

ОТЧЕТ ПО ПРОЕКТ ЗА НАУЧНО И КАРИЕРНО РАЗВИТИЕ
НАЦИОНАЛНА ПРОГРАМА „МЛАДИ УЧЕНИ И ПОСТДОКТОРАНТИ“ II ЕТАП

Тема: “Разработване на нови наноструктурирани катализатори за устойчиво опазване на околната среда”

Участник:

/ гл. ас. д-р Радостина Иванова /

Научен ръководител:

/ проф. дхн. Таня Цончева /

София, февруари, 2021 г.

Въведение (включва анотация на представения проект, цели, работна програма, предвидени дейности - до 2 стр.)

Съгласно Световната здравна организация (СЗО) замърсяването на въздуха представлява най-големият риск за здравето в Европейския съюз (ЕС), свързан с околната среда. Летливите органични съединения (ЛОС) са едни от най-важните замърсители на въздуха, поради токсичната си природа и принос в редица екологични проблеми, като формиране на фотохимичен смог, глобално затопляне и изчерпване на озоновия слой от стратосферата. Повишената им концентрация във въздуха е в резултат на човешката дейност, транспорта и индустрията, а повечето от тях биват идентифицирани като канцерогенни и тератогенни химикали от СЗО. Ефектите от изменението на климата и въздействието, което токсичните емисии оказват върху атмосферата налагат търсенето на нови, икономически изгодни подходи за опазване на околната среда и подобряване качеството на живот. Успешното реализиране на тези подходи изисква разработването на ефективни катализатори, отличаващи се не само със своята висока активност, но и от икономическа гледна точка, възможност за работа при относително ниски температури и разходи на енергия. Възможно решение в тази насока е използването на преходни метали или техни оксиди, които в сравнение със скъпоструващите благородни метали притежават ниска цена и устойчивост на отрови.

През първия етап на проекта бяха получени високо активни наноструктурирани катализатори на основата на цериев оксид, модифициран с оксиди на мед, желязо и кобалт. Бе доказано, че CeO_2 притежава висок окислително-редукционен капацитет, свързан със сравнително облекчен преход на Ce^{4+} до Ce^{3+} , което се благоприятства от намаляване на размера на CeO_2 частици или включването на различни промотори. На основата на получените резултати бе направен избора му като ключов компонент при разработването на евтини и ефективни многокомпонентни оксидни катализатори за втория етап на програмата. Тя предвижда синтез на нови катализатори на основата на наноструктуриран CeO_2 , получен по различни техники и използването му като носител за нанасяне на никел- и цинк феритна фаза. В последните години феритите, които са нетоксични и стабилни материали, се използват широко за различни технически приложения, включително и в катализа. Наноразмерни катализатори на основата на ферити притежават редица нови свойства, които значително се различават от масивните ферити поради възможности за промени в координацията и симетрията. Още повече, наночастиците от шпинелни ферити имат голям потенциал за каталитично разграждане на органични/неорганични замърсители, както и като носители на катализатори за широк спектър от реакции. Каталитичната активност и селективност на получените материали ще бъде оценена в реакция на пълно изгаряне на ЛОС като ефективен метод за отстраняването им от токсични емисии. Предвижда се използване на комплекс от различни съвременни физикохимични методи за детайлно характеризиране на състоянието на получените материали и промените, които настъпват с тях под влияние

на реакционната среда.

За изпълнение на поставената цел са обособени следните задачи:

1. Синтез на две серии материали на основата на цериев оксид, дотиран с графенов оксид и нанодиаменти. Изборът на въглеродните материали се основава на факта, че те притежават висока термична стабилност и механични свойства, които ги правят подходящи за редица приложения.

2. Модифициране на получените в т.1 носители с никел- и цинк феритна фаза чрез метод на омокряне.

3. Физикохимично изследване на текстурните, структурните и окислително-редукционни свойства на получените материали с помощта на нискотемпературна физисорбция на азот, прахова рентгенова дифракция, Раманова и Мьосбауерова спектроскопии, температурно-програмирана редукция с водород.

4. Изследване на каталитичната активност на материалите в реакция на пълно окисление на етилацетат, който бе избран като представител на летливите органични съединения.

Резултати и обсъждане (до 10 стр.)

1. Синтез на две серии материали на основата на цериев оксид, дотиран с графенов оксид и нанодиаменти.

Нанодиаменти (ND) на прах с размер на частици от 5 nm се диспергират в дестилирана вода чрез обработка с ултразвук (1 h, 300 W), като по този начин се получава суспензия с концентрация на ND 4 mg/ml (претеглена като сухо вещество).

Графен оксид (GO) се получава по следния начин: 60 ml H_2SO_4 , 10 ml H_3PO_4 , 1g графен и 3g KMnO_4 се смесват в колба с кръгло дъно. След това реакционната смес се нагрява до 313 K и се разбърква в продължение на 6 часа. Получената суспензия се излива върху лед и се смесва с 200 ml 30% H_2O_2 . GO се декантира до неутрално pH, като по този начин се получава суспензия с GO концентрация 12,5 mg/ml (претеглена като сухо вещество). 500 ml 20 mM разтвор на цериев (III) нитрат се смесва с желаното количество графенов оксид (GO) (0; 10 тегл.%) или (ND) (0; 10 тегл.%) В затворена бъркалка се продухва с въздух без CO_2 за няколко минути и се загрява до 303 K. Бавното добавяне на 20 ml амонячен разтвор за регулиране на pH над 10 води до утаяване на цериев хидроксид. Сместа се разбърква допълнително и се продухва с въздух без CO_2 , докато се трансформира до CeO_2 (обикновено след около 4-5 часа). Полученият прах се промива няколко пъти с дейонизирана вода и се суши. GO композитните проби се сушат чрез лиофилизация с течен азот. ND композитните се сушат на въздух при 333 K.

2. Модифициране на получените в т.1 носители с никел- и цинк феритна фаза чрез метод на омокряне.

При синтеза на материалите са използвани следните реактиви: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, метанол.

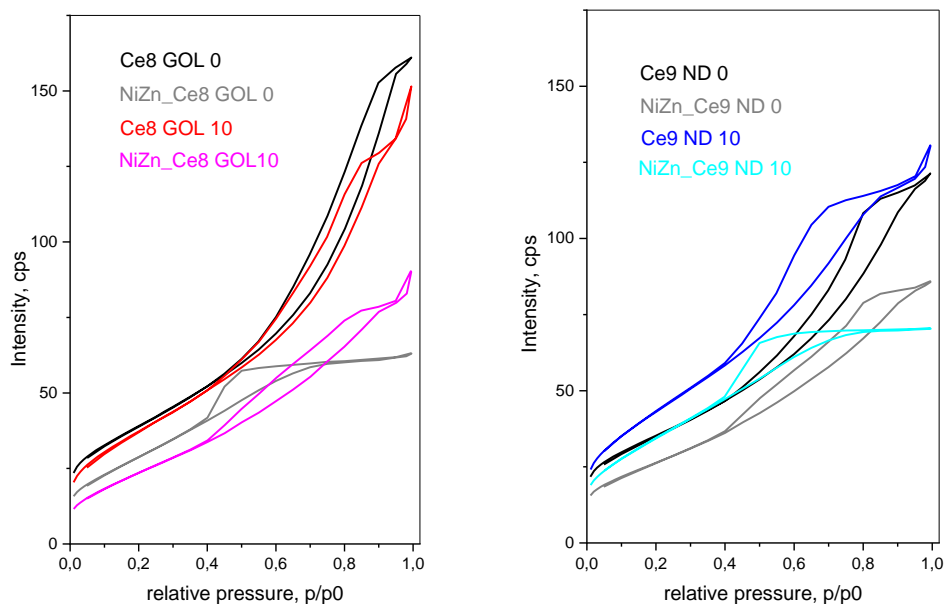
Така получените носители бяха модифицирани с помощта на импрегниране чрез омокряне с метанолни разтвори на $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в подходящо съотношение. След процедурата на импрегниране, пробите се сушат на стайна температура в продължение на 24 часа. Разлагането на прекурсора се извършва в инертна среда (N_2) при 773 K в продължение на 2 часа. Съдържанието на метал в пробите е 8%, моларното съотношение $\text{Fe}/(\text{Zn} + \text{Ni})$ е 2, а молното съотношение $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Ni})$ е 0.5. Образците са означени съответно NiZn_Ce8 GOL x, където x е процентно съдържание на GO и NiZn_Ce9 ND y, където y е процентно съдържание на ND.

3. Физикохимично изследване на текстурните, структурните и окислително-редукционни свойства на получените материали.

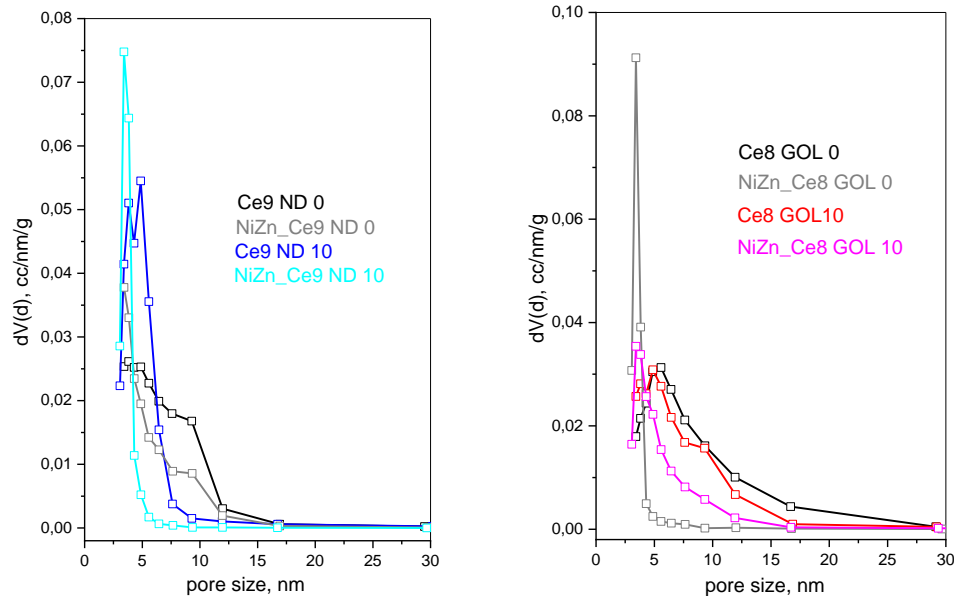
3.1. Нискотемпературна физисорбция на азот

На Фиг. 1 и 2 са представени резултатите от проведените анализи с помощта на нискотемпературна физисорбция на азот. Изотермите на носителите (Фиг. 1) показват стръмен наклон при относително ниско налягане $P/P_0=0.6-0.9$ и хистерезис от H1 тип, което според класификацията на IUPAC, е характерно за мезопорести материали. От

разпределението на порите по размер (Фиг. 2) става ясно, че материалите са изградени от еднородни цилиндрични пори. Слабото понижаване на специфичната повърхност след процедурата на модифициране с никел-цинк феритна фаза може да бъде приписано на отлагане на активната фаза в порите на носителя. Този ефект е по-силно изразен за образца NiZn_Ce8 GOL 0. Възможна причина за това е промяна във вида на порите, като се наблюдава наличие на „cage-like” тип пори.



Фигура 1. Адсорбционни изотерми на всички получени материали.



Фигура 2. Разпределение на порите по размер за всички материали.

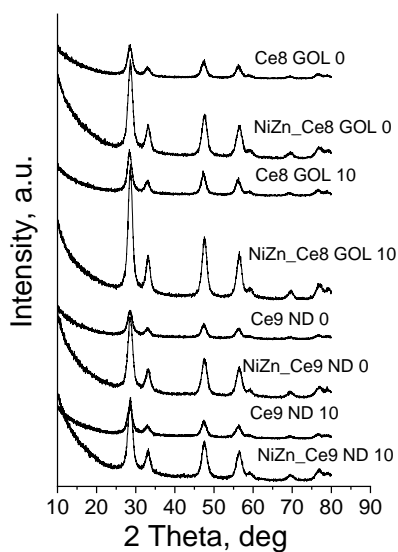
3.2. Прахова рентгенова дифракция (XRD)

Дифрактограмите на получените образци (Фиг. 3) представляват рефлексии при 28, 33, 47, 56 2θ , които са типични за флуоритен тип решетка на CeO_2 . Средният размер на кристалитите, изчислен чрез уравнението на Scherrer, е 7 nm (Таблица 1). Резултатите от XRD показват, че процедурата на модифициране не влияе съществено върху структурните свойства на носителите, което подкрепя данните от азотната физисорбция. Не се регистрират рефлексии на друга метал-съдържаща фаза, както и такива на въглеродните материали, което е индикация за присъствие само на една фино диспергирана кристална фаза на цериев оксид, чийто размер на кристалитите не се повлиява от процедурата на модифициране. Освен това, нанесената метално оксидна фаза е рентгеноаморфна, което показва нейното отично диспергиране върху този тип носители.

Таблица 1. Фазов състав, параметри на елементарната клетка и среден размер на кристалитите, получени от XRD анализа.

Sample	Phase composition	Cell parameters, Å	Crystallite size, nm
Ce8 GOL 0	CeO_2 , Cubic Fm-3m	5.423 (1)	7

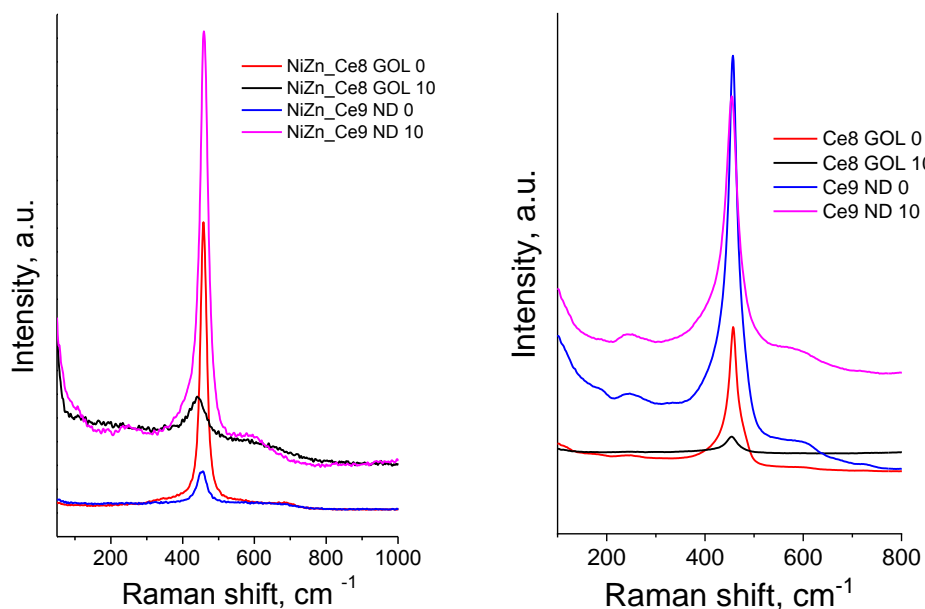
NiZn_Ce8 GOL 0	CeO ₂ , Cubic Fm-3m	5.407 (1)	7
Ce8 GOL 10	CeO ₂ , Cubic Fm-3m	5.422 (1)	7
NiZn_Ce8 GOL 10	CeO ₂ , Cubic Fm-3m	5.405 (1)	8
Ce9 ND 0	CeO ₂ , Cubic Fm-3m	5.421 (2)	7
NiZn_Ce9 ND 0	CeO ₂ , Cubic Fm-3m	5.409 (1)	7
Ce9 ND 10	CeO ₂ , Cubic Fm-3m	5.421 (1)	7
NiZn_Ce9 ND 10	CeO ₂ , Cubic Fm-3m	5.408 (1)	7



Фигура 3. Дифрактограми на получените материали.

3.3. Раманова спектроскопия

За да се получи по-прецизна информация за структурата и взаимодействието между отделните компоненти бе използвана раманова спектроскопия (Фиг. 4).



Фигура 4. Раманови спектри на модификациите (ляво) и носителите (дясно) .

В спектрите на носителите (Фиг. 4 дясно) се наблюдава слабо отместване и разширяване на основната раманова ивица на CeO_2 (462 cm^{-1}), което може да се отдаде на наличие на цериевооксидна фаза във високо дисперсно състояние в резултат на взаимодействие с въглеродния компонент, което е в съгласие с данните от праховата рентгенова дифракция (Фиг. 3, Таблица 1). Появата на слабо интензивна раманова ивица при около 600 cm^{-1} може да бъде приписана на наличието на кислородни ваканции. В спектрите на модификациите (Фиг. 4 ляво) не се наблюдават съществени разлики като изключение прави NiZn_Ce8 GOL 10, където изглежда нанесената феритна фаза взаимодейства с носителя в най-голяма степен.

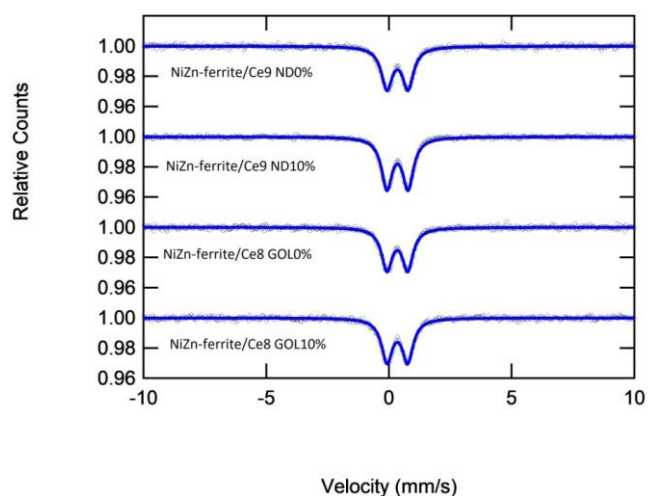
3.4. Мьосбауерова спектроскопия

Мосбауерова спектроскопия е използвана за идентифициране на вида на желязните фази и тяхното количествено определяне. Данните за параметрите на свръхфини взаимодействия - изомерно отместване (δ), квадруполно разцепване (Δ) и ширина на линиите (Γ_{exp}) са обобщени в Таблица 2. Дублетите са с типични параметри на $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ в оксидни фази и е възможно да се дължат на парамагнитни или суперпарамагнитни фази.

Наличието само на дублетни компоненти в спектрите на получените модификации са индикация за наличие на фино дисперсна фаза, което е в подкрепа на данните от XRD (Фиг. 3) и рамановата спектроскопия (Фиг. 4).

Таблица 2. Данни от Мьосбауеровия анализ.

Sample	Components	δ , mm/s	Δ , mm/s	Γ_{exp} , mm/s
NiZn_Ce9 ND 0	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.34	0.86	0.55
NiZn_Ce9 ND 10	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.35	0.86	0.53
NiZn_Ce8 GOL 0	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.34	0.85	0.53
NiZn_Ce8 GOL 10	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.34	0.84	0.54

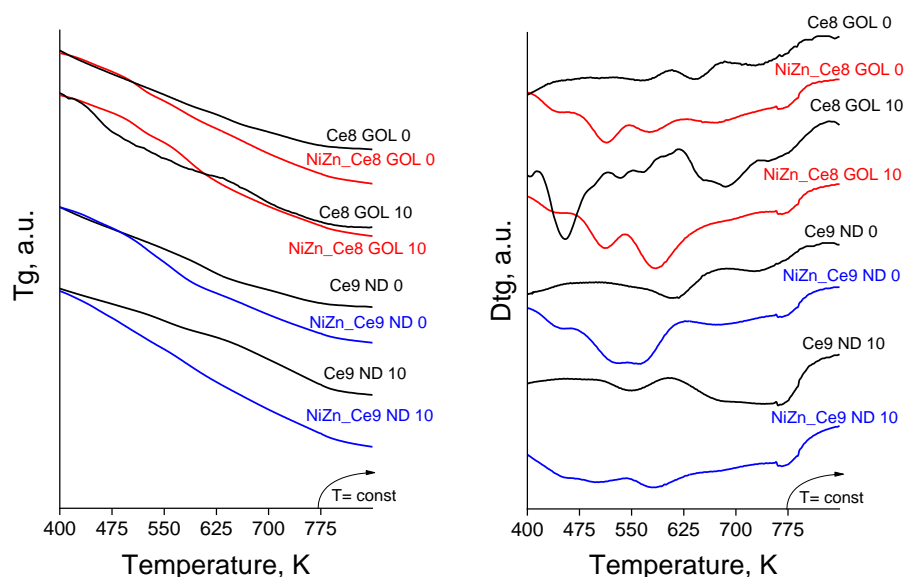


Фигура 4. Мьосбауерови спектри на получените модификации.

3.5. Температурно-програмирана редукция с водород.

Допълнителна информация за окислително-редукционните свойства на нанокompозитите е получена с помощта на температурно-програмираната редукция с водород. На Фиг. 5 са представени ТПР профилите на всички изследвани материали. ТПР кривите са сложни, което се дължи на припокриване на различни ефекти в резултат на взаимодействие между отделните компоненти. Резултатите от физикохимичните анализи показват наличие на фино дисперсна цериевооксидна фаза, чиято повърхностна редукция (Ce⁴⁺ до Ce³⁺) е облекчена от малкия размер на цериевооксидните кристали и дотирането с въглероден материал, като този ефект е по-ясно изразен за носителите на

основата на графенов оксид. Изглежда разликите в процедурата на получаване оказват влияние върху текстурните и структурните характеристики на носителите. За никел-цинк модификациите редукионните ефекти при около 450-500 K могат да бъдат приписани на редукция на $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$, а тези над 700 K на редукция $\text{Fe}^{2,5+}$ до метално желязо.

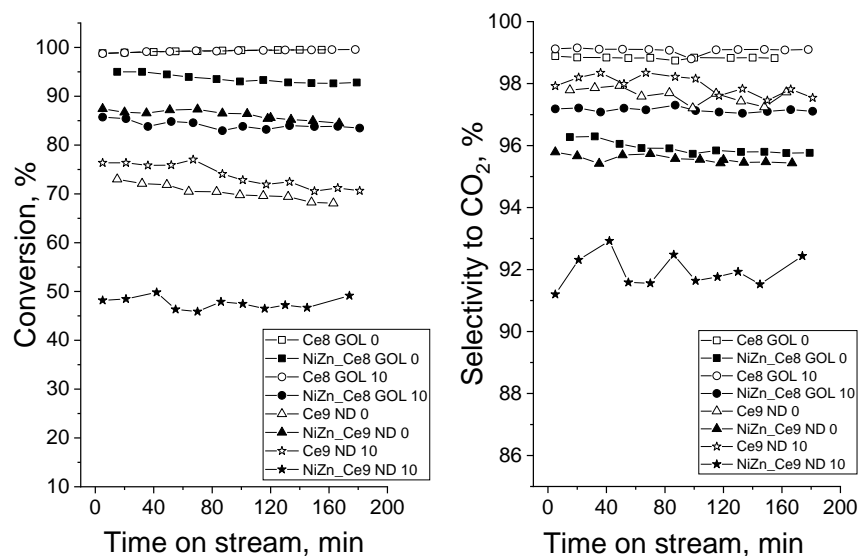


Фигура 5. ТПР профили на всички изследвани материали.

4. Изследване на каталитичната активност на материалите в реакцията на пълно окисление на етилацетат в изотермичен режим при температура 670 K.

На Фиг. 6 са представени температурните зависимости на конверсията на етилацетат в изотермичен режим при избрана температура 670 K, както и селективността до най-важния продукт на реакцията CO_2 . Каталитичното окисление на етилацетат се провежда на апаратура от поточен тип (0.030 g катализатор) със смес от етилацетат (1.21 mol.%) и въздух. Получените образци са изследвани при температура, при която въглеродните материали са стабилни в среда от въздух. Резултатите от каталитичните тестове показват, че синтезираните материали показват висока активност, стабилност и селективност до CO_2 . Физикохимичните анализи показват формиране на финодисперсна цериевооксидна фаза, която не се повлиява в резултат на добавяне на допълнителни компоненти. В случаите на носителите на основата на GOL, високата каталитичната активност на може да се дължи на повишаване на тяхната специфична повърхност и подобрени редукионни свойства в сравнение с ND, което е добре демонстрирано от резултатите от азотната физисорбция (Фиг. 1) и ТПР анализа (Фиг. 5). Също така трябва да се отбележи, че при тези образци модифицирането с никел-цинк феритна фаза не води

до повишаване на каталитичната активност, но високата селективност до CO_2 се запазва. По-ниската каталитична активност на NiZn_Ce9 ND 10 образеца може да се дължи на частично блокиране на активната фаза в порите на носителя, в резултат на което се наблюдава понижаване на специфичната повърхност и намалена кислородна мобилност.



Фигура 6. Температурни зависимости на конверсията на етилацетат (ляво) и селективност до CO_2 (дясно) в изотермичен режим при температура 670 К.

Изводи/Обобщение

Успешно са синтезирани нови материали на основата на наноструктуриран цериев оксид, дотиран с графенов оксид и нанодиаменти, които са използвани като носители за никел-цинк феритна фаза. Различията в процедурата на получаване (сушене) на носителите оказват съществено влияние върху текстурните характеристики на материалите (специфична повърхност, разпределение на пори по размер), което от своя страна води до регистрирана по-висока активност за образците на основата на GOL. Резултатите от физикохимичните анализи показват формиране на фино дисперсна цериевооксидна фаза с подобрени редокс свойства и висока каталитична активност, стабилност и селективност. Модифицирането с никел-цинк феритна фаза не оказва съществено влияние върху текстурата и структурните свойства на носителите, като в някои случаи (NiZn_Ce8 GOL 0, NiZn_Ce8 GOL 10) не се наблюдава подобряване на каталитичната активност. Регистрираната по-ниска активност на NiZn_Ce9 ND 10

образеца може да се дължи на частично блокиране на активната фаза в порите на носителя, в резултат на което се наблюдава понижаване на специфичната повърхност. Получените резултати показват, че избраното количество на дотиращата въглеродна фаза (10 % тегл.) не е оптимално. Ето защо е необходимо да се направят допълнителни експерименти с по-ниско съдържание на дотиращата въглеродна фаза.

Успешното реализиране на проекта е от огромна полза за моята научна работа и придобит опит в областта на наноструктурираните и въглеродни материали – тяхното получаване и приложение като катализатори и носители на катализатори.

Изказвам благодарност на Национална програма „Млади учени и постдокторанти” на Министерството на образованието и науката по проект DCM # 577/17.08.2018 и Българска академия на науките, която позволи провеждането на набелязаните изследвания.

Публикации (излезли или подадени за печат публикации, в които изрично е изказана благодарност към Програмата) и участия на научни форуми

Устен доклад на тема „**Наноструктурирани металооксидни материали на основата на цериев оксид: получаване, характеризиране и приложение като катализатори за пълно окисление на етилацетат**“, представен на „XIII-ти пролетен семинар на докторантите и младите учени от БАН “Интердисциплинарна химия”, уебинар, 22-24 юни 2020 г., София

Дата: 04.02.2021 г.

Изготвил: гл. ас. д-р Радостина Иванова



1869

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

Институт по оптически материали и технологии
“Акад. Йордан Малиновски”

ИОМТ



ХІІІ-ти Пролетен семинар - уебинар
на младите учени и докторанти от БАН

“ИНТЕРДИСЦИПЛИНАРНА ХИМИЯ”

22-24 юни 2020 г., виртуална зала Moodle/Big Blue Button

16:30 – 16:45	Анна Атанасова - ИОМТ	СРЕБЪРНИ НАНОЧАСТИЦИ – СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В ПОВЪРХНОСТНО СТИМУЛИРАНА РАМАНОВА СПЕКТРОСКОПИЯ
16:45 – 17:00	Радослав Ангелов - ИОМТ	ВЛИЯНИЕ НА ВИДА НА РАЗТВОРИТЕЛЯ ВЪРХУ ПРОЦЕСА НА ЕЛЕКТРООВЛАКНЯВАНЕ НА ОТПАДЪЧЕН ПОЛИСТИРЕН
23.06.2020		
10:00 – 12:30	Лекции	
10:00 – 10:45	проф. д-р Зара Желева – Черкезова - ИК	PREPARATION OF CRITICAL RAW MATERIALS (CRM) - FREE CATALYSTS
10:45 – 11:30	доц. д-р Георги Авдеев - ИФХ	РЕНТГЕНОФАЗОВ АНАЛИЗ – ОСНОВНИ ПОНЯТИЯ
11:30 – 11:45	почивка	
11:45 – 12:30	проф. д-р Даринка Христова - ИП	МАКРОМОЛЕКУЛЕН ДИЗАЙН НА ХИДРОФИЛНИ И АМФИФИЛНИ СЪПОЛИМЕРНИ МРЕЖИ ЗА СПЕЦИФИЧНИ БИОМЕДИЦИНСКИ ПРИЛОЖЕНИЯ
12:30 – 13:30	почивка	
13:30 – 16:45	Представяния на участниците	
13:30 – 13:45	Катерина Захариева - ИК	PHOTOCATALYTIC MATERIALS FOR DEGRADATION OF DYES UNDER UV-LIGHT
13:45 – 14:00	Радостина Иванова - ИОХЦФ	НАНОСТРУКТУРИРАНИ МЕТАЛООКСИДНИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ЦЕРИЕВ ОКСИД:ПОЛУЧАВАНЕ, ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА ЕТИЛАЦЕТАТ
14:00 – 14:15	Александра Милева - ИОХЦФ	МЕЗОПОРЕСТИ МЕД-ЦИРКОНИЙ-ТИТАН ОКСИДНИ НАНОКОМПОЗИТИ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ВОДОРОД
14:15 – 14:30	Консолато Росмини (ConsolatoRosmini) - ИОХЦФ	EFFECT OF THE DIFFERENT SYNTHESIS METHODOLOGIES OF FE-CE OXIDE CATALYSTS FORMETHANOL DECOMPOSITION
14:30 – 14:45	Глория Исса - ИОХЦФ	EFFECT OF PREPARATION PROCEDURE ON THE FORMATION OF MESOPOROUS MANGANESIA–CERIA BINARY MATERIALS: PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC STUDY
14:45 – 15:00	Митко Дойчинов - ИФХ	ПОВЪРХНОСТНИ СВОЙСТВА НА ВОДНИ РАЗТВОРИ НА САПОНИНИ И ТЕХНИ СМЕСИ С ДРУГИ БИОСЪРФАКТАНТИ
15:00 – 15:30	почивка	
15:30 – 15:45	Галин Борисов - ИЕЕС	CARBON FREE MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLIES WITH NON – NOBLE CATALYST FOR AEMEC
15:45 – 16:00	Невелин Борисов - ИЕЕС	MULTILAYERED NICKEL BASED ELECTRODES APPLICABLE FOR ADVANCED

НАНОСТРУКТУРИРАНИ МЕТАЛООКСИДНИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ЦЕРИЕВ ОКСИД: ПОЛУЧАВАНЕ, ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА ЕТИЛАЦЕТАТ

Радостина Иванова, Глория Исса, Момчил Димитров, Таня Цончева

*Институт по органична химия с Център по фитохимия,
ул. "Акад. Георги Бончев", бл. 9, 1113 София, България
e-mail: radostinaiv@abv.bg*

Ефектите от изменението на климата и въздействието, което токсичните емисии оказват върху него налагат търсенето на нови, икономически изгодни подходи за опазване на околната среда и подобряване качеството на живот. Успешното реализиране на тези подходи изисква разработването на ефективни катализатори, отличаващи се не само със своята висока активност, но и от икономическа гледна точка, възможност за работа при относително ниски температури и разходи на енергия. Наноструктурираните композитни материали, състоящи се от два или повече компонента в различно съотношение, разкриват практически неограничени възможности за оптимизиране свойствата на катализаторите чрез изграждане на смесенооксидни структури, с помощта на което се регулират дисперността, редукционите и каталитичните им свойства. В тази връзка, CeO_2 притежава висок окислително-редукционен капацитет, свързан със сравнително облекчен преход на Ce^{4+} до Ce^{3+} , което се благоприятства от намаляване на размера на CeO_2 частици или включването на различни промотори. Целта на настоящото изследване е проследяване на възможностите за получаване на нови наноструктурирани мезопорести мултикомпонентни катализатори на основата на цериев оксид и изследване на получените нанокомпозитни системи в реакции на пълно окисление на етилацетат. Детайлно характеризиране на състоянието на получените материали и промените, които настъпват с тях под влияние на реакционната среда е проведено с помощта на комплекс от физикохимични техники.

Благодарности: Авторите изказват благодарност на проект на МОН по Национална програма „Млади учени и постдокторанти” DCM # 577 / 17.08.2018

Ключови думи: ЛОС, цериев оксид, катализатори, метални оксиди