



**ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
С ЦЕНТЪР ПО ФИТОХИМИЯ
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА АНАУКИТЕ**



Докторант: **Consolato Rosmini**

**Усъвършенствани материали на базата на желязо и никел за
безопасно производство и съхранение на водород**

АВТОРЕФЕРАТ

за присъждане на образователната и научна степен "доктор"

Ръководител:

Проф. дн Тания Цончева

Ръководител:

Проф. д-р Нарцислав Петров

София, 2022

Докторската дисертация съдържа 177 страници. Включва 84 фигури, 4 схеми и 19 таблици. Резултатите са публикувани в 3 научни публикации.

Докторската дисертация ще бъде обсъдена на сесията на Колоквиум „Функционални материали, компютърно моделиране и технологии“, която ще се проведе на 11.10.2022 г. Докторантът е записан на самостоятелна форма на обучение в Института по органична химия с център по фитохимия, БАН през юли 2021 г.

Експериментите по дисертацията са проведени в ИОХЦФ-БАН, лаб. „Органични реакции върху микропорести материали“, Норвежкия технологичен институт, Норвегия, и Института по карбохимия в Сарагоса, Испания.

Защитата на дисертацията ще се проведе на 17 януари 2023 г. от 10:00 ч. в ИОХЦФ-БАН на заседание на научното жури.

Членове на журито/рецензенти:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

Резервни членове:

- 1.
- 2.

Всички документи по защитата на дисертацията са достъпни в канцеларията на ИОХЦФ-БАН и онлайн на страницата на ИОХЦФ-БАН.

ВЪВЕДЕНИЕ:

През последните години необходимостта да преобразуваме нашето производство на енергия, което понастоящем е фокусирано върху изкопаеми горива, в други устойчиви и екологични производствени системи, отвори пътя към множество техники, базирани на производството на водород като енергиен носител и като възможно чисто решение за текущите енергийни проблеми. Водородът има няколко привлекателни характеристики, освен очевидното, че идеално чисто изгаря и е много разпространен елемент (въпреки че често се намира под формата на неудобно свързан с други елементи като кислород или въглерод). От особено значение са полезните му характеристики на относително добра транспортируемост и дългосрочно съхранение. Въпреки че е естествено срещащ се газ, понастоящем производството на водород е свързано с множество проблеми и ограничения както от екологична, така и от икономическа гледна точка. Всъщност по-голямата част от водорода, произвеждан в света, се произвежда от изкопаеми горива. Нефтът, нафтата и природният газ все още са основните използвани материали. Поради нарастващия им недостиг се полагат известни усилия за използване на по-разпространените въглища, въпреки че високото съдържание на сяра в много от въглищата води до сериозни екологични проблеми. Само 4% от водорода се произвежда чрез електролиза на вода, останалите 96% се произвеждат чрез процеси на риформинг на въглеводороди.

През последните десетилетия изследванията в сектора се съсредоточиха върху разработването на нови техники за производство на водород, напълно отделени от използването на изкопаеми горива. Алтернативните производствени методи могат да бъдат разделени на две големи макрокатегории, базирани на биомаса (напр. газификация, пиролиза и риформинг във водна среда) и такива, работещи чрез директно разделяне на водата (напр. електролиза, фотоелектролиза и термохимично разделяне на водата), като е нужно да се подчертае, че постоянното развитие на изследванията по темата ежегодно води до появата на различни производствени подходи и все по-специфични реакции.

Сред необятността от аргументи, произтичащи от третирането на тези теми, тази дисертация си поставя като задача да изследва по-подробно две техники, базирани на биомаса, като риформинг на метанол в газова фаза (разлагане на метанол, MD) и

риформинг на етиленгликол във водна среда (APR-EG). Освен това, ще представи рационална процедура за получаването на катализатори, полезни за механизмите за производство на водород чрез електролиза, и по-специално в реакцията на отделяне на кислород (OER), която реакция представлява "тясното място" при процеса на "разделяне на водата".

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО:

Тази дисертация има за цел синтез на усъвършенствани мезопорести композити с регулируема текстура, повърхност и окислително-редукционни свойства, базирани на широко разпространени и евтини метали/метални оксиди (Ni, Fe, Sn, Ce, Zr). Изследването е разширено до тестването на тези материали като катализатори за производството на водород чрез различни методи, като разлагане на метанол, риформинг във водна среда (APR) на етиленгликол и повторно използване на отпадъчни катализатори от процеса на разлагане на метанол (MD), в електрокаталитичната полуреакция на отделяне на кислород (OER) в алкална среда, за да се оцени възможната им употреба при електролиза на вода в алкална среда.

За постигане на поставената цел са изпълнени следните специфични задачи:

1. Хидротермален синтез с използване на темплейт и физикохимично охарактеризиране на получените мезопорести смесени оксиди от церий и желязо. Изясняване на ефекта от процедурата на приготвяне чрез използване на различни утаяващи агенти (амоняк или урея), вариране на разтворителя и условията за елиминиране на темплейта.
2. Изследване на влиянието на молното съотношение Fe/Ce върху фазовия състав и свързаните с него физикохимични и каталитични свойства на нанокompозити от церий-желязо смесен оксид.
3. Синтез и физикохимично характеризирани на модифицирани с никел нанокompозити от желязо-цериеви смесени оксиди. Изследване на възможния контрол на състоянието на никеловата фаза чрез промяна на състава на Fe-Ce носител.
4. Изясняване на влиянието на порестата структура на цериевия оксид върху образуването на активните центрове в смесените желязо-церий оксидни катализатори и изясняване на активните центрове в трикомпонентните (Fe-Ce-Ni) катализатори.
5. Синтез и физикохимично характеризирани на мезопорести Ce-Fe-Ni нанокompозити, капсулирани във въглеродни нановлакна. Изследване на

каталитичното поведение в реакцията на отделяне на кислород (OER) в алкална среда.

6. Синтез и физикохимично характеризиране на Sn-Ni сплави нанесени върху мезопорест церий-цирконий смесен оксид. Изясняване на влиянието на фазовия състав върху текстурните и структурните свойства.
Synthesis and physicochemical characterization of Sn-Ni alloys supported on mesoporous cerium-zirconium mixed oxide.
7. Изследване на влиянието на варирането на металното съдържание (Ni/Sn) за образуването на различни Sn-Ni сплави, нанесени върху смесен оксид на церий-цирконий и свързаните с тях физикохимични и каталитични свойства в реакцията на риформинг на етиленгликол във водна среда в затворен реактор, в стандартна (pH =7) и алкална среда (pH=14).

<<< РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ >>>

1. Влияние на молното съотношение Fe / Ce и процедурите на синтез върху физикохимичните и каталитичните свойства за реакцията на разлагане на метанол

1.1. Методи за получаване и физикохимично характеризиране на Fe-Ce бикомпонентни оксиди.

Серия от цериево-железни оксиди с молно съотношение Fe/Ce между 1:9 и 9:1 бяха получени с помощта на хидротермална техника, с помощта на темплейт. Полученият продукт се филтрува, промива се с дестилирана вода и се суши при стайна температура. Темплейтът се премахва чрез калциниране на твърдото вещество във въздух при 773 K в продължение на 10 часа. Избрана проба със съотношение Fe/Ce 3:7 беше калцинирана при 573 K. Всички материали бяха означени като $x\text{Fe}_y\text{Ce}_{\text{HT}}(\text{T})$, където x/y е молното съотношение Fe/Ce и T е температурата на калциниране в Келвини. Процедурата, описана по-горе, беше модифицирана с помощта на смес от 50 mL дестилирана H_2O и 10 mL 95% етанол за разтваряне на металните прекурсори. След това матрицата се премахва чрез калциниране при 773 K

и пробата се обозначава като 3Fe7Ce_Et(773). Алтернативно, преди калцинирането при 773 К, СТАВ матрицата се екстрахира чрез третиране с 95% разтвор на етанол (проба 3Fe7Ce_Extr(773)). За избраната проба (3Fe7Ce_U(773)), по време на процедурата на утаяване при 323К, амонякът беше заменен с урея, последвано от хидротермално третиране и калциниране при 773К, както е описано по-горе

На Фигура 2-А и В са представени XRD дифрактограми на Fe-Ce оксиди с различен състав, които са получени чрез хидротермална техника с помощта на темплейт, като се използва амоняк като утаител и температура на калциниране от 773 К, и посредством други синтезни процедури. Рефлексите при 28.5°, 33.1°, 47.8°, 56.3°, 59.0°, 69.7°, 76.6° и 79.1° 2 θ в модела на CeO₂ бяха приписани съответно на (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) равнини на решетка от добре кристален цериев диоксид (JCPDS 65-5923). Тези характеристики се появяват в XRD дифрактограмите на всички бикомпонентни оксиди на Fe-Ce, което показва запазване на кубичната флуоритна структура. В случая на бикомпонентните материали рефлексите стават по-широки и по-малко интензивни. Това показва подобрене в дисперсността на цериевия оксид, което е по-добре изразено с увеличаване на съдържанието на желязо в пробите.

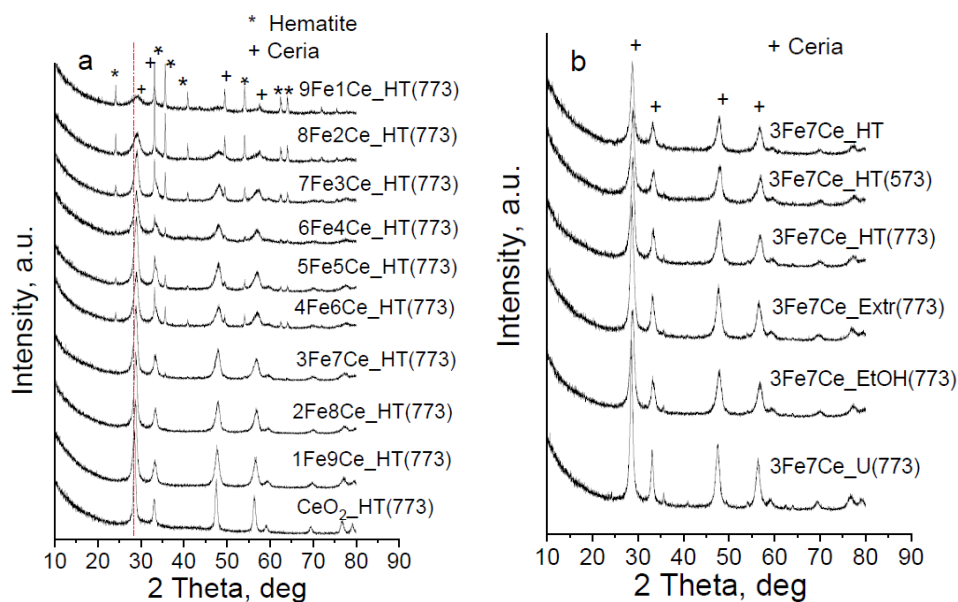


Figure 2. XRD patterns of ceria iron oxide materials with (a) different composition and (b) 3Fe7Ce_HT prepared by variation in the preparation conditions.

Добавянето на високи молни концентрации на желязо в цериевия оксид води до намаляване на специфичната повърхност и сегрегацията на хематитни частици, свързани помежду си с церия чрез Fe-O-Ce мостови връзки.

ТЕМ изображенията с висока разделителна способност (HRTEM) (Фигура 3-А) потвърдиха преобладаващото присъствие на наночастици от около 5 nm и малък брой по-големи (10-15 nm) кристалити. Различават се частици с различни размери и морфология. По-големите частици с междуплоскостно разстояние от 0,365 и 0,247 nm бяха приписани към (012) и (110) равнини на Fe₂O₃, а малките кристалити с междуплоскостно разстояние от около 0,31 nm са типични за CeO₂ (111) равнината. Микроструктурата на пробите в атомен мащаб се визуализира по-добре чрез сканираща трансмисионна електронна микроскопия с високоъгълно пръстеновидно откриване на тъмно поле (STEM-HAADF) (Фигура 3-В). Тук преобладаващото хомогенно разпределеното Fe в цериева матрица е в комбинация с няколко отделни чисти железни кристали и богати на желязо структури в близък контакт с цериевооксидни структури.

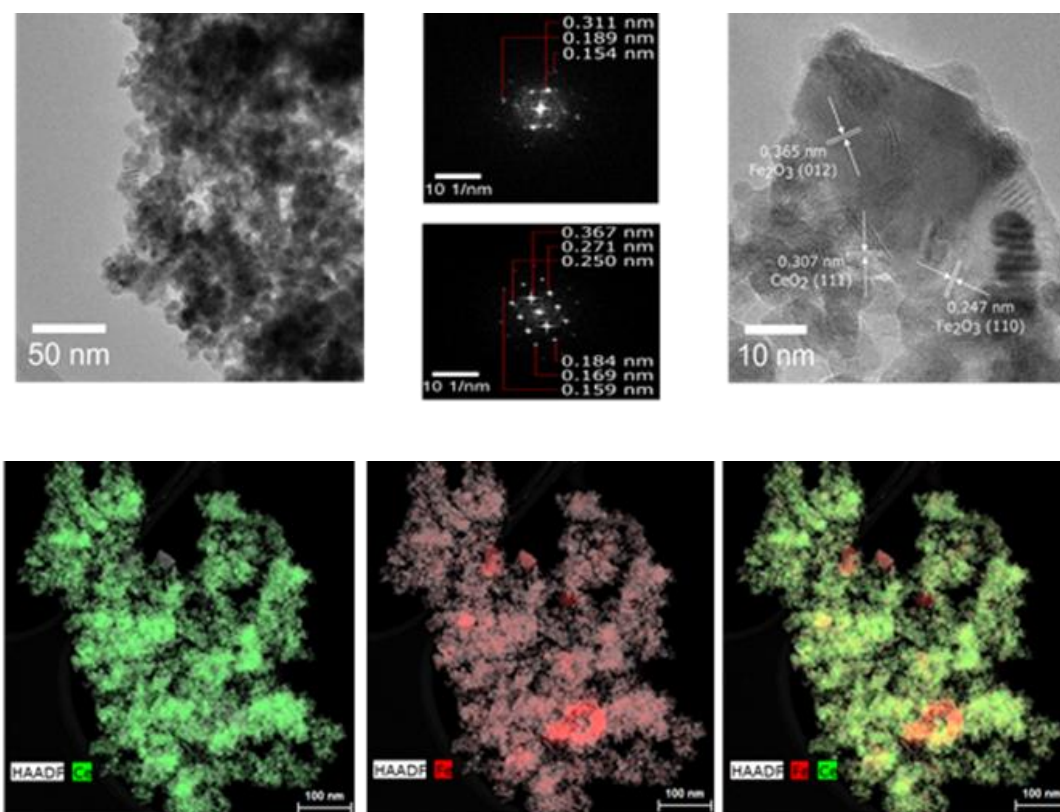


Figure 3. HRTEM (a) and HAADF-STEM (b) images for 5Fe5Ce_HT(773).

Текстурните характеристики на пробите бяха изследвани чрез нискотемпературна физисорбция на N₂ (Фигура 4). Изотермите на адсорбция-десорбция са от тип IV с добре дефиниран хистерезис над 0,7-0,8 P/P₀ (Фигура 4-А и В) и са типични за мезопорестите материали.

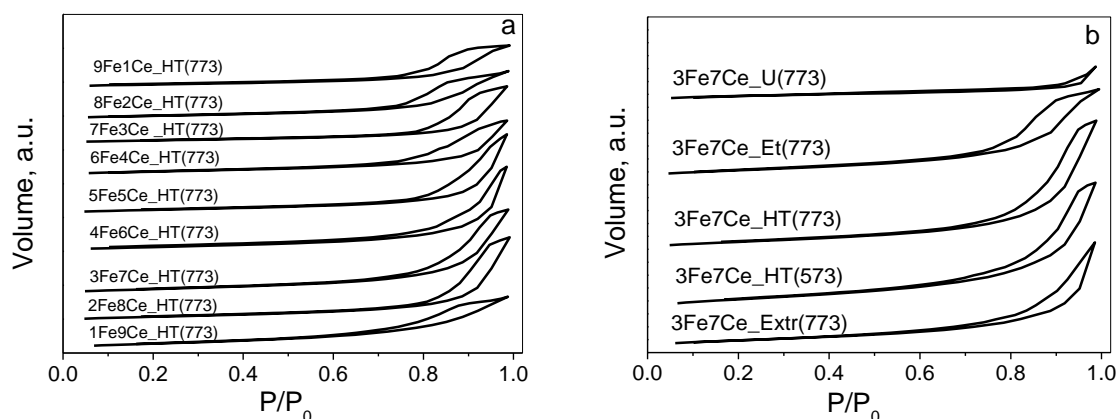
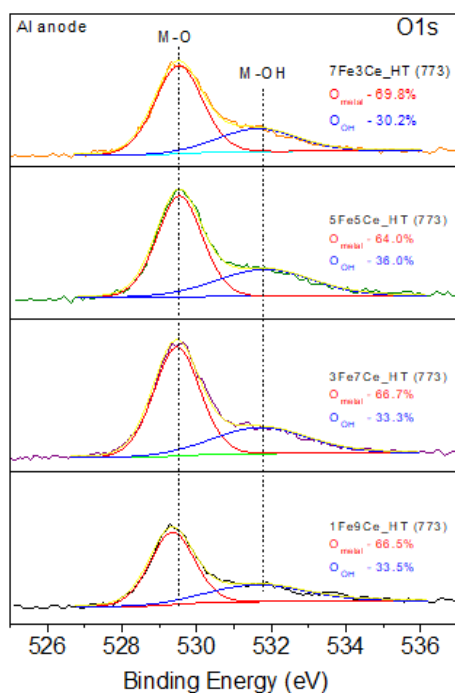


Figure 4. Nitrogen physisorption isotherms for selected ceria-iron oxides with different composition and calcined at 773K.

Мьосбаурова спектроскопия беше използвана за получаване на повече информация за състоянието на железните видове в композитите (Фигура 5). Всички Мьосбаурови спектри при стайна температура представляват суперпозиция от секстети и дублети. Секстетният компонент с изомерно отместване, квадруполно



отместване и хиперfino поле от около 0,38 mm•s⁻¹, -0,22 mm•s⁻¹ и 51,5 T, съответно, се приписват на α-Fe₂O₃ частици над 10-12 nm. Дублетната част в спектрите с δ = 0,35–0,38 mm•s⁻¹ и Δ от около 0,9 mm•s⁻¹ бяха приписани на суперпарамагнитни релаксации на Fe³⁺ в по-малки наночастици или Fe³⁺, включени в твърдия разтвор. Относителната част на дублетния компонент е повече от 80% за пробите със съотношение Fe/Ce до 2:8 и намалява около три пъти за 7Fe3Ce_HT(773). Ширината на линията на секстетите варира между 0,30 и 0,39 mm•s⁻¹. Той е по-голям от очакваното за отделната фаза на хематит, което доказва вариации в средата около Fe³⁺ ядрата.

Проведено бе изследване с рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), за да се характеризира химичното състояние и относителното съотношение на всеки елемент на повърхността на бикомпонентните Fe-Ce оксиди с различни състави. O 1s XPS

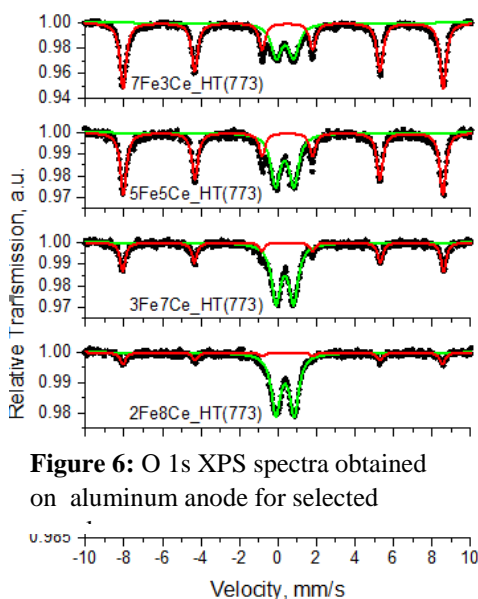


Figure 6: O 1s XPS spectra obtained on aluminum anode for selected

Figure 5: Moessbauer spectra of ceria iron oxide materials with different composition at RT.

спектрите (Фигура 6) представляват един основен пик, центриран при $\sim 529,5$ eV, съответстващ на решетъчния кислород. Промените във формата и позицията на основния кислороден пик със съотношението Fe/Ce могат да бъдат приписани на вариациите в средата на кислородните йони като образуването на споделени Ce-O-Fe връзки и M-OH групи..

Енергиите на свързване на Ce (3d) спектрите бяха снабдени с пет спин-орбитални дублета, свързани с приноса на Ce^{3+} и Ce^{4+} . Fe 2p XPS спектрите представляват два основни пика при ~ 710.6 и 723.9 eV, съответстващи съответно на Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2}.

Представени са XPS данни за повърхностния състав на пробите с различни съотношения Fe/Ce (Таблица 1). Интересно е да се отбележи, че повърхностното съотношение Fe/Ce не съответства на теоретичното обемно (в таблицата, обозначено с *). Тя е повече от два пъти по-висока за 1Fe9Ce_HT(773) с тенденция на бързо намаляване под теоретичната с увеличаване на съдържанието на желязо в пробите.

В допълнение, малкото количество Fe в пробите значително повишава съдържанието на Ce^{3+} на повърхността, докато частта на редуцираните цериеви йони силно намалява с обогатяването на пробите с желязо. Тези промени също са придружени от значителен дефицит на кислород (Таблица 1), който е най-изразен за 1Fe9Ce_HT(773) и леко намалява с увеличаване на съотношението Fe/Ce в образците.

Table 1. Surface composition of selected samples with the variation of Fe/Ce ratio, elucidated by XPS analyses.

Sample	O at%	Fe at%	Ce at%	Ce ³⁺ at%	Ce ⁴⁺ , at%	Fe/Ce	O/(Fe+Ce)	Ce ³⁺ /Fe ³⁺
CeO ₂ _HT(773)	79.5	-	20.5	22.6	77.4	-	3.89	
1Fe9Ce_HT(773)	59.4	8.2	32.4	34.3	65.7	0.25 (0.11*)	1.29	1.35
3Fe7Ce_HT(773)	60.2	9.0	30.8	32.8	67.2	0.30	1.51	1.12

5Fe5Ce_HT(773)	63.1	11.7	25.2	27.7	72.3	(0.43)	1.71	0.60
7Fe3Ce_HT(773)	65.5	17.1	17.4	28.5	71.5	(1.00)	1.90	0.29
						(2.33)		

1.2. Каталитични резултати от Fe-Ce смесени метални оксиди в реакцията на разлагане на метанола (MD).

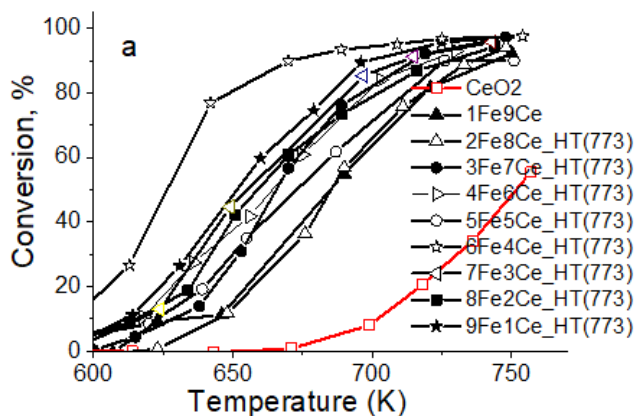


Figure 7: Conversion vs temperature in methanol decomposition for ceria-iron oxides with different composition.

На фигура 7 е показано каталитичното поведение на композитите при разлагане на метанол. Кривите на превръщане за всички бикомпонентни материали са с около 100 K изместени към по-ниски температури в сравнение с чистия CeO₂, което несъмнено доказва благоприятния ефект на дотирането с желязо върху

каталитичната активност. В допълнение, дотирането на церия с желязо намалява способността за образуване на метан и значително подобрява селективността към CO (Таблица 2). CO₂ също се регистрира като страничен продукт за всички Fe-съдържащи композити и неговата селективност се увеличава до 12-15% за пробите с относително високо съотношение Fe/Ce. Пробата 1Fe9Ce_HT(773) показва най-висока селективност при разлагането на метанола до CO. Увеличаването на съотношението Fe/Ce осигурява несиметрично увеличение на каталитичната активност. Най-висока активност, съчетана с относително висока селективност към метан, е регистрирана за 6Fe4Ce_HT(773). Увеличаването на основността на O-йоните в доминиращите Fe-O-Fe структури улеснява разкъсването на H₃C-OH връзката в молекулата на метанола, което осигурява повишаване на селективността на метан.

Table 2: Products distribution at 50% conversion of methanol for ceria-iron oxides with variation of Fe/Ce ratio and preparation conditions used of selected samples.

Sample	CH ₄	CO ₂	CO
CeO ₂ _HT(773)	79	0	21
1Fe9Ce HT(773)	24	3	73
3Fe7Ce HT(773)	45	10	45
5Fe5Ce_HT(773)	47	12	41
7Fe3Ce_HT(773)	44	14	42
9Fe1Ce HT(773)	41	14	45
3Fe7Ce_HT(573)	57	14	29
3Fe7Ce_Et(773)	52	9	39
3Fe7Ce_Extr(773)	63	11	26
3Fe7Ce_U(773)	31	7	62

2. Модифицирани с никел мезопорести желязо-цериеви смесени оксиди: микроструктура и каталитична активност при разлагане на метанол.

2.1. Методи за получаване и физикохимично характеризиране на Ni-Fe-Ce оксиди.

Изходните мезопорести оксиди на Fe-Ce са подложени на предварително сушене при 433 K в продължение на два часа. Едновременно с това се приготвя 1 mL разтвор с подходяща концентрация на Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.74M). Носителят се поставя в хаван и бързо се накисва с предварително приготвения разтвор на никеловата сол. Сместа се оставя да изсъхне за един ден при стайна температура в сушилня. След това се калцинира при 773 K в муфелна пещ. Така синтезираните катализатори са обозначени: Ni/xFe_yCe_ox; Ni_xFe_yCe_ox където x и y е молното отношение на желязо и церий, теоретичното съдържание на никел е 8% тегл. (в дисертацията са използвани аналогични номенклатури, свързани с различни процедури на калциниране).

XRD дифрактограмите на синтезираните Ni/FeCe композити са представени на

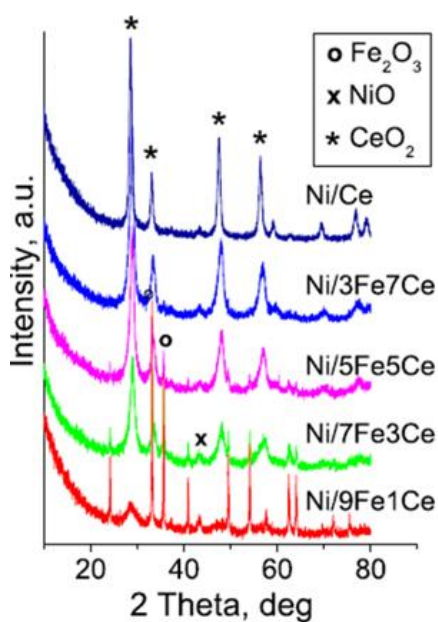


Figure 8. XRD patterns of Ni-decorated FeCe supports.

Фигура 8. Рефлексите при 28,5, 33,1, 47,5, 56,3, 76,7 и 79,1° съответстват на структура от кубичен флуоритен тип на церианит (JCPDS 34-0394). Пошироките рефкси в фифрактограмите на съдържащите желязо проби показват по-висока дисперсност на церия в тях (Таблица 2). Появата на допълнителни рефлексии при 24.1, 33.1, 35.6, 40.1, 49.4, 54.0, 62.3 и 63.9° се свързва с едновременното съществуване на ромбоядрична хематитна фаза.

Наличието на по-голяма част от хематитната фаза, в комбинация с по-слаба деформация на решетките на цериевия оксид и хематита в Ni-съдържащи аналози, показва, че процесът на модифициране с Ni

води

до частично разпадане на споделените Fe-O-Ce връзки. Наблюдаваните допълнителни слаби рефлексии при 37,3, 43,4 и 63,1° могат да бъдат приписани на фино диспергиран NiO (JCPDS 89-7131). EDS изображенията показват, че частиците Ni са разпръснати в цялата FeCe матрица, като за предпочитане те са разположени в близост до интерфейса цериев диоксид-желязо (Фигура 9).

Мьосбауеровите спектри при стайна температура представляват наслагване на секстети и дублети. Секстетните компоненти с изомерно отместване от 0,37-0,39 mm s⁻¹ и хиперфино поле от около 51 T се приписват на α-Fe₂O₃, със среден размер на кристалите над

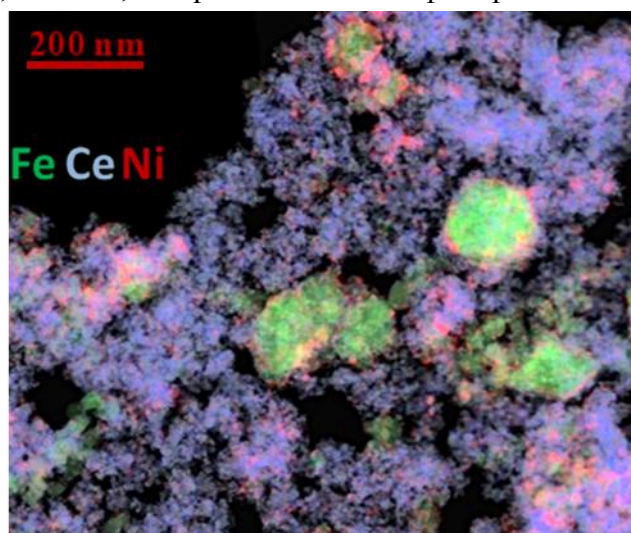


Figure 9: EDS images of Ni₅Fe₅Ce₇₇₃

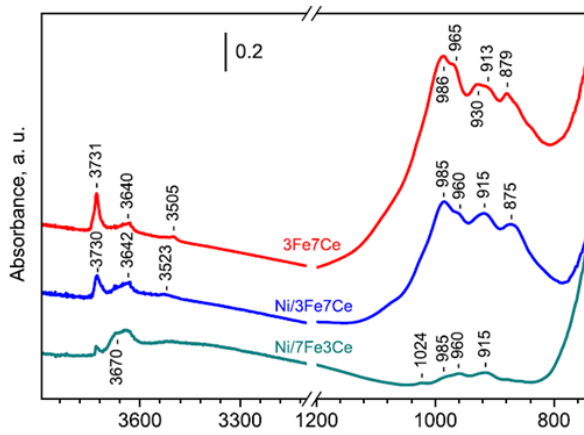


Figure 10. Background FTIR spectra of activated 3Fe₇Ce, Ni/3Fe₇Ce, and Ni/7Fe₃Ce.

10-12 nm. Вариациите в относителната част на тези компоненти показват, че сегрегацията на хематита е улеснена от увеличаването на съдържанието на желязо в пробите, както и от калцинирането на носителите при по-високи температури. Увеличаването на секстетните компоненти след модифицирането с Ni доказва допълнителна сегрегация на хематитната фаза по време на процедурата на модификация. FTIR спектри на избраните активирани композити са показани на Фигура 10. Линиите при са. 3730 и 3640 cm^{-1} са приписани на хидроксилни групи, вероятно съответно от тип Fe–OH и Ce–OH. Спектрите показват, че по време на процедурата на импрегниране Ni^{2+} йони взаимодействат предимно с 3730 cm^{-1} хидроксилни групи, тъй като тази линия се появява със силно намален интензитет в спектъра на съдържащия никел материал. Разбира се, макар и по-слабо, взаимодействието на Ni-йони с мостовите хидроксиди, както и с основните кислородни аниони на цериеви и хематитоподобни структури не може да бъде напълно игнорирано.

Молекулите сонди се използват широко за характеризиране на различни повърхностни места. Изборът на подходяща сонда е от съществено значение за получаване на правилна информация. За оценка на катионните центрове често се използват NO и CO. NO образува нитрозил с катиони на преходни метали като Fe^{2+} и Ni^{2+} , но не и с Ce^{3+} и Ce^{4+} , което позволява селективно откриване на Fe^{2+} и Ni^{2+} в нашите проби.

Адсорбцията на NO при стайна температура върху активирани $3\text{Fe}7\text{Ce}_{773}$ доведе до появата на силна линия при 1819 cm^{-1} с нискочестотно рамо при 1732 cm^{-1} (Фигура 11), който се отдава на $\text{Fe}^{2+}\text{-NO}$. Наблюдението на Fe^{2+} се дължи на авторедукцията на Fe^{3+} при термо-вакуумно третиране. Високият интензитет на линиите, съответстващи на повърхностните нитрозилни групи, показва наличието на значително количество координационно ненаситени железни йони. Когато NO се адсорбира при стайна температура върху пробата $\text{Ni}/7\text{FeCe}_{773}$, интензитетът на линията $\text{Fe}^{2+}\text{-NO}$ при 1819 cm^{-1} е силно намален. Това съответства на наблюдаваното

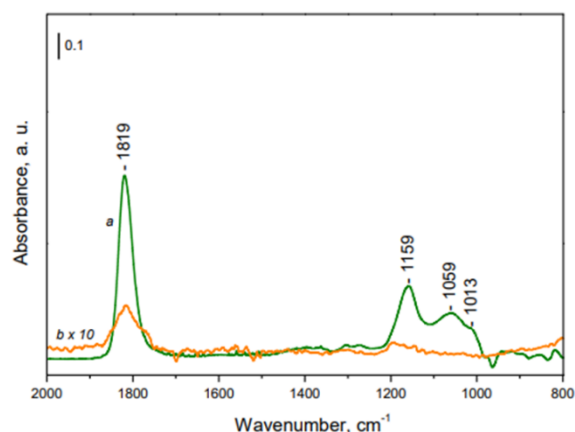


Figure 11. FTIR spectra of NO (5 mbar equilibrium pressure) adsorbed at room temperature on $3\text{Fe}7\text{Ce}$ (a) and $\text{Ni}/7\text{Fe}3\text{Ce}$ (b).

образуване на големи хематитни частици, където броят на желязните катиони, разположени на повърхността, е много нисък.

FTIR спектрите на CO, адсорбиран при 100 K върху 3Fe7Ce_773 и Ni/3Fe7Ce_773, са много сходни (Фигура 12).

Две линии, при $2177\text{--}2176$ и 2158 cm^{-1} , доминират в карбонилната област при високо покритие. Евакуацията при 100 K води до бързо намаляване на интензитета на лентата при 2158 cm^{-1} , което води до разкриване на друга линия при са. 2169 cm^{-1} . Тази линия също намалява по време на евакуация, последвана от линията при 2177 cm^{-1} . След продължителна евакуация при 100 K, слабите карбонилни ивици остават в областта $2190\text{--}2175\text{ cm}^{-1}$. Линиите при 2177 и 2169 cm^{-1} са приписани на $\text{Ce}^{4+}\text{--CO}$ комплекси. Линията при 2158 cm^{-1} се дължи на наличието на Н-свързан CO. Както беше предложено, балансът на заряда на решетката в бикомпонентните носители, който се появява поради изоморфното заместване на Ce^{4+} йони с понисковалентни Fe^{3+} йони, се компенсира чрез

образуването на кислородни ваканции и повърхностни хидроксилни групи. Наблюдаваното червено изместване с $100\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ на линията $\nu(\text{OH})$ при 3730 cm^{-1} след адсорбция на CO доказва относително висока киселинност на съответните хидроксилни групи. Тази висока киселинност обяснява направеното по-горе наблюдение, че по време на процедурата на импрегниране, Ni^{2+} йони взаимодействат предимно с 3730 cm^{-1} хидроксилни групи

2.2. In situ FTIR механични изследвания на разлагането на метанол.

Всички спектри са регистрирани след предварително вакуумиране на пробата при 723 K (523 K за първия спектър). За активираните проби беше установена появата на крайни ($\nu(\text{OC})$ при 1107 cm^{-1}) и мостови ($1060\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$) метокси групи (Фигура 13). След първия цикъл се наблюдава трансформация на крайните и частично на

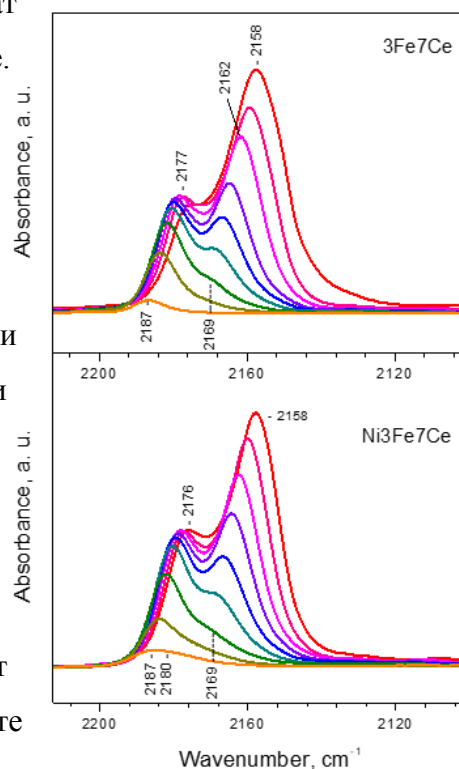


Figure 12. FTIR spectra of adsorbed at 100 K CO on 3Fe7Ce and Ni3Fe7Ce at different coverage.

мостовите метокси групи в нови мостови видове, наблюдавани при 1075-1070 cm^{-1} . Подобен ефект е описан за CeO_2 и се дължи на образуването на (под)повърхностни свободни места за кислород. Наблюдава се намаляване на интензитета на $\nu(\text{OC})$ с повишаване на температурата на взаимодействие и то е свързано с промяната в състоянието на повърхността под реакционната среда. Ефектът е слаб при носителя $3\text{Fe}7\text{Ce}$ (Фигура 13-А), но се подобрява след модифициране с никел (Фигура 13-В). С богатите на желязо $\text{Ni}/7\text{Fe}3\text{Ce}$ катализатори практически не се наблюдават метокси видове при пробите, третиран с метанол при 673 К и по-висока (Фигура 13-С). Това показва намаляване на повърхността на активния оксид поради редукция. За да се получи информация за евентуалните междинни видове, спектрите бяха записани след взаимодействие с метанол при различни температури и при охлаждане в присъствието на газова фаза (Фигура 14)

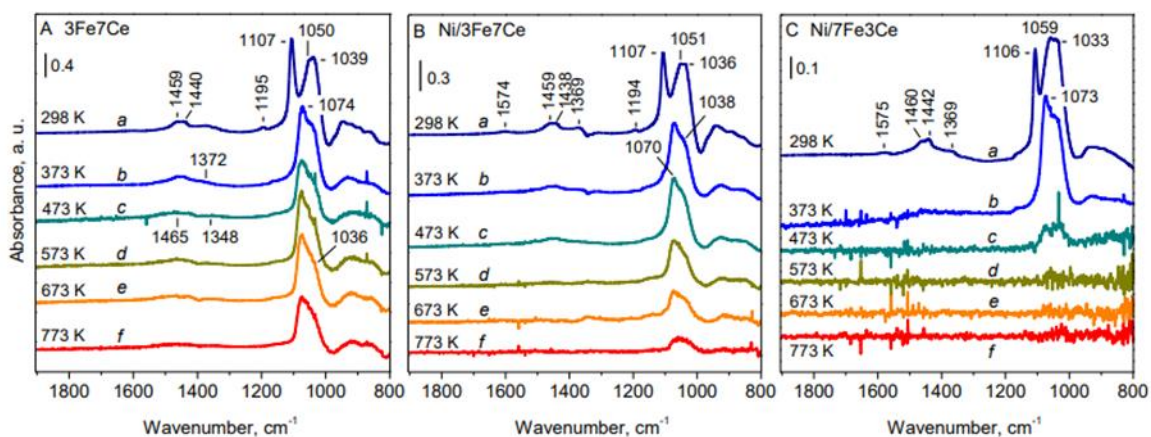


Figure 13: FTIR spectra of methanol (10 mbar equilibrium pressure) adsorbed at room temperature on $3\text{Fe}7\text{Ce}$ (panel A), $\text{Ni}/3\text{Fe}7\text{Ce}$ (panel B) and $\text{Ni}/7\text{Fe}3\text{Ce}$ (panel C). Spectra a: samples heated in methanol at 373 K followed by cooling to RT; Spectra b-e: samples heated in methanol at the noted temperatures, followed by cooling to RT. The sequence of the spectra recording is from up to bottom.

Третирането с метанол в диапазона 373–473 К води до появата на формиати (линии при около 1590–1574, 1372 и 1332 cm^{-1}), които с повишаване на температурата бяха допълнително трансформирани в карбонати (линии при приблизително 1465 и 1340 cm^{-1}). Трябва да се обърне внимание, че не са наблюдавани карбонати в спектрите на $\text{Ni}/7\text{Fe}3\text{Ce}_{773}$ катализатора. С повишаването на температурата повърхностните метокси групи лесно се трансформират в бидентатни формиати и карбонати (Фигура 14). Това провокира редукционни трансформации в твърдото вещество, което показва участието на решетъчен кислород в образуването на междинните продукти. Разлагането на повърхностните формиати и карбонати осигурява образуването на водород и CO_2 в газовата фаза.

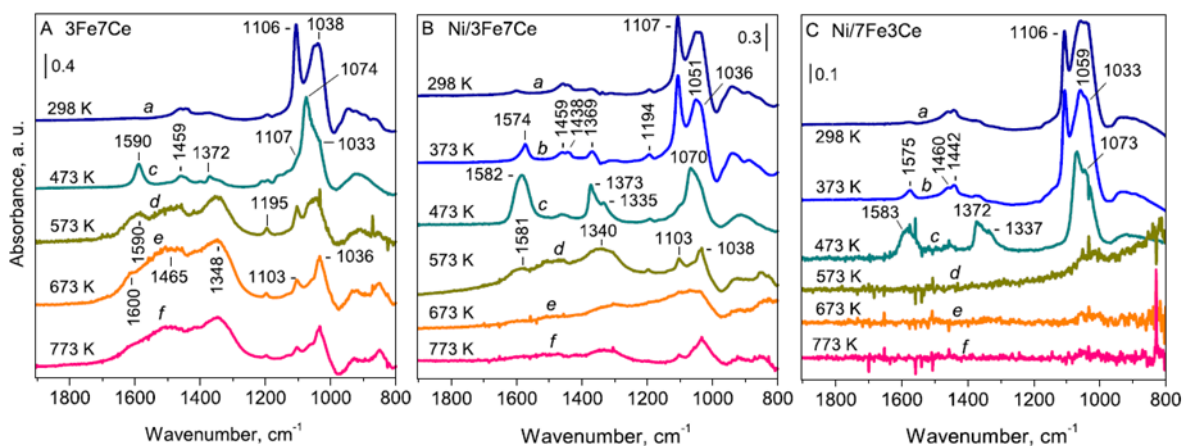


Figure 14. FTIR spectra of surface species formed on samples treated with methanol at different temperatures, followed by cooling to RT: 3Fe7Ce (A), Ni/3Fe7Ce (B), and Ni/7Fe3Ce (C). Before each treatment with methanol, the samples were treated in vacuum, fresh samples were activated at 573 K, and then the samples treated with methanol were evacuated at 723 K. The sequence of the spectra recording is from top to bottom. The spectra are background-corrected.

Не е изключено образуването на метан, провокирано от разкъсването на С-О връзката в повърхностните метокси групи с участието на съседни Луисови киселинни (ненаситени метални йони) и основни (решетъчни кислородни йони) центрове на носителя. Алтернативен механизъм може да бъде взаимодействието на повърхностните метокси групи с разположените в близост до тях формиатни междинни продукти до метилформиатни видове и тяхното бързо разлагане до CH₄ и CO₂.

Може да се предложи синергичен механизъм на образуване на метокси групи върху Fe-O-Ce дефектите и тяхното по-нататъшно разлагане чрез преобладаващо разкъсване на С-Н връзката към СО и водород върху съществуващите близки Ni⁰ частици и това се потвърждава от липсата на формалдехид в газовата фаза.

2.3. Каталитични резултати от смесени метални оксиди в Ni/Fe-Ce, в реакцията на разлагане на метанола (MD).

Температурните зависимости на превръщането на метанол върху Ni-модифицирани железни и цериеви оксиди са показани на Фигура 15. Всички материали показват силно увеличение на каталитичната активност над 550 K и за повечето от тях е постигнато около 100% превръщане дори под 600 K. Кривите на превръщане на

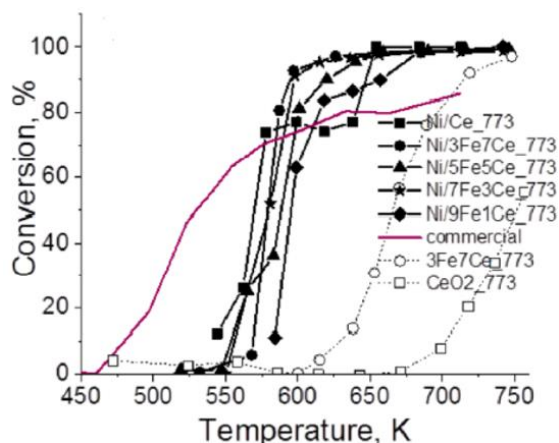


Figure 15. Temperature dependence of methanol decomposition on Ni-decorated samples with different compositions. Selected supports and a Cu-containing commercial catalyst are presented for comparison

всички Ni модификации бяха по-стръмни и значително изместени към по-ниски температури в сравнение със съответните цериево-железни оксидни носители (Фигура 15), което добре демонстрира промоционалния ефект на модифицирането с никел върху каталитичната активност.

В допълнение, материалите, съдържащи Ni, показват над 80–90% селективност към CO (Фигура 16). Съотношението H_2/CO е близо до 2 и CO_2 (до 10–15%), а незначителни количества метан (до 2–3%) също са открити като странични продукти. За сравнение, около 80 и 45% метан са регистрирани съответно за референтните носители CeO_2 и $3Fe7Ce$.

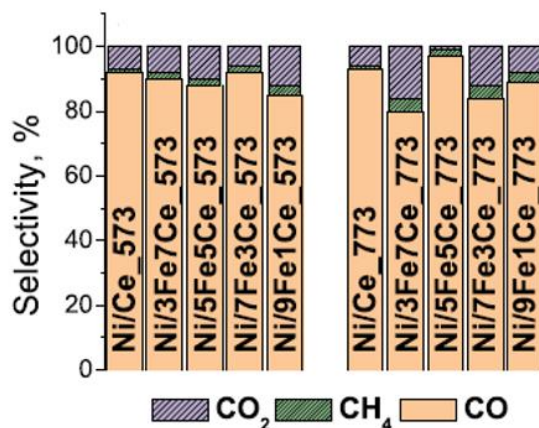
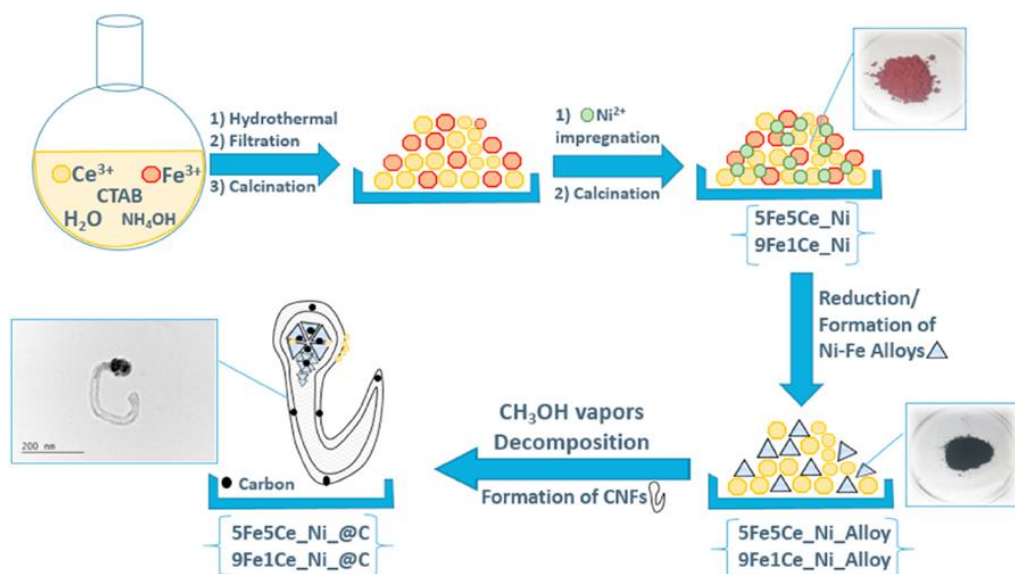


Figure 16: Products' distribution at 50% conversion.

3. Каталитично поведение на мезопорести Ce–Fe–Ni наноконпозити, капсулирани в въглеродни нановлакна в реакция на отделяне на кислород.

3.1. Методи за получаване и физикохимично характеризиране.



Scheme 1: Schematic illustration of the synthetic procedure adopted for the synthesis and encapsulation of the catalysts within CNFs, and related nomenclature of catalysts.

XRD дифрактограмите на първоначалните Ni–Fe–Ce оксиди и техните модификации са показани на фигура 17.

Кристалните фази, получени за смесените метални оксиди на Fe-Ce-Ni, включват церианит, хематит и бунсенит, както беше обсъдено в предишните глави.

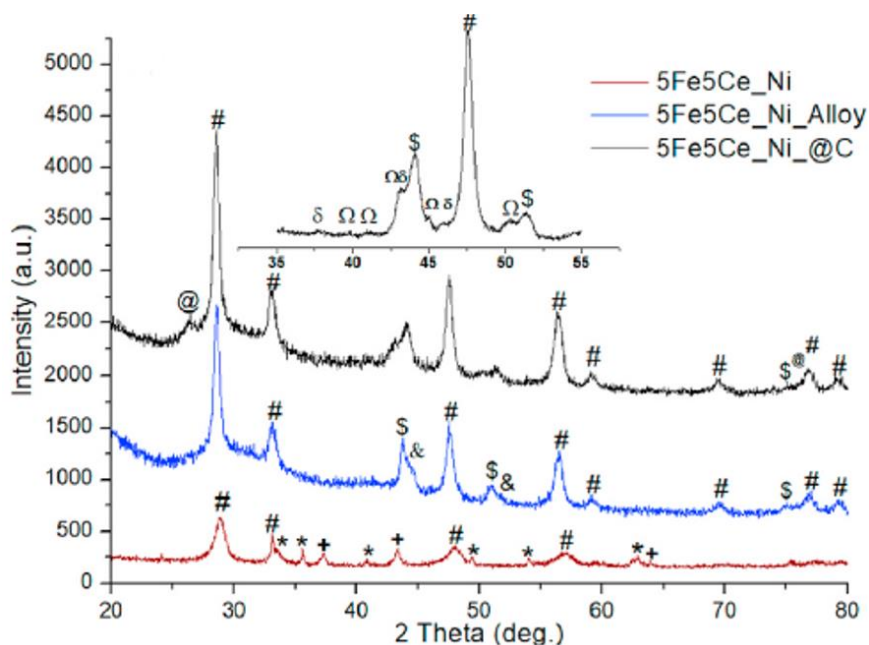


Figure 17: XRD patterns of 5Fe5Ce_Ni –based materials, the correspondence of the peaks is indexed as follows: (#) CeO₂, (*) Fe₂O₃, (+) NiO, (\$) (Ni,Fe)-Alloy, (&) Ni, (@) Graphite-2H, (δ) Fe₃C, (Ω) Fe₅C₂. Inset: magnification of the 2θ range between 35° and 55°.

След обработката във водородна атмосфера (Фигури 17, проба 5Fe5Ce_Ni_Alloy), рефлексите на церианита все още се регистрират. Наблюдаваното леко увеличение на параметрите на цериевия диоксид след редукия може да се дължи на освобождаването на вградените в цериевия диоксид железни йони и генерирането на допълнителни кислородни ваканции в него. Редукционните трансформации на изходните смесени оксиди също се потвърждават с появата на допълнителни рефлекси при $2\theta = 43,7^\circ, 50,8^\circ, 74,6^\circ$ и $2\theta = 44,5^\circ, 51,6^\circ, 76,3^\circ$, типични за Ni-Fe сплави (JCPDS 38-0419) и съответно метален Ni (JCPDS 01-071-4655). Като цяло размерът на кристалите на металните фази е под 35 nm, което показва, че цериевият оксид пречи на тяхната агломерация. Процесът на нанасяне на въглеродно покритие, извършен върху редуцирани катализатори (фигури 17 в черно), води до появата на рефлекси при $2\theta = 37,8^\circ, 39,8^\circ, 40,7^\circ, 42,8^\circ, 45^\circ$ и 46° (на увеличението на фигура 17) на FeC₃ (JCPDS 35-0772) и на рефлекси при $2\theta = 40,9^\circ, 43,3^\circ, 44,2^\circ, 45^\circ, 46,5^\circ, 50^\circ, 50,3^\circ$, приписващи се на Fe₅C₂ (JCPDS 51-0997). Карбидите са в съвместно съществуване с NiFe сплав и наночастици Ni⁰, докато рефлексът при $2\theta = 26,5^\circ$ в двете проби (5Fe5Ce_Ni_@C и 9Fe1Ce_Ni_@C) е свързано с (002) равнината на графит-2H (JCPDS 41-1487).

За да се оценят текстурните промени в изследваните образци, бяха извършени измервания на N₂-физисорбция. Кривите на абсорбция-десорбция могат да бъдат класифицирани като изотерми от тип IV-а, типични за мезопорестите твърди вещества, и за двете серии катализатори (на базата на 5Fe5Ce_Ni и на базата на 9Fe1Ce_Ni). Регистрираният хистерезис, от друга страна, може да бъде класифициран като тип H3. Липсата на резки спадове в кривата на десорбция предполага цилиндрични пори с гърловини на порите без свиване. Растежът на въглеродните нановлакна около наночастиците след обработката в метанол причинява предвидимо увеличение на специфичната повърхност на пробите. Значително по-високият S_{ВЕТ} за 5Fe5Ce_Ni_@C в сравнение с 9Fe1Ce_Ni_@C може да се дължи на по-голям растеж на въглеродния компонент, съчетан с развитието на значителна част от микропори.

Table 3: BET surface area (S_{BET}), micropores specific surface area (S_{micro}), total pore volume (V_{tot}) and average pore diameter (D_{pores}) of 5Fe5Ce_Ni based and 9Fe1Ce_Ni based materials.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{tot} (cc/g)	D_{pores} (nm)	S_{micro} (m^2/g)
5Fe5Ce_Ni	60	0.25	10.6	–
5Fe5Ce_Ni_Alloy	57	0.24	6.6	–
5Fe5Ce_Ni_@C	154	0.77	3.8	16
9Fe1Ce_Ni	32	0.18	13.3	–
9Fe1Ce_Ni_Alloy	41	0.22	13.5	–
9Fe1Ce_Ni_@C	84	0.33	3.8	0.8

Изображенията с висока разделителна способност на Фигура 18-С изясняват наслояването и присъствието на изкривените кристалографски равнини на графит-2H ($3,1 \text{ \AA} - 3,34 \text{ \AA}$), стойности, потвърдени за пробите от моделите SAED, показани на Фигура 18-Е. Фигура 18-Д показва d -разстояние от около $2,7 \text{ \AA}$, идващо от частици, прилепнали към външната стена на нановлакната, и дължащо се на равнината (200) на CeO_2 , която очевидно не изглежда да участва активно в процеса на растеж на влакната.

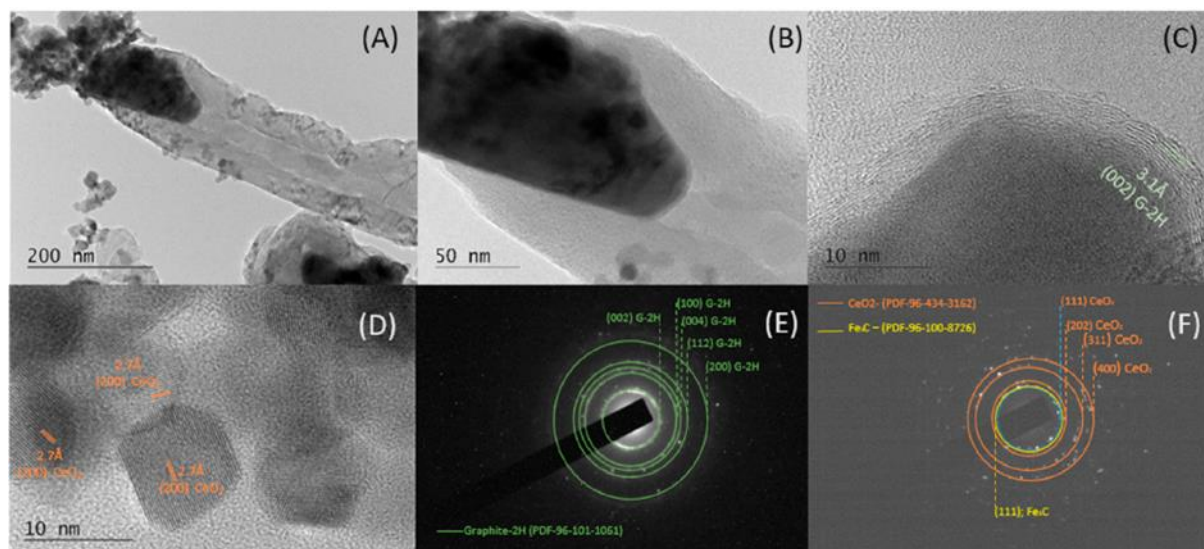


Figure 18: TEM images of the sample 5Fe5Ce_Ni_@C. (a) 40k of magnification. (b) 100k of magnification. (c) 600k magnification first spot. (d) 600k magnification second spot. (e) SAED first spot. (f) SAED second spot.

Въглеродните нановлакна (CNFs) на Фиг. 18-А могат да бъдат класифицирани с номенклатурата "bamboo-like" CNFs или "stacked-cups"-CNFs, поради характерната бамбукова структура на ствола на влакното. Механизмът предложен за растежа на CNF може да бъде разделени на три основни фази: (I) разлагане на органичната

молекула върху активната метална повърхност, (II) дифузия на въглерод вътре в металната частица и образуване на термодинамично по-стабилни карбиди, (III) насляване на графит и капсулиране на наночастицата с образуването на "въглеродна рестрикция", която ще действа като място на нуклеация за последващия растеж на нанотръбата до образуването на ново място на нуклеация и последващо образуване на втори сегмент.

3.2. Каталитична активност при електролитно разделяне на вода - полуреакция на реакцията на отделяне на кислород в алкална среда.

Волтамограмите с линейно сканиране на проби на основата на 5Fe5Ce_Ni, проведени при стайна температура в деаериран 1 M KOH воден разтвор, са показани на Фигура 19. Въз основа на показаните криви може лесно да се забележи, че редукционната

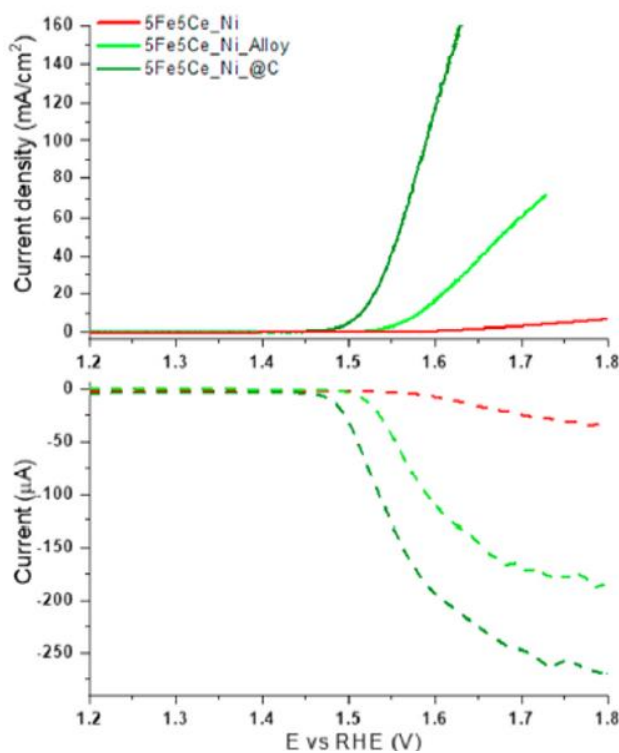


Figure 19: Linear sweep voltammetry at 5 mV/s, 1800 rpm in 1 M KOH for 5Fe5Ce_Ni-based materials.

обработка и последващото капсулиране във въглерода нановлакна от смесени метални оксиди, значително повишават плътността на тока (j), произведен по време на OER, намалявайки свръхпотенциала (η). Линейните волтаметрични криви показват най-напред слабата активност на катализаторите, съставени от смесени метални оксиди с плътност на тока по-малка от 10 mA/cm^2 при $1,8 \text{ V vs RHE}$ (свръхпотенциал от 570 mV), Редукционната обработка и последващото образуване на металните частици вътре в катализаторите видимо подобряват активността към OER реакцията, което води пробите

5Fe5Ce_Ni_Alloy да представят свръхпотенциал при 10 mA/cm^2 , съответстващ на 340 mV . Работата и на двете серии катализатори се подобрява значително след частичната трансформация на металните видове в карбиди и последващото им капсулиране в рамките на въглеродните нановлакна. Всъщност пробата 5Fe5Ce_Ni_@C показва (при

същото количество катализатор, нанесен върху RRDE като другите) свръхнапрежение от 280 mV при 10 mA/cm². Катализаторите, съдържащи CNFs, при същите или подобни работни условия, показват по-ниски или поне конкурентни стойности на свръхпотенциал, в сравнение с IrO₂ или базирани на търговски Ir катализатори за OER в алкална среда (напр. IrO₂ с $\eta = 281$ mV).

3.3. Електрохимична импедансна спектроскопия (EIS).

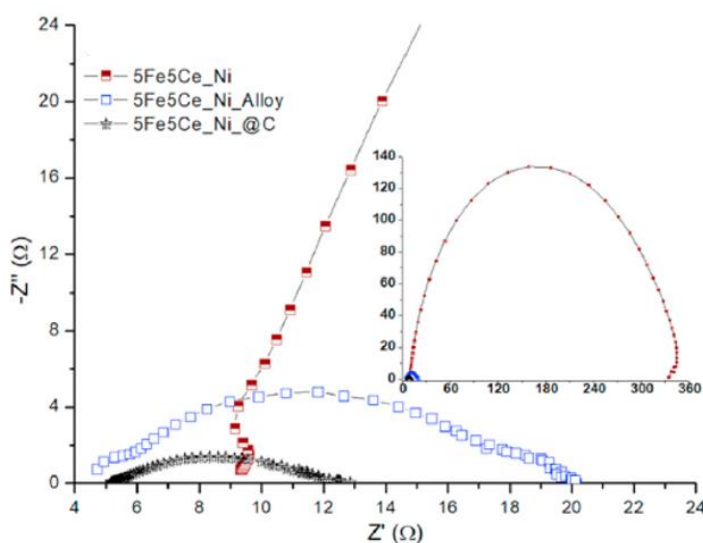


Figure 20: Nyquist plots of 5Fe5Ce_Ni-based catalysts, carried out at 1.6 V vs RHE with 10 mV of amplitude (r.m.s.). The inset is the overview.

Диаграмите на Найкуист за образците са показани на Фигура 20. Наблюдава се пълен полукръгъл цикъл за всеки случай на изследване, пробите 5Fe5Ce_Ni имат общо поляризационно съпротивление (R_p), съответно от 338 Ω. Такива високи стойности обикновено се считат за пропорционални на еднакво високото съпротивление на пренос на заряд от катализаторите. Редуцираният

катализатор показва огромно намаление на R_p , равно на 14,2 Ω, това може да се дължи на фина дисперсност на наночастици от Ni⁰ и Ni-Fe сплави в CeO₂, което се отразява в по-ефективно синергично действие в процеса на пренос на заряда. При базираните на CNF катализатори, пробата 5Fe5Ce_Ni_@C показва R_p равно на 7,8 Ω. Показаното по-ниско увеличение на имагинерния компонент на импеданса ($-Z''$) заедно с полукръг с по-малък диаметър в нискочестотната зона, са доказателство за подобряване на свойствата за пренос на заряд и електрони, и на капацитивните характеристики на CNF в сравнение със съответните им прекурсори.

3.4. Циклична волтаметрия (CV), електрохимично активна повърхност (EASA).

Проведени са циклични волтаметрични изследвания за синтезираните композити, първо в диапазона на потенциала между 0,05 и 1,15 V vs RHE при скорост на

сканиране от 0,02 V/s. Фигура 21 показва волтамограмите на изследваните катализатори при стайна температура в деаериран разтвор на 1 М КОН. Не "правоъгълната" форма на волтамограмите показва важен принос на псевдокапацитивния характер на процеса в рамките на гореспоменатия потенциален диапазон, от който обаче може да се оцени разликата в абсолютната площ под CV кривите (AUC), която следва положителен растеж в реда: смесени метални оксиди < редуцирани метални оксиди << CNFs.

Както е възможно да се забележи, тенденцията на нарастване на капацитета е доста подобна на тенденцията на анодното нарастване в OER реакцията (Фигура 19), което води до заключението, че увеличаването на плътността на тока, последвано от понижаване на свръхпотенциала, е свързано не само до прогресивно подобряване на вътрешния механизъм за пренос на заряда на катализаторите (както се вижда от EIS анализа на Фигура 20), но

се дължи и на увеличаване на следните характеристики:

- 1) достъпна електрокаталитично-активна повърхност (ECSA);
- 2) активните центрове непосредствено присъстващи на интерфейса електролит-електрод;
- 3) възможни активни центрове, образувани от процеси на активиране, които възникват при активирането на въглеродните ръбове при увеличаване на потенциалите.

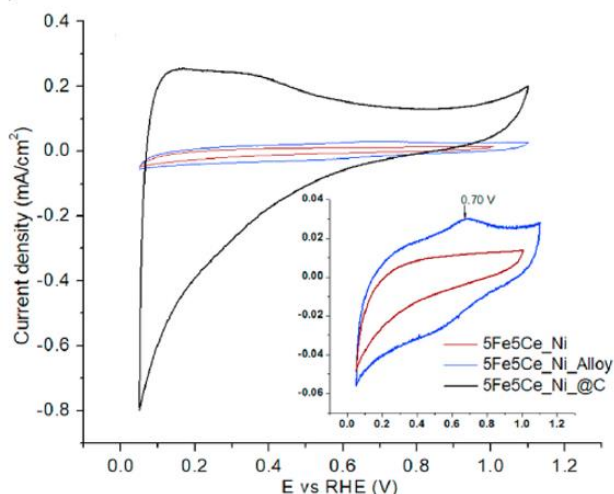


Figure 21: Cyclic voltammograms of 5Fe5Ce_Ni-based materials, in the potential range between 0.05 and 1.15 V vs. RHE at the scan rate of 0.02 V/s inset: enlargement of the CV profiles of 5Fe5Ce_Ni and 5Fe5Ce_Ni_Alloy.

Table 4: Electro-kinetic parameters for OER including: the overpotential (η), iR-corrected, at 10 and comparison between active surfaces (m^2/g).

Sample	BET-SA (m^2/g)	ECSA (m^2/g)	η iR-free, $j=10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (mV)
5Fe5Ce_Ni	60.13	–	>570
9Fe1Ce_Ni	32.1	–	450
5Fe5Ce_Ni_Alloy	57.3	0.65	340
9Fe1Ce_Ni_Alloy	41.6	0.49	390
5Fe5Ce_Ni_@C	154.4	7.27	280
9Fe1Ce_Ni_@C	84	9.21	280

4. Ni-Sn сплави, нанесени върху $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$: каталитично поведение при риформинг на воден разтвор на етилен гликол (APR-EG) в променлива реакционна среда.

4.1. Методи за получаване и физикохимично характеризирание.

За реакцията на APR-EG_{6%} бяха приготвени три основни катализатора с различни тегловни проценти калай, но със същия теоретичен тегловен процент никел. За целта се използват различни тегловни проценти калай (2,5% тегл., 5% тегл. и 10% тегл.) и 10% тегл. тегловни никел се добавят към 2g $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ носител. За да се подобри образуването на Ni-Sn сплави, трите смесени метални оксидни катализатора бяха подложени на процедура за редукция на водород в реактор с непрекъснат газов поток. Таблица 5 дава информация за катализаторите преди и след редукционния процес и техните референтни монометални аналози.

Table 5: Ni-Sn modified Ce-Zr oxide supports and the respective monometallic references.

Sample	Sn content, %wt.	Ni content, %wt.	Treatment medium
2.510SnNi-CZ	2.5	10	Static air
510SnNi-CZ	5	10	Static air
1010SnNi-CZ	10	10	Static air
2.510SnNi-CZ_red	2.5	10	hydrogen
510SnNi-CZ_red	5	10	hydrogen
1010SnNi-CZ_red	10	10	hydrogen
2.5Sn-CZ_red	2.5	-	hydrogen
5Sn-CZ_red	5	-	hydrogen
10Sn-CZ_red	10	-	hydrogen
10Ni-CZ_red	-	10	hydrogen

Обикновено 0,5 g редуциран катализатор се прехвърлят в реактора, съдържащ 6% тегл. воден разтвор на етиленгликол. Сместа се разбърква непрекъснато при 400 rpm. Реакторът се продухва с поток от азот и се поставя под налягане с начално налягане от 20 bar, което служи и като вътрешен стандарт за количественото определяне на газообразните продукти. След това реакторът се нагрява при 543 K и се държи при тази температура в продължение на 2 часа. Накрая реакторът се охлажда до стайна температура. Газообразните продукти се събират в газова торба за вземане на проби и се анализират на GC. След намаляване на налягането, течните продукти се събират и филтруват с 0.25 μm PTFE филтър и се анализират на HPLC и GC-MS. Експериментите за всички катализатори в списъка бяха проведени два пъти, като се започне от "стандартни" условия, като се използва начално pH=7 и след това при алкални условия, като се започне от начално pH=14.

За по-добро изясняване на относителния състав на видовете, присъстващи в биметалните катализатори, беше използвана ^{119}Sn -Мьосбауерова спектроскопия. Фигура 22 показва Мьосбауеровите спектри, получени от трите биметални проби в окислено и редуцирано състояние.

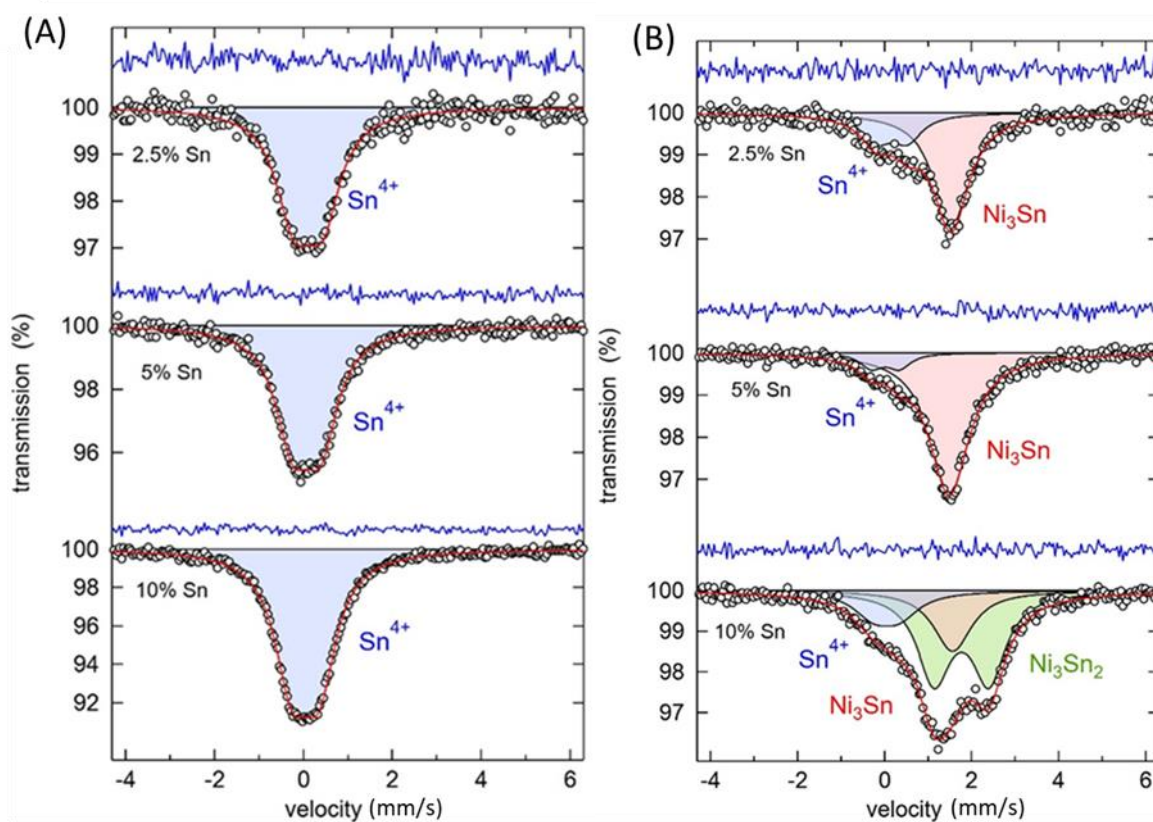


Figure 22: ^{119}Sn Mössbauer spectra of bimetallic NiSn supported on Ce-Zr-oxide for different Sn contents (2.5, 5, and 10%) for fixed Ni content (10%), in their oxidized form (A) and in their reduced form (B).

За смесените метални оксиди (Фигура 22-А) се вижда само един ефект, който може да бъде приписан на Sn^{4+} , вероятно поради наличието на SnO_2 . Фигура 22-В показва по-подробно изображение (от гледна точка на ядрената спектроскопия на калай) на металокаталитично активната фаза, използвана по време на реакцията, следователно след процеса на редукция и активиране на катализаторите. За всички проби в спектрите се виждат множество сигнали. За пробите с 2,5% и 5% Sn, спектрите са доминирани от синглет с изомерно отместване IS близо до 1,5 mm/s. Този ефект може да бъде приписан на Ni_3Sn частиците. Втори сигнал, близък до 0 mm/s, разкрива наличието на малко по количество Sn^{4+} , вероятно в SnO_2 . За образца с най-голямото съдържание на Sn (10%) спектърът е доминиран от дублет с IS = 1.8 mm/s и квадруполно разделяне QS = 1.2 mm/s, което е характерно за Ni_3Sn_2 . В допълнение, сигналите характерни за Ni_3Sn и Sn^{4+} се регистрират и тук. Много от калай-съдържащи фази в пробите, особено при редуцираните образци, ни дава възможност допълнително да си изясним процесите. Всъщност е интересно да се отбележи как пробата 2.510SnNi-CZ_red има концентрация на Sn^{4+} почти двойно в сравнение с пробата 510SnNi-CZ_red. Този Sn^{4+} може да бъде разпределен вътре в носителя както като фино диспергиран SnO_2 , така и като дефектен Sn^{4+} вътре в кристалната решетка на $\text{Ce}(\text{Zr})\text{O}_2$ носителя, като това би обяснило защо по време на процеса на редукция само малко количество калай, подложено на процеса на синтероване води до образуването на Ni_3Sn сплав. От друга страна, пробата 1010SnNi-CZ_red, съдържаща по-голямо количество калай от останалите редуцирани образци, също притежава по-голяма наличност и подвижност на калай по време на процеса на редукция и синтероване, което води до образуването не само от Ni_3Sn сплавта, но също и до получаване на сплав с по-висока концентрация на калай (Ni_3Sn_2). Също така от фигура 22 може да се отбележи, че не е регистрирано присъствие на Sn^0 .

На макроскопично ниво процесът на редукция не води до очевидни промени в текстурните характеристики на катализаторите. В ТЕМ изображенията (Фигура 23 А-В) може да се види, че размерът на съставните частици на катализатора остава почти непроменен след процеса на редукция, с по-голяма междучастичкова свързаност за проба 510SnNi-CZ_red, вероятно поради процеси на синтероване и коагулация на по-малките частици.

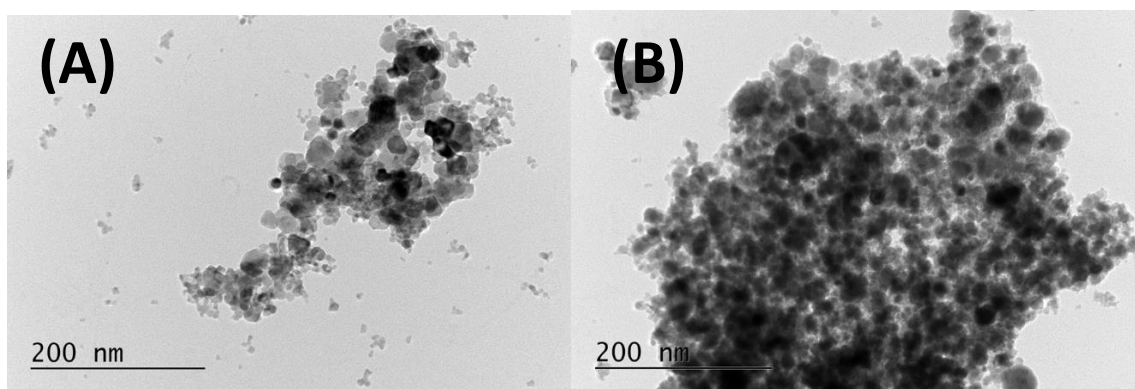


Figure 23: HR-TEM images of the selected sample 510SnNi-CZ (A) and 510SnNi-CZ_red (B) at 40k magnification.

Този процес на синтероване неизбежно засяга характеристиките на повърхността на тези порести катализатори. Техниката на физиосорбция на азот беше използвана за определяне на текстурните свойства и морфологичните характеристики на порестата структура на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ носителя и неговите модификации, импрегнирани с различни тегловни проценти на никел и калай. Таблица 6 показва текстурните параметри, получени от N_2 -физиосорбция, потвърждавайки хипотезата от наблюдението на HR-TEM изображенията (Фигура 23 А-В). Всъщност може да се види как повърхностната площ на носителя, първоначално равна на $105 \text{ m}^2/\text{g}$, е значително намалена първо след добавянето на Ni-Sn и впоследствие след процеса на редукция. Също и катализатора 510SnNi_CZ, който е притежавал добра повърхностна площ, претърпява драстично намаление поради междучастична коагулация.

Table 6: BET surface area, total pore volume (V_{tot}) and average pore diameter (D_{pores}) of SnNi-based materials in their oxidized state and of the sample 510SnNi-CZ_red.

Sample	BET (m^2/g)	V_{total} (mL/g)	D_{pores} (nm)
CZ-support	105	0.10	4.1
2.510 SnNi-CZ	49	0.11	9.1
510SnNi-CZ	95.1	0.14	6.2
1010SnNi-CZ	56.7	0.10	7
510SnNi-CZ_red	51.3	0.096	7.5

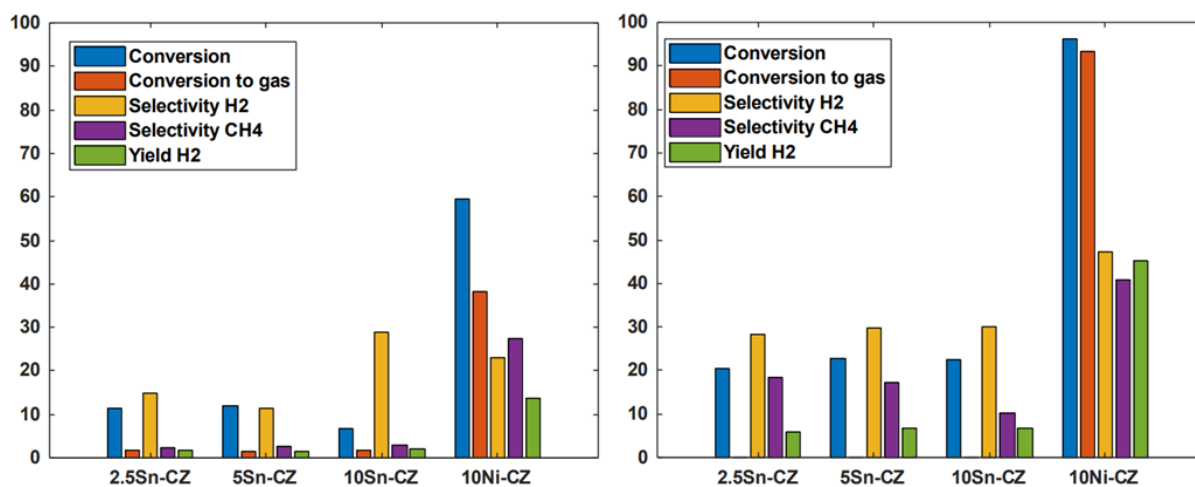
4.2. Каталитични свойства при APR на етилен гликол в променлива реакционна среда.

Както вече беше дефинирано подробно в параграф 4.1, текущите APR експерименти с етиленгликол (6% тегл.) (APR-EG) бяха проведени в периодичен реактор и при експерименталните условия, обобщени в таблица 7.

Table 7: Experimental conditions in the APR-EG reaction in Standard and Alkaline environment.

Initial Pressure [bar]	20
Temperature [°C]	270
Feed Concentration [%wt]	6
Feed	Ethylene Glycol
Agitation [rpm]	500
Catalyst amount	0.5g

Експерименталните резултати, показани на фигура 24, представят няколко от предимствата при използването на биметален катализатор и при правилен избор на реакционна среда за високо селективен добив. Първата оценка, която може да се направи, се отнася до съществената разлика в добива на H₂ между монометалните и биметалните катализатори, работещи при стандартни условия, както и за тези, работещи в алкална среда. Следователно може да се види, че този добив е около десет пъти по-висок в алкална среда, отколкото в среда с неутрално рН. Може също така да се види на същата фигура, че и при двете условия на работа монометалният никелов катализатор (10Ni-CZ) проявява пропорционално по-висока активност от монометалния и биметалния си аналози.



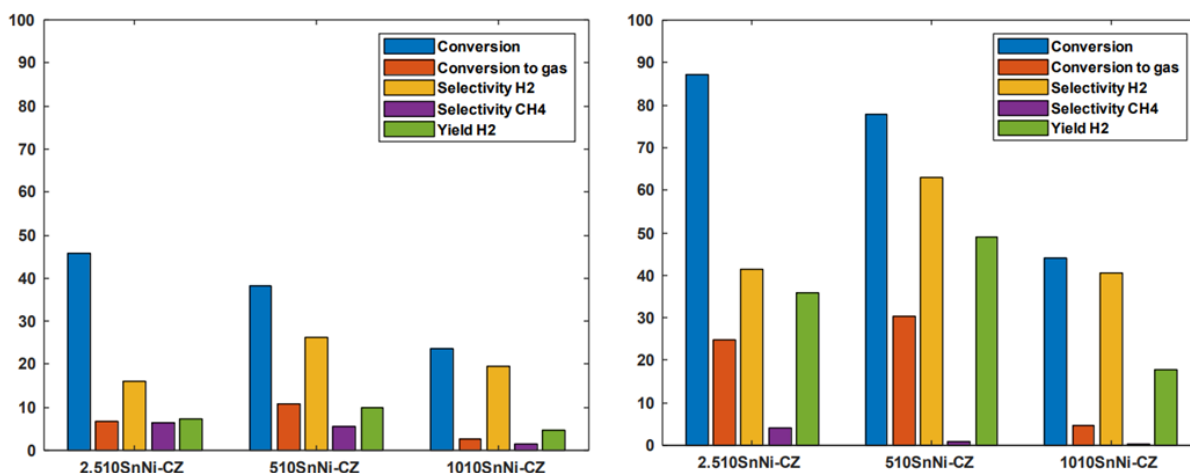


Figure 24: Overview results - Aqueous phase reforming of 6%wt EG aqueous solution. For the monometallic references at standard conditions - initial pH=7 (top panel left) at alkaline conditions – initial pH 14 (top panel right); And for bimetallic catalysts at standard conditions - initial pH=7 (bottom panel left) at alkaline conditions – initial pH 14 (bottom panel right).

По-висока конверсия на етиленгликол и дори приблизително добър добив на водород се очаква от никеловия катализатор, тъй като е известно, че е метал, особено активен в процесите на риформинг, но високата му селективност за производство на метан е особено добре известна. От фигура 24 е видно как използването на калай силно потиска селективността на никела за реакцията на метаниране. Ярък пример за това поведение може да се наблюдава чрез фокусиране върху резултатите, получени от катализаторите 10Ni-CZ и 510SnNi-CZ (и двата в редуцирано състояние по време на реакцията) в алкална среда (Фигура 24 десен горен и долен панел). Докато превръщането на етилен гликол е над 93% за катализатора 10Ni-CZ и селективността за водород е около 47%, селективността за метан е над 55%, което води до практически сравнимо производство на H₂ и CH₄. Катализаторът 510SnNi-CZ при алкални условия има значително различна производителност, въпреки че превръщането на етилен гликол е умерено намалено в сравнение с неговия монометален аналог (около 78% от EG е превърнат, Фигура 24 долния десен панел), неговата селективност за водород е малко по-висока (55%), но, както е показано, селективността за реакцията на метаниране е напълно потисната (селективност за CH₄ по-малко от 0,9%).

Фигура 25 показва концентрацията в g/L на повечето продукти от течната фаза, получени от APR реакциите.

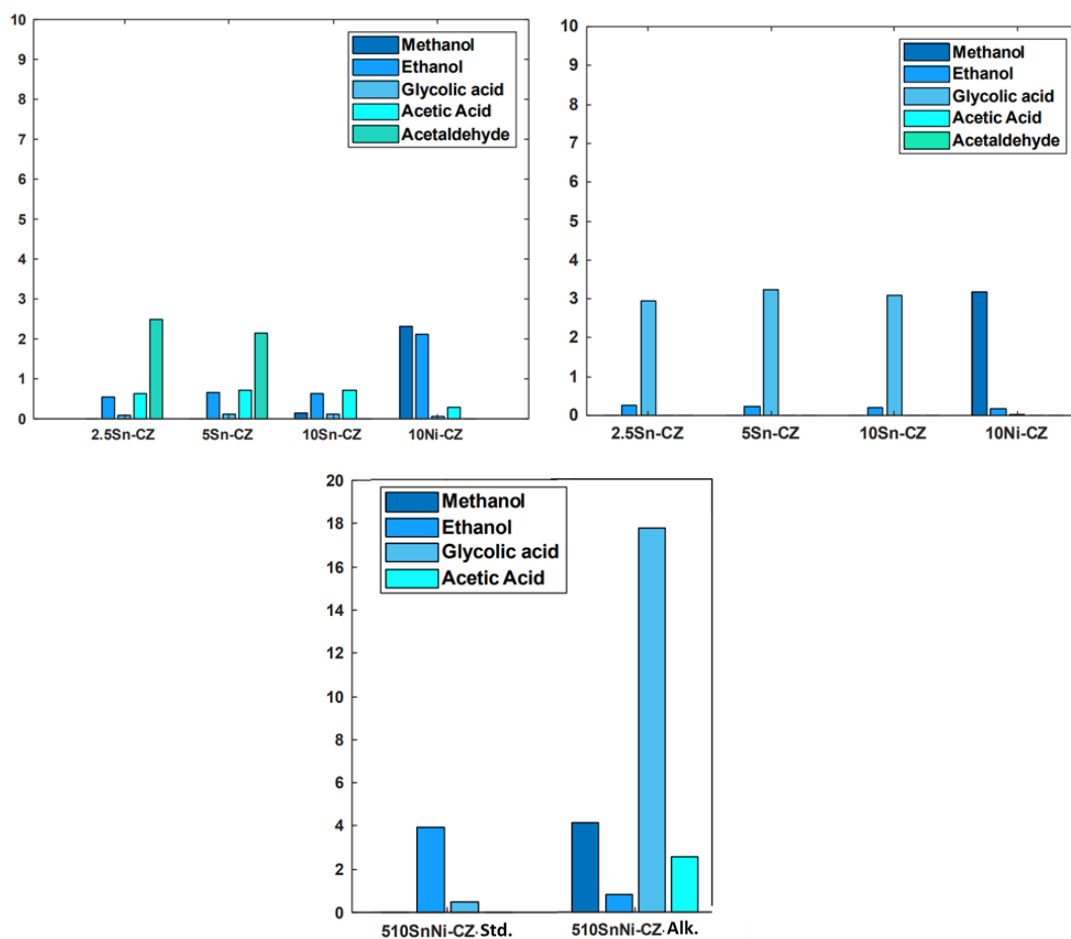


Figure 25: Liquid phase concentration [g/L] – Main products present in the liquid phase. At standard conditions - initial pH=7 (top left). At alkaline conditions – initial pH 14 (top right) for the monometallic samples and for a selected bimetallic sample (bottom centered).

Отново може да се види, че монометалните катализатори имат особено различен състав на течната фаза от обичайните продукти, които обикновено се намират в течната фаза след риформинг на етиленгликол. Както може да се види от 10Ni-CZ катализатора, работещ при стандартни условия, типичните продукти от тази реакция обикновено са късоверижни алкохоли, метанол и етанол, обикновено получени след фрагментиране на C-C и C-OH връзките на етиленгликола върху повърхността на катализатора. При нормални работни условия следователно изглежда, че реакцията на риформинг върху никелов катализатор представя само ограничен брой пътища за фрагментиране на етиленгликола, водещи до образуването на сложни продукти като карбоксилни киселини (в този случай оцетна киселина, Фигура 25) и по този начин вероятно карбоксилиране на метокси група. Хипотетичен отговор на този тип поведение може да се намери в резултатите, получени от газовата фаза за 10Ni-CZ катализатора при стандартни условия. Всъщност високата склонност

на този метал към реакцията на метаниране може да инхибира образуването на карбонилирани и карбоксилирани видове и по този начин в този случай образуването на оцетна киселина. Следвайки същата логика, монометалните калаени катализатори, като се има предвид тяхната ниска склонност към реакция на метаниране, имат подчертана склонност към реакция на карбонилиране на метоксилните групи, присъстващи на повърхността на катализатора, и към образуването на добро количество ацеталдехид като основен компонент. Въпреки че следват сложен механизъм на получаване, теченофазните продукти на реакциите в алкална среда могат да бъдат определени като логично следствие от горното. Няма особени вариации по отношение на видовете, произведени от 10Ni-CZ катализатора в алкална среда, освен значителното производство на метанол за разлика от етанол, знак, че фрагментирането на C-C връзката на етиленгликола е предпочитано в алкална среда. Преобладаващото образуване на гликолова киселина в калаените монометални проби, работещи при алкални условия, може да бъде следствие от хидроксилиране на ацеталдехид, въпреки че механизмът на реакцията все още трябва да бъде изяснен. Биметалната 510SnNi-CZ проба, работеща при алкални условия, обаче показва комбинация от основното разпределение на продукта на двата монометални аналози, с подчертано предпочитание към механизма на фрагментация, управляван от калай, с преобладаващо образуване на гликолова киселина (Фигура 25, центрирано отдолу).

4.3. Анализ на отработените катализатори и възможен синергичен принос на носителя в реакцията на APR.

Предварителното изследване за разпознаването на кристалните фази, получени в катализаторите след APR-EG процесите, показва образуването на два различни цериеви карбоната. Тъй като единствените възможни източници на въглерод произтичат от процеса на риформинг, не е рисковано да се твърди, че в този случай подложката действа като колектор на въглеродни продукти от реакционната среда. Това поведение би могло в известен смисъл да благоприятства реакцията, изваждайки реакционните продукти (като CO) и по определен начин да дисбалансира реакционното равновесие в полза на по-масивно производство на водород и в ущърб на реакцията на метаниране. Носителят в такъв случай ще се държи синергично с металната активна фаза в процеса, в случая с Ni₃Sn сплавите.

ИЗВОДИ:

1) Демонстрирана е лесна синтезна процедура на наноразмерни мезопорести бикомпонентни цериево-железни оксиди в широк концентрационен диапазон с помощта на хидротермална техника и СТАВ като структурно-насочващ агент. Тези материали представляват сложна смес от различно заместени хематитни и цериевооксидни фази.

2) За първи път образуването на бикомпонентни цериево-железни оксиди се приема като различни пътища в схемата на един общ механизъм. Образуването на споделени Се-О-Fe структури чрез вмъкване на Fe^{3+} в решетката на церия е само първата стъпка от взаимодействието. При ниско съотношение Fe/Ce, компенсирането на баланса на заряда на решетката се осъществява предимно чрез образуването на мостови ОН групи. При по-високо съотношение Fe/Ce, лесната компенсация на баланса на заряда на решетката от Fe^{3+} йони насърчава образуването на Fe-О-Fe структурни единици в цериевия оксид. Предложеният механизъм разкрива правилното разбиране на връзката между фазовия състав, текстурата и структурните характеристики на бикомпонентните материали и тяхното каталитично поведение в различни редокс процеси, какъвто е разлагането на метанол.

3) Бикомпонентните материали могат да се разглеждат като силно дефектна цериевооксидна матрица, в която се наблюдава стабилизиране на изолирани Fe^{3+} йони и хематитоподобни структури. Тяхното съотношение може да бъде ефективно контролирано от съотношението Fe/Ce и/или използваните условия на получаване, като естеството на разтворителя, утаяващия агент, подхода на освобождаване на темплейта и температурата на калциниране.

4) Промените в съотношението Fe/Ce, както и температурата на калциниране, регулират образуването на твърд разтвор $Fe_xCe_{1-x}O_2$ и сегрегацията на структури от цериев- и железен оксид. Тяхното съотношение влияе по комплексен начин на околната среда и стабилизирането на нанесените върху тях NiO частици.

5) Чрез нанасяне (grafting) на Ni наночастици върху мезопорести цериево-железно оксидни носители могат да бъдат произведени високоактивни и стабилни за работа в широк температурен диапазон катализатори за разлагане на метанол. Наслагването на ефектите, произтичащи от повишаване на термичната стабилност поради включването на Fe в цериевия оксид и от увеличаване на окислително-редукционната способност в присъствието на Ni, подобрява каталитичната активност

на NiFeCe композитите при по-висока температура. В допълнение, FeCe носителите осигуряват генериране на повърхностни метокси междинни продукти, чиято трансформация се подпомага от фино диспергирани NiO частици, разположени на границата между фазите, съдържащи церий и желязо.

б) Фазовият състав на катализатора се променя значително под влияние на реакционната среда. Това влияе на каталитичното поведение чрез: (i) регулиране на количеството дефекти в интерфейса цериев-железен оксид, (ii) стабилизиране на малки частици Ni чрез „капсулиране“ във въглеродни нишки и (iii) промени в реакционния механизъм, дължащи се на фазови трансформации, водещи до образуването на метални карбиди и сплави.

7) Металните оксиди на желязото и никела в CeO₂, първоначално недостатъчно електрокаталитично активни за реакцията на OER в алкална среда, след като бъдат редуцирани, водят до образуването на фино диспергирани наночастици от Ni-Fe сплави и Ni⁰, подобряват електронния транспорт и псевдокапацитивната способност на катализаторите, което се отразява в повишена активност в OER реакцията в сравнение с първоначалните катализатори.

8) Катализатори, съставени от смесени метални оксиди на Fe-Ce-Ni, могат да бъдат капсулирани във въглеродни нановлакна чрез процеса на разлагане на метанола. Тези въглеродни нановлакна имат много интересни морфологични характеристики и могат да се използват в реакцията на отделяне на кислород, характеризират се с много ниски стойности на свръхнапрежение при високи анодни токове, което би ги направило отлични катализатори за реакцията на отделяне на водород и за устойчивото му производство.

9) Правилният избор на реакционната среда значително влияе върху каталитичния добив в реакцията APR-EG. Използването на алкална среда (pH = 14) вместо стандартната (pH = 7) увеличава около два пъти процента на превърнатия етиленгликол и увеличава с около пет пъти добива на водород за катализатора 510SnNi-CZ_red.

10) Добавянето на Sn позволява целенасочен избор при формирането на NiSn сплави. Сплавите Ni₃Sn (образувани в катализаторите 2.510SnNi-CZ_red и 510SnNi-CZ_red) са изключително по-активни и по-селективни в APR на етиленгликол, отколкото сплавите Ni₃Sn₂, образувани в катализатора 1010SnNi-CZ_red. Относителното изобилие на Sn⁴⁺ йони, все още диспергирани в Ce(Zr)O₂ носителя след процеса на редукция, силно влияе върху общия добив на водород от реакцията.

Понастоящем най-ефективната комбинация за процеса APR-EG е регистрирана за катализатора 510SnNi-CZ_red.

11) От анализа на газообразната и течната фази, получени от реакцията, е възможно да се види как реакционните пътища на фрагментация на етиленгликола на повърхността на монометалните катализатори в Sn и Ni са много различни и в случая на първия водят до образуване на късоверижни въглеводороди (наситени и ненаситени). Може да се каже, че биметалната каталитична комбинация е сбор от двата механизма и че накратко се възползва синергично от най-доброто от двата.

12) Бе наблюдавано синергично взаимодействие между $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ носителя и активната метална фаза, което се реализира чрез улавяне от носителя на произведения въглероден компонент и вероятното дисбалансиране на реакционните равновесия, свързани с образуването на продукти в реакцията APR-EG

ПРИНОСИ:

1) За първи път хидротермално получените Fe-Ce смесени оксиди се разглеждат като непрекъснат набор от цериевооксидни- и хематит-подобни обекти, чието съотношение може да се променя от съотношението Fe/Ce и използваните условия на получаване

2) За първи път наслагването на ефектите на състава на Ni-Fe-Ce композит и влиянието на реакционната среда е взето предвид при разработването на високоактивни катализатори за разлагане на метанол. Предположен е сложен механизъм за регулиране на количеството дефекти в интерфейса цериев-железен оксид, стабилизиране на малки частици Ni чрез „капсулиране“ във въглеродни нишки и промени в механизма на реакцията поради образуването на метални карбиди и сплави.

3) За първи път процесът на разлагане на метанола се използва не само като обикновен процес за производство на водород, но и като синтетичен процес за реализиране на капсулирането на Fe-Ce-Ni катализатори и повишаване на тяхната електрокаталитична активност. Ефективно доказване на потенциала в рамките на една кръгова икономика за производство на водород, при което „отработените“ катализатори от риформинг процеси могат да се използват директно за електрокаталитични цели.

4) За първи път, за реакцията на риформинг на етилен гликол във водна среда, е намерено, че комбинацията от промените в каталитичната активност и селективността, са следствие както от правилния избор на активни Ni-Sn метални сплави, базирани върху различната относителна концентрация на калай в тях, така и от правилния избор на „реакционна среда“. Комбинацията от тези два фактора оказва силно влияние върху добива на водород и селективността към реакцията на метаниране.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ:

1. “*Mesoporous Ce–Fe–Ni nanocomposites encapsulated in carbon-nanofibers: Synthesis, characterization and catalytic behavior in oxygen evolution reaction*”.

Consolato Rosmini, Tanya Tsoncheva, Daniela Kovatcheva, Nikolay Velinov, Hristo Kolev, Daniela Karashanova, Momtchil Dimitrov, Boyko Tsyntsarski, David Sebastián, María Jesús Lázaro. **Carbon**, **196** (2022) 186-202. DOI/10.1016/j.carbon.2022.04.036.

2. “*Nickel-Decorated Mesoporous Iron–Cerium Mixed Oxides: Microstructure and Catalytic activity in Methanol Decomposition*”.

Tanya Tsoncheva, Consolato Rosmini, Mihail Mihaylov, Jiří Henych, Kristina Chakarova, Nikolay Velinov, Daniela Kovacheva, Zuzana Němečková, Martin Kormunda, Radostina Ivanova, Ivanka Spassova, and Konstantin Hadjiivanov. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **14** (2021) 873–890. DOI/10.1021/acsami.1c19584.

3. “*Formation of Catalytic Active Sites in Hydrothermally Obtained Binary Ceria–Iron Oxides: Composition and Preparation Effects*”.

Tanya Tsoncheva, Consolato Rosmini, Momtchil Dimitrov, Gloria Issa, Jiri Henych, Zuzana Němečková, Daniela Kovacheva, Nikolay Velinov, Genoveva Atanasova, and Ivanka Spassova. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **13** (2021) 1838-1852. DOI/10.1021/acsami.0c16326.

ЦИТАТИ:

По публикацията " *Formation of Catalytic Active Sites in Hydrothermally Obtained Binary Ceria–Iron Oxides: Composition and Preparation Effects* " са забелязани **4 цитата:**

1) "Pt-doped α -Fe₂O₃ mesoporous microspheres with low-temperature ultra-sensitive properties for gas sensors in diabetes detection". Zhaohui Lei, Pengfei Cheng, Yinglin Wang, Luping Xu, Li Lv, Xu Li, Shanfu Sun, Xidong Hao, Yaoqiong Zhang, Yue Zhang, Zhi Weng, **Applied Surface Science**, 607 (2023), 154558. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154558>.

(Currently online, publication date relative to the print edition of the journal).

2) "Multifunctional CeO₂ incorporated Fe₂O₃ anchored on a rich porous structured carbon backbone for supercapacitors and adsorption of acid orange II". Hang Zhang, Lijuan Xia, Jianping Tang, Yuan Li, Lei Wang, Chuying Ouyang, Shengliang Zhong. **Materials Advances**, 3 (2022) 6818-6825. <https://doi.org/10.1039/D2MA00377E>.

3) "Research Progress of a Composite Metal Oxide Catalyst for VOC Degradation". Kai Zhang, Honglei Ding, Weiguo Pan, Xiaotian Mu, Kaina Qiu, Junchi Ma, Yuetong Zhao, Jie Song, and Ziyi Zhang. **ACS-Environmental Science & Technology**, 56 (2022), 9220-9236. DOI: 10.1021/acs.est.2c02772.

4) "Solvothermal Synthesis Routes to Substituted Cerium Dioxide Materials". James W. Annis, Janet M. Fisher, David Thompsett, Richard I. Walton. **Inorganics**, 9 (6) (2021),40. <https://doi.org/10.3390/inorganics9060040>.

СПИСЪК С УЧАСТИЯ В НАУЧНИ КОНФЕРЕНЦИИ

1) “*Carbon-Nanofibers Encapsulated Fe-Ce-Ni mesoporous nanoparticles: Synthesis, morphological studies and catalytic behavior for the oxygen evolution reaction in an alkaline medium*”. Consolato Rosmini, Tanya Tsoncheva, Daniela Kovatcheva, Nikolay Velinov, Daniela Karashanova, David Sebastián, María Jesús Lázaro.

Third Workshop on Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application (SizeMat3). September 12 – 15 (2021), Pomorie, Bulgaria.

2) “*Nickel decorated mesoporous iron-cerium mixed oxides as catalysts for sustainable environmental protection*”. Consolato Rosmini, Tanya Tsoncheva, Mihail Mihaylov, Jiří Henych, Kristina Chakarova, Nikolay Velinov, Daniela Kovacheva, Zuzana Němečková, Martin Kormunda, Radostina Ivanova, Ivanka Spassova, Konstantin Hadjiivanov.

Eighth National Crystallographic Symposium with International Participation. September 1–4, 2021, Varna, Bulgaria.

3) “*Carbon foam supported Co-Zn ferrite nanoparticles as catalysts for methanol decomposition: Effect of Co/Zn ratio*”. Consolato Rosmini, Tanya Tsoncheva, Radostina Ivanova, Daniela Kovacheva, Ivanka Spassova, Nikolay Velinov.

Second International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. May 20-22, Budapest, Hungary.

4) “*Effects of different synthesis methodologies of Fe-Ce oxide catalysts for methanol decomposition*”. Consolato Rosmini, Tanya Tsoncheva, Momtchil Dimitrov, Daniela Kovatcheva, Nikolay Velinov.

XIII Spring Seminar – Webinar of young scientists and doctoral students from the BAS. June 22-24, 2020, Sofia, Bulgaria.

5) “*Effect of the composition of binary Fe-Ce oxide catalysts for methanol decomposition*”.

Consolato Rosmini, Momtchil Dimitrov, Daniela Kovatcheva, Nikolay Velinov, Tanya Tsoncheva.

Second International School on NanoAlloys (ISNA-2) within the BIKE MSCA ITN project. January 20 – 25, 2020 Pisa, Italy.

6) “*Ni-Fe and Ni-Sn mesoporous catalysts for environmental protection*”. Consolato Rosmini (30 minutes’ plenary presentation). **Workshop on Catalysis and design of advanced reactors” and “2nd Annual Network Symposium (BIKE-project). December 13-16, 2021 Barcelona, Spain.**

7) “Advanced iron and nickel based materials for the safe production and storage of hydrogen”. Consolato Rosmini (30 minutes’ plenary presentation). **“3rd Annual Network Symposium (BIKE-project). September 05-09, 2022 Milano, Italy.**

СПЕЦИАЛИЗАЦИИ В ЧУЖДЕСТРАННИ ИНСТИТУЦИИ ПО ВРЕМЕ НА ДОКТОРАНТУРАТА:

July – September 2022: Secondment-training, within the BIKE-MSCA project, at " Institut für Technische Chemie und Polymerchemie” of the Karlsruhe Institute of Tecnology (KIT) and ANKA synchrotron light source , With the specific purpose of: Operando and ex-situ XAS characterization, of catalysts for aqueous phase reforming of polyols. **Karlsruhe (Germany).**

January - March 2021: Secondment-training, within the BIKE-MSCA project, at "Department of Chemical Engineering” of the Norwegian Institute of Tecnology (NTNU), With the specific purpose of: Testing of catalysts for the aqueous phase reforming reaction, in batch reactor and proceeded with a further modification and testing of the above catalysts to increase their catalytic properties. **Trondheim (Norway).**

March – June 2020: Secondment-training, within the BIKE-MSCA project, at "Instituto de Carboquímica (CSIC) of Zaragoza”. With the specific purpose of: Synthesis and testing of novel mixed Oxides and carbomaterials as catalysts for the reaction of water electrolysis and hydrogen production. **Zaragoza (Spain).**