

În acord cu propunerea de proiect, în etapa III/2014 a proiectului au fost investigate și rezolvate următoarele obiective:

O1/ Identificarea parametrilor care afectează proprietățile fizico-chimice ale nanoparticulelor bimetalice ne-nobile (Cu și Co) depuse pe suport de SBA-15.

A1.1. Prepararea materialelor CuCo/SBA-15 prin metoda MDI.

A1.2. Prepararea CuCo/SBA-15 cu mai multe rapoarte $M_1:M_2$.

În această etapă, având în vedere rezultatele etapei II/2013, au fost extinse studiile privind depunerea de nanoparticule bimetalice pe suport silice mezoporoasă de tip SBA-15 cu proprietăți texturale optimizate (în etapa I/2012 s-au făcut studii asupra dimensiunii mezoporiilor primari precum și raportului dintre micropori și mezopori primari) la nanoparticule pe baza de cupru și cobalt. SBA-15 folosit în calitate de suport a fost calcinat și stocat în condiții de umiditate controlată până la prepararea materialelor catalitice prin metoda MDI.¹ Deoarece studiile pentru sistemul CuNi au evidențiat un grad de încărcare cu metal optim de 5 %, în această etapă, studiile au fost direcționate în special asupra materialelor monometalice Cu/SBA-15 și Co/SBA-15 (activitatea A1.1) și asupra efectului raportului masic $M_1:M_2$ (M_1 = cupru, M_2 = cobalt; $M_1:M_2$ = 8:2, 5:5, 2:8) la un grad de încărcare cu metal constant de 5 % (activitatea A1.2) asupra proprietăților fizico-chimice și catalitice ale sistemului bimetalic CuCo/SBA-15. În cadrul activității 1 a fost preparată și o probă de Co/SBA-15 cu grad de încărcare de 10 %, utilizată ca etalon pentru comparație cu un set de catalizatori monometalici preparați prin metoda infiltrării topiturii. Pentru sinteza acestor materiale, s-au folosit azotati de cupru și cobalt în calitate de precursori metalici. Probele astfel obținute au fost uscate la 25 °C, 48 h și apoi calcinate la 500 °C (rampa de 1.5 °C/min, până la temperatura finală).

O2/ Caracterizarea avansată a materialelor CuCo/SBA-15.

A2.1. Caracterizarea materialelor CuCo/SBA-15 în raport cu proprietățile structurale și texturale.

A2.2. Caracterizarea compoziției chimice în masă și la suprafața a materialelor CuCo/SBA-15.

A2.3. Caracterizarea reductibilității, a termostabilității și a naturii centrelor active ale materialelor CuCo/SBA-15.

După calcinare, materialele CuCo/SBA-15 obținute prin MDI au fost sistematic analizate prin diverse tehnici precum ICP-OES, DRX (unghiuri mari și mici), fizisorbția azotului, (HR)TEM, TPR. Formele metalice au fost investigate prin DRX *in-situ* după reducere în regiune termică programată, (HR)TEM/EDX și chemosorbția N_2O .

Selecție a celor mai semnificative rezultate care sunt corelate direct cu activitățile propuse

În tabelul 1 sunt prezentate datele obținute din analiza chimică, fizisorbția azotului și DRX la unghiuri mari și mici. Se poate remarca faptul că procentele masice evaluate pentru probele de tip CuCo/SBA-15 sunt apropiate de cele teoretice atât în ce privește cantitatea de metal raportată la suport cât și rapoartele masice dintre cele două metale.

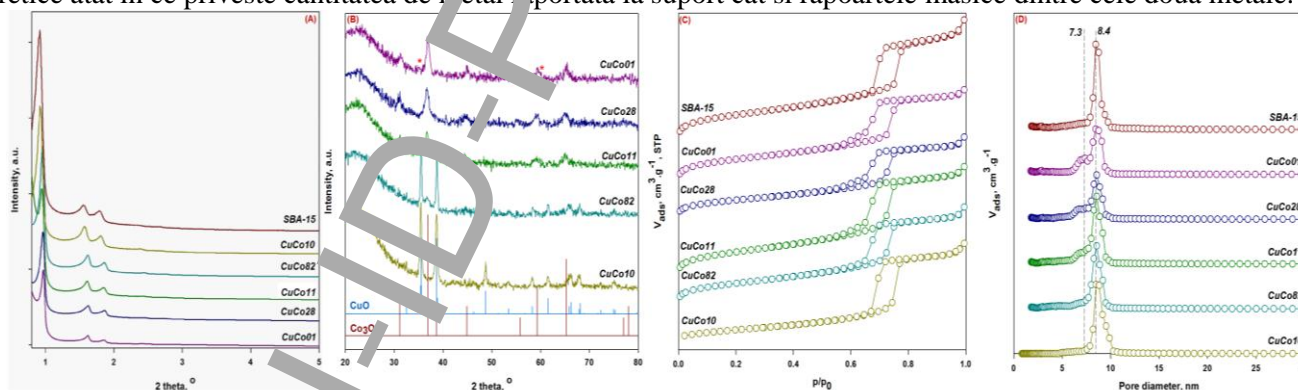


Fig. 1 Difractogramele de raze X la unghiuri mici (A) și unghiuri mari (B) pentru probele calcinate de tip CuCo/SBA-15. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului (C) și distribuția mărimii porilor calculată prin NL-DFT (E) pentru probele calcinate de tip CuCo/SBA-15.

Pe baza datelor de difracție a razelor X la unghiuri mici și a fizisorbției azotului (Fig. 1A, C și D) pentru suportul SBA-15 și materialele mono- și bicomponente se poate afirma că atât suportul SBA-15 cât și materialele care conțin oxizi de cupru și cobalt prezintă mezostructuri ordonate cu pori cilindrici și paraleli. În ceea ce privește probele de cupru monometalice (CuCo10), rezultatele obținute în cadrul acestui studiu le confirmă pe cele raportate în etapa II/2013 pe o probă similară și anume, cuprul prezintă o mobilitate destul de mare ceea ce-l face greu de stabilizat pe un suport de tip silice datorită interacțiunii slabe dintre precursorii de cupru și aceasta. Acest efect este foarte bine ilustrat de DRX la unghiuri mici (Fig. 1A și Tabel 1) și DRX la unghiuri mari (Fig. 1B) care evidențiază cristalite de cupru mari, în jur de 30 nm, localizate preponderent pe suprafața externă a granulelor de SBA-15.

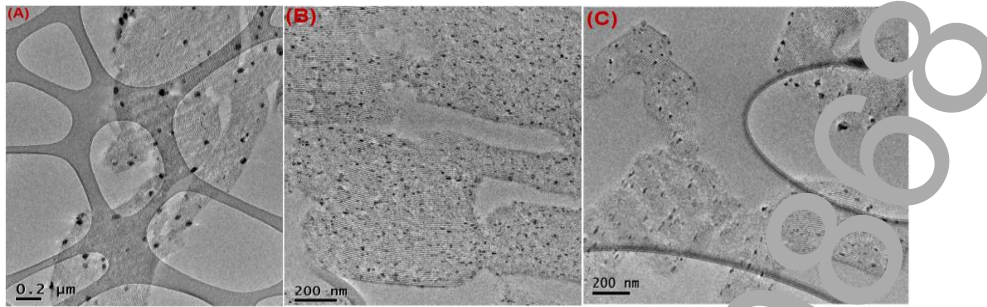


Fig. 2 Imagini TEM reprezentative pentru probele calcinate de tip CuCo/SBA-15: A – CuCo01, B – CuCo28, C – CuCo11

Pentru proba de cobalt monometalic (CuCo01), se poate observa o stabilizare mai bună a oxizilor de cobalt în mezopori de SBA-15. Într-adevăr imaginile TEM (Fig. 2A) arată o localizare a particulelor policristaline de oxid de cobalt sub forma de nanorod-uri în interiorul porilor, asociate în patch-uri relativ mari (fig. 3A), confirmând astfel rezultatele obținute anterior, în etapa I/2012 a proiectului. Acest lucru este explicat prin două efecte după cum urmează. Un *prim efect* este cel de stabilizare a nanoparticulelor de Co_3O_4 în mezo-porii primari prin fenomenul de *confinare* (dimensiunea cristalitelor de Co_3O_4 este foarte apropiată de cea a dimensiunii medii a canalelor din SBA-15 – Tabel 1). Al doilea efect este îşi are originea din interacţiunea chimică dintre precursorul de cobalt și suprafața de silice cu formarea unor faze de tip (filo)silicat, cel mai probabil steveinite, $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$.² Interesant de observat este faptul că introducerea unei cantități mici de cupru alături de cobalt (CuCo28) conduce la o îmbunătățire a dispersiei particulelor oxidice în mezostructura suportului (Fig. 2B), în timp ce un raport egal între cele elemente (CuCo11) generează o situație intermediară între cea existentă în proba de cobalt monometalic și cea cu raport Cu :Co = 2 :8. Acest rezultat indică de fapt două efecte diferite. Pe de o parte, un efect al cobaltului asupra stabilizării fazelor de cupru pe suportul de silice și pe de alta parte un efect al cuprului asupra dispersiei cobaltului.

Tabel 1. Proprietățile structurale și texturale ale suportului SBA-15 și ale materialelor CuCo/SBA-15 calcinate

Proba	ICP		DRX unghiuri mici		Fizisorbtia N_2					DRX unghiuri mari	
	Cu wt. %	Co wt. %	d_{100}^a (nm)	a_0^b (nm)	S_{BET}^c ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{μ}^d ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p^f ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{μ}^e ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Dp^g (nm)	D_{CuO}^h (nm)	$D_{\text{Co}_3\text{O}_4}^h$ (nm)
SBA-15	-	-	9.7	11.2	770	55	1.12	0.095	8.4	-	-
CuCo01	-	5.11	9.8	11.3	612	84	0.96	0.043	7.3; 8.4	-	9.3
CuCo28	1.32	4.67	9.2	10.6	769	114	1.10	0.042	7.3; 8.4	-	9.0
CuCo55	3.27	2.76	9.4	10.8	91	101	1.08	0.046	7.3; 8.4	-	8.1
CuCo82	5.44	1.19	9.3	10.7	575	99	1.09	0.041	8.4	29.2	6.9
CuCo10	4.41	-	9.7	11.2	662	59	0.8	0.027	8.4	32.0	-

^a d_{100} distanța interplanară; ^b $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. ^c S_{BET} = suprafața specifică evaluată cu ecuația BET ($P/P_0 = 0.1-0.25$). ^d S_{μ} și ^e V_{μ} = suprafața și respectiv, volumul microporilor evaluate din reprezentarea t-plot; ^f V_{total} = volumul porilor determinat la $P/P_0 = 0.97$; ^g Dp = diametrul porilor determinat cu metoda NL-DFT pentru pori cilindrici; ^hmărimea cristalitelor calculate cu ecuația Scherrer: $d_{hkl} = K(\lambda)/\cos\theta$.

Mai mult, datele TPR (Fig. 3A) arată clar un efect sinergic între aceste două elemente, efect observat și în cazul sistemului CuNi.³ Astfel dacă pentru probele monometalice s-au identificat temperaturi de reducere relativ mari (345 și 500 °C pentru CuCo10 și între 340-700 °C pentru CuCo01), pentru probele bimetalice se poate observa un pic de reducere principal, localizat la ~ 300 °C care este atribuit reducerii simultane a cationilor de cupru și cobalt existenți în proba. În cazul probei CuCo10, cele două temperaturi de reducere sunt atribuite reducerii Cu^{2+} la Cu^0 în CuO masiv, foarte puțin dispersat, iar al doilea este mai puțin important și este atribuit reducerii Cu^{2+} în silicaci sau CuO confinat în micropori.³ În cazul probei de cobalt, există mai multe temperaturi de reducere care indică (i) prezența a cel puțin două specii de cobalt aflate în interacțiuni diferite cu silicea și (ii) o eterogenitate a dimensiunii particulelor de Co_3O_4 .²

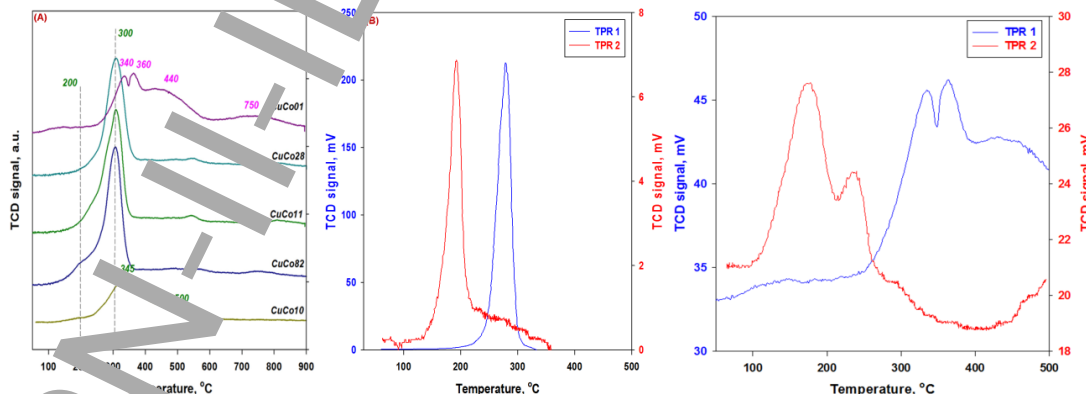


Fig. 3 Curbele TPR pentru probele de tip CuCo/SBA-15 (A). Curbele TPR asociate chemosorbției N_2O : albastru – TPR 1 – înregistrat înainte de titrarea cu N_2O ; roșu – TPR 2 – TPR înregistrat după titrarea cu N_2O ; CuCo10 – (B) și CuCo01 – (C).

Evoluția fazelor cristaline și termostabilitatea lor în timpul reducerii a fost monitorizată *in-situ* prin DRX (Fig. 4). Se poate observa că, în acord cu compoziția chimică a probelor, difractogramele conțin picuri atribuite mai multor faze cristaline. De exemplu, pentru proba de cobalt monometalic, se poate observa prezența Co_3O_4 în difractogramele înregistrate după reducere până la 350 °C, apoi formarea fazei de CoO a cărei urmă se mai poate observa și după reducere la 450 °C. După reducere la 550 °C, se poate decela un pic de difracție extrem de mic la $\sim 75^\circ$, care este specific fazei metalice de cobalt. Intensitatea acestuia crește ușor cu temperatura de reducere, dar este prea mic pentru a se aplica ecuația Scherrer. Interesant este faptul că în cazul probei CuCo28 se poate observa că difractogramele înregistrate după reducere la 350 °C nu conțin niciun pic de difracție indicând o dispersie foarte bună a fazelor cristaline, ceea ce este în acord și cu imaginile TEM pentru proba calcinată care arată o dispersie maximă. Mai mult, în difractograme nu se identifică nici picurile corespunzătoare fazelor metalice de cobalt tocmai datorită înalții lor dispersii. Se poate presupune și formarea de heterostructuri care partajează o intensitate mixtă în care cele două metale se găsesc în interacțiune sinergică. Un raport de 1:1 între cele două elemente (CuCo11) conduce la o ușoară creștere a cantității de cupru care nu este implicat în interacțiunea sinergică, fapt confirmat de prezența picului de difracție corespunzător planului (200) al fazei metalice de cupru ($2\theta \sim 50.2^\circ$). Astfel se observa că picul de difracție corespunzător fazei de Cu^0 este identificat începând cu reducerea la 300 °C și este relativ bine conturat, însă intensitatea acestuia este relativ constantă pe tot intervalul de reducere începând de la 350 °C și până la 750 °C, indicând o stabilizare a cuprului în suportul SBA-15. Difractogramele înregistrate pentru proba (CuCo82) conțin picuri de difracție specifice ambelor faze metalice, Cu^0 și Co^0 care ar sugera formarea de nanoparticule monometalice de cupru și cobalt. Totuși, ținând cont de datele TPR, care arată un pic de reducere la $\sim 200^\circ\text{C}$, probabil datorat reducerii cationilor de cupru în nanoparticule de CuO monocomponente, se poate afirma că în această probă ar co-exista heterostructuri bimetalice în care cele două elemente sunt în interacțiune sinergică însă și nanoparticule monometalice.

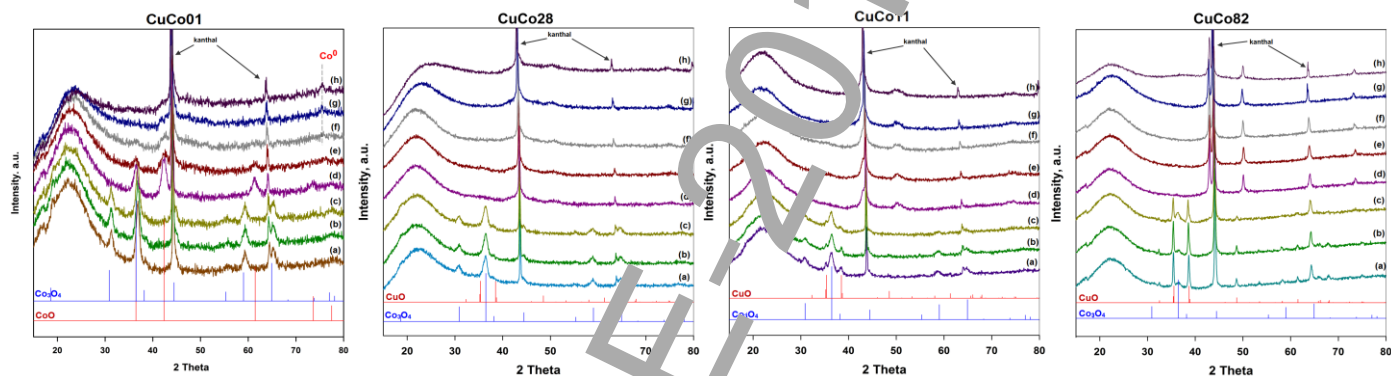


Fig. 4. Difractogramele de raze X înregistrate *in-situ* pentru probele de tip CuCo/SBA-15 după reducere termoprogramată la 30 °C (a), 150 °C (b), 250 °C (c), 350 °C (d), 450 °C (e), 550 °C (f), 650 (g) și 750 °C (h); (h) înregistrată după racire sub hidrogen la 30 °C.

Imaginile TEM preluate după reducerea la 750 °C pentru probele CuCo01, CuCo28 și CuCo11 confirmă toate rezultatele discutate până în acest punct.

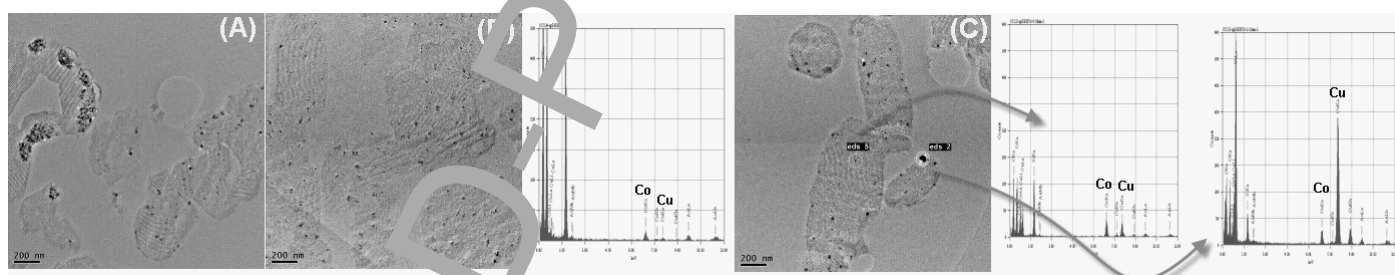


Fig. 5 Imagini TEM reprezentative pentru catalizatorii de tip CuCo/SBA-15: A – CuCo01, B – CuCo28, C – CuCo11.

Astfel, pentru proba CuCo01 (Fig. 5A) se observă două tipuri de particule și anume: (i) particule de cobalt unite în *aglomerate mari*, însă localizate în interiorul mezoporiilor – acest lucru este posibil datorită structurii particulare a silicei SBA-15 în care mezoporiile primari sunt interconecțate prin micropori și mezopori secundari situați în peretele de silice și (ii) *particule* de cobalt metalic *foarte bine dispersate* în mezoporiul suportului.² Pentru probele CuCo28 și CuCo11 se observă că dispersia nanoparticulelor metalice în solid este similară în ambele cazuri. Interesant este că analiza EDX arată compoziții diferite pentru aceste nanoparticule. Astfel pentru proba CuCo28, analiza EDX indică prezența celor două metale în aceeași nanoparticulă, în rapoarte masice similare celor teoretice, susținând astfel ipoteza formării de heterostructuri, în timp ce nanoparticulele din proba CuCo11 deși conțin ambele metale însă acestea fie sunt în raport similar celui teoretic, fie cuprul este preponderent, în particular în cazul nanoparticulelor situate pe suprafața externă. Totuși, cumulând rezultatele TPR cu imaginile TEM, este evident că acest tip de nanoparticule externe sunt minoritare.

Deoarece aceste materiale sunt utilizate în reacția de hidrogenare a cinamalhidei, am efectuat studii pentru evaluarea suprafeței metalice active catalitice. Conform literaturii, în cazul cuprului, acest lucru este posibil prin titrare cu N_2O ,

metoda fiind specifică acestui metal.⁴⁻⁶ Practic, metoda constă în următoarele. După o primă etapă de reducere termoprogramată a Cu^{2+} la Cu^0 , s-a trecut un flux de N_2O peste proba, când are loc reoxidarea parțială a cuprului metallic accesibil la Cu^+ , după care acesta din urmă este redus din nou la Cu^0 . Din suprafețele picurilor de reducere se calculează dispersia cuprului metallic. De asemenea, luând în considerare diferiți parametri, s-a putut calcula diametrul particulelor de cupru și suprafața de cupru metallic expusă. Curbele TPR corespunzătoare probei CuCo10 sunt incluse în Fig. 3B. Din suprafețele acestora s-a calculat o dispersie de 5.4 % a cuprului metallic cu o suprafață activă de $3.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{catal}}^{-1}$ și o dimensiune a particulelor de Cu de 18.4 nm. Aceste rezultate erau prezente în literatura de specialitate, însă analiza s-a realizat pentru a avea un material de comparație pentru probele bimetalice. Surprinzător, pentru probele bimetalice s-au obținut suprafețe ale picurilor de reducere din etapa a doua (TPR 2) mai mari comparativ cu cantitatea de cupru în proba. Ca urmare, am considerat că există o influență și din partea cobaltului, deși în literatură nu sunt specificații în acest sens. În consecință, s-a efectuat analiza și pentru proba CuCo01 (Fig. 3C). După cum se poate observa, ambele curbe TPR (TPR 1 și TPR 2) conțin două temperaturi maxime de reducere. Pentru curba TPR 1, acestea corespund reducerii în două etape a Co_3O_4 la Co ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$). După titrare cu N_2O , Co^0 este parțial oxidat la CoO . Se știe că forma mai stabilă de oxid de cobalt este Co_3O_4 și ca urmare, probabil o parte din acest CoO a fost oxidat total motiv pentru care, în curba TPR 2 există din nou două maxime de reducere. De data aceasta picurile sunt mai bine conturate și care provin din reducerea Co^{3+} și Co^{2+} la Co^0 . Aceste rezultate evidențiază nespecificitatea metodei pentru cupru și ca urmare, datele obținute pentru probele bimetalice nu sunt raportate.

O3/ Evaluarea proprietăților catalitice ale materialelor preparate în hidrogenarea cinamalhidei.

A3.1. Hidrogenarea cinamalhidei în prezența catalizatorilor pe baza de CuCo la presiune atmosferică.

A3.2. Hidrogenarea cinamalhidei în prezența catalizatorilor pe baza de CuCo la presiune mai mare decât presiunea atmosferică.

Materialele catalitice dezvoltate în această etapă a proiectului au fost testate în reacția de hidrogenare în faza lichidă a cinamalhidei utilizând două seturi de condiții de reacție: (i) presiune atmosferică și 150°C și (ii) 10 bari și 130°C . Rezultatele obținute ilustrează pe de o parte *influența condițiilor de reacție* și pe de altă parte, *influența raportului masic* dintre cele două metale și a *dimensiunii particulelor metalice* asupra performanțelor catalitice ale materialelor preparate.

(i) Rezultate catalitice obținute la presiune atmosferică și 150°C

Curbele de conversie și selectivitate obținute pentru testele catalitice efectuate la presiune atmosferică sunt prezentate în Fig. 6. Se poate observa că activitatea catalitică a materialului pe baza de cupru monometalic este practic zero, ceea ce este în acord cu datele DRX, TPR și chemisorbtia N_2O . Din acest motiv, pentru acest catalizator nu au mai fost prezentate și curbele selectivității.

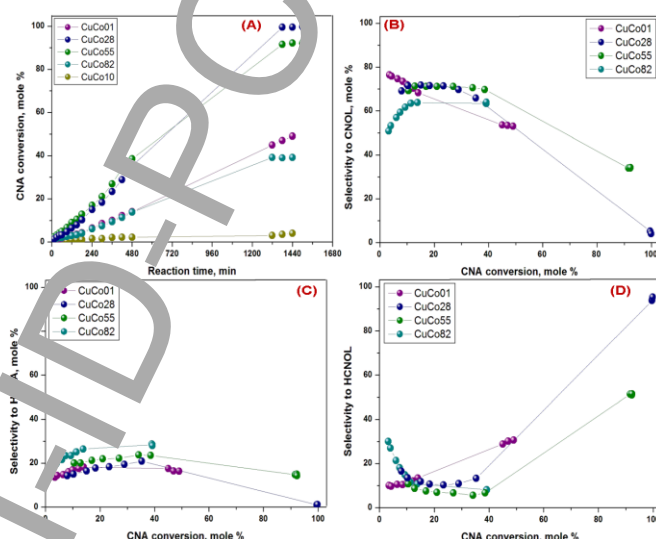


Fig. 6 Conversia CNA în funcție de timpul de reacție (A), selectivitatea la CNOL (B), HCNA (C) și HCNOL (D) pentru catalizatorii de tip CuCo/SBA-15. (Condiții de reacție: $T_{\text{reducere}} = 500^\circ\text{C}$ pentru proba CuCo01 și 350°C pentru celelalte probe; $T_{\text{reactie}} = 150^\circ\text{C}$, 0.265 g catalizator; 1 mL CNA, 25 mL carbonat de propilen în calitate de solvent, flux de $\text{H}_2 = 1 \text{ L h}^{-1}$, viteza de agitare = 900 rpm).

Introducerea graduală a unei cantități de cobalt conduce la îmbunătățirea conversiei astfel încât o conversie maximă, de 100%, se obține pentru catalizatorul care conține un raport masic $\text{Cu}:\text{Co} = 2:8$. Interesant este că performanțe catalitice similare au fost obținute pentru același raport în cazul catalizatorilor pe baza de $\text{CuNi}/\text{SBA-15}$ raportat în etapa II/2013. Aceste rezultate sugerează că (i) un raport $M_1:M_2 = 1:4$, unde $M_1 = \text{Cu}$ și $M_2 = \text{Ni}, \text{Co}$ reprezintă raportul optim, la care interacțiunile sinergice între cele două metale au efecte pozitive asupra tuturor proprietăților fizico-chimice și catalitice ale materialelor și (ii) așa cum s-a demonstrat pentru sistemul CuNi , particulele bimetalice nu sunt aliaje clasice ci heterostructuri care partajează o interfață mixată în care nu există segregări ale cuprului pe

suprafața cobaltului/nichelului. Pentru sistemul CuCo rezultatele catalitice indica aceleași comportamente ca și pentru sistemul CuNi. Creșterea suplimentară a cantității de cupru (probele CuCo55 și CuCo82) conduce la scăderea graduală a activității catalitice. Pe baza datelor de la DRX *in situ* și TPR, se considera că diminuarea activității este cauzată de creșterea dimensiunii particulelor de cupru, în special pentru proba CuCo82. În plus, deoarece activitatea acestui catalizator este similară cu cea a catalizatorului de cobalt monometalic, este posibil ca activitatea catalitică să fie preponderant manifestată de cobalt. În ce privește selectivitatea, ca tendință generală se observă o predilecție a catalizatorilor pentru hidrogenarea legăturii C=O a cinaldehidei. Totuși, nu s-a observat influențe majore ale compoziției și dimensiunii particulelor asupra selectivității. Astfel, pentru proba CuCo01 selectivitatea la CNOL pentru conversii mici este în jur de 80 % și scade gradual până la ~ 50 % cu creșterea conversiei. În schimb, pentru catalizatorii bimetalici CuCo28 și CuCo55, se constată o selectivitate aproximativ constantă, în jurul valorii de 70 % până la o conversie de ~ 40 %, după care scade brusc. Acest comportament poate fi explicat prin acțiunea sinergică a cuprului și cobaltului, acesta din urmă fiind responsabil pentru selectivitatea crescută la CNOL (cobaltul este cunoscut ca fiind selectiv la CNOL datorită lățimii benzii *d*) în timp ce cuprul pentru menținerea acesteia la o valoare constantă. Intra-adevăr, creșterea cantității de cupru în proba (CuCo82) scade selectivitatea spre 60 % însă evoluția acesteia cu conversia o respectă pe cea de la celelalte două probe bimetalice.

(ii) *Rezultate catalitice obținute la presiune de 10 bari*

Curbele de conversie și selectivitate obținute pentru testele catalitice efectuate la presiune de 10 bari sunt prezentate în Fig. 7.

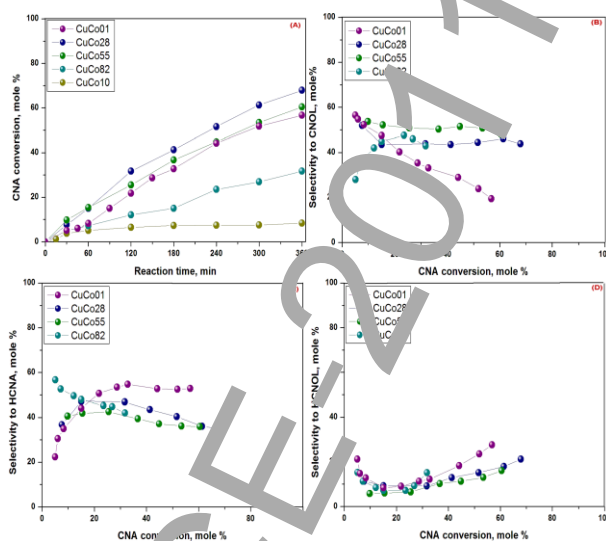


Fig. 7 Conversia CNA în funcție de timpul de reacție (A) selectivitate la CNOL (B), HCNA (C) și HCNO (D) pentru catalizatorii de tip CuCo/SBA-15. (Condiții de reacție : $T_{reducere} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru proba CuCo01 și $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru celelalte probe; $T_{reacție} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.256 g catalizator; 1 mL CNA, 40 mL izopropanol, calitate de solvent, viteza de agitare = 750 rpm).

Pentru aceste rezultate se pot contura trei concluzii: (i) în general, activitatea este îmbunătățită pentru majoritatea probelor, excepție făcând proba de cupru monometalic, (ii) selectivitatea la CNOL este diminuată cu aproximativ 20 % în timp ce selectivitatea la HCNA este crescută cu același procent și (iii) se mențin tendințele de creștere/scădere a activității cu compoziția chimică și a selectivității la CNOL de la testele efectuate la presiune atmosferică.

Datorită proprietăților interesante ale materialelor pe baza de cobalt, o probă de Co/SBA-15 a fost testată și în hidrogenarea furfuralului, reacție importantă în valorificarea produselor derivate din biomasa.⁷

Rezultatele originale ale studiilor au constituit subiectul a 3 comunicări la manifestări științifice internaționale, 1 articol ISI trimis spre publicare² și 4 articole aflate în curs de redactare⁷⁻¹⁰ (vezi Anexa la raport).

Referințe

1. Dumitriu, E; Raport științific privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0868, (2012).
2. Dragoi, B, Ungureanu, A.; Ciotonea, C.; Chiriac, A.; Petit, S.; Royer, S.; Dumitriu, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, trimis la editura.
3. Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Ciotonea, C.; Royer, S.; Duprez, D.; Mamede, A.S.; Dumitriu, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3010.
4. Denise, B.; Sneed, R.P.A.; Begum, F.; Cherifi, O. *Appl. Catal.*, 1987, **30**, 353.
5. Dandekar, A.; Vannice, M. *Appl. Catal. Environ.* 1999, **22**, 179.
6. Chichen, G.C.; Hay, C.M.; Vanecko, H.D.; Waugh, K.C., *J. Catal.* 1987, **103**, 79.
7. Audemar, M.; Ciotonea, C.; De Oliveira, Vigier K.; Royer, S.; Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Dumitriu, E.; Jérôme, F. *ChemSusChem*, 2014, in preparare.
8. Ciotonea, C.; Mazilu, I.; Dragoi, B.; Catrinescu, C.; Dumitriu, E.; Ungureanu, A.; Alamdari, H.; Petit, S.; Royer, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, in preparare.
9. Ciotonea, C.; Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Alamdari, H.; Petit, S.; Dumitriu, E.; Royer, S. *Chem. Mater.*, 2014, in preparare.
10. Mazilu, I., Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Ciotonea, C.; Rudolf, C.; Chiriac, A.; Petit, S.; Royer, S.; Dumitriu, E. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2014, in preparare.

**Director proiect,
Prof.dr.ing. Emil DUMITRIU**