

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

**Разработване на нови наноструктурирани
мултикомпонентни катализатори с приложение в
алтернативните горива и екологията**

Справка за научните приноси

на гл. ас. д-р Глория Саид Исса-Иванова
лаб. Органични реакции върху микропорести материали
Институт по органична химия с Център по фитохимия
Българска академия на науките

За участие в конкурс за академичната длъжност „доцент“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Органична химия“, за нуждите на лаб. „Органични реакции върху микропорести материали“, обявен в Държавен вестник: брой 55 от 15. 07. 2022 г.

София, 2022 г.

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Алтернативните източници на суровини и енергия все още играят второстепенна роля, но в последните години придобиват все по-голямо значение поради изчерпване на конвенционалните източници. Известно е, че метанолът е много перспективен алтернативен източник на енергия. Неговото значение нараства много благодарение на разработените в последните десетилетия процеси за селективната му конверсия до бензин, леки алкени или химикали, които могат да бъдат използвани като гориво за автомобили и суровини за индустрията. Каталитичното разпадане на метанола разкрива възможности за получаване на газови смеси на основата на CO, H₂ и метан, които могат да бъдат използвани като източник на енергия в двигателите с вътрешно горене, горивните клетки и газовите турбини. От друга страна, проблемите, свързани с екологията, са изключително актуални. Обезвреждането на токсични газови емисии е само един от аспектите в тази насока, а основен подход е каталитичното им изгаряне до CO₂. Въвеждането на тези процеси в практиката изисква разработване на ефективни катализатори, отличаващи се не само със своята висока активност, стабилност и селективност, но и от икономическа гледна точка, с ниска цена и възможност за работа при относително ниски температури. Това налага както търсене на подходящи носители и активна фаза, така и прилагане на нови методи на синтез. Понастоящем се наблюдава постоянно нарастващ интерес към заместването на катализаторите, съдържащи благородни метали, с оксиди на преходните метали поради по-ниската им цена, високата термична стабилност, регулируемите киселинно-основни свойства, лесната редуцируемост и високия капацитет за съхранение на кислород. Подходящи подходи за получаването и стабилизирането на наноразмерни металооксидни частици са тяхното отлагане върху различни порести носители и разработването на многокомпонентни металооксидни системи. Нещо повече, наноразмерните материали, състоящи се от повече компоненти в различно съотношение, разкриват неограничени възможности за подобряване на каталитичните свойства на материалите чрез структурни, фазови и текстурни промени, подобряване на термичната стабилност, промени в киселинно-базичните и окислително-редукционните свойства, както и възникване на синергични ефекти между отделните компоненти. Напоследък активните въглени се смятат за едни от най-перспективните носители за получаването на катализатори, което се обуславя от тяхната висока специфична повърхност, добре развита пореста текстура и способност активно да участват във формирането на

активната фаза чрез редукионните си свойства и разнообразни повърхностни киселинни и базични функционални групи. Познати са редица методи за тяхното получаване, които позволяват фин контрол на текстурата и повърхностните им свойства. В последните години интензивно се работи върху снижаване на цената на активния въглен с оглед разширяване на областите на приложение. Възможност в тази насока е усъвършенстването на технологиите за получаване на активен въглен и използването на алтернативни прекурсори, включително отпадъчни суровини.

Настоящата хабилитационна справка обхваща най-същественото от научно-изследователската ми работа след назначаването ми на академичната длъжност „главен асистент“ в ИОХЦФ-БАН през 2017 г. Тя е направена върху 19 броя научни публикации, посветени на разработването на нови наноструктурирани катализатори и носители на катализатори въз основа на мезопорести моно-, би- и трикомпонентни металооксидни композити, както и на проучването на възможностите за използването на порести въглеродни материали, получени от отпадъчни суровини като носители на моно- и би-компонентни металооксидни катализатори. Седем от научните трудове са приравнени на хабилитационен труд (показател „В“) [публ. № 1-3, 9, 13, 16 и 17], а останалите научни публикации са 12 броя и са причислени към показател „Г“ [публ. № 4-8, 10-12, 14, 15, 18 и 19]. Извършените изследвания изцяло попадат в областта на материалознанието и катализа, а приносите са с фундаментален и научно-приложен характер. Основните научни и научно-приложни приноси от тези трудове могат да се обобщят в следните основни направления:

- разработване на нови катализатори и носители на катализатори на основата на наноструктурирани мезопорести металооксидни композити. Работата в това направление е насочена към разработването на високоефективни подходи за получаване на наноструктурирани мезопорести оксидни материали, които притежават подходящи текстурни и повърхностни свойства за получаването на нови катализатори с потенциално приложение в алтернативните горива и екологията;
- комплексно характеризирание на структурните, текстурните, повърхностните, електронните и окислително-редукионните свойства на материалите чрез използване на подходящи съвременни физикохимични техники (нискотемпературна азотна физисорбция, рентгенова дифракция, електронна микроскопия, УВ-, ИЧ, Раманова- и рентгенова фотоелектронна спектроскопия, както и температурно-програмирана редукция с водород);

- повишаване на ефективността за отстраняване на токсични емисии от летливи органични съединения (етилацетат) чрез каталитично окисление;
- повишаване на ефективността за използване на метанол (и от възобновяеми и отпадни суровини) за получаване на алтернативно гориво.

II. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

През последните десетилетия дизайнът и синтезът на наноструктурираните метални оксиди привличат много голямо внимание със своите атрактивни физични, химични и каталитични свойства. Усъвършенстването на методите за техния синтез, върху което в момента се работи изключително интензивно, води до създаването на нови материали с различна морфология, висока специфична повърхност и добре развита пореста структура, изградена от пори с различен размер, форма и топология, а в някои случаи, чрез функционализиране на повърхността на оксида, и с регулируеми повърхностни свойства. През последните години мангановият оксид предизвиква голям интерес в много индустриални каталитични приложения. Изключително перспективно е използването му като катализатор и носител на катализатори, поради високата му каталитична активност, която се обуславя от неговата кристална структура, специфична повърхност, порьозност, размер на частиците и др. Отличното каталитично поведение на мангановите оксиди се свързва предимно с присъствието на различни окислителни състояния на мангана и участието на активни кислородни частици, кислородни ваканции, решетъчен кислород, както и морфологични характеристики. Всичко това насочва изследванията ни към оценка на влиянието на препаративния метод върху текстурните, структурните, повърхностните и окислително-редукционните свойства на манганооксидните материали. Съпоставени са MnO_x , получени чрез редокс реакции на манганови съединения във воден разтвор, темплейтен хидротермален синтез и алкално утаяване с воден разтвор на амоняк [1]. Доказано е, че получените материали се характеризират с присъствие на различни фази, кристалност и морфология на частиците в зависимост от използвания метод на синтез. За първи път в разработката е сравнена каталитичната ефективност на мангановите оксиди в разлагането на метанол до синтез газ и хидролиза на бис(4-нитрофенил) фосфат (BNPP) при различни температури. Резултатите от физикохимичните анализи показват, че структурните, редукционните и каталитичните свойства на получените оксиди могат да бъдат успешно контролирани чрез метода на получаване и специфичните характеристики на киселинните и окислително-редукционните активни центрове в манганооксидните

материали. Установено е, че различните фракции на редокс-активни $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ повърхностни центрове и високият дял на кислородни частици (като O^{2-} или O^-), заедно с високата дисперсност на частиците и морфологията, са от решаващо значение за каталитичната активност на MnO_x при каталитично разграждане на двете молекули. Доказано е, че каталитичната хидролиза на BNPP се благоприятства от присъствието на по-високото съдържание на Mn^{4+} йони и следователно по-голямото количество решетъчни кислородни частици (O^{2-}), които действат като силни нуклеофилни агенти. Доказано е също, че по-ниските окислителни състояния на мангана (Mn^{2+} , Mn^{3+}), присъстващи на повърхността на катализатора, насърчават образуването на кислородни ваканции и формирането на нови активни центрове за по-нататъшно разграждане на BNPP. Установено е, че механизмът на разлагане на метанол върху повърхността на MnO_x зависи основно от силата на взаимодействието между метанолната молекула и мангановите оксиди и промените в параметрите на решетката по време на $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ трансформации, както и от вариациите в киселинните свойства, дължащи се на генерирането на кислородни ваканции в оксидната решетка [1].

Днес цериевият оксид намира широко приложение в областта на катализа, електрохимията, фотохимията и др. Едно от най-интересните свойства на CeO_2 е високият окислително-редукционен капацитет, свързан със сравнително облекчен преход на Ce^{4+} до Ce^{3+} . Тези свойства могат да бъдат подобрени чрез намаляване на размера на CeO_2 частици или включване на различни промотори. Сред различните бикомпонентни оксидни системи на преходни метали, Ce-Mn смесените оксиди показват висока активност в реакции на елиминиране на органични замърсители както в газова, така и в течна фаза, фотокаталитично разлагане на вода като възможност за получаване на водород и много други. Установено е, че прекурсорите и технологията за получаване могат силно да повлияят върху морфологията, фазовия състав и текстурните характеристики на металооксидните композити. Много данни в литературата констатират връзка между каталитичната активност и дефектната структура на тези оксиди, но поради сложността на системата синтезът на хомогенни $\text{CeO}_2\text{-Mn}_x\text{O}_y$ смесенооксидни нанокompозити и изясняването на влиянието на състава върху техните свойства са все още предизвикателство. Хидротермалният синтез в присъствието на органичен темплейт е обещаващ подход за получаване на наноструктурирани металооксидни материали с висока специфична повърхност и добре развита мезопореста структура. Всичко това насочва нашето внимание към съпоставяне на свойствата на моно- и бикомпонентни Ce-Mn оксидни материали, получени чрез

метод на съутаяване (CP) и темплейтен хидротермален синтез (HT) при широко вариране на състава [2, 3]. Доказано е, че би-компонентни Ce-Mn оксидни катализатори, получени чрез различни синтезни техники, не са механична смес от индивидуалните оксиди. Физико-химичните анализи ясно демонстрират значително увеличаване на дисперсността на Mn_xO_y частици, промени в окислителното състояние на Mn, както и образуване на споделени Ce-O-Mn връзки, в които се улеснява мобилността на кислорода. Тези ефекти са по-изразени за CP материалите поради формирането на по-хомогенна и фино диспергирана фаза на мангановия оксид. Доказано е също, че и при двете синтезни техники, получените Ce-Mn оксиди представляват сложна структура „ядро-обвивка“, където фино диспергираните цериеви частици са стабилизирани върху „ядрото“ на Mn_xO_y кристали. Важна роля за стабилизирането на структурата „ядро-обвивка“ играе интерфейсният слой, където мангановите йони в различно окислително състояние са изоморфно заместени в цериевооксидната кристална решетка с едновременно формиране на кислородни дефекти. Установено е, че процедурата на получаване и съотношението Mn/Ce са мощни подходи за регулиране на микроструктурата на тези материали. Разработката предлага оригинална интерпретация на връзките между фазовия състав, текстурните, структурните, повърхностните и окислително-редукционните свойства на бинарните Ce-Mn оксиди и тяхното каталитично поведение в пълно окисление на етилацетат [2].

CeO_2 - TiO_2 нанокompозити могат да бъдат ефективни катализатори в редица процеси с екологично значение, но все още отсъстват данни за тяхното поведение в окисление на етилацетат и разлагане на метанол. Установено е, че изборът на метода за получаване на металооксидните катализатори може съществено да промени техните структурни, текстурни и морфологични свойства, което дава възможност за контрол върху каталитичното им поведение. Към настоящия момент са разработени редица техники за получаване на наноразмерни CeO_2 и/или TiO_2 оксиди. Предишни изследвания ни показват, че хидротермаленият синтез с използването на структуро-направляващи агенти позволява получаването на металооксидни материали с добре развита мезопорьозност, висока чистота и дисперсност при сравнително ниска консумация на енергия. От друга страна, хомогенното утаяване с урея също показва редица предимства при получаването на някои нанокристални металооксидни композити, но до този момент тази техника не е използвана за получаване на Ce-Ti бикомпонентни оксиди с различен състав. Всичко това насочва вниманието към оценка на влиянието на препаративния метод и фазовия състав върху текстурните,

структурните, повърхностните и окислително-редукционните свойства на Ce-Ti бинарни оксиди. Съпоставени са образци, получени чрез темплейтен хидротермален синтез (HT) [4, 5] и хомогенно утаяване с урея (U) [4, 6], в които съставът е вариран в широки граници. Доказано е, че структурните, редукционните и каталитичните характеристики на получените композити могат да бъдат контролирани чрез вариране на съотношението Ce/Ti, температурата на хидротермалната обработка и метода на получаване. Те са в силна връзка с микроструктурните особености на образците. Установено е, че относително ниското съотношение Ce/Ti улеснява стабилизирането на високо дисперсни CeO₂ частици, стабилизирани върху кислородните ваканции в TiO₂. Това осигурява висока специфична повърхност и обем на порите, съчетани с предимно Люисова киселинност и отлична мобилност на кислорода. В резултат на това се постига значително повишаване на каталитичната активност и селективност в пълно окисление на етилацетат до CO₂ и разлагане на метанол до синтез газ. Относително високото съотношение Ce/Ti в бикомпонентните материали улеснява формирането на по-големи дотирани с Ti⁴⁺ CeO₂ кристали. Това води до влошаване на текстурните параметри, промотира повишаване на плътността на Люисовите киселинни центрове и намалява броя на Ti³⁺-Ti⁴⁺ и Ce³⁺-Ce⁴⁺ редокс двойките. В резултат на това се регистрира понижаване на каталитичната активност с едновременно повишаване на селективността до етанол при хидролизата на етилацетатната молекула и до метан по време на разпадането на метанол. Доказано е, че повишаването на температурата на хидротермалния синтез улеснява формирането на по-големи частици от индивидуалните оксиди, което затруднява близкия контакт между тях. Установено е, че в сравнение с хомогенното утаяване с урея, хидротермалният метод води до образуване на по-хомогенни, с подобрена дисперсност и развита мезопорестост материали, но тяхната по-висока степен на дефектност променя киселинно-базичните им свойства, което предизвиква по-ниска каталитична активност и селективност в пълно окисление на етилацетат и разлагане на метанол [4].

Сред различните бикомпонентни оксидни системи на преходни метали, ZrO₂-TiO₂ смесени оксиди показват висока активност в редица каталитични процеси. Установено е, че прекурсорите и технологията за получаване могат силно да повлияят върху морфологията, фазовия състав и текстурните характеристики на металооксидните композити. Въпреки това, данните за получаването на мезоструктурирани ZrO₂-TiO₂ материали са ограничени. Неизяснен остава и механизъмът на тяхната активност в различните каталитични процеси. Изследванията

върху смесени $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ наноструктурирани оксиди демонстрират предимствата на хидротермалното третиране с темплейт и хомогенното утаяване с урея като подходящи техники за получаване на композитни материали. Получените резултати насочват вниманието ни към получаването на $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ смесени оксиди с различен състав чрез използването на тези методи на синтез. Установено е, че хидротермалният метод с помощта на структуро-направляващ агент и хомогенното утаяване са силни синтезни подходи за получаване на наноструктурирани мезопорести $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ бикомпонентни материали с различно Zr/Ti съотношение [7]. Физикохимичните анализи установяват, че инкорпорирането на Zr^{4+} в TiO_2 решетка улеснява кристализацията на големи частици анатаз в образците с малко съотношение Zr/Ti , стабилизиране на финодисперсна тетрагонална ZrO_2 фаза в образците с високо съдържание на цирконий и доминиране на аморфен $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ твърд разтвор в материалите с еквимоларно съотношение. Различията във фазовия състав на образците, получени чрез различни техники, се свързват с различия в техния механизъм. Установено е, че бавното освобождаване на амоняк по време на техниката с утаяване на урея провокира по-хомогенно инкорпориране на Zr^{4+} йони в първоначално утаяващия се $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ гел, което води до по-високодисперсни образци. Доказано е, че хидротермалният метод не изключва твърдофазно взаимодействие между индивидуалните TiO_2 и ZrO_2 оксиди, което води до получаване на материали с по-висока кристалност и добре дефинирана мезопореста текстура, които могат да бъдат контролирани чрез Zr/Ti отношение и температурата на хидротермалния синтез. За първи път е констатирано, че повишаването на каталитичната активност на бикомпонентните материали в пълно окисление на етилацетат и разпадането на метанол е свързано с подобряване на текстурните характеристики в тях. Формирането на споделени Ti-O-Zr връзки провокира образуването на Ti^{3+} и кислородни ваканции и редуцира броя на Люисовите киселинни центрове, което понижава специфичната каталитична активност и променя селективността в двата каталитични процеса [7].

Съществените резултати от изследванията върху Ce-Ti и Zr-Ti бинарни оксиди водят до изясняване на различните състояния на титана в смесенооксидните системи, доказване на синергичен ефект между индивидуалните оксиди, определяне на компонента с най-висока каталитична активност и оптимизиране на състава и условията за получаване на катализатора. Установено е, че възможностите за изоморфно заместване на Ce и Zr йони в кристалната решетка на TiO_2 съществено влияят не само на дисперсността и структурата на получените материали, но водят и до

възникването на голямо количество дефекти на повърхността, които променят съществено окислително-редукционните и киселинно-базичните му свойства [8]. Всичко това насочва изследванията ни към оценка на влиянието на препаративния метод върху свойствата на Sn-Ti бинарни оксиди. Установено е, че структурните, текстурните, окислително-редукционните и каталитичните свойства на SnO₂-TiO₂ оксиди могат да бъдат успешно контролирани чрез вариране на съотношението Sn/Ti и използвания метод на получаване [9]. Доказано е, че хидротермичната техника осигурява формирането на силно дефектни рутилови твърди разтвори с подобрена дисперсност и по-висока специфична повърхност, но намалява Люисовата киселинност и мобилност на кислорода в сравнение с отделните оксиди. Тези характеристики осигуряват намаляване на специфичната каталитична активност и значителни промени в селективността на продуктите по време на разпадането на метанол и окислението на етилацетат. Предложеният механизъм на образуване на смесени оксиди от съответните хлоридни соли предполага хидролиза на SnCl₄ като начален етап и по-нататъшно взаимодействие на получените комплекси с TiCl₄. Установено е, че този механизъм се улеснява при меки алкални условия, които се реализират по време на освобождаването на амоняк при урея техниката. Доказано е, че по време на хидротермална процедура едновременното утаяване на двата хидроксида от утайтеля (амоняк), последвано от дехидратирането им до метални оксиди и тяхното взаимодействие в твърдо състояние, може да се реализира алтернативно, което гарантира образуване на повече нехомогенни материали [9].

Както е показано в изследването, добавянето на втори метал/метален оксид към титановия оксид може да подобри свойствата на получените нанокompозити, поради появата на взаимодействие и/или синергизъм между компонентите, и следователно да подобри каталитичното им поведение. Проучванията в това направление ни насочват към получаването на TiO₂/Mg(OH)₂ нанокompозити, синтезирани чрез термична хидролиза на титанови пероксо-комплекси във воден разтвор [10]. Получените материали са изследвани като катализатори за разграждане на сурогати на бойни химически P- и S-съдържащи агенти (DMMP, 2-CEES и 2-CEPS). Установено е, че смесването на TiO₂ и Mg(OH)₂ води до бързо увеличаване на специфичната повърхност и до висока каталитична активност при разграждането на токсичните органични молекули. Един от най-важните параметри на катализатора – киселинно-базовите свойства – са в добра корелация с активността на получените композити. Доказано е, че киселинността и количеството на –ОН групите, както и специфичната повърхност, са

решаващи фактори за разграждането на DMMP и са силно повлияни от съотношението Ti:Mg. Въз основа на комплексно характеризирание на катализаторите и анализ на продуктите по време на каталитичното разграждане е установено, че смесените метални оксиди и композити представляват обещаващ подход за бързо и безопасно разлагане на силно токсични съединения чрез повърхностни химични реакции [10].

Катализаторите на основата на меден оксид се използват широко за опазване на околната среда, но бързото им дезактивиране поради синтероване създава проблеми при тяхната употреба. В литературата има множество данни за промотиращия ефект на CeO₂ в медните катализатори за редица процеси. Доказано е, че добавянето на CeO₂ към TiO₂ повишава специфичната повърхност и подобрява каталитичната активност на медните частици в редица процеси, но има и противоположни данни, например е установено влошаване на селективността в пълното окисление на етилацетат върху Cu-Ti-Ce оксиди поради образуване на странични продукти. Противоречиви са и вижданията относно механизма на активиране на медните частици върху Ce-Ti оксидни композити. Отсъстват и данни за поведението на Cu-Ti-Ce оксидни композити при разлагане на метанол като източник на водород. Всичко това определя и целта на следващото ни изследване, като вниманието се фокусира върху влиянието на съотношението Ce/Ti в би-компонентните Ce-Ti- оксидни носители, получени чрез хидротермален синтез и използваната процедура за модифицирането им с меден оксид върху каталитичното поведение на тройните композити в разлагането на метанол [11, 12]. За първи път при нанасянето на меднооксидната фаза върху Ce-Ti оксидните носители е използвана техника на „хемосорбция-хидролиза“ (CH) [12]. Свойствата на получените материали са съпоставени с техни аналози, в които медта е нанесена чрез най-често използвания метод на „импрегниране чрез омокряне“ (WI). Оригиналноста на разработката е в прилагането на научно-обоснован подход за оптимизиране на каталитичната активност в пълно окисление на етилацетат и разпадане на метанол. Доказано е, че каталитичните свойства на тези материали се определят от активността на CuO кристали и улеснен електронен преход в „спрегнати“ Ti-Ce-Cu редокс центрове в интерфейсия слой. Установено е, че механизмът на образуване на интерфейсия слой и нарастването на CuO кристали се контролира от използвания метод на получаване. Доказано е, че ограниченото вмъкване на изолирани медни йони в решетката на носителя при използването на импрегнираща техника осигурява образуването на сравнително малък брой достъпни, лесно редуцируеми и силно активни каталитични центрове. Каталитичното поведение в тези композити изглежда се

определя главно от активността на „спрегнати“ Ti-Ce-Cu редокс центрове в интерфейсия слой. Специфичното взаимодействие на медно-амонячния комплекс с функционалните групи от повърхността на носителя по време на модифициране чрез „хемосорбция-хидролиза“ улеснява образуването на еднородни и много финодисперсни CuO частици, което осигурява по-висока каталитична активност. Доказано е, че каталитичната ефективност в тройните композити в пълно окисление на етилацетат и разпадане на метанол се контролира по сложен механизъм от съотношението Ce/Ti на носителя чрез генериране на повърхностна функционалност и кислородни ваканции, структурни и текстурни промени на носителя и промени в електроотрицателността на йоните в близост до медта [12].

Както е показано в изследването, нанасянето на активна фаза върху различни 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. Тези ефекти са много по-сложни за три-компонентни металооксидни системи, в които контактът между различните частици и тяхното окислително състояние има решаващо значение. Данните в литературата относно получаването, характеризирането и каталитичното поведение в пълно окисление на етилацетат и разпадане на метанол на мед-цирконий-титан оксидни нанокompозитни катализатори напълно отсъстват. При изследванията върху Cu-Ce-Ti композити подчертаваме предимствата на новата стратегия „хемосорбция-хидролиза“ (CH) за отлагане на равномерни, фино диспергирани и силно активни CuO частици върху смесени CeO₂-TiO₂ композити. Получените резултати насочват вниманието ни към изясняване на ефекта от промяната в микроструктурата на бинарните ZrO₂-TiO₂ оксиди с различни съотношения Zr/Ti и процедурата на модифициране с меден оксид върху състоянието на нанесените CuO частици. За целта са съпоставени свойствата на меднооксидни модификации, получени чрез „хемосорбция-хидролиза“ (CH) и метод на „импрегниране чрез омокряне“ (WI) [13]. Доказано е, че в сравнение с традиционната процедура на импрегниране, новият подход на нанасяне на CuO частици (CH) осигурява образуването на по-равномерни, фино диспергирани и лесно редуцируеми игловидни меднооксидни частици, което обикновено води до подобряване на каталитичното поведение при разлагане на метанол и окисление на етилацетат. Доказано е, че развитието на висока повърхност в смесените ZrO₂-TiO₂ оксиди благоприятства повишената каталитична активност и селективност

чрез увеличаване на дисперсността на нанесените медни частици, установяване на синергичен ефект между тях, осигуряващ активни центрове за адсорбция на реагентите и тяхната по-нататъшна трансформация до междинните продукти. Въпреки това е установено, че каталитичните свойства на композитите са в сложна зависимост от тяхната текстура, структура и морфология и от повърхностната им киселинност и електронна плътност около металните йони. Те могат да бъдат оптимизирани чрез изменението на съотношението Zr/Ti в носителя и процедурата на модифициране. Всички трикомпонентни композити показват превъзходна каталитична активност при пълното окисление на етилацетат. По време на разлагането на метанол тяхното поведение е сложно поради фазовите трансформации под действието на редуccionната реакционна среда [13].

Допълнително са сравнени свойствата на $Cu-Ce-Ti$ и $Cu-Zr-Ti$ композити, получени чрез „хемосорбция-хидролиза“ (CH) и метод на „импрегниране чрез омокряне“ (WI), като са използвани хидротермално получените носители [14]. Всички трикомпонентни материали показват по-висока дисперсност, подобрена специфична повърхност и обем на порите, както и по-висока редуccionруемост поради лесният пренос на електрони в $Cu-Zr(Ce)-Ti$ „интерфейсен слой“. Доказано е, че тройните композити, получени чрез хидротермална/импрегнираща техника проявяват изключително висока каталитична активност, която е свързана както с подобрените текстурни характеристики, така и със специфичното взаимодействие на медните частици с носителя. Получената по-висока дисперсност на модификациите, синтезирани чрез техниката „хемосорбция-хидролиза“ благоприятства каталитичната активност при пониски температури, но бързите редуccionни трансформации с медните частици под влиянието на реакционната среда осигуряват бързи промени в каталитично поведение на композитите [14].

Како става ясно, многокомпонентните металооксидни композити разкриват възможности за подобряване на каталитичните свойства на материалите чрез подобряване на структурни и текстурни характеристики, промени в киселинно-базичните и окислително-редуccionните свойства. Работата ни по разработването на такива системи продължава с получаването на кобалтов ферит, чист и модифициран с $Hf(IV)$ чрез използването на зол-гел метод [15]. Получените материали са тествани като катализатори в реакция на пълно окисление на етилацетат. Детайлната физикохимична характеристика показва формирането на хомогенни шпинелни структури за всички образци. Доказано е, че, повишаването на съдържанието на $Hf(IV)$

в образците води до (i) увеличение на параметрите на решетката, вероятно поради включването на Hf (IV) в кристалната решетка на ферита; (ii) намаляване на средния размер на кристалите и (iii) увеличаване на микродеформацията в решетката на кристалната структура. Показано е, че присъствието на дефекти в смесенооксидните структури повлиява съществено на състава и поведението на металооксидните фази в многокомпонентните системи, което разкрива големи възможности за синтез на катализатори с регулируеми свойства [15].

Подходящ подход за получаване и стабилизиране на наноразмерни металооксидни частици е тяхното отлагане върху различни порести носители. Сред тях активният въглен (AB) привлича голямо внимание поради своята химическа инертност, висока термична стабилност и регулируеми текстурни и повърхностни характеристики. Активният въглен може да бъде синтезиран от възобновяеми и евтини материали, като селскостопански и промишлени отпадъци, което го прави привлекателен както от икономическа, така и от екологична гледна точка. Всичко това насочва вниманието ни към разработването на интелигентна интегрирана схема за пълно използване на биомасата за производство на чиста енергия, където метанолът и катализаторите за неговото разлагане могат да бъдат получени от биомаса. Важен акцент в изследването е да се изясни по-подробно въздействието на различните характеристики на активния въглен (текстура и повърхностна функционалност) върху образуването на каталитично активната фаза. За пръв път са получени активни въглини от отработено моторно масло и различни пластмасови остатъци, като полиетилен с висока плътност или термопластични фенолформалдехидни смоли [16]. Установено е, че видът на пластмасовите остатъци силно влияе върху текстурата на порите на получените въглеродни материали, но ефектът върху тяхната повърхностна функционалност е много слаб. За първи път са публикувани данни за приложението на тези активни въглини като приемна матрица на железни и хромни оксиди и приложението на получените композити като катализатори за разлагане на метанол. Установено е, че добавката от полиетилен с висока плътност към отработеното моторно масло осигурява образуването на активен въглен с добре развита мезопорьозност, което насърчава стабилизирането на фино диспергирани, добре достъпни и силно активни при разлагане на метанол Fe-Cr смесени оксиди. По-високата микропорьозност в активния въглен, която се получава чрез добавяне на термопластични фенол-формалдехидни смоли към отработеното моторно масло, ограничава образуването на двукомпонентни оксиди, частично блокира активната фаза в микропорите и улеснява отделянето на по-големи

магнетитни частици върху външната въглеродна повърхност. Това провокира по-ниска каталитична активност и трудно прогнозиране на каталитичната ефективност на нанесените Fe-Cr композити [16]. Допълнително са изследвани желязни и хромни оксиди, нанесени върху SiO₂. Установено е, че еквимоларното съдържание на Fe/Cr улеснява образуването на по-хомогенни и фино диспергирани материали. Те демонстрират изключително висока каталитична активност и стабилност до CO в реакция на разлагане на метанол в широк температурен интервал [17].

Понастоящем се влагат много усилия за понижаване на цената на активните въглени чрез разработване на техники за получаване и оползотворяване на отпадъчни материали. Установено е, че фазовият състав на металните оксиди, нанесени върху активен въглен, може да се регулира чрез вариране на текстурните параметри, повърхностната функционалност и редукиционната способност на въглеродния носител. Това затруднява прогнозирането на окислителното състояние, дисперсността и локализирането на металооксидните частици във въглеродната матрица, особено в случаите на многокомпонентни системи, където непосредственият контакт между различните индивидуални оксидни частици е решаващ фактор. Всичко това насочва вниманието ни към разработване на Ni_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ и Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, нанесени върху нанопорести активни въглени, получени от костилки от праскови и вторични продукти от пиролиза на въглища с нисък ранг за получаване на ефективни катализатори за разлагане на метанол с потенциално приложение в производството на водород [18]. Установено е, че активната фаза в получените въглеродни композити е сложна смес от финодиспергирани ферити, заместен магнетит, метали (Cu, Fe, FeNi сплав) и ZnO. Доказано е, че дисперсността и съставът на активната фаза зависят от текстурните характеристики на въглеродния носител. Установено е, че по-високата мезопорьозност на въглеродната матрица провокира образуването на по-финодиспергирани и лесно редуцируеми шпинелни частици. Това гарантира подобрена каталитична активност при относително ниски температури, но по-бързо дезактивиране на катализаторите поради комплексни промени в активната фаза и въглеродния носител под въздействието на редукиционната реакционна среда. Всички тези особености могат да бъдат успешно контролирани от вида на въглеродните отпадъци и използвания прекурсор [18].

Шпинелните ферити могат да бъдат описани с обща формула AB₂O₄, където А и В позициите са тетраедрични и октаедрични катионни центрове в плътна кубична опаковка на кислород. Известно е, че природата на металния йон във ферита, както и положението му в шпинелната структура могат съществено да повлияят на свойствата

на феритните материали. Тези особености насочват вниманието ни към сравняване на ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 и MnFe_2O_4 ферити, нанесени върху активен въглен от костилки от праскови и мезопорест силикат тип КИТ-6. Установено е, че активният въглен, получен от селскостопански остатъци (костилки от праскови), може да бъде подходяща матрица за стабилизирането на финодисперси феритни наночастици. Тяхното формиране силно зависи от текстурните характеристики и редуционните свойства на въглеродния носител. Доказано е, че ZnFe_2O_4 е подходяща феритна фаза за получаване на високо активни катализатори за разлагане на метанол [19].

Развит е комплексен подход за регулиране на природата на каталитично-активните центрове в мултикомпонентните системи, което е предпоставка за фин контрол на каталитичните им свойства. Той се основава на поддържане на металооксидните материали във високо дисперсно състояние чрез прилагането на подходящи методи за получаването им (хидротермален метод, метод на импрегниране, метод на „хемосорбция- хидролиза“); изграждане на мезопореста структура с висока специфична повърхност и пори с дефиниран размер и форма; вариране на дисперсността, фазовия състав, окислителното състояние на металните йони, вида и количеството на кислородните дефекти в металооксидната кристална структура чрез промяна на съотношението на отделните компоненти и като резултат, контролиране на окислително-редукционните и киселинно-базичните свойства на материалите чрез възникване на сложни електронни и синергични ефекти между отделните компоненти.

Насоки за бъдеща научно-изследователска работа:

Перспективи за научни изследвания през следващите 3 години:

- Публикуване на резултатите, получени от разработването на наноструктурирани мезопорести мултикомпонентни катализатори на основата на титан-манганооксидни системи, промотирани с Cu, Co и Fe оксидни наночастици;
- Завършване на работата по текущите проекти, в които съм ръководител или участник;
- Разработване на иновативни материали за получаване на високоефективни катализатори на основата на наноструктурирани оксиди;
- Изследване на наноразмерни адсорбенти за улавяне на CO₂ в динамични и статични условия;
- Изследване на наноструктурирани носители (зеолити и мезопорести силикати) на основата на отпадъчни материали и тяхното модифициране за получаване на нови катализатори за хидриране на CO₂ до метан/метанол;
- Търсене на възможности за кандидатстване по национални и международни програми за финансиране на научните изследвания.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. M. Šťastný, **G. Issa**, D. Popelková, J. Ederer, M. Kormunda, S. Kříženecká, J. Henych, Nanostructured manganese oxides as highly active catalysts for enhanced hydrolysis of bis (4-nitrophenyl) phosphate and catalytic decomposition of methanol, *Catalysis Science and Technology* **2021**, 11, 1766–1779.
2. **G. Issa**, M. Dimitrov, R. Ivanova, M. Kormunda, D. Kovacheva, T. Tsoncheva, Mixed oxides of cerium and manganese as catalysts for total oxidation of ethyl acetate: Effect of preparation procedure, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2022**, 135(1), 105–121.
3. **G. Issa**, R. Ivanova, M. Dimitrov, D. Kovacheva, T. Hristova, Effect of preparation procedure on formation of cerium and manganese oxides, *International Multidisciplinary Scientific Geo Conference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM* **2021**, 21(5.1), 99–106.
4. T. Tsoncheva, A. Mileva, **G. Issa**, M. Dimitrov, D. Kovacheva, J. Henych, N.Scotti, M. Kormunda, G. Atanasova, V.Štengl. Template-assisted hydrothermally obtained titania-ceria composites and their application as catalysts in ethyl acetate oxidation and methanol decomposition with a potential for sustainable environment protection, *Applied Surface Science* **2017**, 396, 1289–1302.
5. **G. Issa**, M. Dimitrov, D. Kovacheva, J. Henych, V. Štengl, T. Tsoncheva. Effect of phase composition on the formation of active sites in titania-ceria catalysts for ethyl acetate total oxidation, *Bulgarian Chemical Communications*, **2017**, Special Issue F, 49, 114–120.
6. A. Mileva, **G. Issa**, J. Henych, V. Štengl, D. Kovacheva, T.Tsoncheva, Ceria and titania oxides obtained by urea assisted homogeneous hydrolyses method as catalysts for environmental protection: Effect of Ti/Ce ratio, *Bulgarian Chemical Communications*, 49, Special Issue A, **2017**, 77–83.
7. T. Tsoncheva, A. Mileva, **G. Issa**, M. Dimitrov, D. Kovacheva, J. Henych, M. Kormunda, N. Scotti, M. Slušná, J. Tolasz, V. Štengl, Titania and zirconia binary oxides as catalysts for

total oxidation of ethyl acetate and methanol decomposition, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6(2), 2540–2550.

8. G. S. Issa, M. D. Dimitrov, D. G. Kovacheva, T. S. Tsoncheva, Nanosized mesoporous titania composites promoted with ceria and zirconia as catalysts for ethyl acetate oxidation: effect of preparation procedure, *Bulgarian Chemical Communications*, 50, Special issue H, **2018**, 80–86.

9. T. Tsoncheva, G. Issa, I. Genova, M. Dimitrov, D. Kovacheva, J. Henych, M. Kormunda, N. Scotti, J. Tolasz, V. Štengl, Structure and catalytic activity of hydrothermally obtained titanium-tin binary oxides for sustainable environment: Evaluation and control, *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 276, 223–231.

10. M. Štastný, V. Štengl, J. Henych, J., Tolasz, M. Kormunda, J. Ederer, G. Issa, P. Janoš, Synthesis and characterization of $\text{TiO}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites for catalytic degradation of CWA surrogates, *RSC Advances* **2020**, 10, 19542–19552.

11. G. Issa, T. Tsoncheva, A. Mileva, M. Dimitrov, D. Kovacheva, J. Henych, V. Štengl, Copper supported on nanostructured mesoporous ceria-titania composites as catalysts for sustainable environmental protection: Effect of support composition. *Bulgarian Chemical Communications*, **2017**, Special Issue D, 49, 55–62.

12. T. Tsoncheva, A. Mileva, G. Issa, J. Henych, J. Tolasz, M. Dimitrov, D. Kovacheva, G. Atanasova, V. Štengl, Mesoporous copper-ceria-titania ternary oxides as catalysts for environmental protection: Impact of Ce/Ti ratio and preparation procedure, *Applied Catalysis A: General* **2020**, 595, 117487.

13. T. Tsoncheva, G. Issa, R. Ivanova, M. Dimitrov, D. Kovacheva, G. Atanasova, J. Henych, Design Control of Copper-Doped Titania–Zirconia Catalysts for Methanol Decomposition and Total Oxidation of Ethyl Acetate, *Symmetry* **2022**, 14(4), 751.

14. A. Mileva, T. Tsoncheva, G. Issa, M. Dimitrov, D. Kovacheva, J. Henych, Nanosized mesoporous $\text{CuO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{CuO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ composites as catalysts for methanol

decomposition: Effect of modification procedure, Journal of Chemical Technology and Metallurgy **2021**, 56, 782–790.

15. M. Tsvetkov, J. Zaharieva, **G. Issa**, Z. Cherkezova-Zheleva, M. Nedyalkov, D. Paneva, T. Tsoncheva, M. Milanova, Cobalt ferrite modified with Hf(IV) as a catalyst for oxidation of ethylacetate, Catalysis Today **2020**, 357, 54–546.

16. **G. Issa**, M. Dimitrov, S.P. Marinov, N. Velinov, I. Spasova, D. Kovacheva, T. Tsoncheva, Activated carbon from used motor oils: Synthesis and application as supports of nanosized Fe-Cr oxides, Waste and Biomass Valorization, **2022**, <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01921-8>.

17. **G. Issa**, N. Velinov, D. Kovacheva, T. Tsoncheva, Silica supported iron and chromium oxide catalysts for methanol decomposition, Bulgarian Chemical Communications, **2021**, 53, Special Issue A, 80–84.

18. T. Tsoncheva, I. Spassova, **G. Issa**, R. Ivanova, D. Kovacheva, D. Paneva, D. Karashanova, N. Velinov, B. Tsyntsarski, B. Georgieva, M. Dimitrov, N. Petrov, Ni_{0.5}M_{0.5}Fe₂O₄ (M = Cu, Zn) Ferrites Hosted in Nanoporous Carbon from Waste Materials as Catalysts for Hydrogen Production, Waste and Biomass Valorization, **2021**, 12, 1371–1384.

19. T. Tsoncheva, **G. Issa**, A. Mileva, R. Ivanova, M. Dimitrov, I. Spassova, D. Kovacheva, D. Paneva, N. Velinov, B. Tsyntsarski, N. Petrov, Copper, zinc and manganese spinel ferrites hosted in activated carbon from waste biomass as catalysts for hydrogen release from methanol, Bulgarian Chemical Communications, Special Edition B, **2017**, 49, 167–175.

14.09.2022 г.

гр. София

Изготвил:

/гл. ас. д-р Г. Исса/