

Резюмета на научните трудове, представени за участие в конкурса за доцент
на гл. ас. д-р Никола Дренчев

Публикация 4.1

N. Drenchev, E. Ivanova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, "CO as an IR probe molecule for characterization of copper ions in a basolite C300 MOF sample", Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010), pp. 6423-6427. ISSN: 1463-9076 (Print), ISSN: 1463-9084 (Online)

Abstract

The state of the accessible copper ions in a Cu-basolite C300 sample (copper benzene-1,3,5- tricarboxylate) was studied by CO as an IR probe molecule. Low temperature CO adsorption on a sample activated at 473 K results in a series of carbonyl bands. Three intense sharp bands at 2141, 2128 and 2123 cm^{-1} are very sensitive to the CO equilibrium pressure and are associated with CO polarized by the aromatic ring. Three bands, at ca. 2192, 2178 and 2148 cm^{-1} are assigned to three different kinds of monocarbonyl species. At high CO coverage, the principal carbonyls (2178 cm^{-1}) are converted into polycarbonyls. A band at 2125 cm^{-1} (resistant to evacuation) is associated with Cu^+ ions on small CuO particles. Experiments on ^{12}CO - ^{13}CO adsorption revealed lack of vibrational coupling and also showed that the bands at 2192 and 2148 cm^{-1} , although changing almost in concert, were due to individual species. Sample activated at 373 K does not contain copper oxide, which indicates that activation at higher temperatures, 473 K, leads to some irreversible changes.

Резюме

Състоянието на достъпните медни йони в „Cu-basolite C300“ проба (медна сол на бензен-1,3,5-трикарбоксилна киселина) беше изследвано с CO като ИЧ молекула сонда. Адсорбцията при ниска температура на CO върху проба, активирана при 473 K, води до появата на поредица от карбонилни ивици. Трите интензивни ивици при 2141, 2128 и 2123 cm^{-1} са много чувствителни към равновесното налягане на CO и са приписани на CO, поляризиран от ароматния пръстен. Трите ивици, с приблизителни честоти 2192, 2178 и 2148 cm^{-1} са приписани на три различни вида монокарбонила. При високо покритие на CO основните карбонили (с ивица при 2178 cm^{-1}) се превръщат в поликарбонили. Ивицата при 2125 cm^{-1} (устойчива на евакуация) е свързвана с наличие на Cu^+ йони от малки CuO частици. Експериментите върху адсорбция на ^{12}CO - ^{13}CO разкриват липса на вибрационна двойка от ивици, дължаща се на смесено-лиганден комплекс и също така показват, че ивиците при 2192 и 2148 cm^{-1} , въпреки че се променят почти съгласувано, се дължат на отделни видове монокарбонили. Пробата, активирана при 373 K, не съдържа меден оксид, което показва, че активирането при по-високи температури, 473 K, води до някои необратими промени.

Публикация 4.2

N. Drenchev, P. A. Georgiev, K. Hadjiivanov, "FTIR study of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ coadsorption on Cu-ZSM-5", J. Mol. Catal. A, 341 (1-2), (2011), pp. 7-13, ISSN: 1381-1169

Abstract

Adsorption of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic mixtures was used to establish polycarbonyl structures formed with Cu^+ ions in Cu–ZSM-5. The principal $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2$ dicarbonyls are characterized by ν_s at 2178 cm^{-1} and ν_{as} at 2151 cm^{-1} . In excellent agreement with theory, $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})(\text{C}^{18}\text{O})$ mixed-ligand species were found to absorb at 2168 and 2065 cm^{-1} . Another kind of dicarbonyls, characterized by ν_s at 2183 cm^{-1} , was also unambiguously detected. Tricarbonyls are characterized by two IR modes, at 2191 and 2166 cm^{-1} . Different bands of $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_x(\text{C}^{18}\text{O})_y$ ($x + y = 3$) species were established. The use of isotopic mixtures also helped in the assignment of a shoulder at 2194 cm^{-1} to Cu^{2+} –CO adducts.

Резюме

Адсорбцията на изотопни смеси $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ – $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ беше използвана за установяване на поликарбонилни структури, образувани с участие на Cu^+ йони в Cu–ZSM-5. Основните $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2$ дикарбонили се характеризират с ν_s при 2178 cm^{-1} и ν_{as} при 2151 cm^{-1} . В отлично съгласие с теорията бе установено, че смесено-лигандния комплекс $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})(\text{C}^{18}\text{O})$ абсорбира при 2168 и 2065 cm^{-1} . Друг вид дикарбонили, характеризиращ се с ν_s при 2183 cm^{-1} , бяха също недвусмислено установени. Трикарбонилите се характеризират с два типа ИЧ трептения при 2191 и 2166 cm^{-1} . Установени са различни ивици на $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_x(\text{C}^{18}\text{O})_y$ ($x+y=3$) трикарбонили. Използването на изотопни смеси също помогна при приписване на рамото при 2194 cm^{-1} на Cu^{2+} –CO комплекси.

Публикация 4.3

N. Drenchev, I. Spassova, E. Ivanova, M. Khristova, K. Hadjiivanov, “Cooperative effect of Ce and Mn in MnCe/Al₂O₃ environmental catalysts”, Appl. Catal. B: Environmental, 138–139, (2013) pp. 362–372, ISSN: 0926-3373

Abstract

Three samples, Mn/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ and MnCe/Al₂O₃ (containing 10 wt.% metal) were prepared by impregnation and comparatively studied by means of FTIR spectroscopy, other characterization techniques and catalytic measurements. It was established that the active phase deposition led to (i) partial disappearance of all kinds of the alumina OH groups and (ii) blocking of part of the Al³⁺ Lewis acid sites. The results indicated that manganese was better dispersed on the MnCe/Al₂O₃ sample as compared to Mn/Al₂O₃. As a result, the bimetallic sample was the most active one in a series of catalytic reactions: NO decomposition, CO oxidation and CO + NO interaction. Interaction of all samples with CO leads to formation of carbonates and hydrogencarbonates increasing in amount with the temperature of interaction and in the sequence Al₂O₃<Ce/Al₂O₃<Mn/Al₂O₃<MnCe/Al₂O₃. When the samples interacted with NO, different nitrogen oxo-compounds were formed and manganese nitrosyls appeared with the Mn-containing samples. In agreement with the higher Mn dispersion, the amount of the latter was larger with the bimetallic sample. Interaction between CO and NO results in formation of isocyanates, (hydrogen)carbonates and nitrogen oxo-compounds (nitrosyls, nitro-nitrito and nitrate species). When the interaction occurs at ambient temperature, the surfaces of the Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ and

Mn/Al₂O₃ are covered mainly by nitrates and nitro-nitrito species. With increase of the interaction temperature these species are gradually replaced by (hydrogen) carbonates. The temperature of this replacement decreases in the order Al₂O₃-Ce/Al₂O₃-Mn/Al₂O₃. With the MnCe/Al₂O₃ sample carbonates dominate even at 373 K interaction. Consequently, the NO + CO catalytic conversion occurs in two regimes. The low temperature regime (the temperature interval depends on the catalyst) is associated with NO_x precovered surface, while at higher temperatures the catalysts surfaces are precovered with (hydrogen) carbonates.

Резюме

Три проби, Mn/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ и MnCe/Al₂O₃ (съдържащи 10 тг.% метал) бяха получени чрез импрегниране и изследвани (сравнително) с помощта на ФТ-ИЧ спектроскопия, други техники за характеризиране и каталитични измервания. Беше установено, че отлагането на активна фаза води до (i) частично изчезване на всички видове алуминиеви ОН групи и (ii) блокиране на част от люисовите центрове Al³⁺. Резултатите показват, че манганът е по-добре диспергиран върху пробата MnCe/Al₂O₃ в сравнение с Mn/Al₂O₃. В резултат на това биметалната проба беше най-активната в серия от каталитични реакции: NO разлагане, CO окисление и взаимодействие на CO + NO. Взаимодействието на всички проби с CO води до образуване на карбонати и хидрогенкарбонати, чието количество нараства с температурата на взаимодействие в последователността Al₂O₃<Ce/Al₂O₃<Mn/Al₂O₃<MnCe/Al₂O₃. Когато пробите взаимодействат с NO, се образуват различни азотни окосъединения. При пробите, съдържащи Mn се появяват и нитрозили на мангана. В съответствие с по-високата дисперсност на Mn, количеството на нитрозилите е по-голямо с биметалната проба. Взаимодействието между CO и NO води до образуване на изоцианати, хидрогенкарбонати и азотни окосъединения (нитрозилни, нитро-нитритови и нитратни съединения). Когато взаимодействието се осъществява при температура на околната среда, повърхностите на Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ и Mn/Al₂O₃ са покрити главно от нитрати и нитро-нитритови съединения. С повишаване на температурата на взаимодействие тези видове съединения постепенно се заменят с хидрогенкарбонати. Температурата, при която започва тази реакция намалява в реда Al₂O₃-Ce/Al₂O₃-Mn/Al₂O₃. При Ce/Al₂O₃ пробата карбонатите доминират дори при 373 K. Следователно каталитичната конверсия на NO+CO смес се осъществява в два режима. Нискотемпературният режим (температурният интервал зависи от катализатора) е свързан с предварително покрити с NO_x повърхност, докато при по-високи температури повърхностите на катализаторите са предварително покрити с хидрогенкарбонати.

Публикация 4.4

N. Drenchev, M. Mihaylov, P. Dietzel, A. Albinati, P. Georgiev, K. Hadjiivanov, "Low-Temperature Adsorption of H₂ and D₂ on Dehydrated and Water Precovered CPO-27-Ni", Journal of Physical Chemistry C, 120, (40), (2016) pp. 23083-23092, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

Metal-organic frameworks (MOF) possessing open metal sites (e.g. from the CPO-27 series) are a promising class of materials for hydrogen storage. However, there is still no consensus on the vibrational signatures of H₂ adsorbed on different sites. In this work we report results of a combined FTIR and DFT study on H₂ adsorption on dehydrated and D₂O precovered CPO-27-Ni. For unambiguous interpretation of the results adsorption of CO was also studied. Low-temperature CO adsorption on dehydrated CPO-27-Ni results in formation of Ni²⁺-CO adducts stabilized by π -back donation and characterized by a CO stretching frequency at 2182 cm⁻¹ (low coverage). With D₂O-precovered sample CO replaces part of the preadsorbed D₂O molecules and in this case the $\nu(\text{CO})$ is significantly lowered (2172 cm⁻¹). When H₂ is adsorbed at 100 K on dehydrated sample, complexes involving Ni²⁺ sites are formed and characterized by a $\nu(\text{H-H})$ band at 4031 cm⁻¹. A satellite band (Q_{trans} mode) is detected at 4249 cm⁻¹. Similar results were obtained after D₂ adsorption. However, D₂ was more strongly adsorbed than H₂ and the Q_{trans} mode was of lower relative intensity. Only at high H₂/D₂ equilibrium pressures (≥ 50 mbar) occupation of secondary sites was clearly detected by a $\nu(\text{H-H})$ band at 4118 cm⁻¹ or $\nu(\text{D-D})$ band at 2964 cm⁻¹. No significant differences in the strength of adsorption of H₂ and D₂ were detected in this case suggesting the mode of adsorption is different from that realized for the complexes involving Ni²⁺ sites. Progressive filling of the Ni²⁺ sites by D₂O leads to a strong decrease in intensity of the H₂/D₂ bands associated with Ni²⁺ sites and red shift of their frequencies indicating decrease of the interaction strength. On the contrary, the bands due to H₂/D₂ interaction with secondary sites appear with enhanced intensities and are blue shifted which suggest increase of the interaction strength. These results were confirmed by DFT calculations showing an increase of the H₂ adsorption enthalpy on secondary sites (identified as framework oxygen atoms) in presence of water due to attractive interaction of H₂ with the nearby water molecule. Spectral evidences of direct interaction of adsorbed H₂/D₂ with adsorbed water were also found. Our results allow confirming that H₂ adsorbed on open Ni²⁺ sites is characterized by a stretching frequency lower than 4100 cm⁻¹ and some proposed values of Meⁿ⁺-H₂ adducts above 4100 cm⁻¹ are in fact due to H₂ interacting with secondary sites affected by H₂O located in vicinity.

Резюме

Метало-органичните структури (MOF), притежаващи координационно ненаситени метални йони (например от серията CPO-27) са обещаващ клас материали за съхранение на водород. Все още няма консенсус относно приписването на вибрационните спектри на H₂, адсорбиран в различни позиции. В тази работа, след адсорбция на H₂ върху дехидратирана и предварително покрита с D₂O проба CPO-27-Ni, ние отчитаме резултати от комбинирано изследване с ФТ-ИЧ и ТФП (Теория на функционала на плътността). За недвусмислено тълкуване на резултатите беше изследвана и адсорбцията на CO. Нискотемпературната адсорбция на CO върху дехидратирана проба CPO-27-Ni води до образуване на Ni²⁺-CO карбонили, стабилизирани с обратно π -дотиране и характеризирани с честота на трептене на CO при 2182 cm⁻¹ (ниско покритие). При предварително покритата проба с D₂O, CO замества част от предварително адсорбираните D₂O молекули и в този случай честотата на трептене ($\nu(\text{CO})$) е значително понижена (2172 cm⁻¹). Когато H₂ се адсорбира при 100 K върху дехидратирана проба се образуват комплекси, включващи Ni²⁺ центрове, характеризиращи се с ивица при 4031 cm⁻¹ ($\nu(\text{H-H})$). При 4249 cm⁻¹ се открива

сателитна ивица (Q_{trans}). Подобни резултати са получени и след адсорбция на D_2 . Въпреки това, D_2 се адсорбира по-здраво от H_2 и Q_{trans} е с по-ниска относителна интензивност. Само при високо H_2/D_2 равновесно налягане (≥ 50 mbar) запълването на вторични адсорбционни места беше ясно наблюдавано от ИЧ ивица ($\nu_{(H-H)}$) при 4118 cm^{-1} или ИЧ ивица ($\nu_{(D-D)}$) при 2964 cm^{-1} . В този случай не са открити значителни разлики в силата на адсорбцията на H_2 и D_2 , което предполага, че видът на адсорбция е различен от този, реализиран за комплексите, включващи Ni^{2+} центрове. Прогресивното запълване на Ni^{2+} центрове от D_2O води до силно намаляване на интензивността на H_2/D_2 ивиците, свързани с Ni^{2+} центрове и червено отместване на честотите им, което показва намаляване на силата на взаимодействие. Ивиците, дължащи се на взаимодействие на H_2/D_2 с вторични места, се появяват с повишена интензивност и са синьо отмествени, което предполага увеличаване на силата на взаимодействие. Тези резултати бяха потвърдени от ТФП изчисления, показващи увеличаване на адсорбционната енталпия (за H_2) за вторичните места на адсорбция (идентифицирани като скелетни кислородни атоми) в присъствие на вода поради притегателно взаимодействие на H_2 с близката водна молекула. Намерени са и спектрални доказателства за пряко взаимодействие на адсорбирана H_2/D_2 с адсорбирана вода. Нашите резултати позволяват да потвърдим, че H_2 , адсорбиран на свободни Ni^{2+} центрове, се характеризира с честота на трептене по-ниска от 4100 cm^{-1} и някои предложени стойности за комплекси $Me^{n+}-H_2$ над 4100 cm^{-1} всъщност се дължат на H_2 , взаимодействащи с вторични места, засегнати от H_2O молекули, разположени в близост.

Публикация 4.5

N. Drenchev, M. Rosnes, P. Dietzel, A. Albinati, K. Hadjiivanov, P. Georgiev, “The Open Metal Sites in the Metal-Organic Framework CPO-27-Cu: Detection of Regular and Defect Copper Species by CO and NO Probe Molecules”, J. Phys. Chem. C, 122, (30), (2018) pp. 17238-17249, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

The open copper metal sites in CPO-27-Cu were studied by means of IR spectroscopy of adsorbed CO and NO, and DFT calculations. Very low Lewis acidity of the Cu^{2+} sites was established by CO (IR band at $2153\text{-}2149\text{ cm}^{-1}$). Variable-temperature IR experiments indicate adsorption enthalpy of ca. -20 kJ mol^{-1} . It was also found that CO is sensitive probe to the occupation of the neighbouring copper sites. In contrast to the general expectations, NO is very weakly adsorbed on the Cu^{2+} sites (-14.5 kJ mol^{-1} , IR band at 1888 cm^{-1}). The effect is attributed to the particular Cu^{2+} ion coordination and electronic state, leading to a large Jahn-Teller deformation and low effective charge, preventing significant charge transfer effects between the metal center and the guest molecules as well as any significant electrostatic interactions. Thus, dominating remain Van der Waals interactions which position the adsorbed molecule relatively far away at about $2.7 - 3.0\text{ \AA}$. Adsorption of CO also revealed that a small fraction of the copper ions are stabilized in the Cu^+ state (IR band at 2120 cm^{-1}) and these sites were associated with and modelled as defect undercoordinated sites most probably located at the terminal crystallite surfaces. A small fraction of adsorbed NO was relatively strongly adsorbed (-35 kJ mol^{-1}) and associated with the same set of defect copper sites.

Резюме

Координационно ненаситени метални йони в СРО-27-Cu са изследвани с помощта на ИЧ спектроскопия на адсорбирани CO, NO и ТФП (Теория на функционала на плътността) изчисления. Много ниската люисова киселинност на Cu^{2+} центрове е установена с CO (ИЧ ивица при $2153\text{-}2149\text{ cm}^{-1}$). Проведените ИЧ експериментите при променлива температура показват адсорбционна енталпия от около -20 kJ.mol^{-1} . Установено е също, че CO е чувствителна сонда към запълване на съседни медни центрове. За разлика от общите очаквания, NO е много слабо адсорбиран върху Cu^{2+} центровете ($-14,5\text{ kJ.mol}^{-1}$, ИЧ ивица при 1888 cm^{-1}). Ефектът се дължи на специфичната координация на Cu^{2+} йони и електронното им състояние, което води до голяма деформация на Ян-Телер и нисък ефективен заряд, предотвратявайки значителни ефекти на прехвърляне на заряда между металния център и адсорбираните молекули, както и всякакви значителни електростатични взаимодействия. По този начин, доминиращите взаимодействия са на Ван дер Ваалс, които позиционират адсорбираната молекула сравнително далеч на около $2.7\text{-}3.0\text{ \AA}$. Адсорбцията на CO разкрива също така, че малка част от медните йони са стабилизиращи в състояние Cu^+ (ИЧ ивица при 2120 cm^{-1}). Тези места са свързани и моделирани като дефектни подкоординирани стени, най-вероятно разположени на крайните кристални повърхности. Малка част от адсорбираният NO се свързва относително по-здраво (-35 kJ.mol^{-1}) и се свързва със същия набор от дефектни медни места.

Публикация 7.1

M. Mihaylov, E. Ivanova, **N. Drenchev**, K. Hadjiivanov, "Coordination Chemistry of Fe^{2+} Ions in Fe,H-ZSM-5 Zeolite as Revealed by the IR Spectra of Adsorbed CO and NO", J. Phys. Chem., C 114, (2010), pp. 1004-1014, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

An Fe,H-ZSM-5 sample (Si/Al ratio of 13.5, Fe concentration of 1.18 wt %) was prepared by liquid ion exchange from solution of FeCl_2 under nitrogen atmosphere at 370 K. When the sample is treated with oxygen at 673 K, iron is mainly in the Fe^{3+} state, including (i) Fe^{3+} -OH hydroxyl groups monitored in the IR spectra by a band at 3672 cm^{-1} , (ii) oligonuclear species, and (iii) small iron oxide clusters. Some iron ions are stabilized as Fe^{2+} and resist oxidation with oxygen even at 673 K. Adsorption of CO at 100 K reveals the existence of two families of coordinatively unsaturated Fe^{2+} ions monitored by Fe^{2+} -CO bands at 2200 and 2194 cm^{-1} . In the presence of CO in the gas phase, the 2194 cm^{-1} species are converted into dicarbonyls (2188 cm^{-1}). A sharp increase in number of the CO adsorption sites is observed after reduction of the sample with CO at 673 K. Interaction of the sample with NO at room temperature leads to reduction of some Fe^{3+} sites to Fe^{2+} . The reduction of Fe^{3+} -OH groups is a fast process, while Fe^{3+} ions from another fraction are more slowly reduced. Mononitrosyl bands at 1882 cm^{-1} and 1896 cm^{-1} are formed immediately after NO adsorption. With time, $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})_x$ polynitrosyls are produced by (i) consumption of the 1896 cm^{-1} species and (ii) with the participation of freshly reduced Fe^{2+} ions. Thus, the number of Fe^{2+} sites monitored by NO exceeds the number of sites detected by CO. The formation of polynitrosyls is an activated process but is not suppressed by lowering the temperature down to 100 K. The decomposition of these species follows two

different routes: (i) via dinitrosyls and (ii) via mononitrosyls. After NO + O₂ coadsorption, nitrates are formed, and their thermal decomposition leads to restoration of the Fe³⁺-OH groups. The possible location of Fe²⁺ cations is also discussed.

Резюме

Проба от Fe,H-ZSM-5 (съотношение Si/Al=13,5 и концентрация на Fe - 1,18 тг.%) беше получена чрез йонен обмен от разтвор на FeCl₂ в азотна атмосфера при 370 К. Когато пробата се обработва с кислород при 673 К, желязото е главно в състояние Fe³⁺, включително (i) Fe³⁺-OH хидроксилни групи, наблюдавани в ИЧ спектрите с ивица при 3672 cm⁻¹, (ii) олигомерни видове и (iii) малки клъстери от желязен оксид. Някои йони на желязото са стабилизиращи като Fe²⁺ и не се окисляват с кислород дори при 673 К. Адсорбцията на СО при 100 К разкрива съществуването на два типа координационно-ненаситени Fe²⁺ йони, наблюдавани от Fe²⁺-СО ивици при 2200 и 2194 cm⁻¹. В присъствието на СО в газова фаза карбонилите с ивица при 2194 cm⁻¹ се превръщат в дикарбонили (2188 cm⁻¹). След редукция на пробата с СО при 673 К се наблюдава рязко увеличаване на броя на адсорбционните центрове, способни да адсорбират СО. Взаимодействието на пробата с NO при стайна температура води до редукция на някои Fe³⁺ центрове до Fe²⁺. Редукцията на Fe³⁺-OH групите е бърз процес, докато йоните на Fe³⁺ от друга фракция се редуцират по-бавно. Мононитрозилните ивици при 1882 cm⁻¹ и 1896 cm⁻¹ се образуват веднага след адсорбция на NO. С времето полинитрозили Fe²⁺(NO)_x се получават чрез (i) консумация на вида с ивица при 1896 cm⁻¹ и (ii) с участието на пряко редуцирани Fe²⁺ йони. По този начин броят на Fe²⁺ центрове, наблюдавани от NO, надвишава броя на центрoвете, забелязани с СО. Образуването на полинитрозили е активен процес, който не се потиска чрез понижаване на температурата до 100 К. Разлагането на тези полинитрозили протича по два различни пътя: (i) с образуване на динитрозили и (ii) с образуване на мононитрозили. След коадсорбция на NO+O₂ се образуват нитрати и тяхното термично разлагане води до възстановяване на Fe³⁺-OH групите. Обсъдено е и възможното местоположение на Fe²⁺ катиони.

Публикация 7.2

K. Chakarova, **N. Drenchev**, Konstantin Hadjiivanov, "FTIR Evidence of Different Bonding of Methane to OH Groups on H-ZSM-5, HY and SiO₂", J. Phys. Chem. C, 116 (2012), p. 17101, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

Low-temperature adsorption of CH₄ and ¹⁵N₂ on H-ZSM-5, SiO₂ and HY is comparatively studied. Partly and fully deuteroylated samples were also investigated. It was established that methane forms H-bonds simultaneously with oxygen and hydrogen from the Si-OH groups which reflects in enhanced shift of the OH modes to lower frequency as compared to the case if methane was bound to the proton only. In contrast, methane is attached to highly acidic hydroxyls forming a bond mainly with the proton. At high methane equilibrium pressure a second methane molecule is bound to the same acidic OH group.

Резюме

Изучена е (сравнително) нискотемпературната адсорбция на CH_4 и $^{15}\text{N}_2$ върху H-ZSM-5, SiO_2 и HY. Изследвани са също частично и напълно деутерирани проби. Установено е, че метанът образува H връзки едновременно с кислорода и водорода от Si-OH групите, което се отразява в допълнително отместване на ивиците на OH групите към по-ниска честота в сравнение със случая, когато метанът се свързва само с водорода. Когато метанът е свързан към силно киселинните OH групи, той образува връзка главно с протона за разлика от Si-OH групите. При високо равновесно налягане на метана, втора метанова молекула се свързва към същата кисела OH група.

Публикация 7.3

K. Chakarova, **N. Drenchev**, M. Mihaylov, P. Nikolov, K. Hadjiivanov, "OH/OD isotopic shift factors of isolated and H-bonded surface silanol groups", J. Phys. Chem. C, 117 (2013), p. 5242, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

The OH/OD isotopic shift factors ($i = \nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$) of isolated silanols on SiO_2 and [Si]BEA are between 1.3563 and 1.3568, values lower than the theoretical shift of 1.3744. However, i of the harmonic OH modes almost coincides with the theoretical value which indicates that the experimental deviations in this case are mainly due to anharmonicity. The anharmonicity slightly decreases when the OH groups participate in weak H-bonding with adsorbed CH_4 or CO which should lead to an increase of i . However, contrary to these expectations, i additionally decreases. This is attributed to the lower acidity of the OD groups as compared to the respective OHs. The value of i is also lower for H-bonded silanols as compared to isolated SiOH groups. It is concluded that i depends on the extent of H-bonding which allows easy distinguishing between isolated and H-bonded surface hydroxyls.

Резюме

Факторите на изотопно отместване ($i = \nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$) на изолирани силанолни групи върху SiO_2 и [Si]BEA са между 1.3563 и 1.3568, стойности по-ниски от теоретичното отместване от 1.3744. Въпреки това, i на хармоничните OH трептения почти съвпада с теоретичната стойност, което показва, че експерименталните отклонения в този случай се дължат главно на ахармоничност. Ахармоничността леко намалява, когато OH групите участват в слаба H-връзка с адсорбиран CH_4 или CO, което би трябвало да доведе до увеличаване на i . Въпреки това очакване, i допълнително намалява. Това се дължи на по-ниската киселинност на OD групите в сравнение със съответните OH. Стойността на i също е по-ниска за H-свързаните силанолни групи в сравнение с изолираните SiOH групи. Направено е заключение, че i зависи от степента на H-свързване, която позволява лесно разграничаване на изолирани и H-свързани повърхностни хидроксиди.

Публикация 7.4

R. Bulánek, **N. Drenchev**, P. Čičmanec, M. Setnička, “CO and NO adsorption on VO_x /SBA-15 catalysts: An FT-IR spectroscopic study”, Adsorption, Volume 19, Issue 2-4, (2013), Pages 339-347, ISSN: 0929-5607 (Print), ISSN: 1572-8757 (Online)

Abstract

The adsorption of CO and NO over VO_x-SBA-15 mesoporous materials with different vanadium content was investigated by FT-IR spectroscopy. Vanadium complexes were reduced in situ by hydrogen atmosphere at 450 °C for 3 h. Spectra of reduced samples show increasing in intensity of silanol groups, caused by dissociation of V–O(Si) bonds and formation of new H–O(Si) bonds. Reduction occurs with formation of water. The band corresponds to overtone of V=O stretching modes decreases in intensity because of oxygen withdrawing from V=O species.

Presence of V⁴⁺ and V³⁺ species was observed. Inspection of CO adsorbed IR spectra evidenced existence at least two different type of V³⁺–CO complexes on the silica surface differing in both stretching frequencies and complex stabilities. We did not find principal difference between spectra of absorbed CO at –196 °C on the samples with different concentration of vanadium, probably because of relative low degree of reduction. As well as heterogeneity of surface V³⁺ and V⁴⁺ species was evidenced by adsorption of NO. Both V³⁺ and V⁴⁺ ions possess two effective coordinative vacancies and as a result can adsorb two NO molecules forming dinitrosyls. A part of V³⁺ cations forms only mononitrosyls characterize by band at 1724 cm⁻¹. Results obtained after NO adsorption reveal existence of three different kinds of vanadium species. Probably two of them are isolated and associated vanadium sites. The third type of vanadium has different surrounding than other two types. It was demonstrated that NO is a better probe than CO for testing the oxidation and coordination state of reduced vanadium species.

Резюме

Адсорбцията на CO и NO върху VO_x-SBA-15 мезопорест материали с различно съдържание на ванадий беше изследвана чрез ФТ-ИЧ спектроскопия. Ванадиевите проби бяха редуцирани във водородна атмосфера при 450°C в продължение на 3 часа. Спектрите на редуцирани проби показват нарастваща интензивност на ивиците на силанолните групи, причинена от дисоциация на V-O(Si) връзки и образуване на нови H-O(Si) връзки. Редукцията е съпроводена с образуване на вода. Ивицата, съответстваща на обертон на V=O трептенията намалява по интензитет поради отнемане на кислород от V=O структури.

Наблюдавани са структури с участие на V⁴⁺ и V³⁺. Спектрите на адсорбиран CO показаха, че на повърхността на силициевия диоксид има най-малко два различни типа комплекси V³⁺–CO, които се различават както по честотите на трептене, така и по стабилност. Не открихме принципна разлика между спектрите на абсорбиран CO при –196°C в пробите с различна концентрация на ванадий, вероятно поради относително ниска степен на редукция. Хетерогенността на повърхностните V³⁺ и V⁴⁺ структури беше доказана чрез адсорбция на NO. Два вида йони V³⁺ и V⁴⁺ притежават две ефективни координационни ваканции и в резултат могат да адсорбират две NO молекули, образувайки динитрозили. Част от V³⁺ катиони образуват само мононитрозили, характеризиращи се с ивица при 1724 cm⁻¹. Резултатите, получени след адсорбция на NO,

разкриват съществуването на три различни вида ванадиеви структури. Вероятно две от тях са изолирани и асоциирани структури с участие на ванадий. Третият тип ванадий има различно обкръжение от другите два вида. Доказано е, че NO е по-добра сонда от CO за определяне на окислителното и координационното състояние на ванадия в редуцираните структури.

Публикация 7.5

D. Perra, **N. Drenchev**, K. Chakarova, M. Cutrufello, K. Hadjiivanov, "Remarkable acid strength of ammonium ions in zeolites: FTIR study of low-temperature CO adsorption on NH₄FER", RSC Advances, 4 (99), (2014) pp. 56183-56187, ISSN: 2046-2069

Abstract

An indication of the acidity of NH₄⁺ in zeolites is the formation of protonated ammonia dimers, usually at high ammonia coverage. However, to the best of our knowledge, no studies on the acidity of NH₄⁺ ions on surfaces are available.

The aim of the present investigation is to assess the protonic acidity of ammonium form of zeolites. We have studied several materials and have chosen NH₄FER as a model system because in this zeolite ammonia is essentially present as tridentate species having one free N–H bond. The acidity was measured by low temperature CO adsorption followed by FTIR spectroscopy.

In conclusion, we report for the first time on the essential acidity of ammonium ions in zeolites. The results presented here concern a NH₄FER sample but preliminary experiments have indicated that similar phenomena are also observed with other zeolites. A separate spectroscopic scale should be elaborated for the acidity of NH groups as well as criteria for comparison with the acidity of OH groups.

Резюме

Индикатор за киселинността на NH₄⁺ в зеолитите е образуването на протонирани амонячни димери, обикновено при високо покритие с амоняк. Доколкото ни е известно, няма проучвания върху киселинността на NH₄⁺ йони на повърхности.

Целта на настоящото изследване е да се определи протонната киселинност на амониевата форма на зеолити. Проучихме няколко материала и избрахме NH₄FER за моделна система, тъй като в този зеолит амонякът присъства в тридендатен вид, които имат една свободна N–H връзка. Киселинността беше определена след адсорбция на CO при ниска температура (посредством ФТ-ИЧ спектроскопия).

В заключение, за първи път е установена присъщата киселинност на амониевите йони в зеолитите. Представените тук резултати се отнасят за NH₄FER проба, но предварителните експерименти показват, че подобни явления се наблюдават и при други зеолити. Трябва да се изработи отделна спектроскопска скала за киселинността на NH групите, както и критерии за сравнение с киселинността на OH групите.

Публикация 7.6

J. Hidalgo-Carrillo, D. Švadlák, R. Bulánek, P. Čičmanec, M. Setnička, **N. Drenchev**, P. Eliášová, „Comparative study of vanadium supported on MCM-36 and MCM-22 and their catalytic performance in C₃-ODH”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (7) (2015), pp. 2030-2039, ISSN: 0888-5885

Abstract

In this work, we report successful preparation of hierarchical V-MCM-36 zeolitic catalyst. Vanadium was introduced onto the zeolite support by impregnation, using vanadyl acetylacetonate as a metal precursor and its subsequent solid state ion exchange during calcination. A conventional three-dimensional V-MCM-22 zeolite was prepared by the same way. Both zeolitic catalysts were characterized by nitrogen adsorption isotherms, X-ray fluorescence, temperature-programmed reduction by hydrogen (H₂-TPR), EPR, FT-IR, diffuse reflectance UV-vis, and Raman spectroscopy. The effect of pillaring and the presence of a combination of micro- and mesopores on catalytic behavior were tested in the oxidative dehydrogenation of propane (C₃-ODH) at 540°C. Obtained results clearly showed that activity of vanadium in zeolitic support is very similar to activity of vanadium in mesoporous silica catalysts. It was also found that hierarchical catalyst is slightly more selective toward propene and exhibits more stable activity than three-dimensional V-MCM-22 catalyst due to a lower rate of carbon deposit formation.

Резюме

В тази работа отчитаме успешното синтезиране на йерархичен V-MCM-36 зеолитен катализатор. Ванадият беше отложен върху зеолитния носител чрез импрегниране, като се използва ванадилацетилацетонат като метален предшественик. При последващото наляване настъпва твърдофазен йонен обмен със зеолита. Конвенционален триизмерен зеолит V-MCM-22 е получен по същия начин. И двата зеолитни катализатора бяха охарактеризирани с изотерми на азотна адсорбция, рентгенова флуоресценция, температурно програмирана редукция с водород (H₂-ТПР), ЕПР, ФТ-ИЧ, дифузно-отражателна спектроскопия (УВ-Вид) и Раманова спектроскопия. Ефектът от „колонирането” и наличието на комбинация от микро- и мезопори върху каталитичното поведение е тестван при окислително дехидрогениране на пропан (C₃-ODH) при 540°C. Получените резултати ясно показват, че активността на ванадиевите структури в зеолитна матрица е много подобна на активността им в мезопорести силикагелни катализатори. Установено е също, че йерархичният катализатор е малко по-селективен към пропен и проявява по-стабилна активност от триизмерния V-MCM-22 катализатор поради по-ниската скорост на образуване на въглеродни отлагания.

Публикация 7.7

V. Zdravkova, **N. Drenchev**, E. Ivanova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, “Surprising Coordination Chemistry of Cu⁺ Cations in Zeolites: FTIR Study of Adsorption and Coadsorption of CO, NO, N₂, and H₂O on Cu-ZSM-5”, *Journal of Physical Chemistry C*, 119, (27), (2015), pp. 15292-15302, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

Cations exchanged in zeolites are generally characterized by a low coordination number and can thus attach simultaneously more than one small guest molecule. For instance, Cu^+ ions in ZSM-5 can accept, at low temperature, up to three CO and up to two NO molecules. However, only one N_2 molecule can be coordinated to such sites. Although mixed aqua-carbonyl and aqua-dinitrogen complexes are formed, no mixed carbonyl-nitrosyl, carbonyl-dinitrogen, or nitrosyldinitrogen species can be produced. Thus, adsorption of NO on CO precovered sample results in segregation of the CO adsorption layer according to the reaction: $2\text{Cu}^+-\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{Cu}^+(\text{CO})_2 + \text{Cu}^+(\text{NO})_2$. Adsorption of N_2 on NO precovered sample leads to a similar process: $2\text{Cu}^+-\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Cu}^+(\text{NO})_2 + \text{Cu}^+-\text{N}_2$. No carbonyl-dinitrogen complexes are produced during CO- N_2 coadsorption. The role of the ligand and the nature of the bond in the formation of geminal and mixed-ligand complexes are discussed.

Резюме

Обменените катиони в зеолитите, обикновено се характеризират с ниска координация и по този начин могат да свържат едновременно повече от една малка газова молекула. Например, Cu^+ йони в ZSM-5 могат да координират (при ниска температура) до три CO и до две NO молекули. Въпреки това, само една молекула N_2 може да бъде координирана към такива места. Въпреки че се образуват смесени аква-карбонилни и аква-азотни комплекси, смесени карбонил-нитрозил, карбонил-азотни или нитрозил-азотни комплекси не могат да се получат. По този начин, адсорбцията на NO върху предварително покрита с CO проба води до сегрегация на адсорбционния слой на CO в съответствие с реакцията: $2\text{Cu}^+-\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{Cu}^+(\text{CO})_2 + \text{Cu}^+(\text{NO})_2$. Адсорбцията на N_2 върху предварително покрита проба с NO води до подобен процес: $2\text{Cu}^+-\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Cu}^+(\text{NO})_2 + \text{Cu}^+-\text{N}_2$. По време на коадсорбцията на CO- N_2 не се получават карбонил-азотни комплекси. Обсъдена е ролята на лиганда и естеството на връзката във формирането на близначните и смесено-лигандните комплекси.

Публикация 7.8

M. Mihaylov, S. Andonova, K. Chakarova, A. Vimont, E. Ivanova, **N. Drenchev**, K. Hadjiivanov, "An advanced approach for measuring acidity of hydroxyls in confined space: FTIR study of low temperature CO and $^{15}\text{N}_2$ adsorption on MOF samples from the MIL-53(Al) series", Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (37), (2015), pp. 24304-24314, ISSN: 1463-9076 (Print), ISSN: 1463-9084 (Online)

Abstract

Acidity of solids is decisive for their interaction with guest molecules. One of the most used ways for measuring the acidity of surface hydroxyl groups is the hydrogen bond method based on the spectral shift of the OH stretching modes induced by adsorption of weak bases. However, many materials of practical interest (e.g. metal organic frameworks, zeolites, etc.) are porous and the OH groups are involved in H-bonding with framework basic sites. Here we show that MIL-53(Al) and NH_2 -MIL-53(Al) samples are characterized by one type of structural hydroxyls but three IR bands are detected at 100 K with these materials (at 3721, 3711 and 3683 cm^{-1}). These bands are assigned to structural hydroxyls involved in H-bonding with different strength. There is

no correlation between the acidities of the hydroxyls, as measured by low temperature CO or $^{15}\text{N}_2$ adsorption, and the main reason for this is the pre-existing H-bond. A method for estimation of the intrinsic frequency of the OH groups (i.e. if not participating in H-bonds), based on analysis of the spectral data obtained with two molecular probes, is proposed. According to this method, the OH stretching frequency of the structural hydroxyls of MIL-53(Al) samples is determined to be 3727 cm^{-1} . Formation of 1:1 adducts between the hydroxyls and strong bases leads to breaking of the pre-existing H-bonds. When the base is weak, bifurcated complexes are formed which slightly affects the spectral shift. The conclusions derived here considerably broaden the applicability of the H-bond method for assessing protonic acidity to materials and systems where the OH groups are preliminary involved in H-bonding.

Резюме

Киселинността на твърдите вещества е определяща за взаимодействието им с молекулите от газова фаза. Един от най-използваните начини за измерване на киселинността на повърхностните хидроксилни групи е методът на водородна връзка, основан на спектралното отместване на честотата на трептене на OH групите, предизвикано от адсорбция на слаби основи. Много материали тествани в практиката (например метал-органични структури, зеолити и др.) са порести и OH групите участват в H-свързване с основни центрове от скелета на материала. Тук показваме, че пробите MIL-53(Al) и NH_2 -MIL-53(Al) се характеризират с един тип структурни хидроксидни групи, но се наблюдават три ИЧ ивици (при 100 K) при тези материали (3721 , 3711 и 3683 cm^{-1}). Тези ивици са приписани на структурни хидроксилни групи, участващи в H-свързване с различна здравина. Няма корелация между киселинността на хидроксилните групи, измерена чрез нискотемпературна CO или $^{15}\text{N}_2$ адсорбция. Основната причина за това е съществуващата H-връзка. Предложен е метод за оценка на действителната честота на трептене на OH групите (т.е. ако не участват в H-връзки), въз основа на анализ на спектралните данни, получени от двете молекулни сонди. Съгласно този метод честотата на трептене на OH (структурните хидроксидни на пробите MIL-53(Al)) е определена при 3727 cm^{-1} . Образуването на комплекс 1:1 между OH групите и силните основи води до разкъсване на съществуващите H връзки. Когато основата е слаба, се образуват раздвоени комплекси, което слабо влияе на спектралното отместване. Изводите, направени тук, значително разширяват приложимостта на метода на H-връзка за оценка на протонната киселинност при материали и системи, в които OH групите предварително участват в H-свързване.

Публикация 7.9

M. Mihaylov, K. Chakarova, S. Andonova, **N. Drenchev**, E. Ivanova, E. A. Pidko, A. Sabetghadam, B. Seoane, J. Gascon, F. Kaptejn, K. Hadjiivanov, "Adsorption of CO_2 on MIL-53(Al): FTIR evidence of formation of dimeric CO_2 species", Chemical Communications, 52 (7), (2016), pp. 1494-1497, ISSN 1359-7345 (Print), ISSN 1364-548X (Online)

Abstract

In this communication we report new IR spectral observations on CO_2 adsorption on MIL-53(Al) (aluminum hydroxylterephthalate), namely the vibrational interaction between two CO_2 molecules forming a dimeric structure and the role of the OH groups in the process.

In conclusion, adsorption of CO₂ on MIL-53(Al) leads, at low coverages, to formation of OH···OCO adducts. At high coverages dimeric CO₂ species are produced where each CO₂ molecule interacts via one of its oxygens with the proton from an OH group. The two CO₂ molecules interact vibrationally which leads to decrease of the ν₃ frequency. Upon formation of these dimers, transition from the large pore to the narrow pore form occurs.

Резюме

В това съобщение ние докладваме нови инфрачервени спектрални наблюдения върху адсорбцията на CO₂ при MIL-53(Al), а именно вибрационното взаимодействие между две молекули CO₂, образуващи димерна структура и ролята на OH групите в процеса.

В заключение, адсорбцията на CO₂ върху MIL-53(Al) води, при ниски покрития, до образуване на комплекса OH···OCO. При високо покритие се образуват димерни -(CO₂)₂-структури, при които всяка молекула CO₂ взаимодейства чрез един от своите кислородни атоми с протона от OH група. Двете молекули на CO₂ взаимодействат вибрационно, което води до намаляване на ν₃ честотата. При образуването на тези димери става преход от структура с широки пори към структура с тесни пори.

Публикация 7.10

M. Mihaylov, K. Chakarova, S. Andonova, **N. Drenchev**, E. Ivanova, A. Sabetghadam, B. Seoane, J. Gascon, F. Kapteijn, Konstantin Hadjiivanov, “Adsorption Forms of CO₂ on MIL-53(Al) and NH₂-MIL-53(Al) As Revealed by FTIR Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry C*, 120, (2016), pp. 23584–23595, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

Adsorption of CO₂ on MIL-53(Al) and NH₂-MIL-53(Al) has been studied by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy at different temperatures and equilibrium pressures. For better interpretation of the spectra ¹³CO₂ was also utilized. It is established that with both samples at low coverages CO₂ forms O-bonded complexes with the structural OH groups (OH···O¹²CO). These species are characterized by ν₃(¹²CO₂) at 2337–2338 cm⁻¹ and two ν₂(¹²CO₂) modes around 662 and 650 cm⁻¹. Simultaneously, the ν(OH) modes of the hydroxyl groups are red-shifted, while the δ(OH) modes are blue-shifted. At higher coverages (OH···O¹²CO)₂ dimeric species are formed and this leads to a decrease of the ν₃(CO₂) frequency by 2–4 cm⁻¹. This change is due to vibrational interaction as proven by the observation that the frequency remains practically unaffected for (OH···O¹²CO) (OH···O¹³CO) dimeric species. Interaction between dimers leads to additional slight decrease of the value of ν₃(CO₂). In parallel with the CO₂ adsorption a partial transformation of the material from large-pore to narrow-pore form occurs. Far before CO₂ interacts with all hydroxyl groups, polymeric CO₂ species are produced within the MIL-53(Al) sample. They are characterized by a split ν₃(CO₂) mode with a pronounced component at 2340 cm⁻¹. The formation of these species involves some of the dimers and is accompanied by a reopening of the MIL-53 structure. Analysis of the shift of the OH modes led to the conclusion that the polymeric moiety interacts strongly with one OH group and more weakly with several other hydroxyls. No polymeric species were observed with the NH₂-MIL-53(Al) sample which is associated with the more stable narrow-pore structure of this material.

However, evidence of interaction between CO₂ and the hydroxyls H-bonded to amino groups was found.

Резюме

Адсорбцията на CO₂ върху MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al) е изследвана чрез ФТ-ИЧ при различни температури и равновесно налягане. За по-добра интерпретация на спектрите е използван и ¹³CO₂. Установено е, че и при двете проби (при ниско покритие) CO₂ образува O-свързани комплекси със структурните OH групи (OH•••O¹²CO). Тези комплекси се характеризират с $\nu_3(^{12}\text{CO}_2)$ при 2337–2338 cm⁻¹ и два вида $\nu_2(^{12}\text{CO}_2)$ трептения при около 662 и 650 cm⁻¹. Същевременно, честотата на OH трептенията на хидроксилните групи е червено отместена, докато $\delta(\text{OH})$ честотите са синьо-отместени. При по-високи покрития се формират димерни структури (OH•••O¹²CO)₂. Това води до намаляване на честотата ($\nu_3(\text{CO}_2)$) на трептене с 2–4 cm⁻¹. Тази промяна се дължи на вибрационното взаимодействие, доказано от наблюдението, че честотата остава практически непроменена за димерните комплекси (OH•••O¹²CO)(OH•••O¹³CO). Взаимодействието между димерите води до допълнително леко намаляване на стойността на $\nu_3(\text{CO}_2)$. Успоредно с адсорбцията на CO₂ се получава частична трансформация на материала от структура с широки пори до структура с тесни пори. Много преди CO₂ да взаимодейства с всички хидроксилни групи, в пробата MIL-53(Al) се получават полимерни структури с участие на CO₂. Те се характеризират с разцепване на $\nu_3(\text{CO}_2)$ с ясно изразен компонент при 2340 cm⁻¹. Образуването на тези структури включва някои от димерите и е придружено с повторно отваряне на структурата на MIL-53. Анализът на промяната в трептенията на OH групите доведе до заключението, че полимерната част взаимодейства силно с една OH група и по-слабо с няколко други хидроксилни групи. Не са наблюдавани полимерни структури при пробата NH₂-MIL-53(Al), което е свързано с по-стабилната структура с тесни пори при този материал. Намерени са доказателства за взаимодействие между CO₂ и OH групите, H-свързани към amino групите.

Публикация 7.11

O. Lagunov, **N. Drenchev**, K. Chakarova, D. Panayotov, K. Hadjiivanov, "Isotopic Labelling in Vibrational Spectroscopy: A Technique to Decipher the Structure of Surface Species", Topics in Catalysis, 60, (19-20), (2017), pp. 1486-1495, ISSN: 1022-5528 (Print), ISSN: 1572-9028 (Online)

Abstract

The purpose of this paper is to provide a clear and simple introduction to the application of isotopically labelled molecules in the characterization of various surfaces by vibrational spectroscopies. Although the possible applications are multifarious, we have tried to systematize the most important of them in several groups. Initially we provide a brief theoretical background on the effect of isotopic substitution on the vibrational spectra and then consider the practical application of the technique for establishing the structure and composition of surface species, determination of the origin of particular atoms in these species and obtaining details on the interaction between adsorbed molecules. The second part of the paper describes three purpose-

designed surface studies exemplifying the use of isotopically labelled molecules in order to: (i) determine of the maximal number of CO molecules than can be simultaneously bound to one Na^+ cation from the NaY zeolite; (ii) measure the dynamic and static shift of CO molecules adsorbed on Ru/ZrO₂; (iii) prove the H₂ dissociation on Ru/ZrO₂.

Резюме

Целта на настоящата статия е да въведе ясно и просто прилагането на изотопно белязани молекули при характеризиране на различни повърхности чрез вибрационни спектроскопии. Въпреки че възможните приложения са многобройни, ние се опитахме да систематизираме най-важните от тях в няколко групи. Първоначално предоставяме кратка теоретична основа за ефекта на изотопното заместване върху вибрационните спектри, а след това разглеждаме практическото приложение на техниката за установяване на структурата и състава на повърхностните съединения, определяне на произхода на определени атоми при тези съединения и получаване на подробности относно взаимодействието между адсорбираните молекули. Втората част на статията описва три целеви повърхностни проучвания, илюстриращи използването на изотопно белязаните молекули с цел: (i) да се определи максималният брой CO молекули, които могат да бъдат едновременно свързани с един Na^+ катион от NaY зеолит; (ii) измерване на динамичното и статичното отместване на CO молекулите, адсорбирани върху Ru/ZrO₂; (iii) доказване на дисоциацията на H₂ върху Ru/ZrO₂.

Публикация 7.12

S. Andonova, A. Samast Ok, **N. Drenchey**, E. Ozensoy, K. Hadjiivanov, “Pt/CeO_x/ZrO_x/γ-Al₂O₃ Ternary Mixed Oxide DeNO_x Catalyst: Surface Chemistry and NO_x Interactions”, *Journal of Physical Chemistry C*, 122 (24), (2018), pp. 12850-12863, ISSN: 1932-7455 (Online), ISSN: 1932-7447 (Print)

Abstract

Surface chemistry and the nature of the adsorbed NO_x species on a Pt/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ catalyst were investigated by IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), H₂-Temperature Programmed Reduction (H₂-TPR) and NO_x-Temperature Programmed Desorption (NO_x-TPD). Parallel studies were also carried out with benchmark samples such as: CeO₂/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ and Pt supported versions of these materials. All samples were studied in their reduced and non-reduced forms. The use of CO as a probe molecule revealed that, during the synthesis of the mixed-metal oxide systems, deposited zirconia preferentially interacted with the alumina hydroxyls, while deposited ceria was preferentially located at the Lewis acid sites. Despite the limited extent of Zr⁴⁺ ions incorporated into the CeO₂ lattice, the reduction of ceria was promoted and occurred at lower temperatures in the presence of zirconia. When deposited on ZrO₂/Al₂O₃, platinum formed relatively big particles and existed in metallic state even in the non-reduced samples. The presence of ceria hindered platinum reduction during calcination and yielded a high platinum dispersion. Subsequent reduction with H₂ led to the production of metallic Pt particles. Consequently, NO adsorption on non-reduced Pt-containing materials was negligible but was enhanced on the reduced samples due to Pt⁰-promoted NO disproportionation.

The nature of the nitrogen-oxo species produced after NO and O₂ coadsorption on different samples was similar. Despite the high thermal stability of the NO_x adsorbed species on the ceria and zirconia adsorption sites, the NO_x reduction in the presence of H₂ was much more facile over Pt/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃. Thus, the main differences in the NO_x reduction functionalities of the investigated materials could be related to the ability of the catalysts to activate hydrogen at relatively lower temperatures.

Резюме

Повърхностната химия и естеството на адсорбираните NO_x съединения върху катализатор Pt/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ бяха изследвани чрез инфрачервена спектроскопия, рентгенова дифракция (XRD), температурно програмирана редукция с H₂ (H₂-ТПР) и NO_x-температурно програмирана десорбция (NO_x-ТПД). Паралелни изследвания бяха проведени и със сравнителни проби: CeO₂/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ и Pt съдържащите им аналози. Всички проби бяха изследвани в техните редуцирани и нередуцирани форми. Използването на СО като молекула сондата показва, че по време на синтеза на смесените метални оксидни системи, циркония взаимодейства преимуществено с Al-OH от алуминиевия оксид, докато церия се намира преимуществено в решетката на Al₂O₃ като Люисов център. Въпреки ограниченото количество на Zr⁴⁺ йони, включени в решетката на CeO₂, редукцията на церия се стимулира и се осъществява при по-ниски температури в присъствието на цирконий. Когато платината се отлага върху ZrO₂/Al₂O₃, тя образува сравнително големи частици и съществува в метално състояние дори в нередуцирани проби. Наличието на церий затруднява редукцията на платината по време на накалването и води до нейната висока дисперсност. Последваща редукция с H₂ доведе до получаването на метални Pt частици. Адсорбцията на NO върху нередуцирани Pt-съдържащи материали е незначителна, но е подобрена върху редуцираните проби поради стимулирано диспропорциониране на NO от Pt⁰ частици. Природата на NO_x съединенията, получени след коадсорбция на NO и O₂ в различните проби, беше подобна. Въпреки високата термична стабилност на адсорбираните NO_x съединения при CeO₂ и ZrO₂ редукцията на NO_x в присъствието на H₂ беше много по-улеснена при системата Pt/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃. По този начин основните разлики в редукционните свойства на NO_x съединенията при изследваните материали могат да бъдат свързани със способността на катализаторите да активират водород при сравнително по-ниски температури.

Публикация 7.13

K. Chakarova, I. Strauss, M. Mihaylov, **N. Drenchev**, K. Hadjiivanov, "Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules", Microporous and Mesoporous Materials, 281, (2019), pp. 110-122, ISSN: 1387-1811

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-based materials find increasing and diverse applicability. The performance of MOFs in adsorption and catalysis is strongly related to their acid-basic properties. Here we report on the development of acidity (protonic and Lewis) and basicity during thermo-vacuum treatment of two MOFs of practical importance, UiO-66 and UiO-66-NH₂. Residual DMF is more strongly bound to UiO-66-NH₂ but is practically removed from both samples at 473 K. The structural μ₃-OH groups (belonging to the Zr₆ cluster) for both

samples are observed at 3678-3672 cm^{-1} . Their intrinsic frequency was estimated to be at 3682 cm^{-1} and the lower values detected are due to a very weak H-bonding to the MOF walls. Both samples are practically dehydroxylated at 523 K but easily re-hydroxylated at ambient temperature in presence of water. Three probe molecules (CO , N_2 and CD_3CN) were utilized to assess the acidity and basicity of the samples. Low-temperature CO adsorption experiments revealed a weak protonic acidity of the UiO-66 sample evacuated at 298 K: the CO induced shift of the O-H modes ($\Delta_{\nu_{\text{OH}}}$, calculated on the basis of the intrinsic frequency) was -83 cm^{-1} with a small fraction of more acidic groups ($\Delta_{\nu_{\text{OH}}} = -93 \text{ cm}^{-1}$). Evacuation at 473 K leads to a strong (and reversible) decrease in the population of the structural OH groups in UiO-66 and creation of a fraction of more acidic hydroxyls ($\Delta_{\nu_{\text{OH}}} = -108 \text{ cm}^{-1}$). Similar results were obtained with the DMF-free UiO-66- NH_2 : the $\Delta_{\nu_{\text{OH}}}$ was -91 cm^{-1} for a sample evacuated at 298 K while for a sample evacuated at 473 K two shifts were observed, -98 and -117 cm^{-1} . These results were fully confirmed by adsorption of N_2 . In this case an additional N-N band was detected at 2324 cm^{-1} (2246 cm^{-1} after adsorption of $^{15}\text{N}_2$) and attributed to N_2 polarized by O^{2-} basic sites. The band developed with the pre-evacuation temperature evidencing creation of basic sites. No Lewis acidity was established by CO and N_2 probes on samples evacuated up to 573 K. However, with samples evacuated at 473 K or higher temperature, Zr^{4+} Lewis acid sites were unambiguously monitored by CD_3CN through a $\nu(\text{CN})$ band at 2299 cm^{-1} . The existence of this “hidden” Lewis acidity is explained by structural re-arrangement of the Zr^{4+} environment induced by relatively strong bases as CD_3CN . Subsequent re-hydroxylation of the sample provokes almost full disappearance of the Lewis acid sites at the expense of OH groups formed.

Резюме

Метал-органичните структури (МОС) и материалите на базата на МОС намират все по-голямо и разнообразно приложение. Производителността на МОС при адсорбция и катализ е силно повлияна от техните киселинно-основни свойства. В настоящата работа е разгледана промяната в киселинно-основните свойства на два MOF от практическо значение, UiO-66 и UiO-66- NH_2 по време на термо-вакуумната им обработка. Остатъчният диметилформамид (ДМФ) е по-силно свързан с UiO-66- NH_2 , но на практика се отстранява от двете проби при 473 K. Структурните μ_3 -OH групи (принадлежащи към Zr_6 кълстера) и за двете проби се наблюдават при 3678-3672 cm^{-1} . Тяхната присъща честота беше оценена на 3682 cm^{-1} , а регистрираните по-ниски стойности се дължат на много слаба H-връзка със стените на МОС. И двете проби практически се дехидроксилират при 523 K и лесно се хидроксилират при температура на околната среда в присъствие на вода. Три молекули сонди (CO , N_2 и CD_3CN) бяха използвани за оценка на киселинността и основността на пробите. Експериментите при ниска температура на адсорбция показаха слаба протонна киселинност на пробата UiO-66, евакуирана при 298 K: индуцираното CO отместване на честотите на O-H трептенията ($\Delta_{\nu_{\text{OH}}}$, изчислено на базата на присъщата им честота) беше -83 cm^{-1} . Една малка част от групите се характеризира с по-висока киселинност ($\Delta_{\nu_{\text{OH}}} = -93 \text{ cm}^{-1}$). Евакуацията при 473 K води до значимо (и обратимо) намаляване на концентрацията на структурните OH групи в UiO-66 и създаване на фракция от по-кисели хидроксилни групи ($\Delta_{\nu_{\text{OH}}} = -108 \text{ cm}^{-1}$). Подобни резултати бяха получени с DMF-UiO-66- NH_2 : $\Delta_{\nu_{\text{OH}}}$ беше -91 cm^{-1} за проба, евакуирана при 298 K, докато за проба, евакуирана при 473 K, бяха наблюдавани две отмествания при -98 и -117 cm^{-1} . Тези резултати бяха напълно потвърдени след адсорбция на N_2 . В този случай беше наблюдавана допълнителна

ивица на N-N при 2324 cm^{-1} (2246 cm^{-1} след адсорбция на $^{15}\text{N}_2$) и приписана на N_2 поляризиран от O_2 -базисни центрове. Ивицата се развива с температурата на евакуация, което показва създаването на центрове с основен характер. Не е установена киселинност по Луис чрез използване на CO и N_2 молекули сонди върху проби, евакуирани до 573 K . Въпреки това, при проби, евакуирани при 473 K или по-висока температура, Люисови центрове (Zr^{4+}) бяха недвусмислено наблюдавани от CD_3CN чрез $\nu(\text{CN})$ ивица при 2299 cm^{-1} . Съществуването на тази „скрита“ Люисова киселинност се обяснява със структурно пренареждане в обкръжението на Zr^{4+} , предизвикано от сравнително силната основа CD_3CN . Последващо повторно хидроксилиране на пробата предизвиква почти пълно изчезване на Люисовите центрове за сметка на образуване на OH групи.