

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

ХАБИЛИТАЦИОННА СПРАВКА

за конкурса за професор
на доц. Михаил Михайлов

*ИЧ спектроскопско изследване на адсорбционни форми на NOx и COx върху
цериев диоксид: Ревизия на съществуващите представи.*

Съдържание:

1. Въведение.
2. Хидроксилно покритие и взаимодействие на CeO_2 с H_2 и O_2 .
3. Взаимодействие на CeO_2 с азотни оксиди.
 - 3.1 Взаимодействие на редуциран CeO_2 с N_2O .
 - 3.2 Взаимодействие на редуциран CeO_2 с NO .
 - 3.3 Взаимодействие на окислен CeO_2 с N_2O .
 - 3.4 Взаимодействие на окислен CeO_2 с NO .
 - 3.5 Взаимодействие на окислен CeO_2 с $\text{NO}+\text{O}_2$.
4. Взаимодействие на CeO_2 с въглеродни оксиди.
 - 4.1 Взаимодействие на окислен CeO_2 с CO_2 .
 - 4.2 Взаимодействие на окислен CeO_2 с CO .
 - 4.3 Взаимодействие на хидроксилиран CeO_2 с CO .
5. Заключение.

1. Въведение.

Характерна особеност на цериевия диоксид (CeO_2) е способността му при контакт с редуцираща атмосфера (H_2 , CO), дори при умерени температури, да губи кислород и образува нестехиометрични CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$) оксиди, след което при контакт с кислород, дори при стайна температура, да присъединява обратно кислород възстановявайки стехиометричността си ($x = 0$). Това свойство се дължи на лесното превръщане между Ce^{3+} и Ce^{4+} йоните и създаване/запълване на кислородни ваканции в CeO_2 [1], без при това да настъпят изменения в неговата флуоритна структура. Това свойство до голяма степен определя широкото приложение на CeO_2 в осилително-редукционни процеси. Например, приложение като компонент за съхранение на кислород в трипътни катализатори (TWC) или като компонент на DeNOx катализатори за почистване на отработени/отпадни газове [1,2]. Благодарение на синергизъм на свойствата, CeO_2 е важен компонент на различни катализаторни системи, включително такива за конверсия на CO_2 до ценни химикали или горива [1]. Освен това, цериевият диоксид показва висок адсорбционен капацитет спрямо CO_2 , т.е. има потенциал за използване в технологии за улавяне на въглероден диоксид [3]. Дизайнът на нови, ефективни катализатори и адсорбенти на базата на CeO_2 за изброените приложения изисква детайлно познаване на взаимодействието на CeO_2 с въглеродни и азотни оксиди, и по-точно, познаване природата и стабилността на образуваните повърхностни структури. Освен това, от гледна точка на редокс катализа е важно тези изследвания да бъдат проведени както със стехиометричната (окислена) така и с редуцираната форма на цериевия диоксид.

Един от най-използваните аналитични методи за получаване на ценна информация за природата и свойствата на повърхностни структури, получени в адсорбционни и каталитични процеси, е инфрачервената спектроскопията. По-специално, публикувани са изследвания, демонстриращи образуването на различни $(\text{H})\text{CO}_x$ и N_xO_y съединения на повърхността на цериев диоксид [4,5,6]. Повечето от тези изследвания обаче са насочени към изучаване поведението на стехиометричната форма на CeO_2 и само ограничена част от тях експлоатират редуцираната форма на оксида. Интерпретацията на получените резултати често е противоречива и сравнително рядко се прилага изотопно маркиране на адсорбата за по-надеждно тълкуване на спектралните данни.

Целта на този хабилизационен труд е установяване природата и свойствата на повърхностните съединения, образувани при взаимодействие на азотни и въглеродни оксиди с CeO_2 , както в стехиометрична, така и в частично редуцирана форма [H46,H57, H56,H67,H71].* Накратко ще бъдат представени приносите на кандидата, получени при изследвания с ИЧ спектроскопия на повърхностните съединения, включително такива образувани при използване на изотопно-белязани молекули (^{15}NO , $^{13}\text{CO}_2$). Интерпретацията на ИЧ спектрите бе подкрепена с най-съвременен изчислително моделиране на базата на DFT, осъществено от колеги от Софийския университет.

В представените по-долу експериментални изследвания бяха използвани основно два комерсиални образеца CeO_2 с размер на частиците съответно 5 и 1 nm. Частиците на първия образец показват значителна повърхностна грапавост и както ще бъде показано по-долу, тази разлика в морфологията оказва влияние върху адсорбционните свойства. Преди адсорбционните изследвания образците бяха активирани чрез налягане на въздух при 480°C и евакуация при същата температура. Тази обработка премахва напълно адсорбираните вода и органични онечиствания и води до частично дехидроксилиране на

* Работите, включени в хабилизационния труд, са отбелязани с [H№] като № отговаря на номера от общия списък на публикациите.

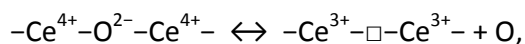
образците. Активирани образци не показаха спектрална индикация (виж по долу) за наличие на редуцирани Ce^{3+} центрове и бяха означени като активирани, стехиометрични образци. За получаване на частично редуцирани образци бе проведена обработка с водород при 500°C и евакуиране при същата температура.

2. Хидроксилно покритие и взаимодействие на CeO_2 с H_2 и O_2 .

Активираният (стехиометричен) цериев диоксид показва ИЧ спектър доминиран от ивици, дължащи се на $\square(\text{OH})$ трептения на три типа повърхностни хидроксилни групи: тип I (3712 и 3687 cm^{-1}), тип II (3659 и 3635 cm^{-1}) и тип III (3500 cm^{-1}), свързани съответно с един, два и три Ce^{4+} катиона [7]. Някои автори приписват най-нискочестотната и широка ивица на цериев оксихидроксид [8]. Ние поддържаме отнасянето на тази ивица на OH групи от III тип, тъй като ивицата изчезва след редукция и се появява отново след окисление. Хидроксилното покритие е чувствително към предварителната обработка като групите от тип I са термично най-нестабилни.

ИЧ спектърът на активирани образци CeO_2 обикновено съдържа ивици, дължащи се на остатъчни карбонати. Ние считаме, че тези карбонати са разположени в подповърхностни слоеве, тъй като техните ивици (i) не са чувствителни при адсорбция на газове молекули, (ii) не се влияят при изотопен обмен с $^{13}\text{CO}_2$ и (iii) намаляват интензивността си само след няколко цикъла на окисление и редукция на образците [H56].

При редукция на CeO_2 с водород настъпват видими промени в областта на $\square(\text{OH})$ трептенията, но, поради припокриване на ивиците, тази част от ИЧ спектъра не е удобна за оценка степента на редукция. Ние отбелязваме [H71], че в това отношение много по-надеждно е използването на ивицата при 2118 cm^{-1} , дължаща се на електронния преход $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ за Ce^{3+} йони [9]. Счита се, че редукцията на CeO_2 протича според реакцията:



където \square е означена кислородната ваканция. Макар точната локация на Ce^{3+} йоните и на кислородните ваканции в редуцирания CeO_2 да не е добре установена, редукционният процес е напълно обратим.

Важно е да се подчертае, че редуцираният цериев диоксид има силни редукционни свойства. Действително, бе наблюдавано как ивицата на електронния преход за Ce^{3+} изчезва при добавяне на окислител, кислород, дори при стайна температура [H56,H71]. В тази част приносите на кандидатата са по-сокоро потвърдителни, с уточнения на някои детайли.

3. Взаимодействие на CeO_2 с азотни оксиди.

Множество предишни публикации дискутират ИЧ спектроскопски изследвания за природата на повърхностните структури, образувани при взаимодействие на NO_x с CeO_2 . Предложени са различни повърхностни съединения, главно анионни като NO^- [6,10], *cis*- и *trans*-хипонитрити [6,10,11], нитрити [6,8,10,11] и нитрати [6,8,10].

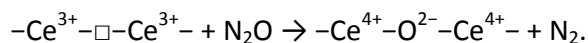
В много от случаите обаче интерпретациите са спорни, като изследванията не предлагат експерименти с изотопно белязани молекули за дискриминация на възможните повърхностни структури. Поради това ние си поставихме за цел отново да изследваме химията на азотни оксиди върху CeO_2 като допълнително използвахме ^{15}NO и $^{14}\text{NO}+^{15}\text{NO}$ изотопни смеси. За да се разграничат типичните за оксида свойства от тези, които са повлияни от морфологията, ние изследвахме два различни образеца (виж по-горе). Наблюдаваните ивици и направените от нас нови отнасяния на ивиците към определени повърхностни съединения са обобщени в табл. 1.

Табл. 1. ИЧ ивици, наблюдавани при взаимодействие на азотни оксиди с CeO_2 и техните актуализирани отнасяния.

Повърхностно съединение	ИЧ ивици, cm^{-1}	Лит.
N_2O	2240 [$\nu(\text{NN})$], 1255 [$\nu(\text{NO})$]	H56,H67,H71
азиди, $[\text{N-N-N}]^-$	2044–42 [$\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$]	H57,H56
дианион, $[\text{NO}]^{2-}$, два вида	1010-03 [$\nu(\text{NO})$], 996-83 [$\nu(\text{NO})$]	H56,H71
несим. хипонитрити	1023–08 [$\nu(\text{NN})$, $\nu(\text{NO})$], 987–79 [$\nu(\text{NO})$]	H56,H71
сим. <i>trans</i> -хипонитрити	1114-00 $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$	H67,H71
сим. нитрити, $[\text{NO}_2]^-$	2470 [$\nu_1+\nu_3$], 1307 [ν_1], 1165 [ν_3], 802 [ν_2]	H67,H71
несим. нитрити, $[\text{NO}_2]^-$	1393 [ν_1], 1058 [ν_3], 1012 [ν_2]	H67,H71
нитрати, $[\text{NO}_3]^-$	1610–1450 [ν_3], 1270–00 [ν_3], 1050–10 [ν_1]	H67,H71

3.1 Взаимодействие на редуциран CeO_2 с N_2O .

Подобно на кислорода, N_2O при контакт с редуциран CeO_2 причинява реокисление на образеца, т.е. води до изчезване на ивицата 2118 cm^{-1} , дължаща се на електронния преход за Ce^{3+} йоните [H71]. Ивици, дължащи се на молекулярно адсорбиран N_2O (табл. 1), се появяват едва след като повърхността на цериевия диоксид е почти реокислена чрез дисоциативна адсорбция на N_2O . Не бяха наблюдавани ивици, принадлежащи на други повърхностни съединения. По този начин бе установено, че адсорбцията на N_2O върху редуциран цериев диоксид е дисоциативна и води до образуване на N_2 с едновременно запълване на кислородните ваканции и окисляване на Ce^{3+} :



3.2 Взаимодействие на редуциран CeO_2 с NO .

Предишни изследвания са показали, че адсорбцията на NO върху редуциран цериев диоксид също е дисоциативна и води до запълване на кислородните ваканции с кислород и получаване на N_2 [12]. Както ще бъде показано по-долу обаче механизмът на това взаимодействие е по-сложен.

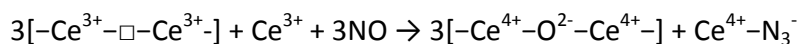
Установено бе, че началният етап на взаимодействието на NO с редуциран цериев диоксид включва (i) образуване на повърхностни азиди, N^{3-} (2042 cm^{-1}) и дианиони на азотния оксид, NO^{2-} (1005 и 980 cm^{-1}), като едновременно с това Ce^{3+} се окислява до Ce^{4+} (ивицата 2118 cm^{-1} изчезва) [H46,H56,H71]. Относителната концентрация на двете съединения зависи силно от морфологията на образеца. Трябва да се отбележи, че ИЧ ивицата на азидите не е наблюдавана преди от други изследователи, а образуването на NO^{2-} въобще не е дискутирано за твърди повърхности. Тези отнасяния на ивиците ще бъдат аргументирани накратко.

Азиди [H57]. За да отнесем ивицата при 2042 cm^{-1} към определен вид трептене ние използвахме изотопно-белязан ^{15}NO . Наблюдаваното изотопно отместване на ивицата с фактор 1.034 съответства на N-N връзка. Адсорбцията на изотопна смес $^{14}\text{NO} + ^{15}\text{NO}$ води до появата на секстет, което ясно показва наличието на три азотни атома в съединението. При това въпросната структура е линейна и високосиметрична, защото структурите с един терминален хетероатом показват идентични честоти. На базата на тези резултати ивицата

при 2042 cm^{-1} бе приписана на антисиметрични N-N-N валентни трептения на линейната азидна структура, N_3^- . Симетричните трептения не са активни в ИЧ спектъра.

DFT моделиране на вероятни азидни структури показаха, че високосиметрични азиди могат да се формират върху ръбовете на нанокристал. Изчислените честоти на трептене за подобни азидни структури и за такива формирани върху (111) фасети се различават с $\sim 30\text{ cm}^{-1}$. Въз основа на това, регистрираните слабоинтензивните сателити около основната ивица бяха свързани с възможността за различна локализация на азидите върху ръбове или стени от реалните цериевоксидни наночастици.

Образуването на N_3^- (формална степен на окисление на азота $-1/3$) може да бъде представено като окисление на седем Ce^{3+} йона до Ce^{4+} от три NO молекули (степен на окисление на азота $+2$):



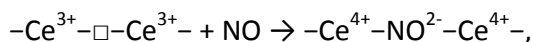
Бе установено, че подобно на изоцианатите, азидите са термично стабилни и се разлагат едва над 300°C . На практика, азидите не взаимодействат с NO (при ниско равновесно налягане) или с O_2 при стайна температура. Те обаче изчезват бързо при добавяне на малки количества O_2 към системата NO/CeO₂, при което се формират нитрито- и нитрато-съединения. Повърхностната концентрация на азидите намалява и при високи равновесни налягания на NO, тъй като при това започва образуване на NO₂.

Дианиони на азотния оксид [H56,H71]. Двете ивици при 1005 и 980 cm^{-1} не показват синхронна кинетика на нарастване, което показва, че се дължат на различни повърхностни структури. Наблюдаваното изотопно отместване на ивиците с $i_{14\text{N}/15\text{N}} = 1.018$ е указание, че те се дължат на две изолирани NO групи. В подкрепа на това, адсорбцията на изотопна смес $^{14}\text{NO}+^{15}\text{NO}$ не показва наличието на N-N връзка в съответната структура. Известно е, че има корелация между честотата на трептене и порядъка на връзката NO. Порядъкът на връзката на NO^+ (2345 cm^{-1}), NO (1876 cm^{-1}) и NO^- (1374 cm^{-1}) е съответно 3, 2.5 и 2 [6]. Ниската честота ни позволява да припишем двете ивици в областта $1010-980\text{ cm}^{-1}$ на валентни N-O трептения на два различни NO^{2-} йона (порядък на връзката 1.5). Близка честота (951 cm^{-1}) е наблюдавана в раманови спектри на NO^{2-} йони, получени при взаимодействие между NO и N_2^{3-} в диитриев комплекс [13]. В тази честотна област често са докладвани *cis*-хипонитрити, но те се характеризират с две $\nu(\text{NO})$ трептения и едно $\nu(\text{NN})$ и [6].

Трябва да се отбележи, че NO^{2-} дианионите не са докладвани по-рано от други автори в химията на повърхността. Възможно е те да се образуват и върху други редуцирани оксиди, но повечето оксиди имат силно поглъщане при честоти под 1000 cm^{-1} , което възпрепятства евентуалното регистриране на NO^{2-} съединения. Освен това, както установихме, NO^{2-} се формира само в началния етап на взаимодействието NO/CeO₂, като след това тази структура се трансформира в хипонитрит.

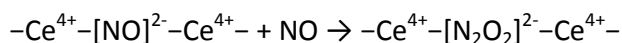
Теоретичният DFT модел показва, че NO^{2-} йоните се образуват като молекулата NO се разполага между два цериеви катиона [H56]. Въз основа на този модел, експериментално наблюдаваната при по-висока честота ивица може да бъде свързана с локализация на NO^{2-} върху стените на кристала.

Следователно, NO^{2-} се получава съгласно реакцията:



при което кислородната ваканция се запълва с двукратно зареден NO^{2-} вместо с O^{2-} .

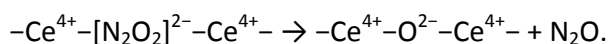
При добавяне на по-голямо количество NO, NO^{2-} йоните взаимодействат с допълнителна NO молекула и се превръщат в хипонитрити:



По този начин нашите изследвания установиха, че хипонитритите върху редуциран CeO_2 не се образуват чрез димеризация на два NO^- аниона, както предполагаша предишни публикации [1,10].

Хипонитрити (несиметрични) [H56,H71]. Хипонитрити бяха наблюдавани в същата спектрална област както NO^{2-} . В случая изотопното заместване на азота води до отместване и разцепване на ивицата при 1023 cm^{-1} на две ивици при 1002 ($i = 1.021$) и 988 cm^{-1} ($i = 1.035$). Това може да бъде обяснено с припокриване на $\nu(^{14}\text{NO})$ и $\nu(^{14}\text{N}^{14}\text{N})$ на хипонитритите, които след обмен се наблюдават като отделни $\nu(^{15}\text{NO})$ и $\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{N})$ ивици. Ивицата при 987 cm^{-1} се отмества с $i = 1.020$, което показва че тя отговаря на $\nu(^{14}\text{NO})$ трептене. Наличието на ИЧ активна N-N връзка е силна индикация за формирането на ONNO структура с ниска симетрия. Същевременно тази ниска симетрия е отговорна за липсата на взаимодействие между двата NO осцилатора. Това наше отнасяне на ивицата 1023 cm^{-1} е в съответствие с литературни данни за матрично изолирани хипонитрити, характеризиращи се с ивица при 1028 cm^{-1} . Подобни ивици (1021 и 974 cm^{-1}), наблюдавани след адсорбцията на NO върху цериев диоксид, са били приписани на *cis*-хипонитрити [6,10].

Известно е, че хипонитритите се разграждат до N_2O [14]. Действително, ние наблюдавахме поява на ивици за адсорбиран N_2O , след почти пълно изчерпване на Ce^{3+} йоните. Следователно, един от пътищата за получаване на N_2O е следният:



Възможно е N_2O да се образува и на по-ранни етапи на взаимодействието, но след взаимодействие с наличните кислородни ваканции, да се превръща в N_2 . В следващите етапи на взаимодействието се образуват нитрити (без да са необходими Ce^{3+} йони), а в присъствието на O_2 - нитрати.

Бяха проведени експериментите и с редуциран $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ смесен оксид [H71]. След адсорбция на NO, не бяха регистрирани ивици за повърхностни съединения N_3^- и NO^{2-} , което е индикация, че образуването и на двете съединения изисква наличие на кислородни ваканции между два цериеви катиона.

Накрая, ще обсъдим евентуалната роля на повърхностни структури N_3^- и NO^{2-} в катализа. Ние показахме, че взаимодействайки с редуциран цериев диоксид, NO се конвертира в N_3^- и NO^{2-} , в които азотът е съответно в $-1/3$ и 0 формална степен на окисление. Такива структури могат да бъдат междинни повърхностни съединения при конверсия на NO до N_2 върху акумулиращо-редукционни (Toyota Di-Air DeNOx) катализатори, които оперират при периодично превключване между редукционен и окислителен режим. Такива структури е възможно е да се образуват и по време на други адсорбционни и каталитични процеси на DeNOx, особено когато условията позволяват съществуването на редуцирана форма на CeO_2 . Счита се, че редуцираните центрове върху цериевия диоксид в трипътния катализатор участват директно в конверсията на NO до N_2 . Докато азидите са инертни към NO и могат да конвертират в присъствие на NO и O_2 , NO^{2-} йоните лесно взаимодействат с NO, при което се превръщат в хипонитрити. Хипонитритите се разлагат до N_2O , който впоследствие реагира с CeO_{2-x} до образуване на N_2 . По този начин може да се предположи, че директното разлагане на NO би била предпочитана реакция върху катализатори, формиращи предимно NO^{2-} структури, докато каталитичната редукция на NO би била ефикасна върху катализатори, способстващи образуването на повърхностни азиди. Въз основа на приликата между азиди и изоцианати, може да се предположи, че азидите играят важна роля в селективната каталитична редукция на NO с въглеродороди. Вероятно е азидите да играят

важна роля и в селективната каталитична редукция на NOx с NH₃, тъй като тези съединения могат да се получат и при взаимодействие на амоняк с повърхността на стехиометричен CeO₂.

3.3 Взаимодействие на окислен CeO₂ с N₂O.

Две основни ивици свидетелстват за наличие на N₂O адсорбиран в молекулярна форма върху окислен цериев диоксид: N-N валентно трептене при 2240 cm⁻¹ и N-O трептене при 1255 cm⁻¹ [H71,6]. След кратко евакуиране на образеца при стайна температура, тези ивици изчезват, което свидетелства за слаба връзка с повърхността, т.е. адсорбцията на N₂O върху окислен (стехиометричен) CeO₂ е напълно обратима.

3.4 Взаимодействие на окислен CeO₂ с NO.

Ние показахме, че в началния етап на взаимодействието на азотен оксид с активиран (стехиометричен) цериев диоксид NO диспропорционира до симетрични нитритни структури (формална степен на окисление на азота +3) и *trans*-хипонитрити (степен на окисление на азота +1) (виж табл. 1) [H67,H71]. В следващите етапи, взаимодействието на NO с повърхността води до образуване на други продукти на диспропорциониране като несиметрични нитрити (локализирани в близост до Ce-OH) и N₂O (степен на окисление на азота +1).

Идентифицирането на наблюдаваните ИЧ ивици бе направено въз основа на следните аргументи:

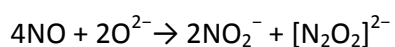
Нитрити (симетрични) [H67,H71]. Ивицата при ~ 1160 cm⁻¹ бе наблюдавана непосредствено след контакта на NO с повърхността на окислен CeO₂. В съответствие с литературни данни тази ивица може да бъде приписана на NO⁻ [6,10] или NO₂⁻ повърхностни структури [6,8,10,11]. Ние подкрепяме второто отнасяне, тъй като по принцип ивиците за адсорбиран NO⁻ се регистрират при по-високи честоти (1374-53 cm⁻¹). Освен това, наблюдаваното изотопно отместване бе близко до теоретичното ($i = 1.024$), което е типично за NO_x съединения. В допълнение, теоретичното моделиране показва близка честота за NO₂⁻ йон, адсорбиран в симетрична конфигурация с два O атома свързани към два Ce⁴⁺ катиона (върху ръб или дупка) [H67]. Така, ивицата при 1160 cm⁻¹ бе приписана на трептения ν_1 [$\nu_{as}(NO)$] в симетрични повърхностни нитрити. Съответните ν_2 и ν_3 [$\nu_s(NO)$] бяха наблюдавани съответно при 822 и 1304 cm⁻¹, а комбинацията от трептенията ($\nu_1+\nu_3$) бе регистрирана при 2470 cm⁻¹.

Хипонитрити (*trans*-, симетрични) [H67,H71]. Ивицата при 1100 cm⁻¹ също бе наблюдавана в началния етап на взаимодействие на NO с окислен CeO₂. При адсорбция на изотопна смес ¹⁴NO+¹⁵NO, ивицата при 1110 cm⁻¹ се наблюдава като триплет с най-интензивна междинна ивица. Наблюдаваният триплет съответства на повърхностни хипонитритни структури O-¹⁴N-¹⁴N-O, O-¹⁴N-¹⁵N-O и O-¹⁵N-¹⁵N-O. Появата на само една ивица за O-¹⁴N-¹⁵N-O показва, че тези структури се характеризират с висока симетрия. В съответствие с това, не бяха наблюдавани ивици характерни за $\nu_s(NO)$ и $\nu(NN)$ трептения. Хипонитритният анион [N₂O₂]²⁻ е метастабилно съединение, в което степента на окисление на азота е +1, и съответно е силен редуктор. Това повърхностно съединение може да съществува в две конфигурации, *cis*- и *trans*-, като последната е по-стабилна [6].

Нитрити (несиметрични) [H67,H71]. Ивицата при 1390 cm⁻¹ се проявява в близост до честотния интервал, където по-рано са наблюдавани ивици за NO⁻ структури. Тя обаче се отмества с по-висок ¹⁴N/¹⁵N изотопен фактор ($i = 1.028$) от типичния за двуатомни NO структури. Интензитетът на ивицата при 1390 cm⁻¹ се променя заедно този на други две

ивици, тези при 1010 и 1057 cm^{-1} . Освен това, изменения в $\nu(\text{OH})$ спектъра свидетелстват за пертурбация на някои от повърхностните OH групи. В присъствие на кислород, обаче, въпросните ивици изчезват, което дава основание да не бъдат приписани на нитратни структури. Моделиране с DFT показва, че най-стабилната структура имаща близки честоти на трептене (~ 1350 и 1050 cm^{-1}) съответства на NO_2^- , който е свързан несиметрично към повърхността [H67]. Единият от O атоми се координира към два Ce^{4+} катиона, докато другият O взаимодейства само с един от тях. Така, ивиците при 1390 и 1010 cm^{-1} се приписват на N-O трептения в несиметрични повърхностни нитрити, които се различават по порядък на връзката. Слабоинтензиваната ивица при 1057 cm^{-1} вероятно възниква при взаимодействие на нитрити с OH групи.

В литературата се предполага, че хипонитритите се образуват при взаимодействие на NO с два съседни Ce^{3+} центъра. В случая на активиран цериев диоксид ние не наблюдавахме Ce^{3+} центрове. Поради това, ние предлагаме алтернативен механизъм, основан на реакция на диспропорциониране на NO, която се катализира от CeO_2 :



Бе изучена също така и термичната стабилност на адсорбционните съединения в режим на евакуация при повишена температура [H67]. Установено бе, че несиметричните нитрити са нестабилни над $\sim 100^\circ\text{C}$, докато симетричните нитрити и хипонитритите са устойчиви до $\sim 230^\circ\text{C}$. При около 150°C се появяват нитрати, като концентрацията им нараства до $\sim 230^\circ\text{C}$ но след това намалява. Резултатите показват, че при термовакуумна обработка оксо съединенията на азота се превръщат в нитрати. Нитратите от своя страна се разлагат директно без образуване на междинни съединения, в които формалната степен на окисление на азота да е по-ниска от +5.

3.5 Взаимодействие на окислен CeO_2 с $\text{NO}+\text{O}_2$.

За да получим информация за стабилността на адсорбционните NO съединения в аеробни условия, ние изследвахме тяхното взаимодействие с O_2 . При добавяне на кислород в системата NO/CeO_2 , *trans*-хипонитритите се окисляват бързо, като се образува междинен продукт (2047 cm^{-1}), вероятно $[\text{N}_2\text{O}_3]^{2-}$ структури [H67,H71]. За разлика от тях, нитритите показват първоначално нарастваща концентрация, която с времето намалява. Това показва, че първоначално NO се окислява до нитрити, които след това се превръщат в нитрати.

Нитрати [H67,H71]. За да потвърдим отнасянето на съответните ивици на нитрати, ние проведохме експерименти с изотопно маркиране. Установено бе, че изотопните отмествания $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ за всяка от ивиците в областта $1650\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ са в съответствие с очакваните за NO трептения ($i = 1.021\text{-}1.024$). Незначително отместване ($i = 1.004\text{-}1.005$) бе наблюдавано за ивиците в областта $1050\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, защото в съответните трептения не се включва движение на азотния атом. Аналогична картина наблюдавахме за съответните ивици на карбонати върху CeO_2 (виж по-долу) [H46].

4. Взаимодействие на CeO_2 с въглеродни оксиди.

В литературата са описани различни повърхностни съединения (H)COx, които се образуват при адсорбция на CO или CO_2 върху цериев диоксид [4,5]. Те могат да бъдат формиати (HCOO^-); гидрогенкарбонати (HCO_3^-); мостови, монодентатни, бидентатни и полидентатни карбонати (CO_3^{2-}); поликарбонати; карбоксилати (COO^-) и карбонити (CO_2^{2-}). Въз основа на оптимизиране на структурите с DFT, някои от тези съединения, като карбоксилати, карбонити и поликарбонати, бяха определени като малко вероятни и бяха изключени при идентификацията на наблюдаваните спектрални ивици [H46]. От друга страна се оказва, че свързването на карбонатите с повърхността е доста по-сложно, отколкото по-рано е

описвано в литературата. Поради това ние въведохме специално обозначение (виж под табл. 2).

Предложените от нас повърхностни съединения върху CeO_2 , окислен, редуциран и хидроксилиран, образувани след взаимодействие с CO_2 или CO , са обобщени в табл. 2 [H46].

Табл. 2. ИЧ ивици, наблюдавани при взаимодействието на въглеродни оксиди с CeO_2 и съответните актуализирани отнасяния [H46].

Повърхностно съединение	ИЧ ивици, cm^{-1}
бидентатен карбонат, 1.30	1732-22 (ν_{CO}), 1147-36 (ν_{CO})
тридентатен карбонат, 1.3.1	2850 (comb), 1618-1568 (ν_{CO}), 1286-81 (ν_{CO}), 1018-990 (ν_{CO})
тридентатен карбонат 1.21, 1.2.1	1500-1451 (ν_{CO}), 1380-42 (ν_{CO}), 1065-38 (ν_{CO})
Хидрогенкарбонати	3616 (ν_{OH}), 1602 (ν_{CO}), 1397 (ν_{CO}), 1218 (δ_{COH}), 1030 (ν_{CO})
Формиати	2935(c), 2845(ν_{CH}), 2725(c), 1560(ν_{CO}), 1372(ν_{OCH}), 1360(ν_{CO})

* Числата показват с колко цериеви йони е свързан всеки един от трите атома на карбонатния кислород. Числото, посочващо кислородния атом на карбоната с най-висока координация (обикновено произхождащ от цериевия диоксид), се изписва в средата. Образоването на "бидентатни" карбонати, свързани с един повърхностен йон на церия, се обозначава с точка между съответните карбонатни кислородни атоми.

4.1 Взаимодействие на окислен CeO_2 с CO_2 .

Експериментално наблюдаваните ИЧ спектри на повърхностни структури получени при адсорбция на CO_2 върху стехиометричен CeO_2 бяха интерпретирани въз основа на моделираните с DFT структури и изчислените стойности за съответните вибрационни честоти [H46]. Така взаимодействието на CO_2 с CeO_2 води до образуване на хидрогенкарбонати, бидентатни и тридентатни карбонати (табл. 2). Особено разнообразни са карбонатите, свързани с три кислородни центъра към повърхността на CeO_2 . Наблюдаваните вариации в позицията на ивиците се дължат на различия в симетрията и локалната структура на формираните карбонати върху стени, ръбове и върхове на цериевоксидните частици.

Установени бяха различия на наблюдаваните повърхностни съединения по отношение на тяхната термична стабилност [H46]. Най-слабо свързани са бидентатните карбонати и хидрогенкарбонатите. Стабилността на тридентатните карбонати е свързана със симетричността на $[\text{CO}_3]^{2-}$ групата. Индикация за последната дава разликата между двете най-високи честоти, наблюдавани за тези структури. Най-симетричните карбонати демонстрират най-малко разцепване и най-висока стабилност. Подобни съединения могат да се формират върху ръбове или върху центрове с близко обкръжение на кислородни ваканции (виж по-долу).

Направена бе също така ревизия на някои предишни отнасяния на ивици, дължащи се на адсорбиран CO_2 . Ивиците при 1732 и 1136 cm^{-1} обикновено са приписвани на мостови карбонати. В съответствие с нашите теоретичните изчисления, обаче, тези ивици се отнасят към бидентатни карбонати тип 1.30, с един несвързан към повърхността кислороден атом [H46].

По принцип ивицата при 2850 cm^{-1} е типична за формиатни структури [5]. В този случай, обаче, ивицата не може да бъде отнесена към $\nu(\text{CH})$ трептения, тъй като нейната позиция

не се променя при деутероксилиране на образеца. Поради това, ние отнасяме тази ивица към комбинация от валентни трептения на CO с честота 1570 и 1288 cm^{-1} [H46].

Предишни изследвания описват образуването на два вида хидрогенкарбонати. Едните, наблюдавани при малко по-високи честоти, изчезват след евакуация при стайна температура, докато другите остават стабилни до 100°C [5]. В противовес, ние считаме, че в първия случай по-високата честота е следствие от ефекта на адсорбиран CO₂ върху честотите на хидрогенкарбонатите [H46].

4.2 Взаимодействие на окислен CeO₂ с CO.

При взаимодействие на CO с цериев диоксид при 100°C, последният се редуцира, индикация за което е нарастващата ивица при 2118 cm^{-1} , дължаща се на електронен преход за новообразуващите се Ce³⁺ йони (виж по-горе). Освен това, възниква серия от ивици, които могат да бъдат приписани на карбонати, с близко обкръжение от Ce³⁺ катиони или кислородни ваканции, които се образуват при взаимодействие на CO с лабилен повърхностен кислород [H46].

4.3 Взаимодействие на хидроксилиран CeO₂ с CO.

За да се стимулира образуването на формиати при адсорбция на CO, образецът CeO₂ бе подложен на хидроксилиране с водни пари при стайна температура и последваща термовакуумна обработка при 150 °C. Действително, при контакт на хидроксилирания образец с CO при 100°C се наблюдава образуване на формиатни структури [H46]. При повишаване на температурата до 250°C, интензивността на формиатни ивици нараства, но тя намалява при по-висока температура. Възникват и други ивици, дължащи се на карбонатни структури. Тъй като в присъствие на CO при 100°C образецът CeO₂ е редуциран, тези карбонатни структури най-вероятно са в обкръжение на Ce³⁺ или на кислородни ваканции, както свидетелства честотата на наблюдаваните ивици [H46].

Ивицата при 1218 cm^{-1} , типична за хидрогенкарбонатите, се наблюдава при 1212 cm^{-1} . Лекото отместване на ивицата вероятно се дължи на разположението на хидроген карбонатите в близост до Ce³⁺ йони [H46].

По-нататък, стабилността на повърхностните формиати в окислителна атмосфера бе изучена при контакт на образеца с кислород при стайна температура. Регистрирани бяха следните процеси: (i) запълване на кислородните ваканции и окисляване на Ce³⁺ до Ce⁴⁺ йони (електронния преход на Ce³⁺, ивицата при 2118 cm^{-1} , изчезва), (ii) окисляване на някои формиати до карбонати и разлагане на най-нестабилните карбонати и (iii) формиране на нови формиати (върху Ce⁴⁺ центрове), хидрогенкарбонати и вода [H46].

Изотопно отместване [H46]. Както бе отбелязано по-горе, изотопното отместване на ивиците служи като допълнителен критерий при идентифициране на съответните повърхностни структури и тяхното обкръжение. За получаване на такава ценна информация, ние проведохме експерименти с адсорбция на ¹³CO₂ вместо ¹²CO₂ и с цериев диоксид, предварително деутероксилиран с D₂O.

При адсорбция на ¹³CO₂ валентните CO трептения над 1100 cm^{-1} се отместват с изотопен фактор, който е близък до стандартния за ¹³CO/¹²CO, а именно 0.978. Ивиците под 1100 cm^{-1} , обаче, почти не се отместват. Това се дължи на факта, че тези ивици съответстват на симетрични CO трептения, в които въглеродния атом има малко участие.

Деформационното C-O-H трептене при 1218 cm^{-1} се отмества до 1195 cm^{-1} след адсорбция на ¹³CO₂ и до 965 cm^{-1} след адсорбция на ¹²CO₂ върху деутероксилиран CeO₂.

Ивицата при 2850 cm^{-1} се отмества до 2770 cm^{-1} след адсорбция на $^{13}\text{CO}_2$, но при адсорбция на $^{12}\text{CO}_2$ върху деутероксилиран образец не бе наблюдавана промяна в нейната позиция. Всичко това потвърждава отнасянето на ивицата при 2850 cm^{-1} към комбинационна честота на карбонати.

Не бяха наблюдавани аналози на формиатните комбинационни честоти при 2935 и 2725 cm^{-1} в ν_{CD} областта за деутероксилиран образец CeO_2 . При това най-значителни отмествания се наблюдават за ν_{CH} и δ_{CH} трептенията при около 2840 и 1370 cm^{-1} . Въпреки това, отместването на симетричните CO трептения с -8 cm^{-1} (ивицата $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$) и на антисиметричните с -25 cm^{-1} (ивицата $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$) показва, че тези вибрации не са изолирани, което е в съгласие със симулираните с DFT изотопни отмествания.

5. Заключение.

Основните приноси могат да бъдат обобщени по следния начин:

Предложена бе ревизия на вибрационните честоти на адсорбционните форми на NOx и COx върху цериев диоксид, което позволява надеждното им идентифициране. Тази информация е от фундаментално значение за изучаване химията на повърхността на CeO_2 , намиращ се както в окислено, така и в редуцирано състояние. Анализът на реактивността на тези адсорбционни форми, както и изясняване механизма на богатото разнообразие от повърхностни процеси, са особено важен инструмент за оценка потенциала на цериевия диоксид като активен компонент в различни адсорбционни и каталитични материали.

За първи път бе доказано образуването на повърхностни съединения N_3^- и NO^{2-} върху оксидната повърхност, като е показано че структури от вида NO^- не се образуват. Въз основа на по-точната експериментална идентификация на ивиците на карбонати и с помощта на теоретично DFT моделиране, бе актуализирана структурата на повърхностни карбонати, свързани с два или три кислородни атома към повърхността.

Демонстрирано бе, че при приложение на изотопно маркирани молекули, изотопното отместване е надежден критерий за различаване на N-O и N-N валентни трептения. Отклонението на регистрираното изотопно отместване от предвиденото, на базата на хармоничен осцилатор, може да бъде индикация за образуване на триатомни повърхностни структури като $[\text{NO}_2]$. В други случаи обаче, липсата на изотопно отместване за ν_1 на нитрати се обяснява с малкото участие на азотния атом в трептенията. Същото важи и за нискочестотната ивица на карбонатите.

Показано бе, че адсорбцията на изотопни смеси може да разграничи трептенията, включващи един или повече азотни атоми. При това, наблюдаването на триплет в ИЧ спектъра може да се дължи на N-N трептения или N-O трептения, разделени с N-N връзка. По този начин бяха доказани *trans*-O-N-N-O структури, докато секстетът бе неоспоримо доказателство за формирането на високосиметрични $[\text{N-N-N}]^-$ структури.

Описани бяха в детайли COx адсорбционните форми върху стехиометричен, редуциран и хидроксилиран цериев диоксид. Върху окислен образец бе установено образуването на хидрогенкарбонати, би- и тридентатни карбонати. Хидроксилирането промотира образуването на формиати, а редукцията, образуване на структури с близко обкръжение от Ce^{3+} катиони или такова от кислородни ваканции.

Получена бе фундаментална информация за цялостната картина на взаимодействие на NOx с цериев диоксид. Установено бе, че първоначално NO диспропорционира върху окислен CeO_2 до симетрични нитрити и хипонитрити. В следващ етап, се образуват несиметрични нитрити и N_2O . В присъствие на кислород, всички тези повърхностни съединения се

превърщат в нитрати. Адсорбцията на N_2O върху редуциран CeO_{2-x} е дисоциативна и води до образуване на N_2 с едновременно запълване на кислородните ваканции и окисляване на Ce^{3+} до Ce^{4+} . Началният етап на взаимодействие на CeO_{2-x} с NO включва образуване на повърхностни азиди (N_3^- , показващи сходни химични свойства с NCO^-) и NO^{2-} структури. Последните взаимодействат с допълнителна молекула NO , превръщайки се в хипонитрити. В по-следващи етапи се образуват нитрити, а в присъствието на O_2 , нитрати.

Установени бяха два нови пътя на редуктивна конверсия на NO върху CeO_{2-x} , които включват образуване NO^{2-} или N_3^- като междинни съединения. Това налага преразглеждане на съществуващите представи за каталитична конверсия на NO . Ние предполагаме, че пътят с образуване на NO^{2-} благоприятства директното разлагане на NO , докато вторият път на образуване на N_3^- , селективната каталитична редукция на NO до N_2 . Относителните концентрации на NO^{2-} и N_3^- силно зависят от морфологията на цериевия диоксид, което дава възможност за дизайн на адсорбенти и катализатори, селективни към един от реакционните пътища.

Литература:

- [1] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439–520.
- [2] P. Li, X. Chen, Y. Li, J. W. Schwank, *Catal. Today* 327 (2019) 90–115.
- [3] M. Li, U. Tumuluri, Z. Wu, S. Dai, *ChemSusChem*, 8 (2015) 3651–3660.
- [4] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.* 7 (1982) 89–126.
- [5] C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207–225.
- [6] K. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 71–144.
- [7] A. Badri, C. Binet, J. C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4669–4673.
- [8] M. O. Symalla, A. Drochner, H. Vogel, S. Philipp, U. Göbel, W. Müller, *Top. Catal.* 42/43 (2007) 199–202.
- [9] C. Binet, A. Badri, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6392–6398.
- [10] A. Martinez-Arias, J. Soria, J. C. Conesa, X. L. Seoane, A. Arcoya, R. Cataluña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 1679–1687.
- [11] M. Niwa, Y. Furukawa, Y. Murakami, *J. Colloid Interface Sci.* 86 (1982) 260–265.
- [12] Y. Wang, J. Posthuma de Boer, F. Kapteijn, M. Makkee, *ChemCatChem* 8 (2016) 102–105.
- [13] W. J. Evans, M. Fang, J. E. Bates, F. Furche, J. W. Ziller, M. D. Kiesz, J. I. Zink, *Nat. Chem.* 2 (2010) 644–647.
- [14] A. Filtschew, C. Hess, *Appl. Catal. B* 237 (2018) 1066–1081.
- [H46] G. N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. St. Petkov, K. I. Hadjiivanov and K. Neyman, *J. Phys. Chem.*, C115 (2011) 23435–23454.
- [H56] M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, H. A. Aleksandrov, P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, K. I. Hadjiivanov, *Appl. Catal. B* 176–177 (2015) 107–119.
- [H57] M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, H. A. Aleksandrov, P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, K. I. Hadjiivanov, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5668–5671.
- [H67] M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, H. A. Aleksandrov, P. S. Petkov, G. N. Vayssilov, K. I. Hadjiivanov, *Molecular Catalysis* 451 (2018) 114–124
- [H71] M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, G. N. Vayssilov, K. I. Hadjiivanov, *Catal. Today.*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.014>