

In acord cu propunerea de proiect, in **etapa V/2016** au fost atinse urmatoarele obiective:

O1/ Caracterizarea avansata a materialelor CoNi/SBA-15.

A1.1. Caracterizarea reductibilitatii, a termostabilitatii si a naturii centrelor active ale materialelor CoNi/SBA-15.

In etapa IV/2015 a proiectului, s-au studiat proprietatile fizico-chimice ale formelor oxidice ale materialelor de tip CoNi/SBA-15 cu diferite rapoarte masice intre cele doua elemente. Intre metodele de caracterizare propuse pentru studierea acestor materiale, a fost inclusa si metoda XPS cu scopul investigarii compozitiei la suprafata precum si a speciilor formate in urma calcinarii. Datorita unor probleme tehnice, rezultatele nu au putut fi incluse in raportul anterior, motiv pentru care sunt discutate in cadrul acestui raport.

In aceasta etapa, V/2016, conform planului de realizare, investigatiile asupra solidelor de tip CoNi/SBA-15 au fost centrate in special pe capacitatea de reducere a cationilor metalici, a naturii centrelor metalice active si a stabilitatii lor in conditii de temperatura ridicata, rezultatele oferind informatii valoroase pentru interpretarea datelor catalitice si intelegerea comportamentului acestor materiale in timpul hidrogenarii chemoselective a cinamaldehydei. In acest context, in raport se vor regasi rezultate ale reducerii termoprogramate (**TPR**), ale difractiei de raze X *in situ* dupa reducere termoprogramata (**DRX in situ**) si ale microscopiei electronice de transmisie (**TEM**). In final, se vor prezenta rezultatele catalitice pentru hidrogenarea cinamaldehydei in faza lichida obtinute in diferite conditii de presiune a hidrogenului.

Selectie a celor mai semnificative rezultate.

In Fig. 1 sunt ilustrate spectre **XPS** ale Co2p si Ni2p reprezentative pentru probele bicomponente pe baza de cobalt si nichel investigate in cadrul proiectului. Conform literaturii, o valoare a energiei de legatura de 854.9 eV este atribuita Ni2p in NiO. Valorile obtinute prin fitarea curbelor pentru probele continand nichel sunt mai mari decat valoarea mentionata (Tabel 1), sugerand o interactiune puternica intre nichel si suportul

de silice. De obicei, aceste valori ale energiei de legatura sunt un indiciu al formarii filosilicaturilor de nichel de tip 1 : 1.¹ Spectrul XPS pentru Co²⁺ contine un pic principal centrat la aprox 779.0 eV cu un satelit la aprox. 786.0 eV. In cazul Co₃O₄, datorita prezentei simultane a cationilor Co²⁺ si Co³⁺, spectrul ar trebui sa contina ambele picuri inasa aceasta conditie este indeplinita in functie de concentratia Co₃O₄ in proba analizata. Astfel, cu cat concentratia este mai mica, cu atat contributia picului satelit este mai putin importanta. Pe de alta parte, picul principal este usor simetric comparativ cu cel pentru Co²⁺ (de ex, in CoO). Pe baza acestor informatii si in acord cu DRX la unghiuri mari (Fig. 1 din raportul aferent etapei IV/2015), spectrele din Fig. 1

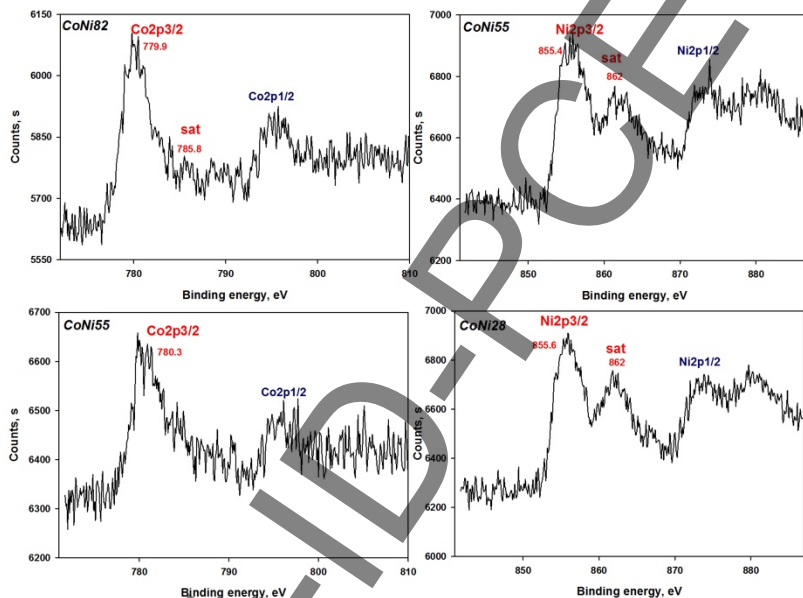


Fig. 1 Spectre XPS ale Co2p (stanga) si Ni2p (dreapta) reprezentative pentru

pentru Co2p corespunzatoare probelor CoNi82 si CoNi55 sunt atribuite formei oxidice de tip Co₃O₄ formata pe suprafata acestor solide in timpul calcinarii. Asa cum era de asteptat, in cazul probei CoNi82, picul satelit este un pic mai bine conturat decat in cazul probei CoNi55, situatie corelata cu concentratia de Co₃O₄ existenta in aceasta proba. In plus, dupa fitarea spectrelor pentru Co2p pentru aceste probe (CoNi82 si CoNi55), s-au obtinut valori ale energiei de legatura pentru Co2p (Tabel 1) similare celei pentru Co depus pe silice, adica 780.5 eV, valoare care este intermediara intre cele corespunzatoare speciilor Co³⁺ si Co²⁺.² De remarcat faptul ca raportul M/Si este cu mult mai mic la suprafata solidului decat in masa acestuia (Tabel 1), ceea ce indica o localizare a nanoparticulelor pe baza de Co si/sau Ni preponderent in interiorul mezopozilor suportului SBA-15, confirmand astfel datele oferite de celelalte metode de caracterizare.³ Se

poate concluziona ca la suprafata materialelor bicomponente de tip CoNi/SBA-15, cobaltul si nichelul nu sunt implicati in compusi micsti de tipul spinelilor asa cum s-a observat pentru analiza in masa a acestor solide (DRX), ci formeaza specii monocomponente de tip Co_3O_4 si respectiv, Ni-filosilicat, fara interactiune intre ele.

Tabel 4. Rezultate XPS pentru probele calcinate.

Proba	B.E. (eV)		ΔE_{sat} (eV)		Co/Si ^a	Ni/Si ^a
	Co 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	Co	Ni		
CoNi01	-	855.60	-	6.0	-	0.0232 (0.0610)
CoNi28	-	855.60	-	6.2	-	0.0090 (0.022)
CoNi55	780.58	855.38	-	5.9	0.0034 (0.0620)	0.0059 (0.0700)
CoNi82	779.91	-	6.5	-	0.0039 (0.0380)	-
CoNi10	n.d.					

^aRapoarte atomice la suprafata si in masa solidului (intre paranteze).

In Fig. 2 sunt ilustrate curbele **TPR** pentru probele mono- si bicomponente de Co si Ni. Pentru probele monocomponente de Ni si Co, profilele TPR sunt specifice pentru reducerea cationilor de Ni^{2+} si Co^{3+} si Co^{2+} in nanoparticule de NiO si respectiv, Co_3O_4 depuse pe un support solid. In cazul probei Ni/SBA-15, picul de reducere este larg si asimetric sugerand existenta unor oxizi de Ni in interactii diferite cu silica. Totusi, maximul de la 450 °C indica formarea preponderenta a nanoparticulelor de NiO confinate in mezopori in interactiune slaba cu suportul^{4, 5}. Profilul TPR pentru proba Co/SBA-15 contine doua maxime ale temperaturii de reducere, atribuite reducerii etapizate a Co_3O_4 la Co^0 , si unul la temperaturi mai mari, intr-o proportie mai mica, atribuit reducerii Co^{2+} in interactiune puternica cu silica^{6, 7}. Profilele TPR pentru probele bicomponente sunt mai complexe, continand mai multe maxime ale temperaturii de reducere intre 250 si 800 °C, atribuite cationilor de nichel si cobalt aflati in (i) diferite specii oxidice, precum Co_3O_4 , NiO, NiCo_2O_4 , (ii) diferite interactiuni cu silica si respectiv (iii) in nanoparticule cu dimensiuni diferite^{8, 9}.

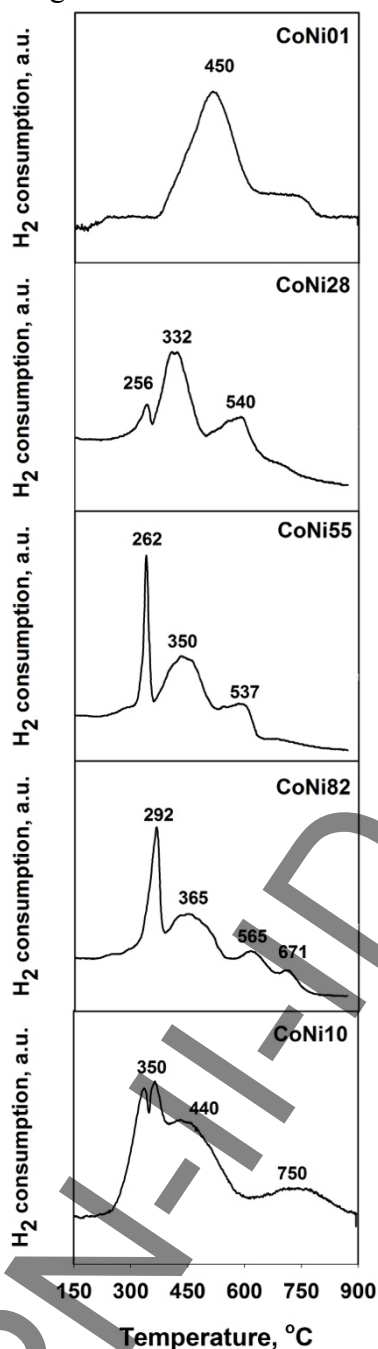


Fig. 2 Curbele TPR pentru probele de tip CoNi/SBA-15.

Evolutia fazelor cristaline precum si stabilitatea termica a acestora in timpul reducerii cu hidrogen a fost monitorizata prin **DRX in situ** pentru toate probele. Difractogramele inregistrate se gasesc in Fig. 3. De mentionat ca toate difractogramele contin cate doua picuri de difractie datorate kantalului, folosit in calitate de suport pentru probe in timpul analizei (44.5° si 63.5°). Pentru proba de nichel monometalica (CoNi01; Fig. 3A) se observa ca, odata cu cresterea temperaturii de reducere, intensitatea picului de difractie corespunzator fazei de NiO scade, in timp ce odata cu atingerea temperaturii de 450 °C, in difractograme apar noi picuri de difractie, la 2θ ~44.5° (care suprapune in mare parte picului kantalului) si ~51.5°. Aceste picuri sunt tipice pentru planurile (111) si (200) ale nichelului metalic, Ni^0 . Aplicand ecuatia Scherrer, s-a obtinut o medie a marimii cristalitelor de 5 nm. Pentru proba de cobalt monometalica, CoNi10, difractogramele inregistrate dupa reducere pana la 350 °C contin picuri de difractie caracteristice pentru Co_3O_4 . In acord cu TPR, la 350 °C, are loc reducerea cationilor trivalenti din Co_3O_4 cu formarea de CoO, a caror picuri de difractie pot fi identificate in difractograma inregistrata la aceasta temperatura. Cresterea temperaturii favorizeaza reducerea mai departe a CoO in Co^0 , ceea ce se traduce in difractograma cu scaderea intensitatii picului corespunzator CoO pana la disparitie, indicand o reducere totala a a cesor cationi. In paralel, se observa aparitia unui pic de difractie la ~75°, care este specific fazei metalice de cobalt, Co^0 . Intensitatea acestuia creste usor cu temperatura de reducere insa este prea mic pentru a se aplica ecuatia

Scherrer. Pentru probele bicomponente, CoNi28, CoNi55, CoNi82, difractogramele inregistrate dupa fiecare temperatura de reducere, pana in 350 °C, contin picuri de difractie corespunzatoare fazelor oxidice majoritare, adica NiO, Co₃O₄, CoO, NiCo₂O₄. Odata depasit pragul de 350 °C, picurile de difractie atribuite oxizilor dispar, in timp ce picurile tipice fazelor metalice apar in difractograme. Astfel, pentru proba CoNi28, se pot identifica in difractograme picurile de difractie pentru Ni⁰, pentru proba CoNi82, se pot identifica picurile specifice pentru Co⁰, in timp ce pentru proba CoNi55, apar picuri de difractie specifice ambelor faze metalice.

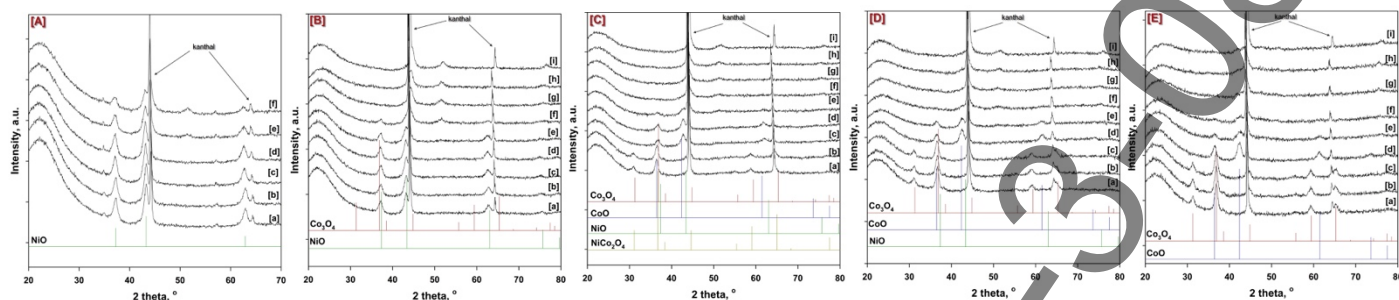


Fig. 3 Difractogramele de raze X inregistrate in-situ dupa reducere termoprogramata la 30 °C (a), 150 °C (b), 250 °C (c), 350 °C (d), 450 °C, (e) 550 °C (f), 650 °C (g) si 750 °C (h), dupa racire sub hidrogen la 30 °C (i) pentru probele de tip CoNi/SBA-15: (A) CoNi01, (B) CoNi28, (C) CoNi55, (D) CoNi82, (E) CoNi10.

Dupa ultima temperatura de reducere, adica 550 °C pentru CoNi01 si 750 °C pentru celelalte probe, s-au inregistrat imagini TEM cu scopul analizei morfologice a nanoparticulelor metalice, precum si a distributiei lor in porozitatea suportului. Imagini reprezentative sunt incluse in Fig. 4.

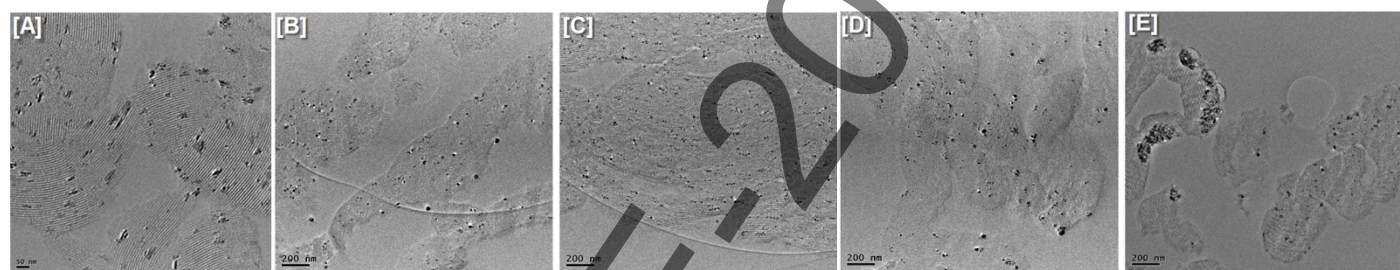


Fig. 4 Imagini TEM reprezentative pentru probele de tip CoNi/SBA-15 dupa reducere la 500 °C (proba de nichel monocomponenta) si respectiv, 750 °C pentru celelalte probe: (A) CoNi01, (B) CoNi28, (C) CoNi55, (D) CoNi82, (E) CoNi10.

Pentru proba CoNi01 se observa doar particule de NiO confinate in mezopori, fara aglomerari si fara faze externe (Fig. 4A). Pentru proba CoNi10 (Fig. 4E) se observa doua tipuri de particule si anume: (i) particule de cobalt sub forma de *aglomerate mari*, dar localizate in interiorul mezopozilor – acest lucru este posibil datorita structurii particulare a silicei SBA-15 in care mezopozii primari sunt interconectati prin micropori si mezopori secundari situati in peretele de silice si (ii) *particule* de cobalt metalic *foarte bine dispersate* in mezopozii suportului.⁷ Pentru probele bicomponente, este evidenta o imbunatatire a distributiei NPs in interiorul mezopozilor in paralel cu scaderea dimensiunii lor, maximul observandu-se pentru proba in care cele doua metale se gasesc in raport masic egal. Acest rezultat este in acord atat cu DRX la unghiuri mari dupa reducerea cat si cu DRX la unghiuri mari si TEM pentru formele oxidice care arata formarea de oxizi micsti de tipul NiCo₂O₄ la raport masic 1 :1, a caror reducere in porii silicei SBA-15 conduce la NP metalice inalt dispersate pe suprafata suportului.

O2/ Evaluarea proprietatilor catalitice ale materialelor preparate in hidrogenarea cinamaldehydei.

A2.1. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de CoNi/SBA-15 la presiune atmosferica.

A2.2. Hidrogenarea cinamaldehydei in prezenta catalizatorilor pe baza de CoNi/SBA-15 la presiune mai mare decat presiunea atmosferica.

Materialele catalitice pe baza de cobalt si nichel au fost testate in reactia de hidrogenare in faza lichida a cinamaldehydei utilizand doua seturi de conditii de reactie : (i) presiune atmosferica si 150 °C si (ii) 10 bari si 130 °C. Rezultatele obtinute ilustreaza pe de o parte *influenta conditiilor de reactie* si pe de alta parte, *influenta nichelului* asupra activitatii si selectivitatii materialelor bimetalice.

(i) *Rezultate catalitice obtinute la presiune atmosferica si 150 °C*

In Fig. 5 sunt ilustrate curbele de conversie si distribuțiile produselor de hidrogenare precum si vitezele de reactie obținute pentru pentru fiecare dintre probele pentru care evaluarea proprietăților catalitice s-a făcut la presiune atmosferică și 150 °C. Din Fig. 5A se poate observa ca activitatea catalitică a materialului pe baza de cobalt monometalic este mică, ~18 % după 360 min de reacție, în timp ce catalizatorul de nichel monometalic a condus la o conversie de 100 % în 180 min de reacție. Pentru probele bimetalice, se constată un comportament tipic pentru nichel, indiferent de cantitatea de nichel introdusă în probă. Astfel, conversia totală a cinnamaldehydei a avut loc în 300 min de reacție pentru toate trei probele bimetalice. Comparând aceste rezultate catalitice cu cele raportate în literatură, se poate observa o îmbunătățire semnificativă a activității catalitice pentru materialele bimetalice preparate în cadrul proiectului. Astfel, pentru CoNi depus pe grafit (GRA), pe nanotuburi de carbon (MWCNT) și carbon activ (AC), la un raport Co:Ni = 1:1, s-au raportat conversii ale hidrogenării cinnamaldehydei în etanol, la 150 °C și 5 atm, de 29.8 % (300 min de reacție, CoNi/GRA), 62.6 % (480 min de reacție, CoNi/MWCNT) și respectiv, 63.2 % (570 min de reacție, CoNi/AC).¹⁰

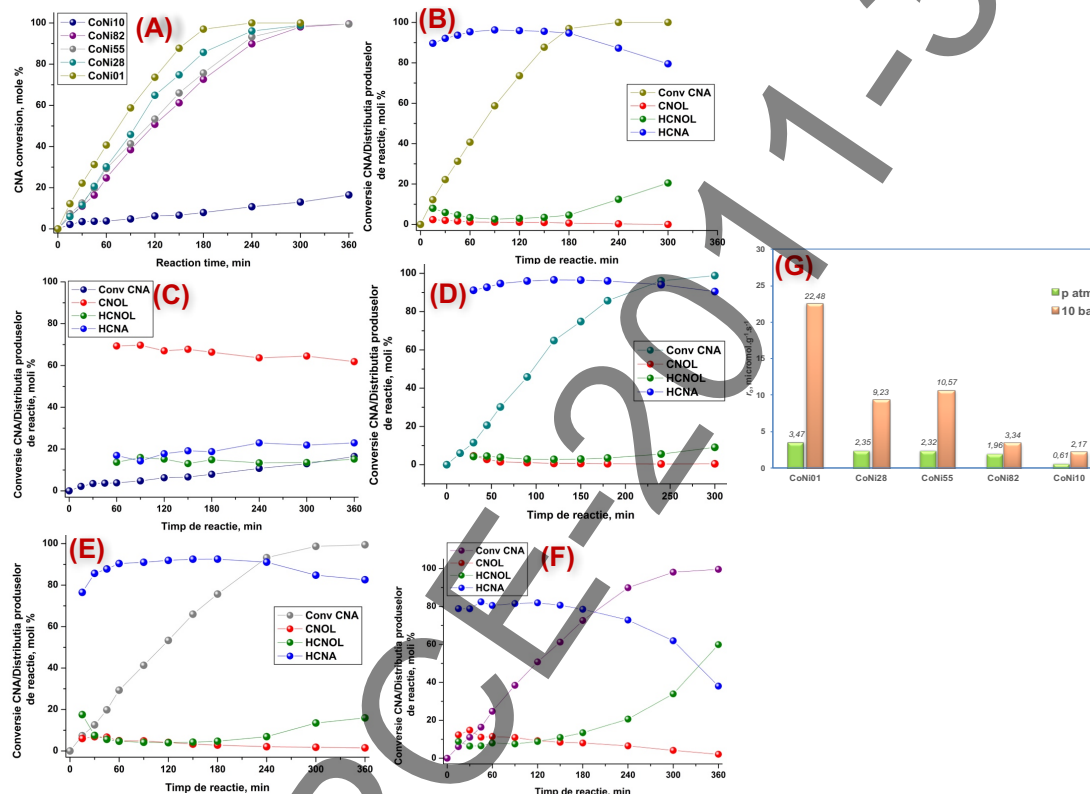


Fig. 5 Conversia CNA în funcție de timpul de reacție (A), conversia și distribuția produselor de reacție pentru CoNi01 (B), CoNi10 (C) CoNi28 (D), CoNi55 (F) și CoNi82 (F); Vitezele de reacție inițiale pentru catalizatorii de tip CoNi/SBA-15 pentru ambele seturi de condiții de reacție (G) (Condiții de reacție pentru presiune atmosferică: $T_{reducere} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{reacție} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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).

Pentru probele monometalice de cobalt și nichel, hidrogenarea CNA urmează caile de reacție specifice acestor două metale. Astfel, nichelul hidrogenează cu precădere legătura olefinică, $\text{C}=\text{C}$, conducând la HCNA ca produs majoritar (Fig. 5B), în vreme ce cobaltul, având afinitate pentru legătura carbonilică, $\text{C}=\text{O}$, conduce preponderent la CNOL (Fig. 5C). Introducerea graduală a nichelului în probe conduce la o modificare a modului de adsorbție a moleculei de CNA astfel încât, selectivitatea este direcționată spre HCNA, indiferent de cantitatea de cobalt din probă, datorită capacității nichelului de a hidrogena mult mai rapid legătura $\text{C}=\text{C}$. Cu toate acestea, se observă o ușoară influență a cobaltului asupra selectivității, cantitatea de HCNA din probă scăzând foarte ușor cu creșterea cantității de cobalt în probă. De exemplu, pentru o conversie de 60 %, selectivitatea scade în ordinea 97 % (CoNi28) > 92 % (CoNi55) > 80 % (CoNi82). Acest comportament indică faptul că spre deosebire de catalizatorii bimetalici CuNi și CuCo, pentru care s-a observat un raport optim la care au loc interacțiuni sinergice între cele două metale, cu efecte pozitive asupra tuturor proprietăților, atât fizico-chimice cât și catalitice, pentru catalizatorii CoNi nu s-au observat interacțiuni sinergice care să modifice performanțele catalitice. Se pare că în cazul acestor materiale, schimbarea modului de adsorbție a moleculei de CNA pe suprafața catalizatorului și implicit a selectivității, se poate realiza printr-o selecție adecvată a suportului. Studii recente, au demonstrat că depunerea acestor metale pe materiale carbonice de tip nanotuburi de carbon (MWCNT – multi walls carbon nanotubes) au condus la o îmbunătățire a selectivității la CNOL, chiar pentru particule metalice de ~ 5 nm (evaluate prin

chemosorbția H₂).¹⁰ La același grad de încărcare, pe suporturi de tip grafit (GRA) și carbon activ (AC), selectivitatea a fost inferioară, dimensiunea particulelor a fost mai mare (~18 nm – CoNi/AC, ~25 nm – CoNi/GRA), știind că selectivitatea la CNOL este îmbunătățită când particula metalică pe baza de cobalt este mai mare. Influența pozitivă a suportului carbonic asupra selectivității a fost observată și pentru catalizatorii de Pd după ce nanotuburi de carbon¹¹ și fibre de carbon¹².

(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. 6.

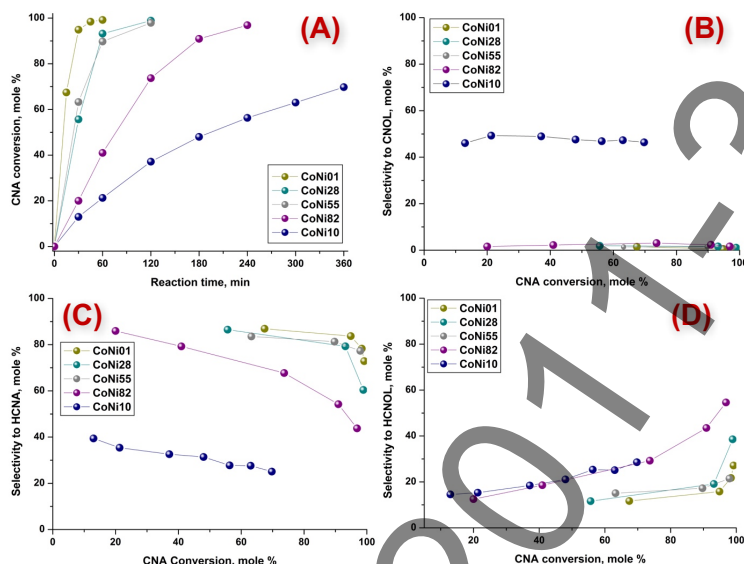


Fig. 6 Conversia CNA în funcție de timpul de reacție (A), selectivitatea la CNOL (B), HCNA (C) și HCNOL (D) pentru catalizatorii de tip CoNi/SBA-15. (Condiții de reacție : $T_{reducere} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{reactie} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.265 g catalizator; 1 mL CNA, 40 mL 2-propanol în calitate de solvent, pH = 10 bar, viteza de agitare = 700 rpm).

Se constată faptul că activitatea, exprimată ca viteză de reacție, Figura 5G, și conversie la CNA, Figura 6A) este mult îmbunătățită comparativ cu rezultatele obținute la presiune atmosferică, fără însă a se nota modificări în ce privește trendul urmat în funcție de compoziție. Influența presiunii asupra selectivității la CNOL este negativă, notându-se o scădere a acesteia comparativ cu testele de la presiune atmosferică. Studii raportate în literatura evidențiază faptul că presiunea poate avea diferite influențe asupra selectivității la CNOL. Astfel, s-a observat o scădere a acesteia, o creștere sau nicio influență cu creșterea presiunii. De asemenea, s-a constatat că în acest caz chiar și suportul poate avea un efect asupra distribuției produselor când presiunea este crescută. Aceasta indică foarte diferite ale interacțiunii dintre reactanți/produse și suport, care depinde de tipul de suport catalitic. De exemplu, s-a observat o diminuare a selectivității la CNOL cu creșterea presiunii în cazul folosirii Pt/SiO₂ ca suport¹³, în timp ce înlocuirea silicei cu grafit nu a condus la nicio modificare a selectivității cu creșterea presiunii¹⁴.

Rezultatele originale ale studiilor au constituit subiectul a 4 comunicări la manifestări științifice internaționale și 2 articole ISI publicate^{5,7}).

Referințe

1. Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Ciotonea, C.; Royer, S.; Duprez, D.; Mamede, A.S.; Dumitriu, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3010
2. Venezia, A.M.; Murania, R.; Pantaleo, G.; Deganello, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **271**, 238.
3. Dumitriu, E.; Raport științific privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2011-3-0868, (2015).
4. Habimana, F.; Li, X.; Ji, S.; Lang, B.; Sun, D.; Li, C. *J. Nat. Gas Chem.*, 2009, **18**, 392.
5. Chiriac, A.; Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Ciotonea, C.; Mazilu, I.; Royer, S.; Mamede, A.S.; Rombi, E.; Italo, F.; Dumitriu, E., *J. Catal.*, 2016, **339**, 270.
6. Tsocheva, T.; Ivanova, L.; Rosenholm, J.; Linden, M. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2009, **89**, 365.
7. Dragoi, B.; Ungureanu, A.; Ciotonea, C.; Chiriac, A.; Petit, S.; Royer, S.; Dumitriu, E., *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2016, **224**, 176.
8. Luisetto, I.; Tuti, S.; Di Bartolomeo, E. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2012, **37**, 15992.
9. Pudukudya, M.; Yaakob, Z.; Akmal, Z. S. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **330**, 418.
10. Malobela, L.J.; Heveling, J.; Augustyn, W.G.; Cele, L.M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, **53**, 13910.
11. Ledoux, M. J.; Vieira, R.; Pham-Huu, C.; Keller, N. *J. Catal.* 2003, **216**, 333.
12. Pham-Huu, C.; Keller, N.; Ehret, G.; Charbonniere, L. J.; Ziessel, R.; Ledoux, M. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **170**, 155.
13. Shirai, M.; Tanaka, T.; Arai, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **168**, 99.
14. Koo-amornpattana, W.; Winterbottom, J.M. *Catal. Today* 2001, **66**, 277.