



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001--3.3.06-0050

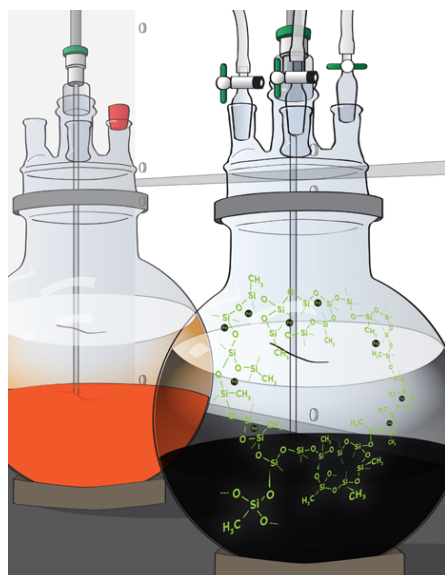
*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на  
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,  
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*

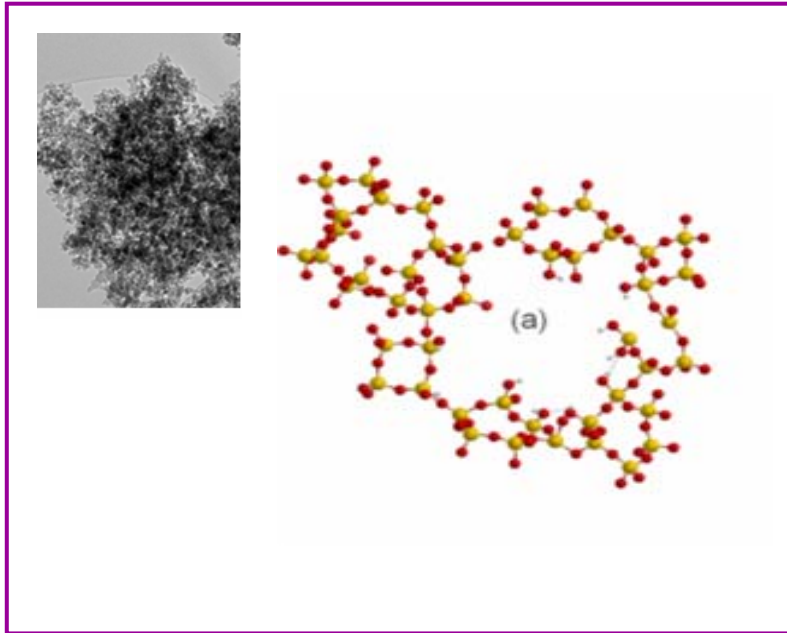


Европейски социален фонд

# МЕЗОПОРЕСТИ МАТЕРИАЛИ- ПОЛУЧАВАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ

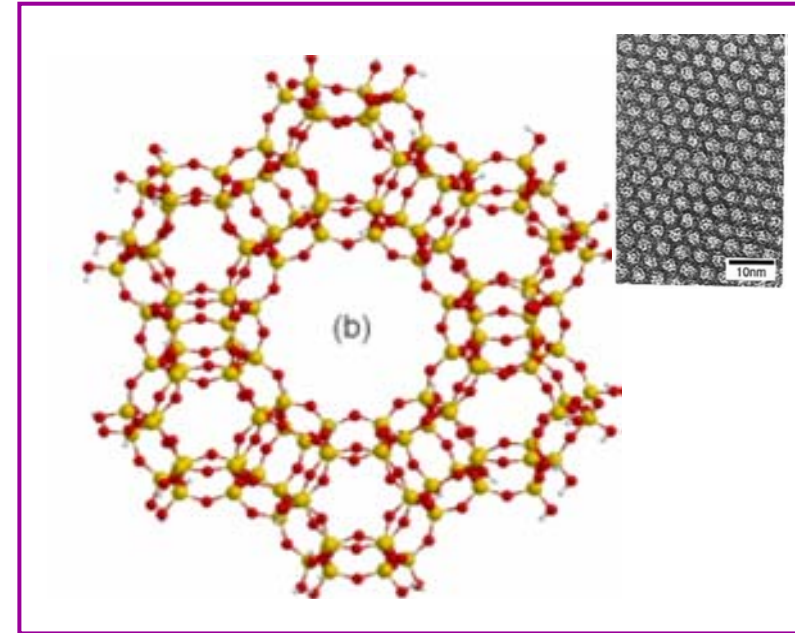


## Мезопорести нанокompозитни материали



### Неструктурирани

- Труден достъп на реагенти
- Широко разпределение на пори
- Непоредена текстура



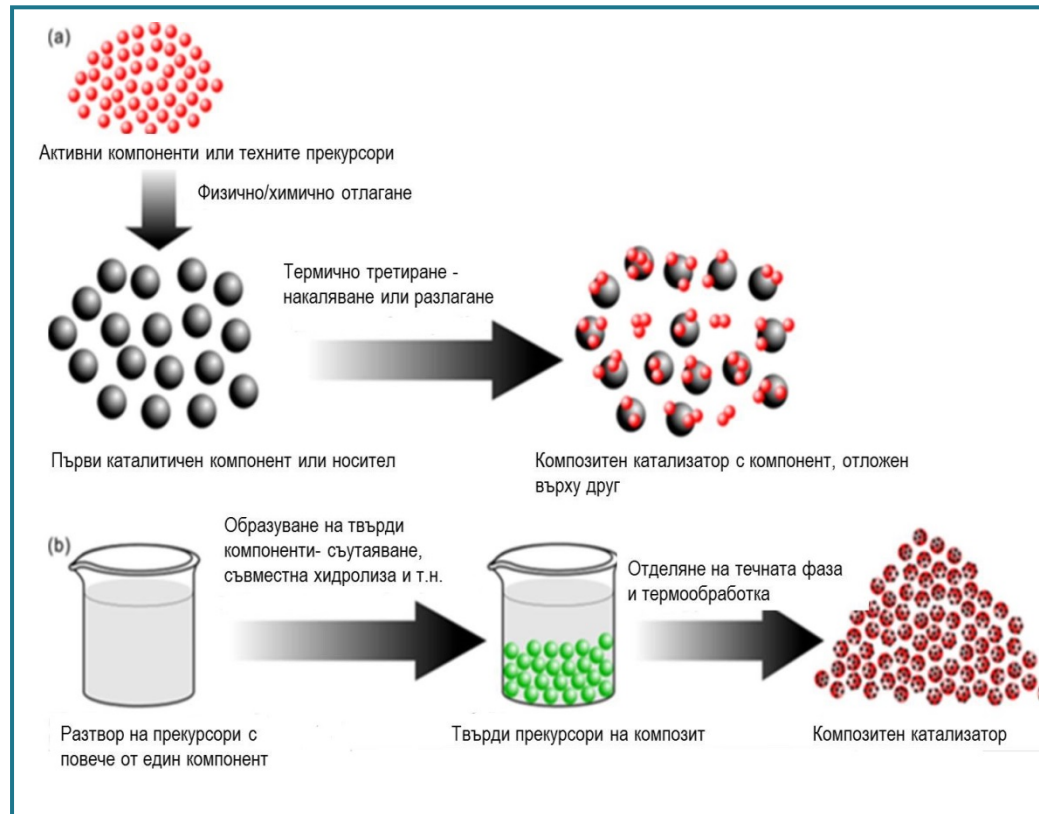
### Подредени (структурирани)

- Еднаква и постоянна ширина на каналите
- Тясно разпределение на пори
- Контролируем състав и структура

### Притежават

- Специфична повърхност: 200 -2000 m<sup>2</sup>/g
- Голям обем на пори
- Термична стабилност : 500–600 °C

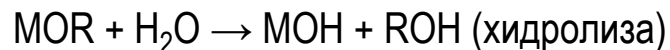
# Получаване на неструктурирани силикатно-въглеродни нанокomпозити



(a) Последователно отлагане на компонентите, последвано от термообработка.

(b) Едностадийен подход- от хомогенен разтвор на прекурсорите, съдържащ необходимите елементи/компоненти. Вторичният компонент може да бъде диспергиран по-хомогенно, в сравнение с многостадийния метод.

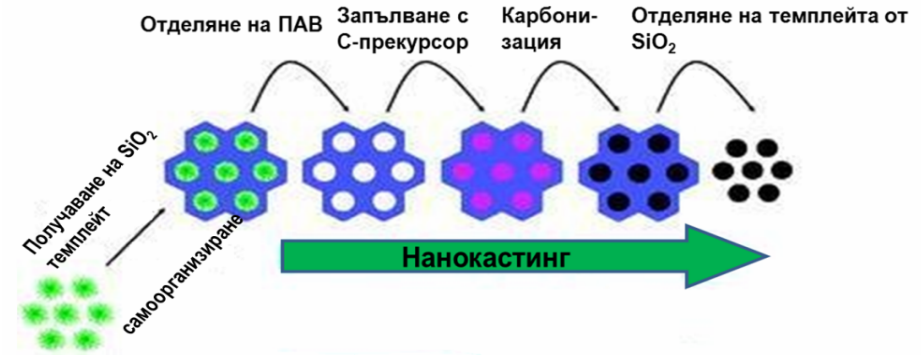
**Зол-гел процес:** хидролиза и кондензация на алкоксидни прекурсори (напр.  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (TEOS)).



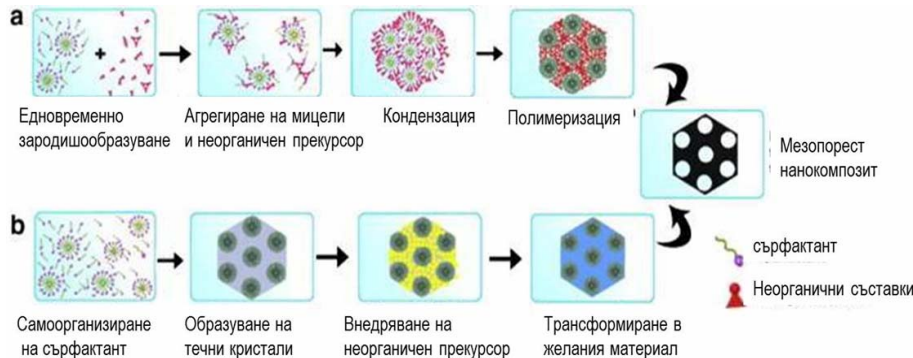
# Синтез на структурирани мезопорести нанокompозити

## Нанокастинг (*hard-template*)

- Многостадийен процес
- Контролът на мезофазата е ограничен от предварително образуваните  $\text{SiO}_2$  структури;
- По тесни пори, в сравнение с тези на темплейта;
- Относително нестабилни;



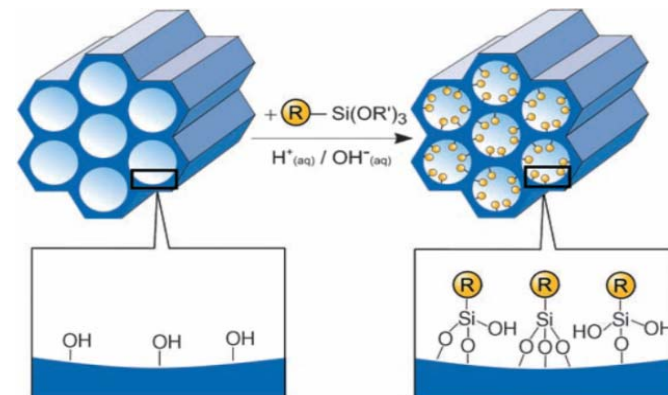
## Директен синтез („soft template“)



- Малък брой стадии
- Регулируема порьозна архитектура и повърхностни свойства, зависещи от pH, сърфактант, температурата и др.;
- Тясно разпределение на пори;
- Механична стабилност, дължаща се на 2D и 3D матрицата;

## Пост-синтетично функционализиране

Пост-синтетичното функционализиране постига ограничен контрол на количеството, физикохимичните свойства (функционалност, хидрофилен баланс и др.) и на разполагането на органичните групи



# Cu/SiO<sub>2</sub>-C композитни катализатори за редукция на NO с CO

SiO<sub>2</sub>-C- получен чрез зол-гел при добавяне на въглеродни материали с различна природа и адсорбционни характеристики; Cu/SiO<sub>2</sub>-C- чрез вакуум- изпарение

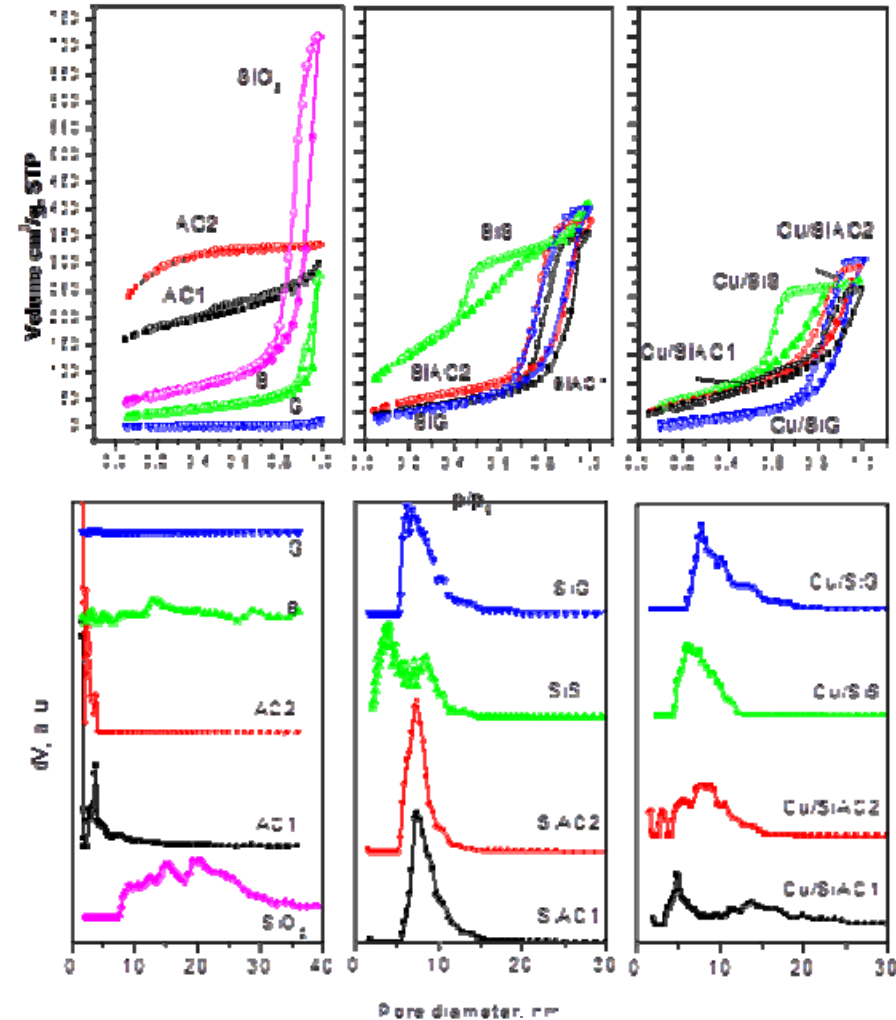
Характеризиране: XRD, XPS, TEM, нискотемпературна адсорбция на азот.

Каталитичен тест: Редукция на NO с CO при 25-300°C.

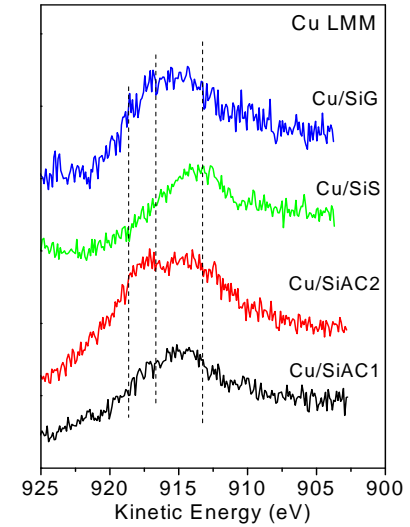
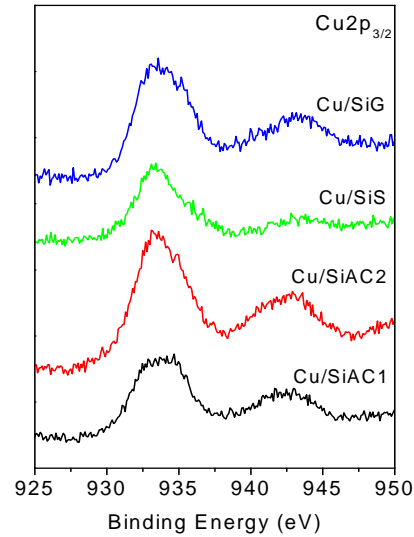
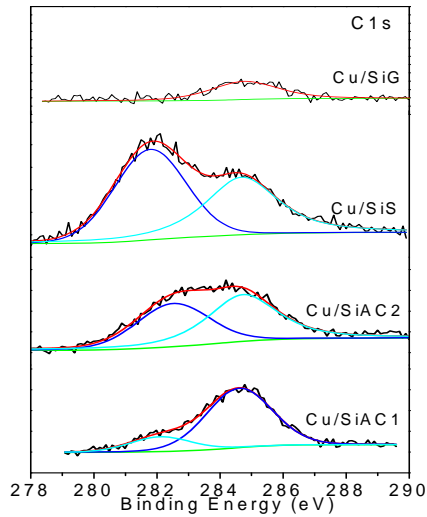
## Текстурни параметри

Sample	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>mes</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>mi</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>T</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> cm <sup>3</sup> /g
AC1	666	289	377	0.41	0.15	0.26
AC2	1035	313	722	0.46	0.32	0.14
Carbon black (S)	84	83	1	0.40	-	0.40
Graphite (G)	3	-	-	0.01	-	-
SiO <sub>2</sub>	218	178	40	1.11	0.02	1.08
SiAC1	291	241	50	0.54	0.01	0.53
SiAC2	246	154	92	0.57	0.05	0.52
SiS	350	350	-	0.57	-	0.57
SiG	181	152	29	0.60	0.02	0.58
Cu/SiAC1	220	211	9	0.39	-	0.38
Cu/SiAC2	232	205	27	0.45	0.02	0.43
Cu/SiS	243	243	-	0.40	-	0.40
Cu/SiG	126	107	19	0.47	0.01	0.46

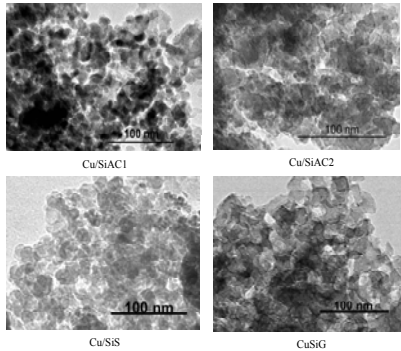
Образец	SiO <sub>2</sub>	AC1	AC2	S	G
IEP	2.5	5.8	4.8	5	2.3



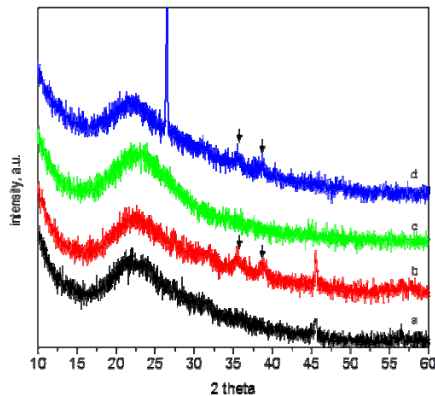
# XPS изследвания



## TEM



## XRD

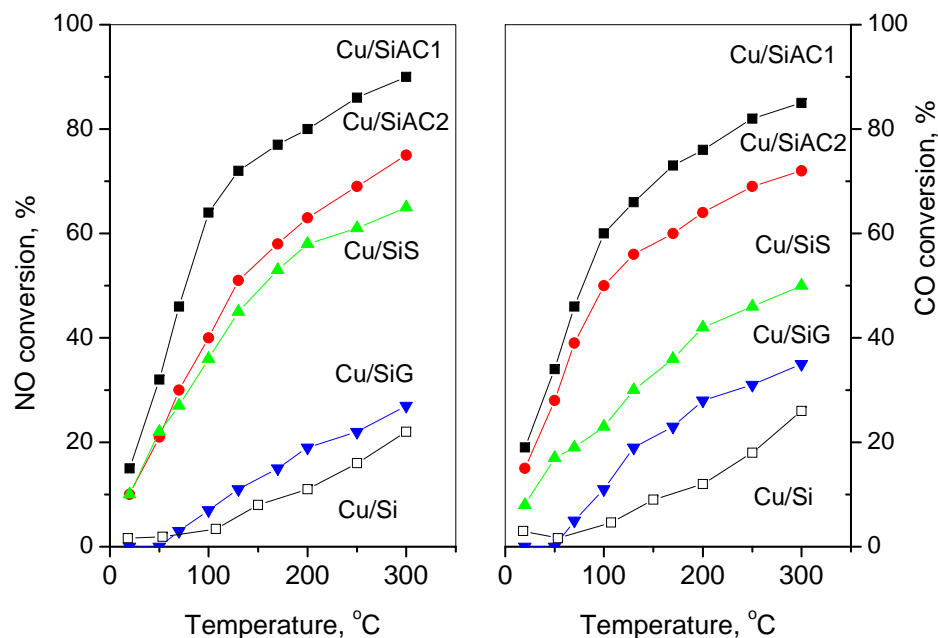


## Повърхностно съдържание

Sample	C, at. %	O, at. %	Si, at. %	Cu, at. %	Si/C	Cu/Si+C
Cu/SiAC1	27.98	42.11	24.07	5.84	0,86	0,11
Cu/SiAC2	19.90	48.47	28.17	3.42	1,42	0.07
Cu/SiS	24.70	47.20	26.21	1.84	1,06	0.04
Cu/SiG	2.95	58.46	35.30	3.29	11,95	0.08

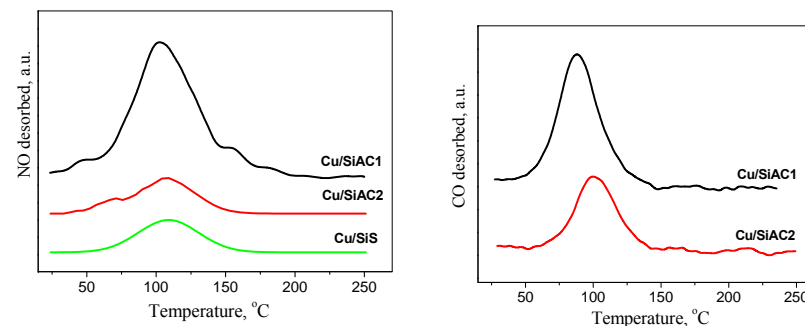
- Различно въглеродно съдържание на повърхността
- Наличие на въглеродни атоми в различни форми на хибридикация при различните композити
- В зависимост от вида на въглеродния материал и неговото повърхностно съдържание медните йони са различно заредени при различните катализатори

## Каталитични изследвания за редукция на NO с CO



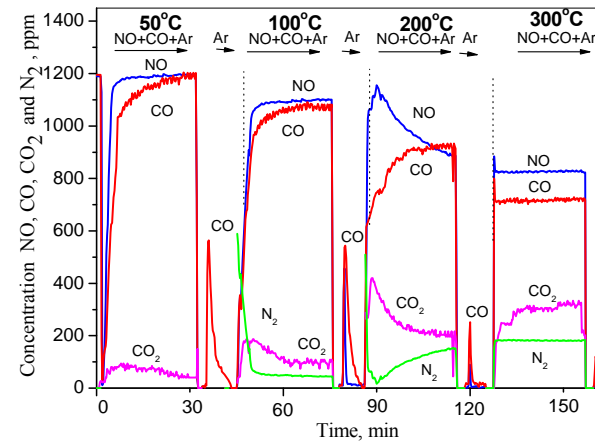
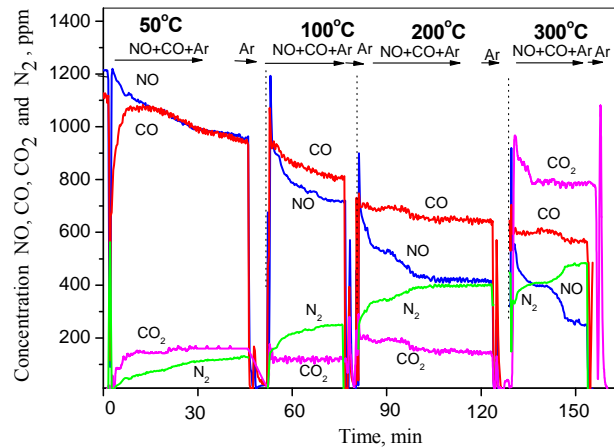
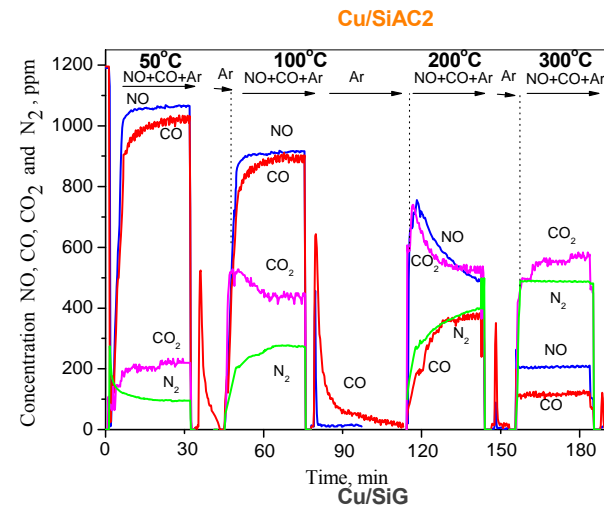
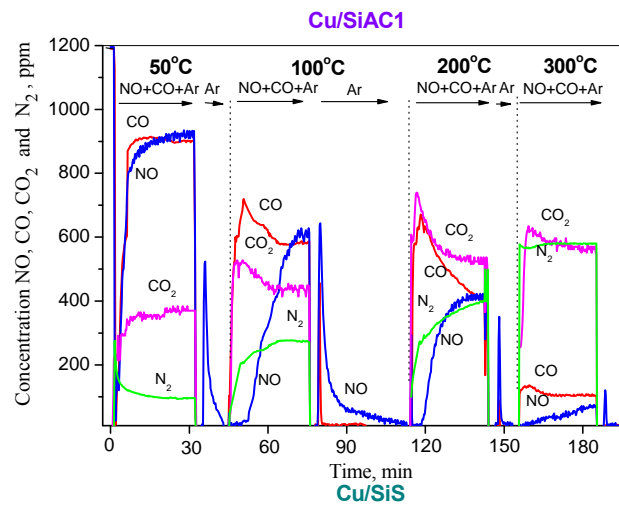
- Редукцията на NO с CO протича до  $N_2$  освен при  $0^\circ C$  of Cu/Si.
- Cu/Si има ниска активност
- Добавката от въглерод значително увеличава каталитичната активност.
- Cu/SiAC1, Cu/SiAC2 и Cu/SiS показват висока активност дори при  $100^\circ C$ .
- Превръщането на NO и CO при Cu/SiS не е стехиометрично. При този катализатор има пряко участие на C като редуциращ агент

## TPD



- Десорбция на NO при Cu/SiAC1, Cu/SiAC2, Cu/SiS, като спектрите се различават по броя на десорбционните пикове.
- Десорбция на CO при Cu/SiAC1, Cu/SiAC2, като десорбционният пик на Cu/SiAC1 е при по-ниска температура.
- Десорбираните количества NO корелират с реда на активността за отделните катализатори

# Откликни криви на Cu/SiO<sub>2</sub>-C катализатори в реакцията на редукция на NO с CO



- Реакцията протича по различни механизми за различните нанокomпозитни катализатори;
- Разликите в каталитичното поведение се определят от разликите в текстурата (достъпността на реагентите) и с промяна на повърхностния състав;
- Cu/SiAC2 and Cu/SiG имат подобни откликни криви, дължащи се на подобна текстура;
- Cu/SiAC1, Cu/SiS- надрастващ отклик, показващ, че скоростопределящ стадий е конкурентна адсорбция на реагенти или регенерация на активни центрове.



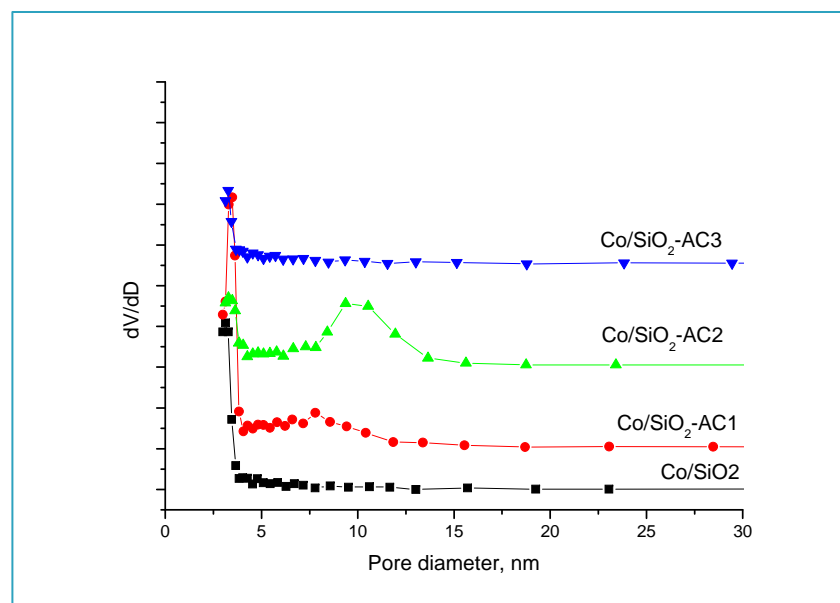
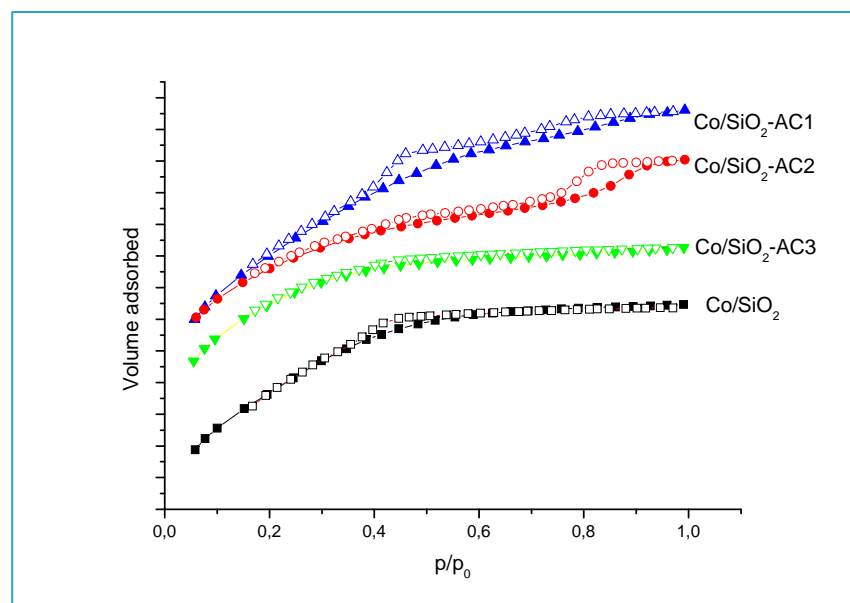
## Co/SiO<sub>2</sub>-C композитни катализатори за редукция на NO с CO

**Co/SiO<sub>2</sub>-C** - получен чрез зол-гел при едновременно добавяне на въглеродни материали с различна природа и адсорбционни характеристики и кобалтовия прекурсор

**Характеризиране:** XRD, XPS, нискотемпературна адсорбция на азот.

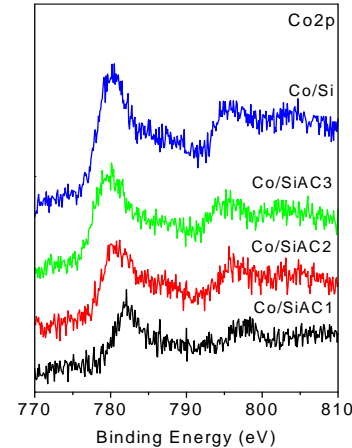
**Каталитичен тест:** Редукция на NO с CO при 25-300°C .

	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>ext</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>T</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mes</sub> cm <sup>3</sup> /g
AC1	804	183	0,50	0,25	0,25
AC2	700	158	0,38	0,22	0,16
AC3	1108	232	0,55	0,38	0,17
Co/SiO <sub>2</sub> -AC1	579	418	0,39	0,07	0,32
Co/SiO <sub>2</sub> -AC2	553	222	0,34	0,14	0,20
Co/SiO <sub>2</sub> -AC3	565	199	0,30	0,16	0,14
Co/SiO <sub>2</sub>	533	349	0,31	0,08	0,23



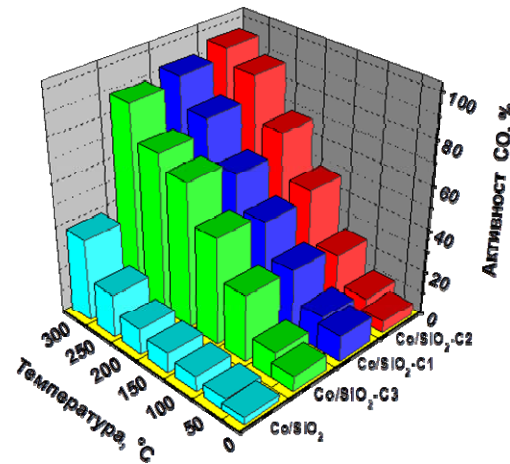
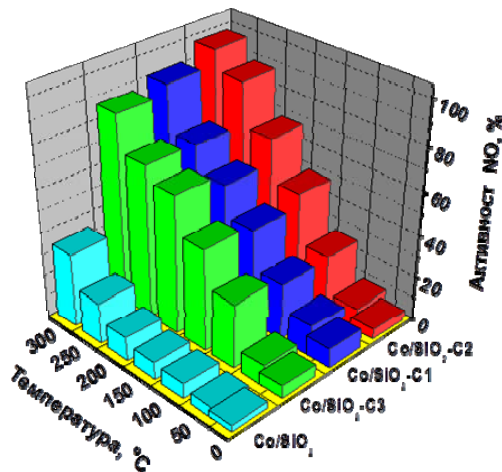
## Повърхностна концентрация от XPS

Образец	C, at. %	O, at. %	Si, at. %	Co, at. %
Co/SiO <sub>2</sub> -AC1	3,52	60,16	35,74	0,57
Co/SiO <sub>2</sub> -AC2	4,05	59,28	35,73	0,95
Co/SiO <sub>2</sub> -AC3	2,41	62,41	34,19	0,99
Co/SiO <sub>2</sub>	-	63,74	34,84	1,42

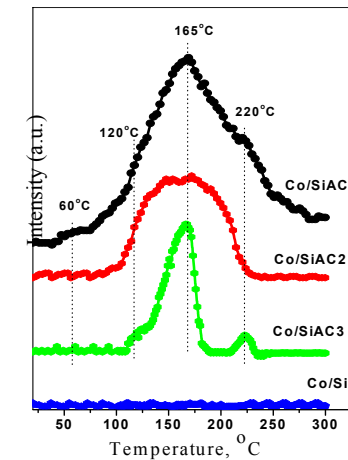


- Активна фаза Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- Различно разпределение на Co йони между обема и повърхността, в зависимост от използвания C.

## Каталитична активност при редукция на NO с CO

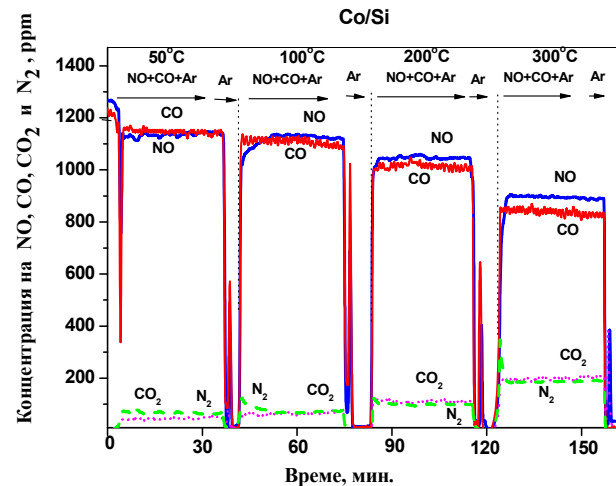
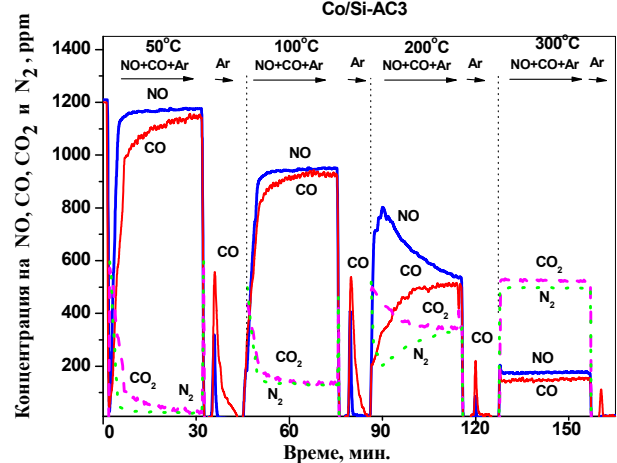
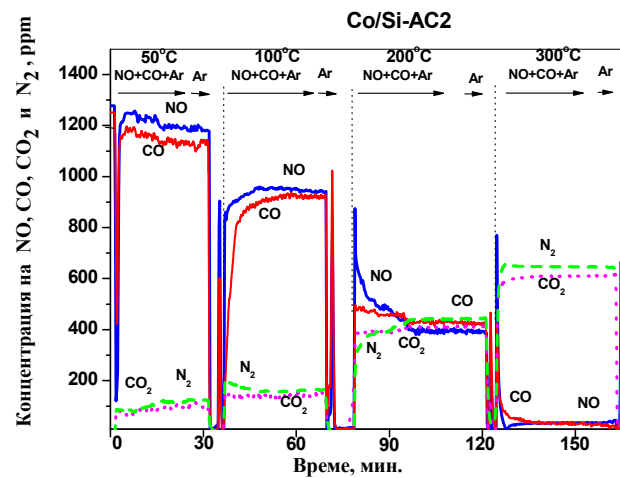
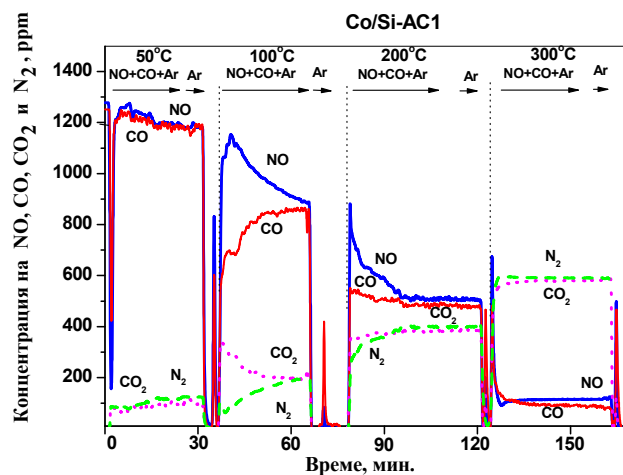


## TPD



Наличието на въглероден компонент в носителя силно повишава каталитичната активност спрямо NO и CO. Взаимодействието между реагентите е стехиометрично, като въглеродният компонент не участва пряко в реакцията.

# Откликни криви на Co/SiO<sub>2</sub>-C катализатори в реакцията на редукция на NO с CO

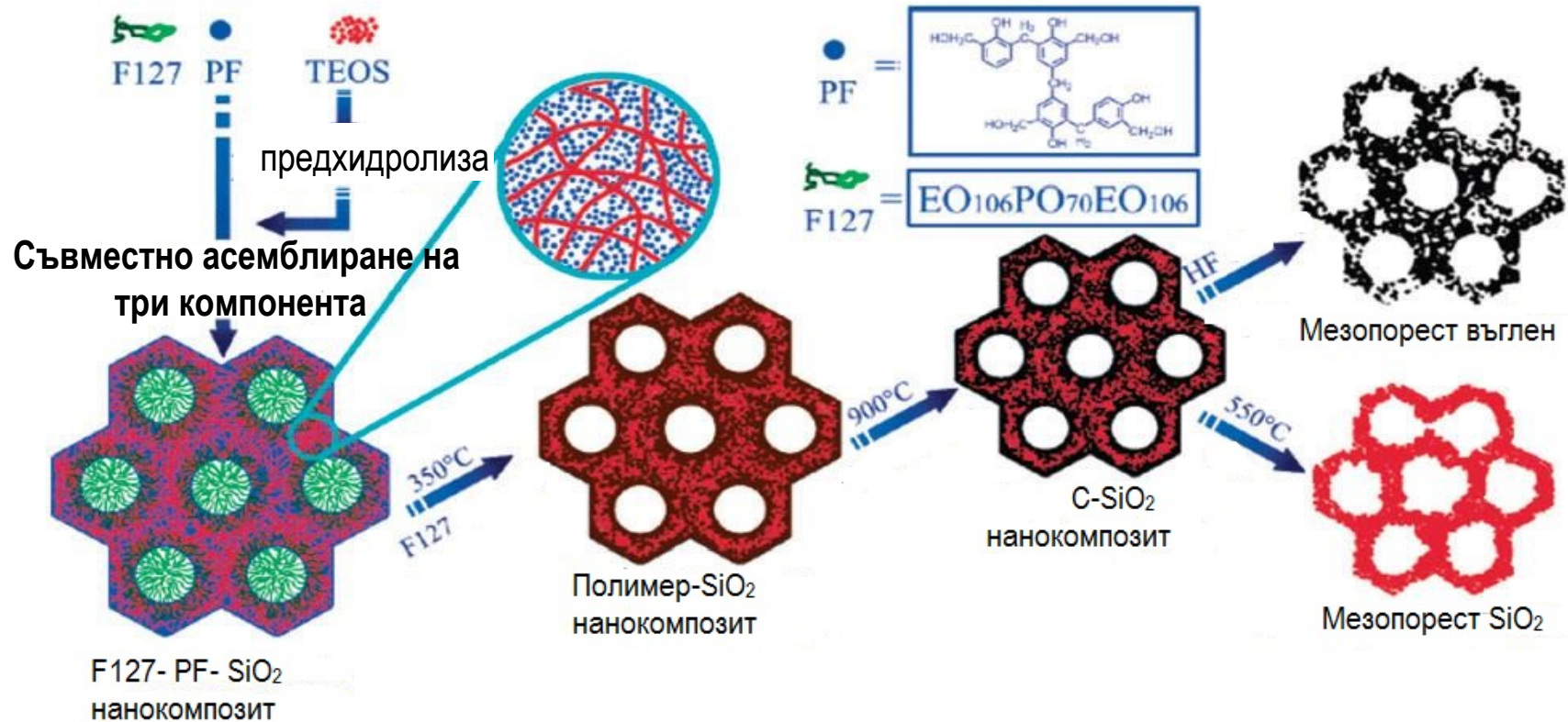


- Промяна в механизма на реакцията при образците, нанесени върху SiO<sub>2</sub>-C в сравнение с нанесен на SiO<sub>2</sub>.
- При Co/SiO<sub>2</sub>-AC1 - надрастващ отклик, показващ, че скоростоопределящ стадий е конкурентна адсорбция на реагенти или регенерация на активни центрове

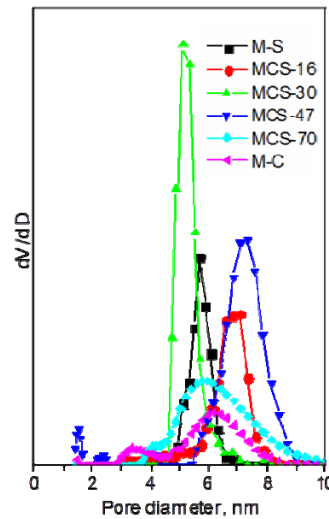
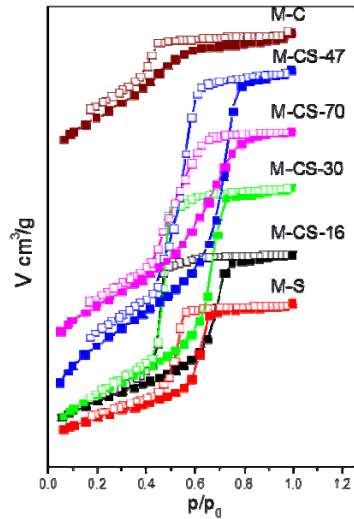
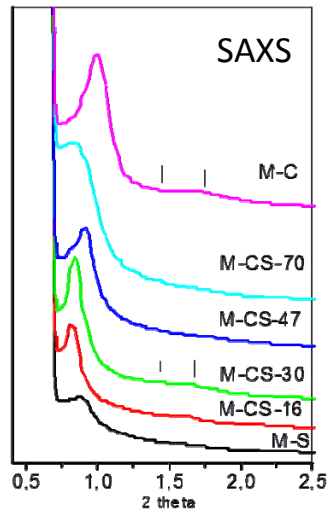
**Порьозната текстура на композитите се влияе от използвания C-компонент, а тя от своя страна е определяща за взаимодействието активна фаза-носител и оттам за каталитичната активност**

# Схема на синтез на подредени структурирани мезопорести нанокompозити от SiO<sub>2</sub>-C

Синтезирани са мезопорести SiO<sub>2</sub>-C нанокompозити с различни съотношения между SiO<sub>2</sub> и C



# Физикохимично характеризиране на структурирани силикатно-въглеродни композити



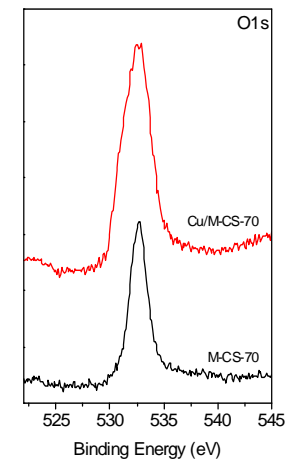
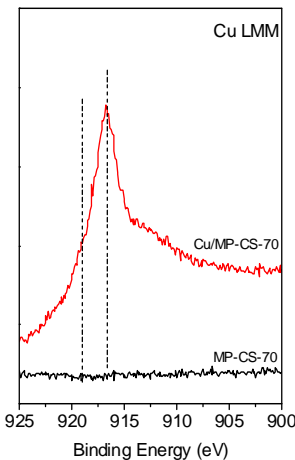
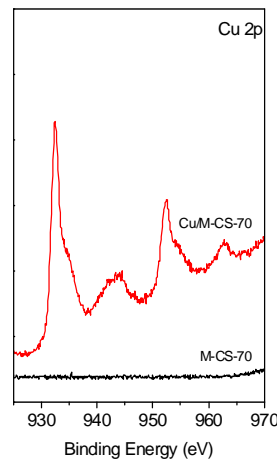
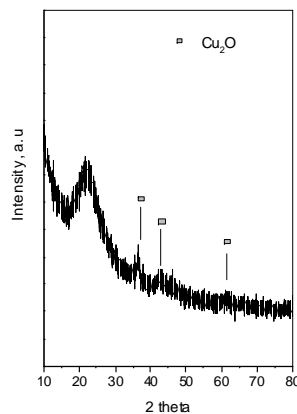
Адсорбционни свойства и състав

Sample	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	$a_0$ (nm)	$D_a$ (nm)	$V_{mi}$ (cm <sup>3</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> * (wt %)	C* (wt %)
M-S	152	0,22	11,4	5	0,003	100	0
M-CS-16	206	0,29	12,1	5	0,007	84	16
M-CS-30	339	0,43	12,2	5	0,03	70	30
M-CS-47	377	0,53	11,2	5	0,05	53	47
M-CS-70	457	0,45	12,2	4	0,08	30	70
M-C	517	0,36	10,3	3	0,09	0	100

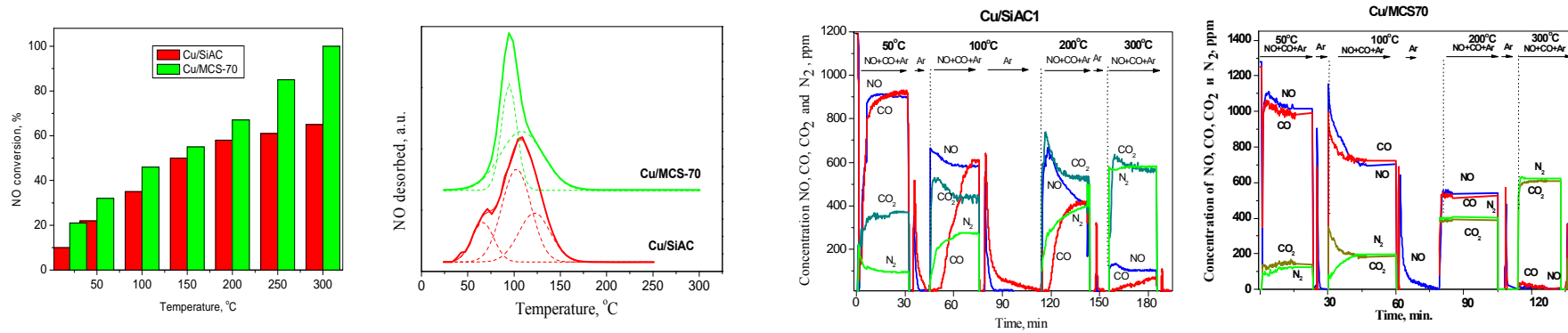
Hexagonal  $p6mm$

- Адсорбционните изотерми са от IV тип с хистерезис тип H1. H1- капилярна кондензация и десорбция в отворени мезопори.
- Тясно разпределение на мезопорите, като предполага и еднороден размер на порите.

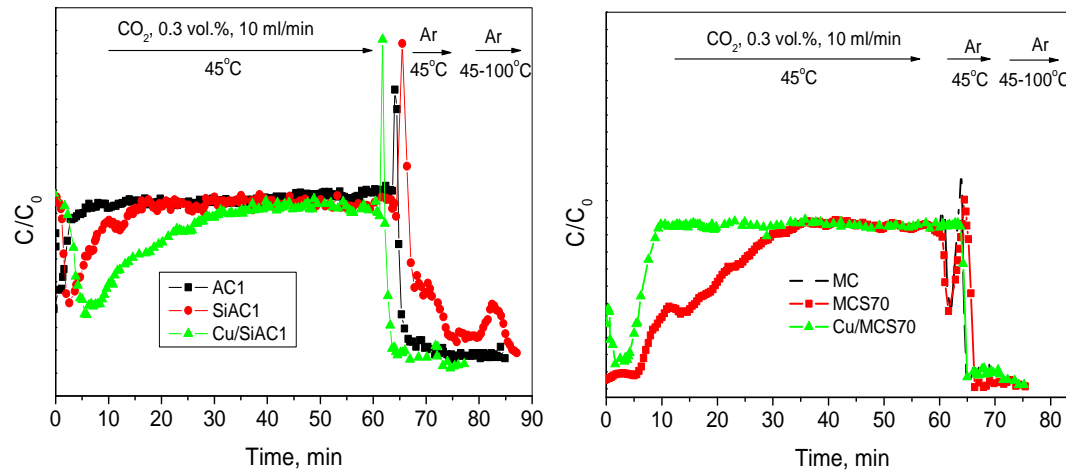
## Медни катализатори



# Медни катализатори върху неподредени и подредени композити за редукция на NO



## Улавяне на CO<sub>2</sub> в динамични условия



Образец	Капацитет CO <sub>2</sub> , μmol/g
AC1	5.51
SiAC1	12.28
Cu/SiAC1	27.01
MC	<b>36.06</b>
MCS70	31.86
Cu/MCS70	9.66

- По- висока активност при ниски температури за катализатора нанесен на структуриран мезокомпозит.
- Редукцията на NO започва директно, без фазата на редукция на повърхността с CO.
- Структурираните материали имат по-добра перспектива за използване при реакцията, над 6 пъти по-добра адсорбция на CO<sub>2</sub>.
- Различно поведение при адсорбция на CO<sub>2</sub> при мед-нанесените композити.
- Нанасянето на медта води до вторична порьозност на материалите, благоприятстваща или затрудняваща улавянето на CO<sub>2</sub>.



Европейски съюз

**ПРОЕКТ BG051PO001--3.3.06-0050**

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали  
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на  
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,  
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд

**БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО**

Работата е финансирана по проект ESF BG051PO001-3.3.06 – 0050.