



Информация за изпълнение на етап на проект

Наименование на конкурса:
Конкурс за финансиране на научни изследвания – 2017 г.
Основна научна област:
химически науки
№ на договор:
ДН 19/2
Начална и крайна дата на проекта:
декември 2017 - юни 2021 г.
Заглавие на проекта:
Адсорбция и конверсия на азотни оксиди върху системи, съдържащи цериев диоксид
Базова организация:
Институт по обща и неорганична химия – БАН
Партньорски организации:
Софийския университет «Св. Кл. Охридски»
Ръководител на научния колектив (академична длъжност, научна степен, име):
чл. кор. проф. дхн Константин Хаджииванов
Общ размер на отпуснатото финансиране за първи етап:
60 000 лв
Интернет страница на проекта (ако има такава):
http://nox-ceria.igic.bas.bg/
Научни публикации по проекта:
1. A.I. Stadnichenko, V.V. Muravev, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, H.A. Aleksandrov, K.M. Neyman, A.I. Boronin <i>Study of active surface centers of Pt/CeO₂ catalysts prepared using radio-frequency plasma sputtering technique</i> Surface Science, 2019 , 679, 273-283.
2. I.Z. Koleva, H.A. Aleksandrov and G.N. Vayssilov <i>Influence of the adsorption of CO on the electronic structure of platinum clusters and nanowires deposited on CeO₂(111) and γ-Al₂O₃(001) surfaces</i> Catalysis Today, 2019 , submitted, Ms. Ref. No.: CATTOD-D-19-00022.



3. S. Andonova, Z.A. Ok, E. Ozensoy, K. Hadjiivanov
Effects induced by interaction of the Pt/CeO_x/ZrO_x/γ-Al₂O₃ ternary mixed oxide DeNO_x catalyst with hydrogen

Catalysis Today, **2019**, in press. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.02.056.

4. S. Andonova, Z.A. Ok, N. Drenchev, E. Ozensoy, K. Hadjiivanov,
Pt/CeO_x/ZrO_x/γ-Al₂O₃ Ternary Mixed Oxide DeNO_x Catalyst: Surface Chemistry and NO_x Interactions

The Journal of Physical Chemistry C, **2018**, 122, 12850-12863.

5. M. Mihaylov, E. Ivanova, G. Vayssilov and K. Hadjiivanov,
Revisiting ceria-NO_x interaction: FTIR studies

Catalysis Today, **2019**, in press. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.014.

Описание на очакваните резултати по проекта:

Контролът на емисиите от азотни оксиди заема централно място в съвременната екологична химия. Понастоящем усилията на научната общност са концентрирани главно върху значително подобряване на работните характеристики на катализаторите и адсорбентите, свързани с различни процеси на обезвреждане на азотните оксиди. Цериевият оксид е съществен компонент в редица нови материали за тази цел, най-вероятно поради уникалните му редокс свойства.

Настоящият проект предвижда детайлно изследване на повърхностните съединения, образувани при адсорбция на азотни оксиди върху различни церий-съдържащи системи от значение за практиката: CeO₂, ZrO₂-CeO₂ смесени оксиди, Pt/CeO₂ и Pt/ZrO₂-CeO₂. Изследванията ще бъдат мултидисциплинарни, тъй като ще се базират както на различни съвременни експериментални методи на изследване, така и на модерни теоретични моделирания. В частност ще бъде изследвано влиянието на морфологията, предварителната редокс обработка на материалите и степента на хидроксилиране на повърхността върху природата на повърхностните съединения, възникващи при адсорбция на NO, NO + O₂ и N₂O върху изучаваните състави. Като следваща стъпка ще бъдат изучени свойствата и реактивоспособността на повърхностните съединения. Очакваме получените резултати да спомогнат при избора на морфология/състав на адсорбентите и катализаторите, които да са подходящи за осъществяването на един или друг конверсионен път на NO_x.



Членове на научния колектив

<i>Организации/участници</i>	<i>Бележка¹</i>
<i>Базова организация:</i>	
Институт по обща и неорганична химия - Б А Н	
<i>Ръководител на научния колектив</i>	
чл. кор. проф. дхн Константин Хаджииванов	
<i>Участници:</i>	
доц. д-р Михаил Йорданов Михайлов доц. д-р Елена Здравкова Иванова доц. д-р Кристина Костова Чакърва гл. ас. д-р Станислава Методиева Андонова гл. ас. д-р Никола Людмилов Дренчев Олег Вячеславович Лагунов	ДО
<i>Партньорска организация:</i>	
Софийския университет «Св. Кл. Охридски»	
<i>Участници:</i>	
доц. д-р Християн Александров доц. д-р Петко Петков гл. ас. д-р Мирослав Рангелов д-р Искра Колева Николай Даскалов Кристина Симеонова	ПД СТ СТ

¹ Отбележете дали участникът в колектива е млад учен (МУ), постдокторант (ПД), докторанти (ДО) или студенти (СТ), или учен от чужбина (УЧ).



Постигнати резултати от изпълнението на проекта и кратък анализ на тяхната приложимост

Първият етап на изследванията включваше детайлно ИЧ спектроскопско изследване на взаимодействието на азотни оксиди с цериев диоксид, като бе обърнато внимание както на стехиометричната, така и на редуцираната форма на оксида. Използвани бяха и изотопно белязани молекули. Паралелни изследвания бяха проведени с изчисления по метода на функционала на плътността. Установено бе, че началните етапи на взаимодействие на NO със стехиометричен CeO_2 включват диспропорциониране на NO до симетрични нитрити (формално валентно състояние на азота 3+) и хипонитрити (формално валентно състояние на азота 1+). При по-нататъшни етапи се образуват несиметрични нитрити и N_2O . В присъствието на кислород всички тези съединения се превръщат в повърхностни нитрати. Адсорбцията на N_2O върху редуциран оксид е дисоциативна и води до образуване на N_2 с едновременно запълване на кислородните ваканции и окисляване на Ce^{3+} . Първоначалните етапи на взаимодействие на редуциран оксид с NO включват образуване на повърхностни азиди (N_3^-) и на NO^{2-} . NO^{2-} взаимодейства с NO образувайки хипонитрити. Тези процеси не са описани в литературата от други автори. Установено е, че концентрациите на N_3^- и на NO^{2-} силно зависят от морфологията на цериевия оксид, което позволява избор на различни пътища на конверсия.

Допирането на цериев диоксид с благородни метали силно променя неговите свойства, като редуцируемост и др. Изучени бяха образци от Pt/ CeO_2 , получени посредством радиочестотно плазменото отлагане на Pt върху прахообразна подложка от CeO_2 . Получените материали съдържат платина само като Pt^{4+} йони под формата на наночастици от PtO_2 . Последните се характеризират с повишена термична стабилност в сравнение с наночастици от PtO_2 , нанесени върху по-инертни носители. Тези $\text{PtO}_2/\text{CeO}_2$ моделни катализатори показват висока активност в окилението на CO дори при стайна температура. Окислителните свойства на материалите се дължат на кислород в платиновия диоксид и на пероксидно-подобен кислород на границата между частиците PtO_2 и CeO_2 .

Бе изучена и химията на повърхността на катализатор Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, както и на неговите компоненти. Установено е, че Pt, нанесена върху $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, се отличава с ниска дисперсност, но добавянето на Ce значително повишава дисперсността. Наличието на Ce затруднява и редукцията на платината. Адсорбцията на NO е значителна само върху редуцирани образци, тъй като металната платина катализира диспропорционирането му. Кoadсорбцията на NO и O_2 води до образуване на повърхностни нитрати, които се редуцират най-лесно при многокомпонентния катализатор. Редуцирани образци съдържат кислородни ваканции, като за разлика от CeO_2 , адсорбцията на O_2 води до образуване на O_2^- супероксидни частици. Взаимодействието на катализатора с H_2 (D_2) се осъществява чрез хетеролитична дисоциация дори при стайна температура. Установено е, че водородно-свързаните хидроксилни групи, получени при редукцията, повишават адсорбционния капацитет по отношение на NO. Въз основа на получените резултати многокомпонентната система е подбрана за допълнителни изследвания.