

**Raport stiintific privind implementarea proiectului PN-II-RU-TE-2012-3-0403; contract nr. 3/2013
perioada ianuarie – decembrie 2014**

Inaintea descrierii succinte a rezultatelor semnificative obtinute conform obiectivelor si activitatilor incluse in planul de realizare, **etapa II/2014**, se prezinta un tabel in care sunt incluse principalele probe preparate in cadrul acestei etape, conditiile de sinteza si referintele bibliografice corespunzatoare (Tabel 1; articole proprii si articole ale altor autori).

Tabel 1. Centralizator al probelor de suporturi si precursori catalitici preparate in cadrul etapei II/2014

Nr.	Proba	Cod proba	Tip	Metoda de sinteza/Conditii/Tratament/temperatura/Referinte
1	SBA-15, as-made	SBA-15_as	Suport catalitic	1). Dizolvare P123 cu autosambalarea surfactantului in micelle; 2). Formarea retelei de silice in jurul micelilor de surfactant; 3). Tratament hidrotermal 100 °C, 48 h. 4) Filtrare, spalare. [1]
2	SBA-15, calcinat	SBA-15_c		Metoda proba 1; calcinare 550 °C; exicator CaCl ₂ .
3	SBA-15, extras 1 h	SBA-15_ex1		Metoda proba 1; extractia solid-lichid a P123 in solutie etanolica 96% la 70 °C, diferentiile de extractie; uscare 50 °C.
4	SBA-15, extras 5 h	SBA-15_ex5		
5	SBA-15, extras 10 h	SBA-15_ex10		
6	SBA-15, extras 24h	SBA-15_ex24		
7	P123-SiO ₂ cu 0 % Si-P123, extras	SBA-15_0		
8	P123-SiO ₂ cu 0 % Si-P123, calcinat	SBA-15_0_c		Metoda proba 1; calcinare 550 °C; exicator CaCl ₂ .
9	P123-SiO ₂ cu 25 % Si-P123, extras	SBA-15_25		Metoda proba 1
10	P123-SiO ₂ cu 50 % Si-P123, extras	SBA-15_50		Metoda proba 7
11	P123-SiO ₂ cu 75 % Si-P123, extras	SBA-15_75		Metoda proba 7
12	P123-SiO ₂ cu 100 % Si-P123, extras	SBA-15_100		Metoda proba 7
13	5CuO/SBA-15_as, MDI	5Cu/SBA-15_as	Precursor catalitic	Mild Impregnation (MDI): Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O si/sau Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 5 wt.% metal M ⁰ ; uscare 25 °C, 5 zile; calcinare 500 °C. [3]
14	5CuO/SBA-15_ex1, MDI	5Cu/SBA-15_ex1		Metoda proba 13
15	5CuO/SBA-15_ex5, MDI	5Cu/SBA-15_ex5		Metoda proba 13
16	5CuO/SBA-15_ex10, MDI	5Cu/SBA-15_ex10		Metoda proba 13
17	5CuO/SBA-15_ex24, MDI	5Cu/SBA-15_ex24		Metoda proba 13
18	4CuO-1Co ₃ O ₄ /SBA-15_as, MDI	4Cu1Co/SBA-15_as		Metoda proba 13
19	2.5CuO-2.5Co ₃ O ₄ /SBA-15_as, MDI	2.5Cu2.5Co/SBA-15_as		Metoda proba 13
20	1CuO-4Co ₃ O ₄ /SBA-15_as, MDI	1Cu4Co/SBA-15_as		Metoda proba 13
21	5Co ₃ O ₄ /SBA-15_as, MDI	5Co/SBA-15_as		Metoda proba 13
22	4CuO-1Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex5, MDI	4Cu1Co/SBA-15_ex5		Metoda proba 13
23	2.5CuO-2.5Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex5, MDI	2.5Cu2.5Co/SBA-15_ex5		Metoda proba 13
24	1CuO-4Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex5, MDI	1Cu4Co/SBA-15_ex5		Metoda proba 13
25	5Co ₃ O ₄ /SBA-15_ex5, MDI	5Co/SBA-15_ex5		Metoda proba 13
26	10CuO/SBA-15_c, MI 0 zile	Cu_c0		Melt Infiltration (MI) optimizata: Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O sau Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O; 10 wt.% M ⁰ ; mojarare suport si precursor; topire si infiltrare precursor, presiune autogena, autoclava Teflon, diferiti timpi de infiltrare; racire la 25 °C; calcinare 500 °C. [4]
27	10CuO/SBA-15_c, MI 2 zile	Cu_c2		Metoda proba 26
28	10CuO/SBA-15_c, MI 4 zile	Cu_c4	Metoda proba 26	
29	10CuO/SBA-15_as, MI 0 zile	Cu_as0	Metoda proba 26	
30	10CuO/SBA-15_as, MI 2 zile	Cu_as2	Metoda proba 26	
31	10CuO/SBA-15_as, MI 4 zile	Cu_as4	Metoda proba 26	
32	10Co ₃ O ₄ /SBA-15_c, MI 0 zile	Co_c0	Metoda proba 26	
33	10Co ₃ O ₄ /SBA-15_c, MI 2 zile	Co_c2	Metoda proba 26	
34	10Co ₃ O ₄ /SBA-15_c, MI 4 zile	Co_c4	Metoda proba 26	
35	10Co ₃ O ₄ /SBA-15_as, MI 0 zile	Co_as0	Metoda proba 26	
36	10Co ₃ O ₄ /SBA-15_as, MI 2 zile	Co_as2	Metoda proba 26	
37	10Co ₃ O ₄ /SBA-15_as, MI 4 zile	Co_as4	Metoda proba 26	
38	10CuO/SBA-15_0, MDI	10Cu/SBA-15_0	Metoda proba 13; 10 wt.% M ⁰	
39	10CuO/SBA-15_0_c, MDI	10Cu/SBA-15_0_c	Metoda proba 13; 10 wt.% M ⁰	
40	10CuO/SBA-15_25, MDI	10Cu/SBA-15_25	Metoda proba 13; 10 wt.% M ⁰	
41	10CuO/SBA-15_50, MDI	10Cu/SBA-15_50	Metoda proba 13; 10 wt.% M ⁰	
42	10CuO/SBA-15_75, MDI	10Cu/SBA-15_75	Metoda proba 13; 10 wt.% M ⁰	
43	10CuO/SBA-15_100, MDI	10Cu/SBA-15_100	Metoda proba 13; 10 wt.% M ⁰	
44	25CuO/SBA-15_100, MI 4 zile	25Cu/SBA-15_100	Metoda proba 26; 25 wt.% M ⁰	
45	35CuO/SBA-15_100, MI 4 zile	35Cu/SBA-15_100	Metoda proba 26; 35 wt.% M ⁰	
46	10CuO-1Co ₃ O ₄ /SBA-15_50, MDI	10Cu1Co/SBA-15_50	Metoda proba 13; 11 wt.% M ⁰	
47	10Co ₃ O ₄ /SBA-15_50, MDI	10Co/SBA-15_50	Metoda proba 13; 10 wt.% M ⁰	

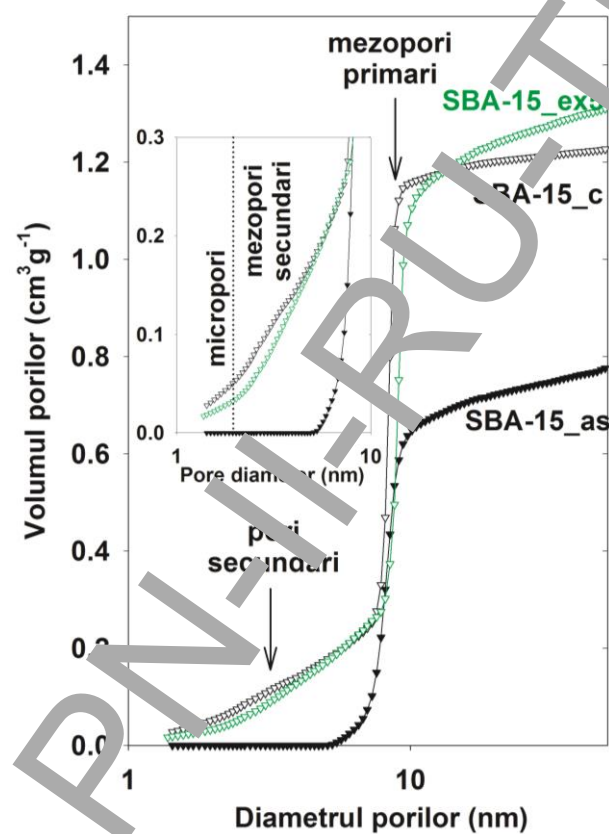
In acord cu planul de realizare, in **etapa II/2014** a proiectului au fost atinse urmatoarele obiective:

O1/ Sinteza si caracterizarea suporturilor catalitice hibride organic-anorganice de tip P123-SBA-15. A1.1. Suporturi de tip P123-SBA-15 cu diferite grade de extractie; A1.2. Suporturi de tip P123-SBA-15 preparate prin co-condensare.

In cadrul acestui obiectiv, s-au preparat si caracterizat prin fizisorbtia azotului si TG suporturi hibr de organic-anorganice de tip P123-SBA-15, partea organica fiind reprezentata de tribloc co-pimerul Pluronic P123 nativ/diferite continuturi reglate prin extractia partiala cu etanol a SBA-15 as-made (catenele hidrofile de polietilenoxid-PEO sunt sechestrate in porii secundari: micro- si mezopori, interconecteaza mezoporii primari [5]) sau Pluronic P123 functionalizat cu grupari trietoxisilan (Si-P123) legat chimic prin co-condensare in timpul sintezei SBA-15; diferite continuturi in gel). Ideea care guverneaza dezvoltarea acestor suporturi este de modelare a raportului hidrofilie/hidrofobie si de generare in porii primari si/sau secundari a unor microdomenii hidrofile silice/PEO pentru includerea si stabilizarea precursorilor metalici prin impregnare (metoda MDI) sau prin infiltrarea topitului (metoda MI). In plus, densitatea gruparilor silanol Si-OH in suporturile hibride este mentinuta la un nivel ridicat, comparativ cu suporturile calcinate (i.e., 8.5 vs 3.4 OH/nm²) [6], ceea ce poate imbunatati capacitatea suporturilor de stabilizare a precursorilor si implicit, a nanoparticulelor (NP) oxidice/metalice generate in urma calcinarii/reducerii.

Tabel 2. Proprietatile texturale ale suporturilor catalitice organice-anorganice (fizisorbtia azotului la -196 °C) si continutul in P123 (TG)

Proba	S_{BET} , m ² ·g ⁻¹	$S_{\text{microporiz}}$, m ² ·g ⁻¹	V_{poriz} , cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{microporiz}}$, cm ³ ·g ⁻¹	D_{poriz} , nm (NL-DFT)	P123, wt% (TG)
SBA-15_as	391	0	0.83	0	8.5	30
SBA-15_c	882	256	1.21	0.12	8.4	0
SBA-15_ex1	724	39	1.88	0.04	9.0	17
SBA-15_ex5	802	69	1.86	0.05	9.0	15
SBA-15_ex10	841	64	2.02	0.04	9.0	14
SBA-15_ex24	843	72	2.00	0.05	9.0	15
SBA-15_0	996	266	1.4	0.13	9.7	12
SBA-15_0_c	719	173	1.5	0.08	9.3	0
SBA-15_25	917	98	1.84	0.04	9.8	17
SBA-15_50	646	25	1.43	0	9.2	25
SBA-15_75	351	0	0.79	0	9.1	24
SBA-15_100	268	0	0.70	0	8.7	23



Tabelul 2 centralizeaza proprietatile texturale ale acestor suporturi hibride. Toate materialele au prezentat izoterme de adsorbție/desorbție de tipul IV, care sunt caracteristice mezostructurilor ordonate de tip SBA-15, cu histerezisuri de tipul H1, caracteristice materialelor cu o distributie ingusta a marimii porilor cilindrici. De asemenea, suporturile prezinta suprafete specifice ridicate, mai mari de 600 m²·g⁻¹, cu exceptia probelor P123-SBA-15 care prezinta continuturi ridicate de P123 nativ (i.e., SBA-15_as) sau de P123 functionalizat (i.e., SBA-15_75 si SBA-15_100). Figura 1 prezinta profilurile CPV (Cumulative Pore Volume) pentru probe cu continuturi diferite de P123. Se poate observa ca proba as-made SBA-15_as (30% P123) practic nu prezinta porozitate secundara accesibila moleculelor de azot deoarece aceasta este obstructionata de catre catenele sechestrate de PEO. Eliberarea acestei porozitati se poate realiza fie total, prin calcinare, rezultand proba SBA-15_c (0% P123), fie partial, prin extractie cu etanol (e.g., SBA-15_ex5, 15% P123). De exemplu, cresterea timpului de extractie de la 5 la 10 si 24 h nu este urmata de modificari semnificative la nivelul proprietatilor texturale sau al continutului de P123.

Figura 1. Profiluri CPV (NL-DFT) pentru suporturi de tip SBA-15

O2/ Investigarea proprietatilor geometrice si electronice ale nanoparticulelor metalice depuse pe suporturile hibride. A2.1. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cupru; A2.2. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor monometalici pe baza de cobalt; A2.3. Sinteza si caracterizarea catalizatorilor bimetalici pe baza de cupru si cobalt.

In cadrul acestui obiectiv, pe suporturile hibride prezentate la O1, au fost preparate mai multe serii de catalizatori mono- si bimetalici pe baza de Cu si/sau Co prin metodele MDI si MI. Dupa calcinare, reducere, formele oxidice/metalice au fost analizate prin diverse tehnici precum ICP, DRX la unghiuri mici si mari, fizisorbtia azotului la $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, (HR)TEM/EDXS, TPR- H_2 , chemosorbția dissociativa a N_2O la $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ si spectroscopia DR UV-vis (catalizatori de Cu) si DRX in situ in timpul reducerii, pentru a studia efectul mediului local indus prin crearea microdomeniilor hidrofile silice/PEO asupra proprietatilor NP oxidice/metalice: compozitie chimica, proprietati morfo-structurale si texturale, reductibilitatea precursorilor metalici, efecte electronice si interactii metal-metal si metal-suport, proprietati superficiale (dispersie, suprafata activa a catalizatorilor, dimensiunea nanoparticulelor metalice etc.), rezistenta la sinterizare in conditii reductive etc.

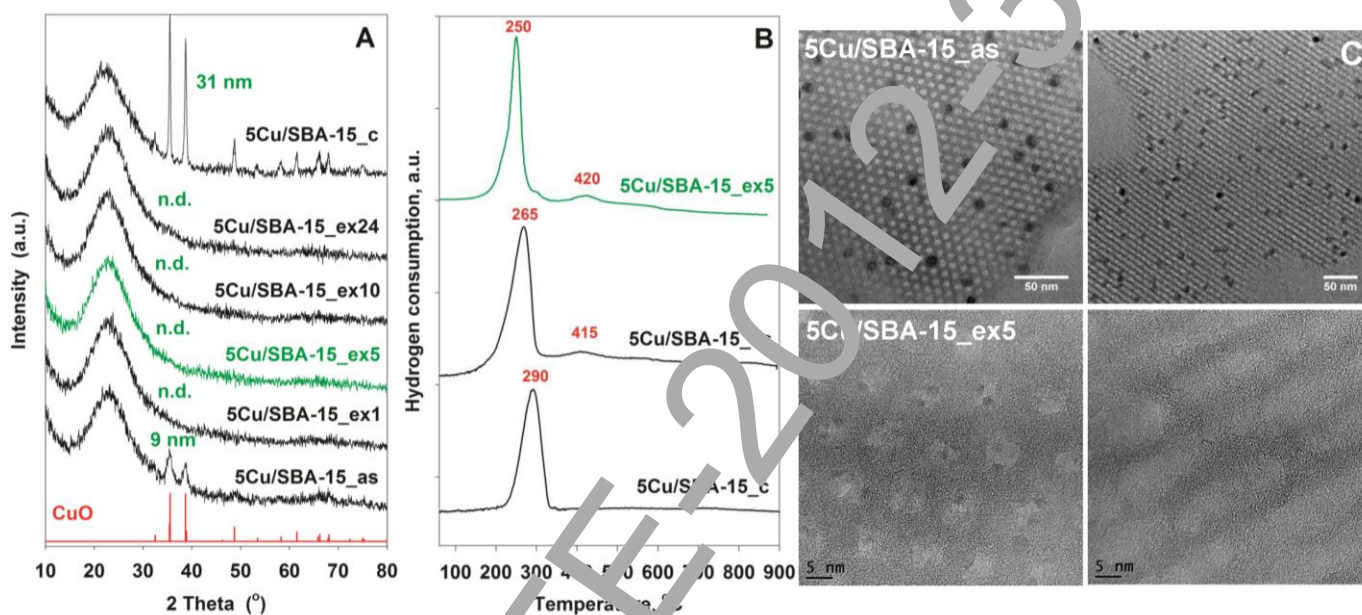


Figura 2. Difractograme DRX (A), profiluri TPR (B) si imagini (HR)TEM (C) pentru catalizatori pe baza de cupru pe suporturi de tip SBA-15

De exemplu, din Figura 2A se poate observa clar efectul continutului in P123 nativ din suport asupra dimensiunii medii a cristalitelor de CuO (d_{CuO} , Scherrer), care scade in ordinea: SBA-15_c (31 nm) \gg SBA-15_as (9 nm) \gg SBA-15_ex (< 3 nm), evidentiind astfel rolul pozitiv al componentei organice in stabilizarea precursorilor/nanoparticulelor oxidice (metalice). Interesant, indiferent de timpul de extractie (probele 5Cu/SBA-15_ex), NP de CuO raman sub forma inalt dispersata (~ 2 nm din TEM, e.g., Figura 2C), in timp ce materialul obtinut pe SBA-15_as-made prezinta NP sferice de CuO , uniform distribuite in granulele de suport si confinate in mezopori primari ($d_{\text{CuO}} \sim D_{\text{pori}} = 8.4$ nm). In contrast cu aceste probe, materialul 5Cu/SBA-15_c prezinta agregate mari de CuO (~ 70 - 100 nm din TEM), ce apar localizate la suprafata externa a granulelor de suport (imagini TEM neprezentate aici). In deplin acord cu aceste tendinte, reductibilitatea formelor oxidice este cu scaderea d_{CuO} (TPR, Figura 2B). Dupa reducere, se mentine ordinea de mai sus, dimensiunea medie a NP de Cu^0 (d_{Cu}) scazand de la 21.6 la 9.9 si respectiv 5.2 nm (se poate nota aici ca NP sinterizeaza in conditii reductive datorita distantei mici dintre NP si localizarii lor pe suprafata mezoporilor primari), in linie cu cresterea dispersiei fazei metalice (D) de la 4.6 la 11.2 si respectiv 19.3% (Tabel 3). Pe baza acestor rezultate preliminare, coroborate cu rezultatele catalitice in hidrogenarea cinamaldehidului, pentru studiile ulterioare s-au selectat suporturile SBA-15_as si respectiv SBA-15_ex5.

Tabel 3. Proprietati superficiale pentru catalizatori pe baza de cupru pe suporturi de tip SBA-15 la diferite grade de extractie

Proba	ICP	Chemosorbție N_2O (reducere la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$)		
	Cu, wt%	d_{Cu} , nm	D, %	S_{Cu} , $\text{m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
5Cu/SBA-15_c (0% P123)	4.6	21.6	4.6	1.4
5Cu/SBA-15_as (30% P123)	8.5	8.9	11.2	6.4
5Cu/SBA-15_ex5 (15% P123)	5.4	5.2	19.3	7.1

Rezultate interesante s-au obtinut si pe catalizatorii de cupru preparati pe suporturi SBA-15 necalcinate si continand P123 functionalizat. Prezentam aici doar proprietatile superficiale ale acestor materiale (Tabel 4), cu mentiunea ca acestea se coreleaza perfect cu rezultatele caracterizarilor fizico-chimice. Remarcabil, probele cu incarcari mari de Cu (i.e., 10 wt.%) obtinute pe suporturi sintetizate cu cantitati mici de Si-P123 (i.e., SBA-15_25 si SBA-15_50) au prezentat dispersii foarte ridicate ale fazelor metalice (57.5 si respectiv 75 %), in acord cu dimensiunile reduse ale NP de Cu^0 (1.7 si respectiv 1.3 nm, dupa reducere la 500 °C). Ca si in seria anterioara, aceste date sugereaza existenta in suporturile hibride a unor medii locale unice in care se pot depune (prin metode relativ simple) precursori/nanoparticulele de cupru in forma inalt dispersata si cu o stabilitate crescuta la sinterizare in conditii reductive.

Tabel 4. Proprietati superficiale pentru catalizatori pe baza de cupru pe suporturi de tip SBA-15 preparate cu diferenti cantitati de Si-P123

Proba	EDXS	Chemosorbție N_2O (reducere la 500 °C)		
	Cu, wt%	d_{Cu} , nm	D, %	S_{Cu} , $\text{m}^2_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
10Cu/SBA-15_0	10.0	2.3	43.7	29.6
10Cu/SBA-15_0_c	9.9	12.0	8.3	5.6
10Cu/SBA-15_25	11.4	1.3	75.9	57.8
10Cu/SBA-15_50	10.9	1.7	57.5	42.4
10Cu/SBA-15_75	11.9	3.9	25.9	20.8
10Cu/SBA-15_100	12.6	2.3	43.5	37.1
25Cu/SBA-15_100	23.6	4.0	25.1	40.1
35Cu/SBA-15_100	33.8	6.0	16.7	38.2

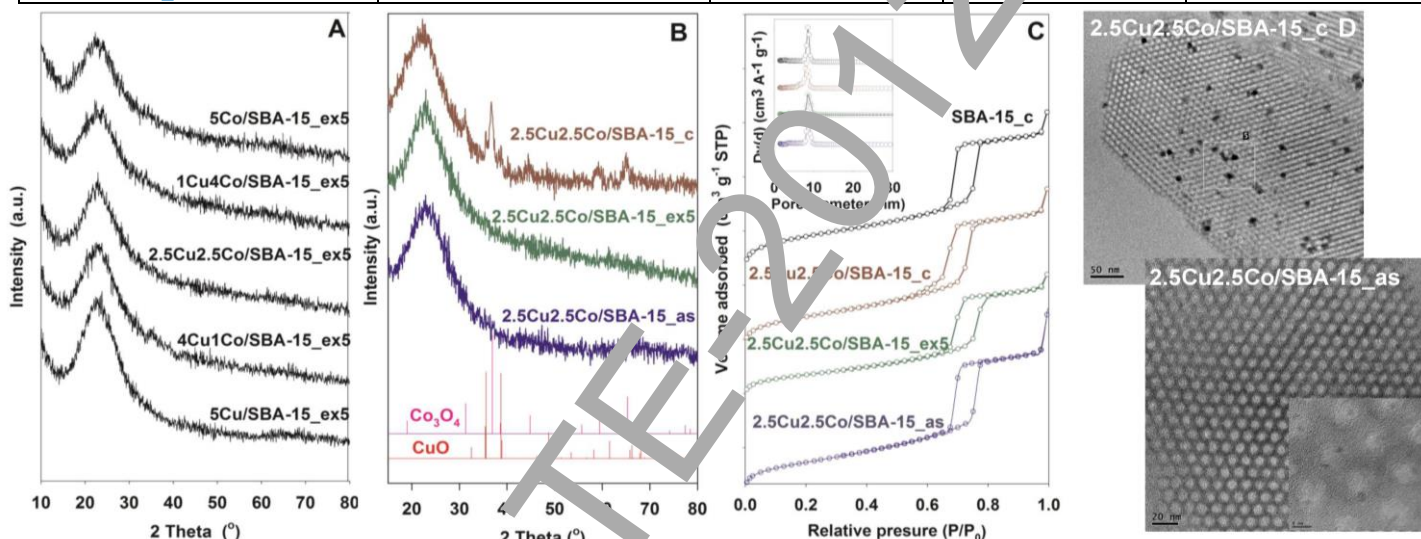


Figura 3. Difractograme DRX (A si B), izoterme fizisorbtie N_2 (C) si imagini TEM (D) pentru catalizatori pe baza de Cu si Co pe suporturi SBA-15

Rolul pozitiv al componentei organice P123 din suport a fost demonstrat si in cazul catalizatorilor bimetalici Cu-Co cu diferite rapoarte masice Cu/Co. Dupa cum se poate observa din Figura 3, comparativ cu materialele obtinute pe suporturi continand P123, care prezinta exclusiv NP oxidice confinate in mezopori primari (e.g., proba 2.5Cu2.5Co/SBA-15_c, $d \sim 9$ nm, Figura 3D), conducand astfel la fenomene de blocare a acestora (v. intarzieri incheierei histerizului pe etapa de desorbție, Figura 3C), catalizatorii obtinuti utilizand suporturile SBA-15_ex5 sau SBA-15_as prezinta structuri mezoporoase deschise avand mezopori neobstructionati de catre particule. In acest caz, NP oxidice mixte sunt de dimensiuni scazute si localizate in principal pe suprafata mezoporiilor primari (e.g., $d \sim 2$ nm, proba 2.5Cu2.5Co/SBA-15_as, Figura 3D).

O situatie particulara a distributiei NP s-a inregistrat in cazul catalizatorilor de cobalt obtinuti prin metoda MI optimizata (infiltrarea topiturii timp de 4 zile in conditii controlate de temperatura si presiune) utilizand suportul SBA-15_as (proba Co_as4). Astfel, s-a putut demonstra direct prin HRTEM/EDXS combinat cu DRX la unghiuri mici mari, si fizisorbtia N_2 , ca dupa calcinare, NP de Cu_3O_4 de max. 2 nm (indicate cu sageti in Figura 4A) pot fi confinate cu succes in porii secundari ai SBA-15, conducand la compozite oxidice in care mezopori primari sunt total liberi de particule. Aceasta distributie explica excelenta stabilitate la sinterizare a NP de cobalt, chiar dupa reducere sub flux de H_2 la 800 °C (DRX in situ, Figura 4D). Aceasta situatie nu s-a regasit atunci cand s-a utilizat suportul calcinat (proba Co_c4) sau cand infiltrarea s-a facut in mod conventional (proba Co_as0). In concluzie, utilizarea suportului functional hibrid continand P123 nativ a furnizat microdomenii unice intre segmentele hidrofile de PEO si suprafata bogata in silanoli a porilor secundari, in care pot fi obtinute prin MI NP inalt dispersate si cu o termostabilitate remarcabila.

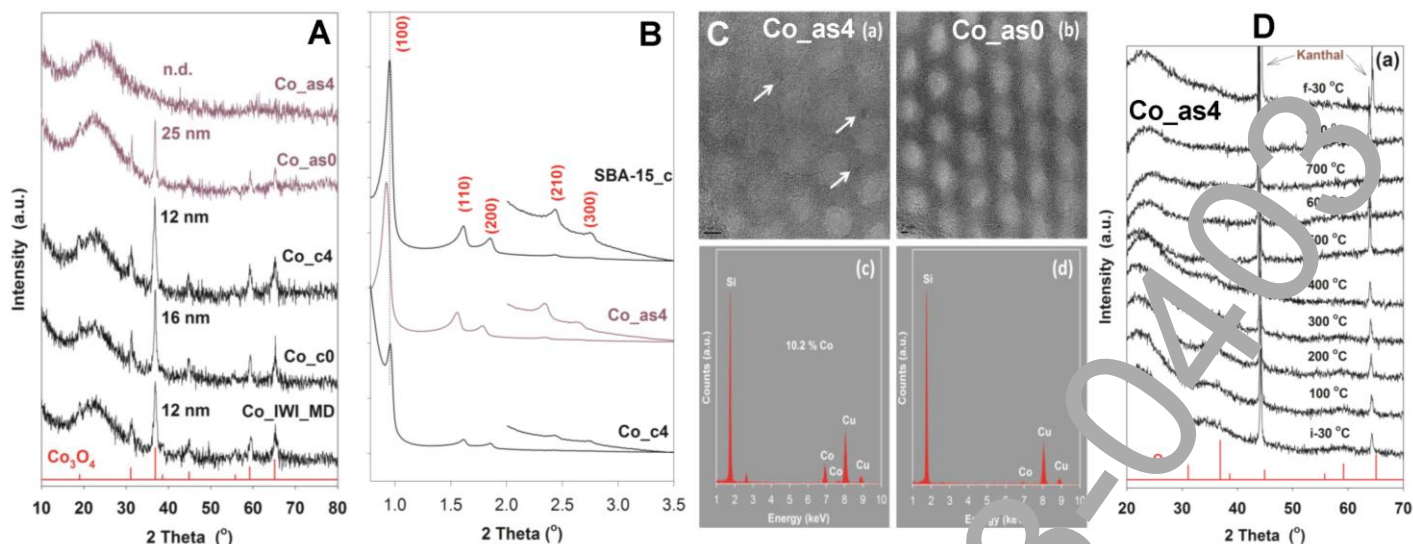


Figura 4. Difractograme DRX (A și B), imagini HRTEM și spectre EDX (C), DRX-H₂ in situ (D) pentru catalizatori Co/SBA-15 preparați prin MI

O3/ Evaluarea proprietatilor catalitice ale materialelor preparate in hidrogenarea cinamaldehydei (CNA).

A3.1. Hidrogenarea CNA in prezenta catalizatorilor pe baza de Cu; A3.2. Hidrogenarea CNA in prezenta catalizatorilor pe baza de Co; A3.3. Hidrogenarea CNA in prezenta catalizatorilor pe baza de CuCo.

Materialele obtinute au fost testate in reactia de hidrogenare a CNA și rezultatele reprezentative sunt incluse in Tabelul 5. In conditiile de activare/reactie utilizate, cele mai mari activitati catalitice s-au inregistrat pentru catalizatorii pe baza de Cu obtinuti pe suporturi hibride. Catalizatorii pe baza de Co au prezentat activitati scazute, datorita interactiunilor puternice metal-suport și reducibilitatii scazute iar catalizatorii bimetalici pe baza de CuCo au prezentat activitati moderate, aceste rezultatele sugerand necesitatea unor studii suplimentare privind efectul conditiilor de activare asupra performantelor catalitice, in special a temperaturii de reducere. De exemplu, activarea prin oxidare partiala timp de 10 min a probei 10Cu/SBA-15_50 reduce a condus la cresterea accentuata a S_{CNOL} de la ~5 la ~60% (X_{CNA} de ~50%).

Tabel 5 Selectie a rezultatelor catalitice obtinute in cadrul etapei II/201-

Proba	T _{redr.} , °C	Conditii test / Performante catalitice [X _{CNA} la 180 min. de reactie; S _{PROD} la X _{CNA} ~ 50%]							
		P _{atm} : 150 °C, 1 mL CNA, 25 mL C ₂ H ₅ , 265 mg cat.				P=10 bar; 130 °C, 1 mL CNA, 40 mL iPOH, 250 mg cat.			
		X _{CNA} , %	S _{CNOL} , %	S _{HCNA} , %	S _{HCNOL} , %	X _{CNA} , %	S _{CNOL} , %	S _{HCNA} , %	S _{HCNOL} , %
5Cu/SBA-15_c	350	-	-	-	-	7.3	64.9 ⁺	50.3 ⁺	14.8 ⁺
5Cu/SBA-15_ex5	350	-	-	-	-	96.8	23.4	49.7	29.8
5Cu/SBA-15_as	350	-	-	-	-	98.1	19.0	55.4	25.6
5Co/SBA-15_c	500	-	-	-	-	44.6	47.6	31.4	21.1
5Co/SBA-15_ex5	500	-	-	-	-	4.0	41.4 ⁺	38.3 ⁺	20.3 ⁺
5Co/SBA-15_as	500	-	-	-	-	2.7	52.6 ⁺	37.2 ⁺	10.1 ⁺
4Cu1Co/SBA-15_c	350	-	-	-	-	15.0	44.9	45.0	10.1
4Cu1Co/SBA-15_ex5	350	-	-	-	-	98.0	21.0	45.7	33.1
4Cu1Co/SBA-15_as	350	-	-	-	-	28.9	53.0	36.6	10.7
2.5Cu2.5Co/SBA-15_c	350	-	-	-	-	36.7	51.5	37.2	11.3
2.5Cu2.5Co/SBA-15_ex5	350	-	-	-	-	78.9	27.6	41.8	30.6
2.5Cu2.5Co/SBA-15_as	350	-	-	-	-	2.7	54.5 ⁺	36.2 ⁺	9.3 ⁺
10Cu/SBA-15_0	350	74.6	7.3	84.9	7.8	-	-	-	-
10Cu/SBA-15_0_c	350	1.7	nd	nd	nd	-	-	-	-
10Cu/SBA-15_25	350	94.4	4.7	85.4	9.9	-	-	-	-
10Cu/SBA-15_50	350	92.3	5.4	86.5	8.1	100.0	24.1	55.2	20.7
10Cu/SBA-15_50 ^{RO,1}	350	38.8	12.3	76.6	11.1	-	-	-	-
10Cu/SBA-15_50 ^{RO,10}	350	8.7	59.2	32.0	8.8	-	-	-	-
10Co/SBA-15_50	500	-	-	-	-	12.1	37.2 ⁺	36.7 ⁺	26.1 ⁺
10Cu1Co/SBA-15_50	500	-	-	-	-	100.0	21.7	52.6	25.7

T_{redr.} – temp. de reducere, C₂H₅ – carbonat de propilen; iPOH – isopropanol; S_{PROD} la X_{CNA} max.; nd - nedeterminat, ^{RO,1}, ^{RO,10} – reoxidare 1, respectiv 10 min a probei reduse la 350 °C.

Rezultatele au constituit subiectul a 4 comunicari la manifestari stiintifice internationale, 1 articole ISI in evaluare, 3 articole in preparare (vezi Anexa la raport).

Referinte: 1. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *Science* 1998, 279, 548; 2. Grandsire, A.F., Laborde, C., Lamaty, F., Mehdi, A., *Appl. Organomet. Chem.* 2010, 24, 179. 3.a. Ungureanu, A.; Dragoi, B.; Chiriac, A.; Royer, S.; Duprez, D.; Dumitriu, E., *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 12529; b. 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. Ciotonea, C., Mazilu, I., Dragoi, B., Catrinescu, C., Dumitriu, E., Ungureanu, A., Alamdari, H., Petit, S., Royer, S., rezultate nepublicate; 5.a. Impéror-Clerc, M., Davidson, P., Davidson, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11925. b. Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M., Fajula, F., *New J. Chem.* 2003, 27, 73. 6. Wang, L., Yang, R.T. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 21264.