидният катализатор е слабо активен, а добавянето на въглерод в композитите води

до значително увеличаване на каталитичната активност. Всички кобалт-С-SiO<sub>2</sub> катализатори проявяват висока активност спрямо СО и NO дори при 100°C. Co/SiC<sub>2</sub> демонстрира 70% превръщане на NO до азот при 200°C и почти 100% активност при 300°C.

На **Фигура 13** са представени съответните TPD профили за NO, получени в температурен интервал 25-300°C.



**Фигура 13.** TPD профили за NO върху кобалтово-оксидни композитни катализатори.

TPD профилите на NO не показват десорбция при Co/Si. Съдържащите въглерод образци десорбират NO в температурен диапазон 100-250°C, като се наблюдават разлики в десорбираното количество NO за различните катализатори. Наблюдава се широк десорбционен пик за NO при Co/SiC<sub>1</sub> и Co/SiC<sub>2</sub>, който вероятно включва различни адсорбирани NO-форми, докато при Co/SiC<sub>3</sub> се наблюдават два отделни пика на десорбция. Количеството на десорбиран NO при

Co/SiC<sub>1</sub> и Co/SiC<sub>2</sub> е по-голямо от това при Co/SiC<sub>3</sub>, което съвпада с реда на активност на изследваните катализатори.

И за тази серия образци при провеждане на каталитичните тестове бе приложен методът на преходния отклик. Наблюдавана е разлика във вида на откликните криви на реагентите и продуктите при различни температури при въглерод-съдържащите катализатори и при катализатора без въглерод. Тази разлика във вида на откликните криви при катализаторите показва и разлика в механизма на протичане на изследваната реакция, а от там и в тяхната каталитична активност. Активният въглен във всички случаи допринася за образуването на частично редуцирани, диспергирани на повърхността кобалтовооксидни частици, които притежават висока каталитична активност и селективност при редукция на NO с СО. Наблюдаваната относително ниска каталитична активност за Co/Si може да бъде свързана вероятно със силното взаимодействие между частично редуцираните Co<sup>2+</sup> йони и носителя силициев диоксид, както и с по-големите размери на кристалитите при този образец. Природата на въглерода също влияе и върху текстурата на композита, микро- и мезопорите и обема на порите. В случая на въглерод-съдържащите композити оба-



че, повърхността е обогатена на силиций и йоните  $\text{Co}^{2+}$  са в по-голямо количество, в сравнение с нормален шпинел  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Може да се предполага, че  $\text{Co}^{3+}$  не е единственият активен център за редукция на NO, а  $\text{Co}^{2+}$  на повърхността участва също в окси-редукционната реакция.

### Катализатори, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити.

#### Охарактеризиране на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композитни носители.

Получени са серия C-SiO<sub>2</sub> композити, при които въглеродният и силициевооксидният компоненти се изменят от 0 до 100%. Термогравиметричните криви показаха, темплейтът се отстранява при около 350°C, загубата на тегло при 500-600°C се дължи на изгаряне на въглерод, а остатъкът от теглото на SiO<sub>2</sub>, съответно. Точните състави, структурни и текстурни параметри на подредените мезопорести композити са представени в **Таблица 7**.

Параметрите на елементарната клетка на порестата структура варират за различните композити, мезопорест въглен MC има най-ниската стойност. С увеличаване на съдържанието на въглерод, както специфичната повърхност, така и общият обем на порите се увеличават. Аналогична е картината и за обема на микропорите.

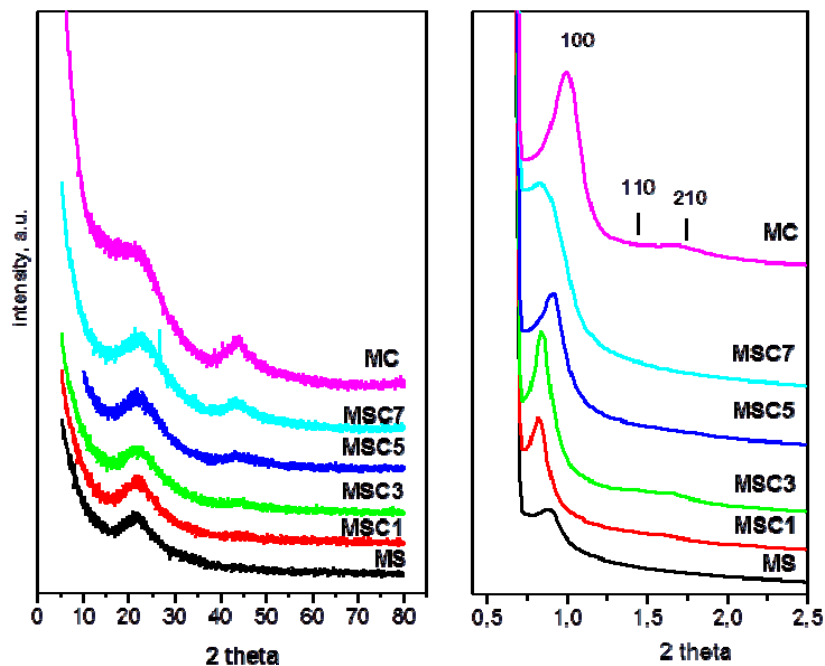
**Таблица 7.** Състав и структурни параметри на синтезираните композити.

Образец	a <sub>0</sub> nm	SiO <sub>2</sub> (wt.%)	C (wt.%)	S m <sup>2</sup> /g	S <sub>mi</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>ext</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>t</sub> <sup>*</sup> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> <sup>**</sup> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> cm <sup>3</sup> /g	D <sub>DFT</sub> nm
MS	11.4	100	0	152	9	143	0.22	0.00	0.22	5.7
MSC1	12.1	84	16	235	24	211	0.35	0.01	0.34	5.0
MSC3	12.2	70	30	339	69	270	0.43	0.03	0.40	5.0
MSC5	11.2	53	47	387	49	338	0.53	0.02	0.51	5.1
MSC7	12.2	30	70	500	197	303	0.45	0.09	0.37	5.9
MC	10.3	0	100	588	223	365	0.36	0.10	0.27	4.5

\*Общ обем на порите при  $\rho/\rho_0 \sim 0.99$ .

\*\*Оценено чрез метода на t - кривите.

Рентгенофазовите изследвания на композитите са представени на **Фигура 14**. Рентгенограмите при големи ъгли показват слабо дифракционно рамо при  $2\theta$  22.5°, дължащи се на аморфен SiO<sub>2</sub> и/или въглерод и широк пик при  $2\theta$  43.5°, като интензитетът на втория пик се увеличава с увеличаване на съдържанието на въглерод. Това индикира формирането на аморфен въглерод в композитите.

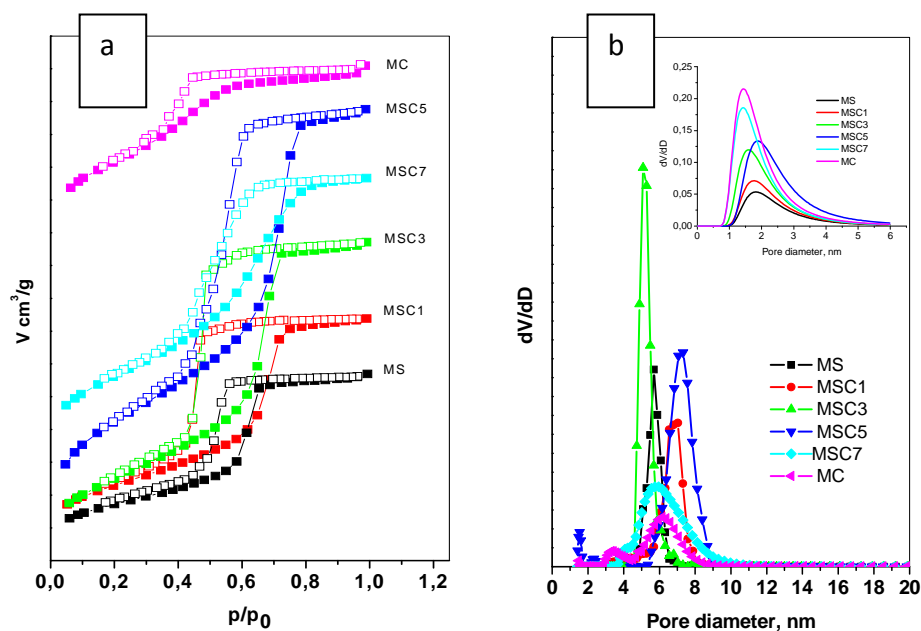


**Фигура 14.** Дифракционни картини на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити при големи (a) и малки (b) ъгли.

Дифракционните картини при малки ъгли ( $2\theta$  0- 2.5°) показват два или повече отличими дифракционни пикове, което е индикация за подреденост на порите от далечен порядък. Тези рефлексии могат да бъдат отнесени към 2D-хексагонална симетрия (пространствена група  $rb\bar{m}$ ). Пиковите присъстват и в рентгенограмите на полимерните C-SiO<sub>2</sub> композити и индикират термичната стабилност на мезопорестата структура.

На **Фигура 15** са представени адсорбционните изотерми и разпределенията на порите по размер на синтезираните структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити. Всички образци имат изотерми от IV тип с ясно изразена капилярна кондензация, настъпваща при  $p/p_0=0.6-0.7$  при силициевооксидните образци и 0.5-0.6 за мезопорест въглен. Хистерезисите на MS, MSC1, MSC3, MSC5 принадлежат към тип H1, което е типично за мезопорести материали с големи пори, цилиндрични канали и тясно разпределение на мезопорите по размер. С увеличаване на въглеродното съдържание до 50% (MSC5) се увеличава ширината на хистерезисната област H1. Промяна на типа хистерезис от H1 към H2 се наблюдава при MSC7, вследствие промяна на плътността и хомогенността на образците. Хистерезисите за MSC7 и MC могат да бъдат отнесени към типа H2, което предполага неперфектни мезопорести канали. Разпределението на порите по размер показва тесни пикове при диаметър на порите 5-6 nm за MS и MSC3 и при 6-7 nm за MSC1 и MSC5. Може да се забележи по-малък пик при около 2 nm, което е индикация за съществуване на микропори свързани с мезопорите. MS има най-тясно разпределение на порите по размер, а увеличението на

съдържанието на въглерод води до постепенно разширяване на разпределението, вследствие намаляване на степента на подреденост на мезопорестата структура. Композитите MSC7 и MC имат по-широко бимодално разпределение на порите.



**Фигура 15.** Адсорбционно-десорбционни изотерми (a) и разпределение на порите по размер (b) на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити. Като вмъкната фигура е представено разпределението на микропори по размер.

ТЕМ изследванията показаха големи области от високоподредени, подобни на ивици, добре структурирани материали с мезопорести канали с еднакви размери. Ширината на порите се оценява от изображенията в интервала от 5 до 7 nm, като намалява с увеличаване съдържанието на въглерод в композитите.

Изследвания за състава на повърхността на синтезираните структурирани мезокомпозити са проведени чрез XPS. Съответните повърхностни концентрации на C, O и Si са представени в **Таблица 8.**

**Таблица 8.** Състав на повърхността на композитите.

Образец	C at. %	O at. %	Si at. %
MS	6.7	56.3	37.0
MSC1	27.7	46.4	25.9
MSC3	42.0	35.4	22.6
MSC5	56.4	29.5	14.1
MSC7	80.8	13.4	5.8
MC	94.9	5.1	-

От таблицата се вижда, че независимо от количеството въглерод и силиций в композитите при всички случаи съдържанието на въглерод на повърхността е по-високо, отколкото в обема. Сле-

дователно, въглеродът във всички композити се разполага преимуществено върху външната повърхност по протежение на порите.

За по-пълно охарактеризиране на получените периодични структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити бяха проведени FTIR изследвания. Инфрачервените спектри на образците са подобни и показват характеристични ивици, съответстващи на валентни трептения и деформационни колебания на Si-O връзки. Позицията и формата на основната Si-O вибрационна ивица и добре изразеното рамо предполага наличие на стехиометричен SiO<sub>2</sub>. В областта между 2800 cm<sup>-1</sup> и 3000 cm<sup>-1</sup> се наблюдават триплети, които са индикативни за валентни колебания на C-H връзки. Оформен пик при 3440 cm<sup>-1</sup> се дължи на OH- валентни трептения, като нисковъглеродните композити имат по-голямо количество OH-групи и адсорбирани H<sub>2</sub>O молекули.

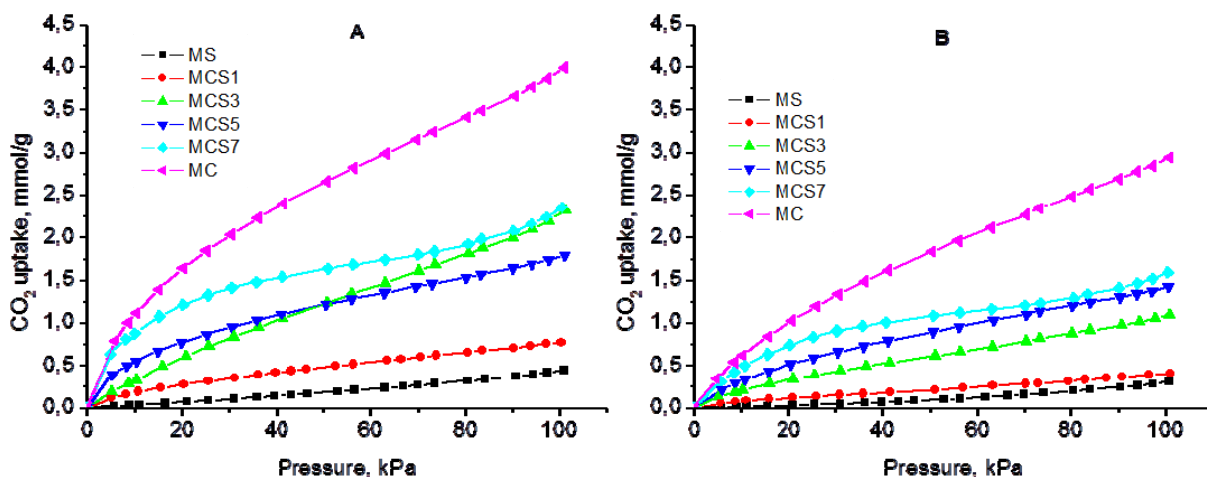
За да се анализира структурата на въглерода, образуван в мезопорестите състави, бяха извършени и измервания чрез Raman спектроскопия. От наблюдаваните тенденции в I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> съотношението и ширината на D-ивицата е ясно, че структурната неопределеност се увеличава с увеличаването на съдържанието на въглерод. Така, въглеродът в MC се характеризира с висока степен на неопределеност в сравнение с въглерод в C-SiO<sub>2</sub> композити, а MSC1 съответно проявява най-ниска степен на структурна неопределеност. По-ниското I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> съотношение в C-SiO<sub>2</sub> композити отколкото в чистия въглероден материал демонстрира ефекта на силициевия диоксид като стабилизиращ нанокompозитната структура компонент за постигане на по-подреден въглерод.

#### **Изследване възможността за използване на подредени мезопорести C-SiO<sub>2</sub> композити за адсорбция на CO<sub>2</sub>.**

В този раздел са представени данни за ефективността на действие на синтезираните мезопорести C-SiO<sub>2</sub> композити за улавяне на CO<sub>2</sub> от газов поток.

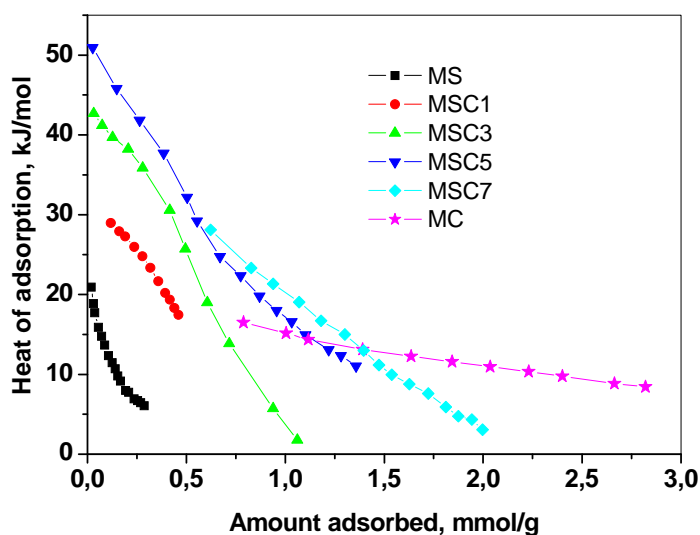
Изследвани бяха адсорбционните свойства по отношение на CO<sub>2</sub> на материалите в статични условия. Адсорбционно-десорбционните изотерми на CO<sub>2</sub> при 0°C и 30 °C и налягане 100 кPa са представени на **Фигура 16**.

Всички изотерми показаха обратимост без хистерезис, като индикация, че адсорбираните газови молекули могат да бъдат напълно отстранени. Изотермите имат слаби изкривявания, което предполага добра регенерируемост на адсорбентите. Адсорбционният капацитет на CO<sub>2</sub> при 100 кPa и при 0°C и 30°C е 4.0 и 2.9 mmol/g за MC. Тези стойности намаляват постепенно с увеличаването на съдържанието на силициев диоксид до 0.5 и 0.3 mmol/g за MS.



**Фигура 16.** Адсорбционно-десорбционни изотерми на  $CO_2$  при: А- $0^\circ C$  и В- $30^\circ C$  на структурирани мезопорести C-SiO<sub>2</sub> композити.

Топлината на адсорбция винаги е индикатор за регенерируемостта на адсорбента и за повърхностната енергетична хетерогенност на материала. Топлините на адсорбция на изследваните мезопорести композити са показани на **Фигура 17**. Тези топлини намаляват с увеличаването на покритието на повърхността, което може да се отдаде на намаляване на взаимодействието между адсорбираните молекули и активните центрове с увеличаване покритието с  $CO_2$ .

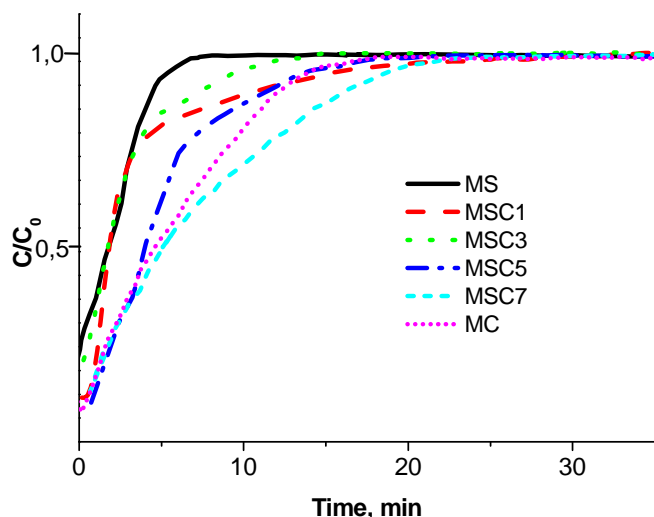


**Фигура 17.** Топлини на адсорбция на  $CO_2$  на структурирани мезопорести C-SiO<sub>2</sub> композити.

Граничните топлини на адсорбция при нулево покритие са пресметнати. Стойностите им са както следва: за чистите мезопорести MS и MC – 21 и 19 kJ/mol съответно, за C-SiO<sub>2</sub> MSC1- 31, MSC3- 44, MSC5- 51, MSC7- 37 kJ/mol. Чистите MC и MS имат по-ниски стойности на топлина на

адсорбция отколкото смесените C-SiO<sub>2</sub> композити, но наблюдаваното изменение на адсорбционните топлини при MC с увеличаване на покритието на повърхността е по-малко от това на MS образеца. При покрития по-големи от монослой MSC5, MSC7 и MC композитите имат по-големи адсорбционни топлини, отколкото нисковъглеродните композити.

На следващ етап в изследванията, получените C-SiO<sub>2</sub> композити, както и чистите мезопо-рест силициев диоксид и мезопорест въглен са тествани за улавяне на CO<sub>2</sub> от газов поток. **Фигура 18** показва кривите на улавяне на CO<sub>2</sub>.



**Фигура 18.** Криви улавяне CO<sub>2</sub> (0.3 vol. % CO<sub>2</sub>, 10 ml/min, 45°C) върху структурирани мезопо-рести C-SiO<sub>2</sub> композити.

C<sub>0</sub> е началната концентрация на въглероден диоксид, а C е концентрацията на CO<sub>2</sub> след време t. След интегриране на съответните площи, като се вземе под внимание началната и крайната концентрация, е намерено, че улавянето на CO<sub>2</sub> е: MS- 3.2 μmol/g, MSC1- 3.5 μmol/g, MSC3- 4.3 μmol/g, MSC5- 5.9 μmol/g, MSC7- 9.7 μmol/g, MC-8.6 μmol/g. Може да се забележи, че уловеното количество CO<sub>2</sub> се увеличава с увеличаване на съдържанието на въглерод в композитните материали. Въпреки това, чистият мезоструктуриран въглерод показва по-малък капацитет от MSC7, отразяващ разликата на енергетичното състояние на повърхността на пробите. Очевидно е, че смесените C-SiO<sub>2</sub> образци осигуряват полезна повърхност за взаимодействие с CO<sub>2</sub>.

Счита се, че големият обем на порите и доброто им взаимосвързване благоприятства адсорбционния капацитет на сорбентите за улавяне на CO<sub>2</sub>. Въпреки това е установено, че стойностите на повърхността и обема на порите имат слабо влияние върху ефективността за улавяне на CO<sub>2</sub>. Установено е, че капацитетът за улавяне на CO<sub>2</sub> зависи от наличието на тесни микропори, а не от повърхността или обема на порите. Това се потвърждава от горните резултати, тъй като най-добри показатели за сорбция на CO<sub>2</sub>, имат композитите с по-големи обеми на микропори.

### Охарактеризиране на медно-оксидни катализатори нанесени върху подредени C-SiO<sub>2</sub> композити.

Върху синтезираните структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити е нанесена медно-оксидна фаза. В **Таблица 9** са представени текстурните параметри на катализаторите.

Не се наблюдават резки промени в адсорбционните параметри в сравнение с носителите, което показва равномерно отлагане на медно-оксидната фаза в порите, без драстично блокиране или запушване на каналите. Слабото намаление на размера на порите свидетелства за отлагане на медните частици по стените им.

**Таблица 9.** Текстурни параметри на медно-оксидните катализатори, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити.

Образец	S m <sup>2</sup> /g	S <sub>mi</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>ext</sub> m <sup>2</sup> /g	Vt cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> cm <sup>3</sup> /g	D <sub>D</sub> nm
CuMS	86(152)	0(9)	86(143)	0.16(0.22)	0.00(0.00)	0.16(0.22)	4.2(5.7)
CuMCS1	206(235)	19(24)	187(211)	0.29(0.35)	0.01(0.01)	0.28(0.34)	4.8(5.0)
CuMCS3	300(339)	55(69)	245(270)	0.38(0.43)	0.02(0.03)	0.36(0.40)	4.8(5.1)
CuMCS5	364(387)	94(49)	270(338)	0.38(0.53)	0.04(0.02)	0.34(0.51)	4.5(5.1)
CuMCS7	425(500)	155(197)	270(303)	0.39(0.45)	0.06(0.09)	0.33(0.37)	4.0(5.9)
CuMC	520(588)	206(223)	314(365)	0.34(0.36)	0.08(0.10)	0.26(0.27)	3.8(4.5)

В скоби са представени съответните параметри на носителя.

Рентгеновите дифрактограми не показват значителни рефлексии за мед съдържащи фази, което е индикация за фината дисперсност на нанесената фаза. Средният размер на кристалитите в тези случаи е около 8 nm. Областите на подредени слоеве от пори са ясно се идентифицират и от ТЕМ изследванията, в подкрепа на данните от азотната адсорбция за запазване на мезопорестата подредена структура след отлагането на медта. Медни наночастици с почти сферична форма се наблюдават за всички материали. Наблюдаваните медни частици са с размер 10-20 nm, но вероятно те са агрегати от частици с по-ниски размери, тъй като при някои от катализаторите XRD не показва наличие на дифракционни пикове. Според данните от азотна физисорбция, медната фаза се намира на външната повърхност и блокира отворите на порите. Наличие на по-фино диспергирани частици не се изключва, но те изглежда, че са в по-малко количество и не могат да бъдат точно определени количествено.

Резултатите от XPS изследвания за повърхностно съдържание на C, O, Cu и Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> са представени в **Таблица 10**.

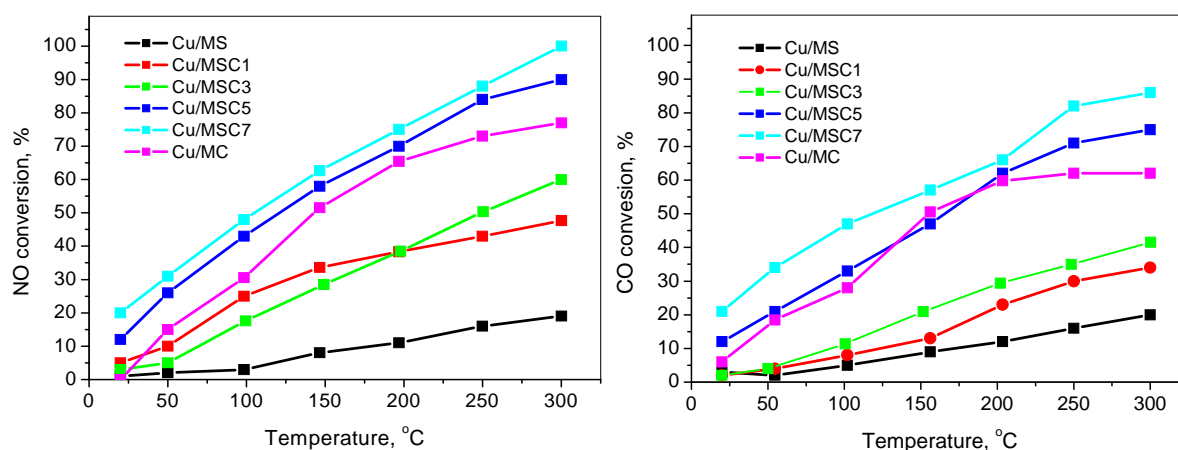
**Таблица 10.** Повърхностно съдържание на C, O, Si и Cu и Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>.

Sample	C at. %	O at. %	Si at. %	Cu at. %	C/Si+C	Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>
CuMS	39.7	39.3	14.2	6.8	0.74	0.44
CuMCS1	44.2	37.4	15.6	2.8	0.74	0.63
CuMCS3	56.5	28.6	12.3	2.6	0.82	0.72
CuMCS5	64.2	24.1	9.1	2.6	0.87	0.78
CuMCS7	69.9	19.8	3.3	7.0	0.95	0.79
CuMC	86.8	10.1	-	3.1	1	0.47

Медта на повърхността на катализаторите варира в доста широки граници, като най-високо е повърхностното медно съдържание при катализатор CuMCS7. Тъй като повърхността е обогатена на въглерод, това води до частична редукция на медните йони. Количествената деконволюция на пиковете в спектъра Cu2p<sub>3/2</sub> показва, че при нанесените на смесени C-SiO<sub>2</sub> композити катализатори количеството на редуцирани медни йони се увеличава с увеличаване на въглеродното съдържание, докато при нанесените на чисти MS и MC носители преобладават Cu<sup>2+</sup> йони. Следователно, редуктивното поведение на въглерода силно се влияе и от наличието на силициеви йони в близост. Високо-въглеродните катализатори съдържат и известно количество метална мед.

#### Каталитични отнасяния в реакцията на редукция на NO с CO на катализатори, нанесени на структурирани композити.

Синтезираните катализатори са изследвани за редукция на NO с CO, като на **Фигура 19** са представени зависимостите на степените на превръщане на катализаторите от температурата. Вижда се, че нанесените на въглерод-съдържащи носители образци са по-активни от този, нанесен на мезопорест силициев диоксид.

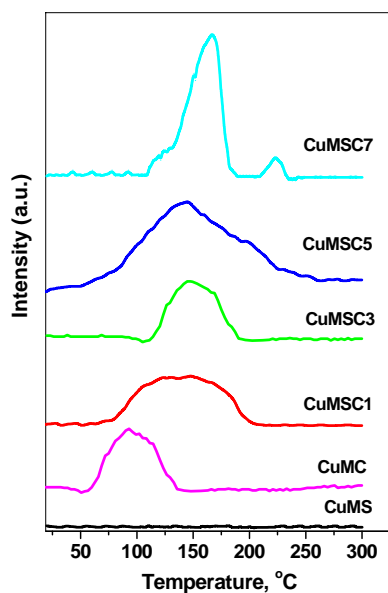


**Фигура 19.** Температурна зависимост на степените на превръщане на NO и CO върху медно-оксидни катализатори, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити.



При температури над 150°C конверсията на CO е по-ниска от тази на NO, което е индикация за включването на въглерода от носителя в механизма на реакцията.

От TPD профилите на NO, представени на **Фигура 20** се вижда, че всички въглерод-съдържащи образци имат десорбционен пик за NO и не се наблюдава десорбция на CO.



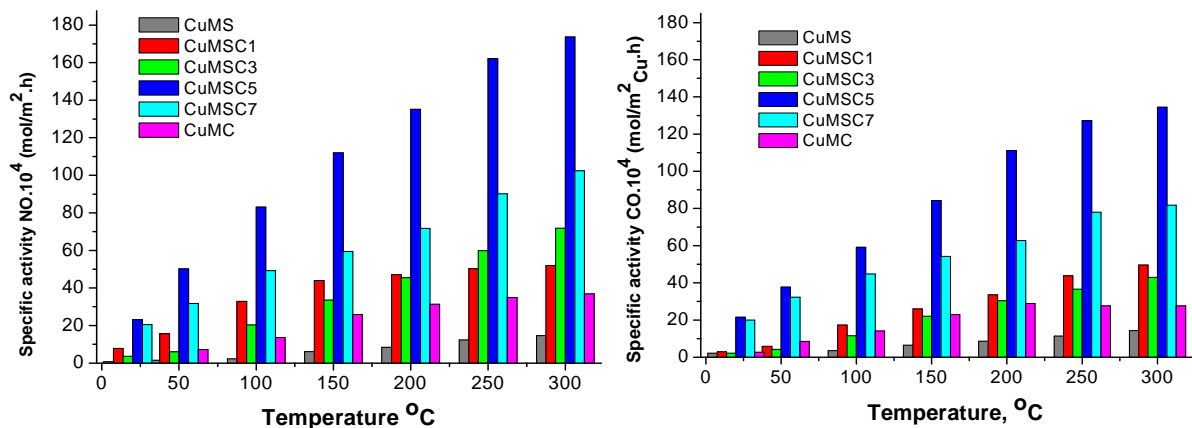
**Фигура 20.** TPD спектри на NO за медно-оксидни катализатори, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити.

Количеството десорбиран NO нараства с увеличаване на количеството на въглерод в композитния C-SiO<sub>2</sub> носител. Десорбцията при катализатора CuMC е при по-ниска температура, което е индикация за влияние на въглеродната компонента на катализаторите в нискотемпературната област. Десорбцията при

катализатора, нанесен на MC е при по-ниска температура, което е индикация за влияние на въглеродната компонента на катализаторите в нискотемпературната област. Количествата десорбиран NO съответстват на реда на активностите по отношение NO и на количеството на мед на повърхността на образците.

За да се елиминира влиянието на големината на специфичната повърхност и различното количество медни йони на повърхността, пресметнахме специфичните активности на различните катализатори като количества превърнати NO и CO съответно от единица мед на повърхността за час, като резултатите са представени на **Фигура 21**.

Откликните криви на реагентите и продуктите на реакцията върху катализатори, нанесени на мезопорест силициев диоксид, мезопорест въглен показват коренно различни типове отклици. При катализатора върху силициев диоксид CuMS откликите са от моментален тип и не се променят с температурата. При катализатора CuMC откликните криви се променят от моментален до надрастващ тип отклик при 200°C и се наблюдава редукция на повърхността при 100°C и 200°C, което се индикира с монотонно-нарастващ тип отклик за CO.



**Фигура 21.** Специфична активност спрямо NO и CO за катализатори, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити.

Откликните криви на CuMSC1 и CuMSC3 са подобни на тези при CuMS, като с увеличаване съдържанието на въглерод в композита се наблюдава слаба редукция на повърхността от CO. Интересно е поведението на катализаторите CuMSC5 и CuMSC7, при които се индикира формиране на активни центрове за протичане на реакцията още при 50°C. Откликите за NO и CO са от надрастващ тип, като индикация че реакцията стартира без първоначална редукция на повърхността. Такъв тип отклици се наблюдават при температури над 200°C за катализатор CuMC. Следователно, при тези катализатори съставът на носителя е оптимален и осигурява протичане на редукция на NO с CO с висока активност при температури над 100°C.

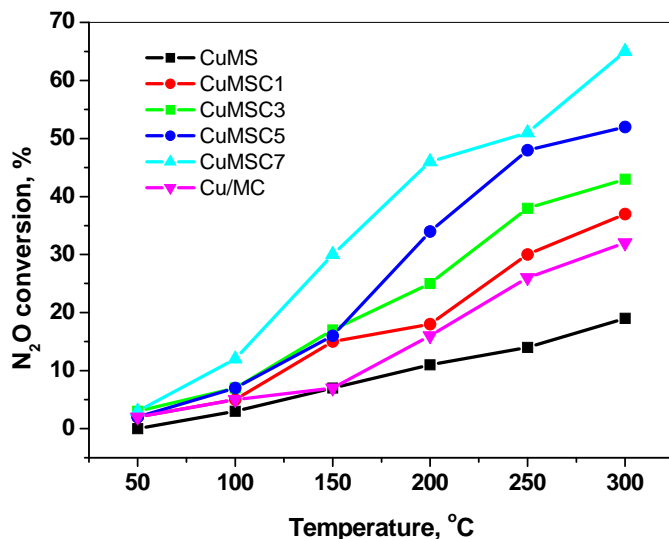
#### **Каталитични отнасяния на медно-оксидни катализатори, нанесени върху структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити, в реакцията на разлагане на N<sub>2</sub>O.**

Разлагането на N<sub>2</sub>O е термодинамично предпочитано, но не се получава спонтанно поради кинетични причини. Алтернативата е да се извърши каталитичен процес, при който температурата се намалява значително. В този смисъл хетерогенното каталитично разлагане е обещаваща възможност за отстраняване на N<sub>2</sub>O. Интересно беше да получим информация за възможността за прилагане на катализатори базирани на структурирани мезопорести C-SiO<sub>2</sub> композити за елиминиране на N<sub>2</sub>O, тъй като при ниски температури (до 150°C) по време на редукция на NO с CO, в много случаи N<sub>2</sub>O се образува заедно с целевия продукт N<sub>2</sub>.

Температурната зависимост на степента на превръщане при разлагане на N<sub>2</sub>O за изследваните катализатори е показана на **Фигура 22**.

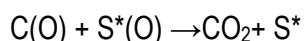
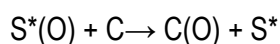
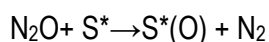
Очевидно е, че всички катализатори показват активност в изследвания температурен интервал, като катализаторите, нанесени на C-SiO<sub>2</sub> композити, са по-активни от този, нанесен на мезопорест силициев диоксид, а степента на превръщане се повишава с увеличение на въглеродното съдържание в композита. От Фиг. 22 и Табл. 10 се вижда, че редът на активност корелира с въг-

леродното съдържание на повърхността на катализаторите. Редица изследвания са изучавали механизма на разлагане на  $N_2O$ , като показват, че  $N_2O$  се разлага върху каталитично-активните центрове на газообразен  $N_2$  и на кислород-съдържащи адсорбирани форми.



**Фигура 22.** Температурна зависимост на степента на превръщане на  $N_2O$  върху медно-оксидни катализатори, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити.

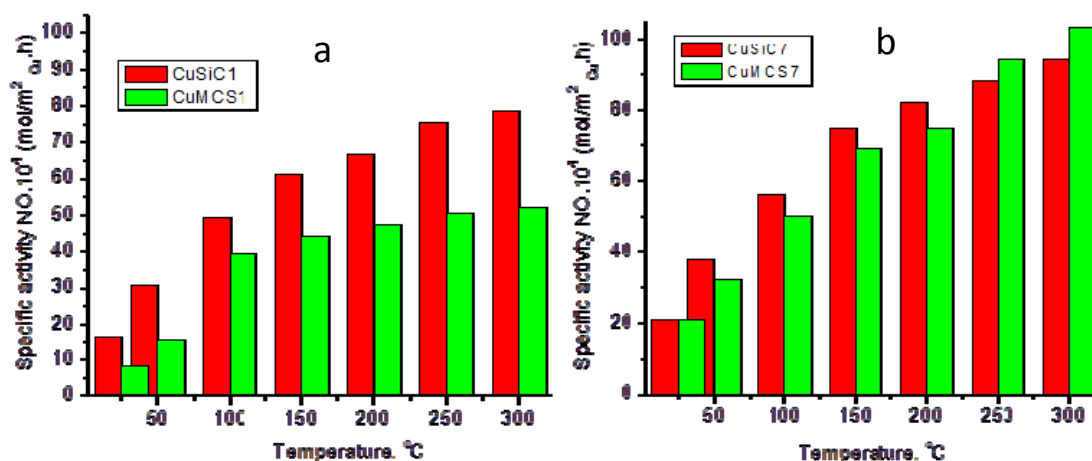
Намерено е, че  $N_2O$  ефикасно се разлага върху катализатори, нанесени на въглеродни носители. Установено е, че въглеродните материали играят двойна роля в тестваната реакция- като адсорбент и като реагент, поради образуването на повърхностни кислородни комплекси C(O). Последните се окисляват от  $N_2O$  и се отделят като CO<sub>2</sub>. Действително, в нашия случай се регистрират следи от CO<sub>2</sub> заедно с  $N_2$  в изходящия газ (не и O<sub>2</sub>), което свидетелства за участието на въглерода от C-SiO<sub>2</sub> композити в реакцията. Материален баланс не може да бъде направен, тъй като интензитетът на измерената маса на CO<sub>2</sub> ( $m/z=12$ ) е нисък. За превръщане на  $N_2O$  е необходима редуцирана повърхност на катализатора и ролята му е да улесни трансфера на кислород от  $N_2O$  към въглерода. На основата на нашите резултати предложихме следния вероятен механизъм на реакцията върху изследваните катализатори:



където с  $S^*$  е активен комплекс ( $Cu^+-Cu^{2+}$ ). В случая  $N_2O$  подпомага образуването на повърхностни, повече или по-малко стабилни C(O) комплекси. Разлагането на тези комплекси води до образуване на CO<sub>2</sub> и освобождава активните центрове.

**Ефект на порестата структура на носителя при активността на медно-оксидни катализатори в реакции за обезвреждане на NOx.**

За да оценим ефекта на порестата структура на носителя, съпоставихме катализатори с еднакъв състав, но нанесени на носители с различна топология на порестата структура. За целта изследвахме два типа катализатори- нанесени на неподредени и на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити с ниско съдържание на въглерод (катализатори Cu/SiC1 и Cu/MS1 с 16 wt.% C) и с високо съдържание на въглерод (катализатори Cu/SiC7 и Cu/MS7 с 70 wt.% C). На **Фигура 23** са представени температурните зависимости на специфичните активности като молове превърнат азотен оксид от единица повърхност мед върху двата типа катализатори. Медно-оксидните катализатори, нанесени на C-SiO<sub>2</sub> композити с високо съдържание на въглерод (CuSiC7 и CuMS7) имат по-високи стойности на специфична активност от нанесените на C-SiO<sub>2</sub> композити с ниско съдържание на въглерод (CuSiC1 и CuMS1) в целия температурен интервал.

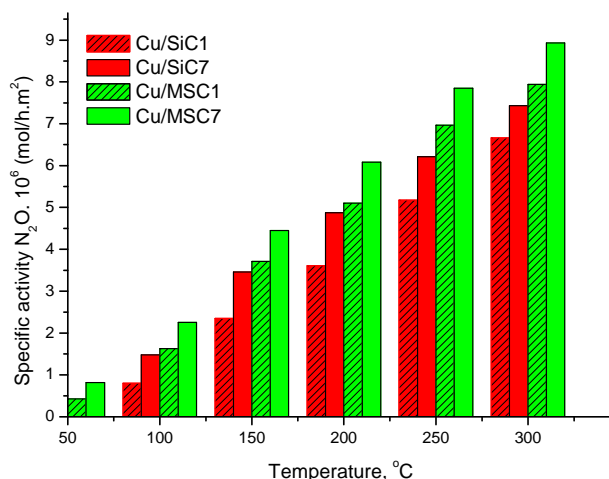


**Фигура 23.** Специфична активност спрямо NO на медно-оксидни катализатори, нанесени на неподредени и на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити с ниско съдържание на въглерод (a) и с високо съдържание на въглерод (b).

При образците с ниско съдържание на въглерод, специфичната активност на катализатора, нанесен на неподреден носител (CuSiC1), е значително по-висока от тази на нанесения на структуриран носител (CuMS1) в целия температурен интервал. При образците с високо съдържание на въглерод, разликата между специфичните активности е по-слабо-забележима, което вероятно е индикация за определящата роля на въглерода от повърхността в реакцията. Този ефект ясно се наблюдава при температури над 200°C. И в двата случая, неструктурираните C-SiO<sub>2</sub> композити са по-подходящи като носители на медно-оксидни катализатори за редукция на NO с CO. При структурираните катализатори разпределението на порите е тясно (до 5 nm разлика), при неподредените катализатори порите варират в по-големи граници и съдържат мезопори с по-големи размери. Предполагаме влиянието на Кнудсенова дифузия води до по-слабата ефективност на катализаторите с по-еднородни тесни пори (вътрешно-дифузионно съпротивление). Възможно е

също дебелината на слоя от медно-оксидни частици да е различен и оттам вътрешната дифузия да оказва по-силно влияние.

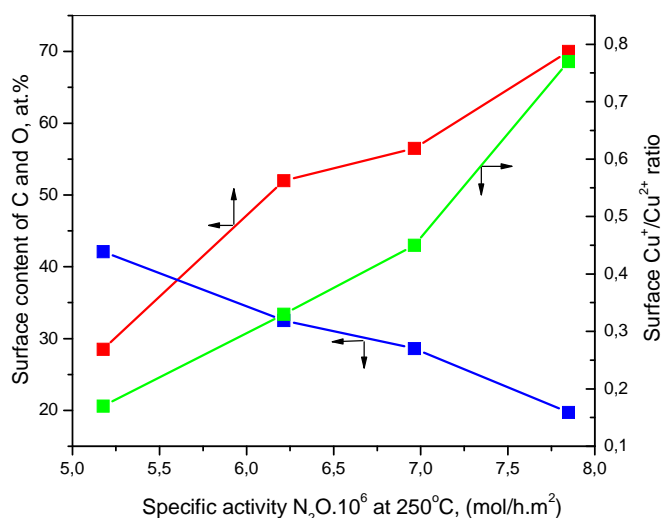
За сравнение между двата типа медно-оксидни катализатори е изследвано и разлагането на  $N_2O$  върху тях. Температурната зависимост на специфичната активност спрямо  $N_2O$ , като молове превърнат  $N_2O$  от единица повърхност за час е показана на **Фигура 24**. От фигурата се вижда, че по-висока специфична активност спрямо  $N_2O$  проявяват катализаторите, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композитни носители.



**Фигура 24.**

Специфична активност спрямо  $N_2O$  на медно-оксидни катализатори, нанесени на неподредени и структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити с ниско и с високо съдържание на въглерод.

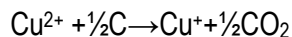
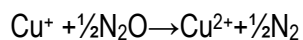
На **Фигура 25** са представени корелации на специфичната активност спрямо  $N_2O$  със съдържанието на въглерод на повърхността на композитните катализатори и с отношението  $Cu^+/Cu^{2+}$ .



**Фигура 25.** Корелация на специфичната активност спрямо  $N_2O$  със съдържанието на въглерод, кислород и  $Cu^+/Cu^{2+}$  на повърхността на композитните катализатори (червено- въглерод, синьо- кислород, зелено  $Cu^+/Cu^{2+}$ ).

Вижда се, че специфичната активност спрямо  $N_2O$  нараства с уве-

личаване на концентрацията на въглерода на повърхността, както и при увеличаването на концентрацията на редуцирани медни йони. Ролята на медните йони в различно окислително състояние може да се представи като:



Това предположение е в съответствие с наблюдаваната от други автори роля на окислителното състояние на медта при изследване разлагането на  $\text{N}_2\text{O}$  върху  $\text{Cu/C}$ ,  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/SiO}_2$  и  $\text{Cu-ZSM-5}$ . За тази реакция, медно-оксидните катализатори, нанесени на структурирани композити показват по-добра активност при разлагане на  $\text{N}_2\text{O}$ , дължаща се на разполагането на въглерода предимно на повърхността на стените на порите при синтеза на композитите, като способства за увеличаване концентрацията на редуцирани медни йони, а също така взема пряко участие в каталитичната реакция.

### Изводи:

1. При формиране на неподредени  $\text{C-SiO}_2$  композити по зол-гел метод, съдържанието на силициев диоксид и въглерод на повърхността им се определя от изоелектричните точки (IEP) на изходните материали и pH на получаване. В зависимост от стойността на IEP, неподредените  $\text{C-SiO}_2$  композити се формират посредством електростатично взаимодействие между двата материала.
2. Чрез директен темплейтен метод посредством асемблиране на резол, силикатни олигомери и триблок-кополимер и вариране условията на синтез са получени структурирани мезопорести  $\text{C-SiO}_2$  композити със съотношение  $\text{C-SiO}_2$  в целия концентрационен диапазон.
3. При синтез на структурирани  $\text{C-SiO}_2$  композити  $\text{SiO}_2$  е стабилизиращ компонент на мезопорестата структура. Увеличаване на съдържанието на въглерод води до намаляване на средния размер на порите и увеличаване обема на микропорите. Във всички структурирани  $\text{C-SiO}_2$  композити въглеродът се намира на повърхността на стените на порите.
4. Структурираните  $\text{C-SiO}_2$  композити имат по-добри качества като сорбенти за  $\text{CO}_2$  отколкото мезопорест силициев диоксид, като техният капацитет се свързва с увеличените среден размер на порите и обем на микропорите.
5. Добавянето на въглерод към  $\text{SiO}_2$  води до намаляване на размера на медно-оксидни и кобалтово-оксидни частици, нанесени на  $\text{C-SiO}_2$  композити, подобрява тяхната дисперсност и вли-

яе върху разпределението на металните йони между повърхността и обема на синтезираните катализатори.

6. Медно-оксидни и кобалтово-оксидни катализатори, нанесени на неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити, са високоефективни за нискотемпературно обезвреждане на азотни оксиди. Тези катализатори показват двойно по-висока активност от такива, нанесени на активен въглен още при 100°C.

7. Медни катализатори, нанесени на структурирани мезопорести C-SiO<sub>2</sub> композити са значително по-ефективни от тези на мезопорести силициев диоксид и въглен, като величината на специфичната активност по отношение на NO и CO се влияе от съотношението на въглерод и силициев диоксид в композита. Еднакво съдържание на силициев диоксид и въглерод е най-благоприятният състав на структуриран мезопорест C-SiO<sub>2</sub> носител за получаване на ефективни медни катализатори.

8. Добавката от въглерод при структурирани и неструктурирани C-SiO<sub>2</sub> композити води до значително увеличаване на активността на нанесените катализатори при редукция на NO с CO в целия изследван температурен интервал. Наличието на въглерод води до частична редукция на металните йони, като с увеличаване съдържанието на въглерод, съотношението между частично редуцираните и окислените метални йони се променя. Присъствието на метални йони в различно окислително състояние на повърхността осигурява активни центрове за адсорбция на NO и CO и впоследствие тяхната реакция.

9. За катализатори, нанесени на C-SiO<sub>2</sub> композити, при редукция на NO с CO при по-високи температури, въглеродният компонент от повърхността на носителите се включва в механизма на редукция като допълнителен редуциращ агент.

10. Катализаторите, нанесени на неподредени C-SiO<sub>2</sub> композити, имат по-висока специфична активност по отношение редукция на NO от тези, нанесени на структурирани C-SiO<sub>2</sub> композити, дължаща се на порьозната текстура и на влиянието на вътрешно-дифузионни процеси.

11. При разлагане на N<sub>2</sub>O въглеродният компонент в композитите играе двойствена роля на носител и реагент, а редуцирани медни йони са каталитично-активни центрове за пренос на кислород от N<sub>2</sub>O към въглерода. Катализаторите, нанесени на структурирани композити, показват по-добра специфична активност, дължаща се на разположението на въглерода предимно на повърхността по стените на порите.

### Приноси:

- ❖ *За първи път е изследвано формирането на неопоредени C-SiO<sub>2</sub> композити с използване на различни по произход въглеродни материали и е доказана движещата роля на изоелектричните точки при образуване на композити с различни повърхност и текстура. Различната повърхност и текстура обуславят формирането на активна фаза и каталитичната активност при обезвреждане на NOx.*
- ❖ *За първи път е изследван ефектът на топологията на порестата структура на носителя, като е установено че тя влияе по различен начин в структурно-чувствителните реакции редукция на NO с CO и разлагане на N<sub>2</sub>O.*



### Публикации по темата на дисертацията

1. **N. Stoeva**, I. Spassova, R. Nickolov, G. Atanasova, M. Khristova, Effect of silica-carbon composite support on the activity of cobalt catalysts in NO reduction with CO, *Bulgarian Chemical Communications* 47, Special issue C (2015) 59 –65.
2. I. Spassova, **N. Stoeva**, R. Nickolov, G. Atanasova, M. Khristova, Impact of carbon on the surface and activity of silica-carbon supported copper catalysts for reduction of nitrogen oxides, *Applied Surface Science* 369 (2016) 120–129.

#### Забелязани цитати

1. F. He, Y. Li, J. Luo Jin, M.-H. Fang, X.-D. He, Development of SiO<sub>2</sub>/C and SiC/C Composites Featuring Aerogel Structures, *Journal of Inorganic Materials*, 32 (2017) 449-458.
3. **N. Stoeva**, G. Atanasova, I. Spassova, R. Nickolov, M. Khristova, Copper catalysts supported on ordered and disordered silica–carbon composites for NO<sub>x</sub> elimination, *Reaction Kinetics Mechanism and Catalysis* 118 (2016) 199-214.

#### Забелязани цитати

1. Hartley, U.W., Tongnan, V., Laosiripojana, N. et al. *Reac Kinet Mech Cat* (2018). <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1398-9>.
4. **N. Stoeva**, I. Spassova, D. Kovacheva, G. Atanasova, M. Khristova, Capture of carbon dioxide by mesoporous carbon-silica composites, *Bulgarian Chemical Communication* 48, Special Issue G (2016) 120-124.

### Списък с участия в научни форуми:

#### Устни доклади

1. **Н. Стоева**, И. Спасова, Р. Николов, М. Христова, Нанокompозитни SiO<sub>2</sub>/C материали –получаване и приложение, II Научна конференция за студенти и докторанти „Предизвикателства в Химията”, 21-22 ноември 2014 г., Пловдив.
2. **N. Stoeva**, I. Spassova, R. Nickolov, M. Khristova, Influence of carbon addition on the activity of silica supported copper and cobalt catalysts in NO reduction with CO. XIII International Conference on Chemical, Biological and Environmental Sciences, 13.04.2015 - 14.04.2015, Venice, Italy.
3. **Н. Стоева**, И. Спасова, Р. Николов, М. Христова, Неструктурирани и структурирани C-SiO<sub>2</sub> мезопорести материали- получаване и приложение. VIII-ми Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия” 24.04.2015 - 26.04.2015 София, България.
4. **Н. Стоева**, И. Спасова, Р. Николов, М. Христова, Мезопорести материали - получаване и приложение. Заключителна конференция с масмедийна презентация по проект BG051PO001-3.3.06-0050 17.05.2015 - 19.05.2015 Баня, София.

5. **N. Stoeva**, И. Спасова, М. Христова, Р. Николов, Нанесени на мезопорести SiO<sub>2</sub>/C композити медни катализатори за елиминирани на NO<sub>x</sub>, Летен семинар за млади учени и докторанти „Нови материали и катализатори за опазване на околната среда”, Институт по обща и неорганична химия и Институт по инженерна химия 10.06.2016 - 12.06.2016 Творчески дом БАН - Копривщица, България.

*Постерни доклади*

1. I. Spassova, R. Nikolov, **N. Stoeva**, M. Khristova, Catalytic reduction of NO over sol-gel prepared Cu/SiO<sub>2</sub>-C composite catalysts, Eighth National Conference on Chemistry, Chemistry for Sustainable Development, 26.06.2014 - 28.06.2014, Sofia, Bulgaria.

2. I. Spassova, **N. Stoeva**, R. Nickolov, G. Atanasova, M. Khristova, Effect of the composite support on the catalytic activity of copper catalysts in NO reduction with CO, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015) 09.03.2015 - 13.03.2015 Sitges (near Barcelona), Spain.

3. I. Spassova, **N. Stoeva**, R. Nickolov, M. Khristova, Silica-carbon composites with ordered and disordered structure as catalyst support for reactions of environmental protection Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015) 09.03.2015 - 13.03.2015 Sitges (near Barcelona), Spain.

4. I. Spassova, **N. Stoeva**, R. Nickolov, V. Koleva, M. Najdoski, M. Khristova, Mesoporous silica-carbon composites and their behaviour in dynamic capture of carbon dioxide. International Conference on Sustainable Materials Science and Technology 15.07.2015 - 17.07.2015, Paris, France.

5. **N. Stoeva**, I. Spassova, R. Nickolov, G. Atanasova, M. Khristova, Effect of silica-carbon composite support on the activity of cobalt catalysts in NO reduction with CO. 11 International Symposium on Heterogeneous Catalysis, A satellite event of XII European Congress on Catalysis, 30-August- 4 September 2015, Kazan, Russia 06.09.2015 - 09.09.2015, Varna, Bulgaria.

6. G. Atanasova, **N. Stoeva**, R. Nickolov, I. Spassova, Preparation and Characterization of Copper Catalysts Supported on Mesoporous Silica-carbon Nanocomposites. Nineteenth International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies VEIT2015 21.09.2015 - 25.09.2015, Sozopol, Bulgaria.

7. **N. Stoeva**, I. Spassova, V. Koleva, M. Khristova, Preparation of silica-carbon composites: tuning the texture characteristics, 10-та научна конференция по Химия с международно участие 09.11.2016 - 11.11.2016, Пловдив, България.

8. **N. Stoeva**, I. Spassova, D. Kovacheva, G. Atanasova, M. Khristova, Capture of carbon dioxide by mesoporous carbon-silica composites. Scientific session “Advanced materials and technologies”, Institute of optical materials and technologies, BAS 10.10.2016 - 11.10.2016 Sofia, Bulgaria.

9. **N. Stoeva**, M. Khristova, I. Spassova, Amine-modified mesoporous silica-carbon composites with periodic composition for carbon dioxide capture, 25th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers with international participation, 19-22 April 2017, Poreč, Croatia.