



Финансирано от
Европейския съюз
NextGenerationEU



Национален план за
възстановяване и устойчивост



НА РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ – МАРКЕР ЗА ИНОВАЦИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕН ТРАНСФЕР

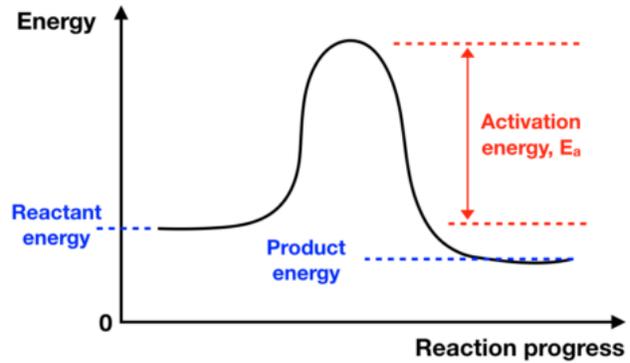
Квантовохимично моделиране на каталитични системи и реакции
протичащи върху тях

проф. Християн Александров

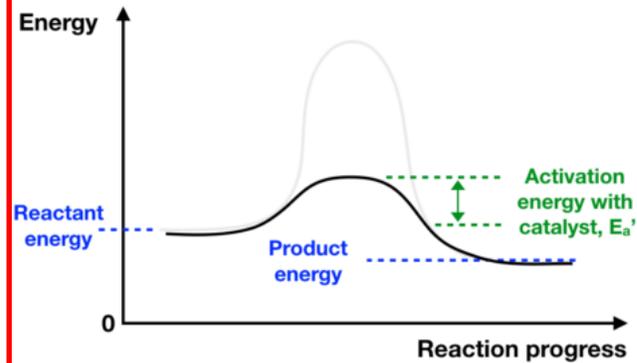
Научна група: 3.1.5 „Computational Heterogeneous Catalysis“

Катализатори

Без катализатор

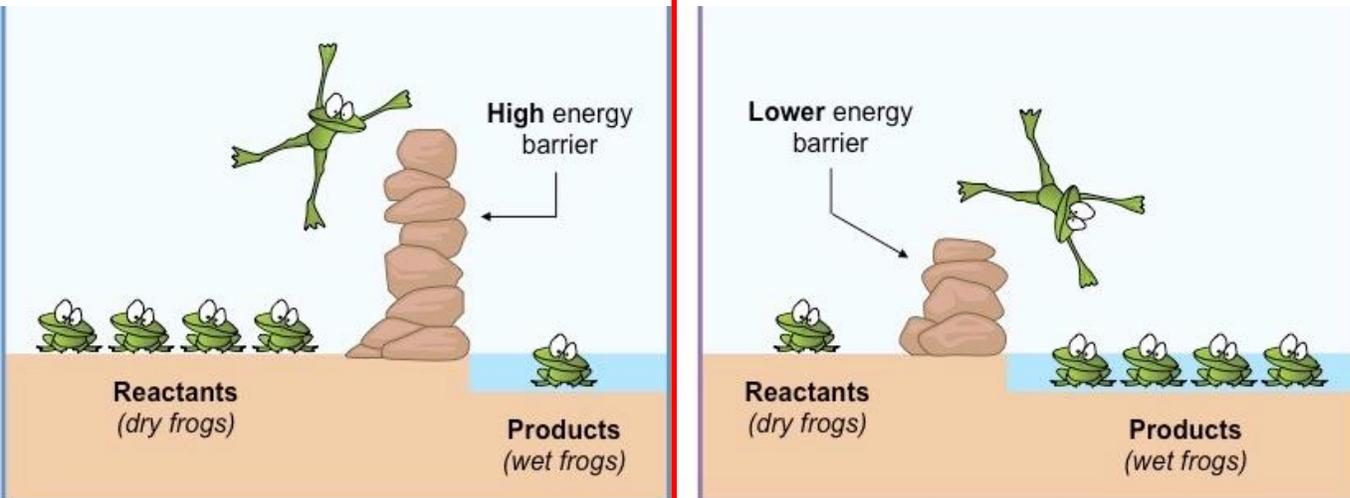


С катализатор



Activation energy in chemical reactions
(with or without catalyst).

<https://yugal.me/activation-energy-and-catalysts/>

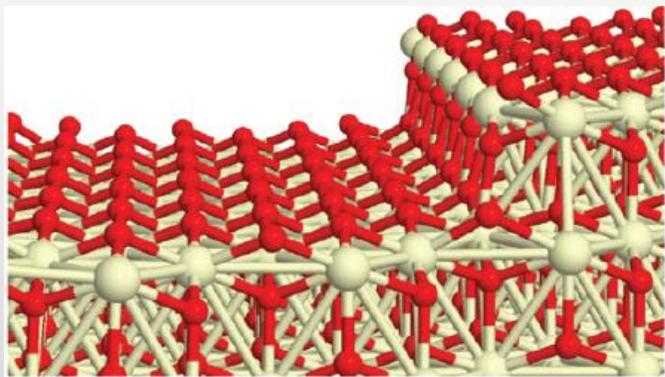


- Променят скоростта на химичните процеси, без да се изразходват
- Позволяват реакциите да протичат при подходящи условия (P и T), увеличавайки добива и намалявайки цената на продукта
- Над 80% от индустриалните процеси се ускоряват (поне отчасти) чрез катализ

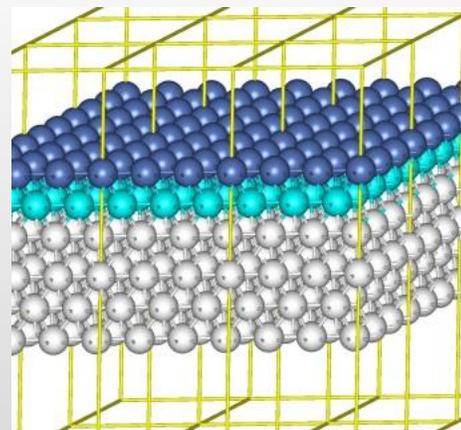
<https://ib.bioninja.com.au/higher-level/topic-8-metabolism-cell/untitled-6/activation-energy.html>

Катализ: три основни направления

- Хетерогенен катализ - две или повече фази
 - Хетерогенният катализатор е катализатор във фаза, различна от реагентите
 - Катализаторите обикновено са твърди с газообразни реагенти
 - Реакцията протича на повърхността на катализатора
- Хомогенен катализ - една фаза
- Ензимен катализ - живи организми



Lykhach, Johaneck, Aleksandrov, Kozlov, Happel, Skala, Petkov, Tsud, Vayssilov, Prince, Neyman, Matolín, Libuda
J. Phys. Chem. C, **2012**, 116 (22), 12103–12113



H. A. Aleksandrov, N. Pegios, R. Palkovits, K. Simeonov, G. N. Vayssilov
Catalysis Science & Technology, **2017**, 7, 3339-3347.

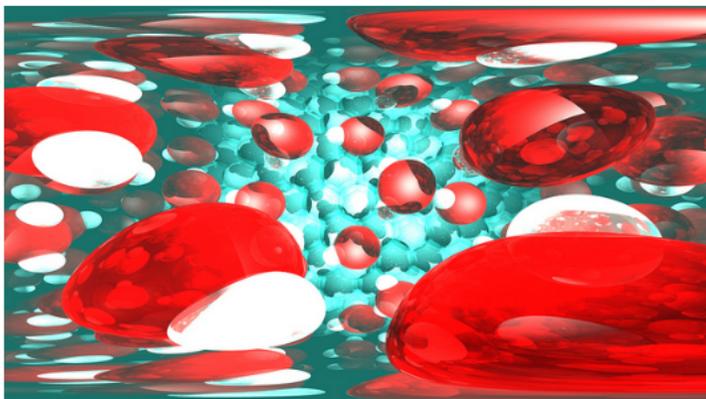


FEATURE STORY | ARGONNE NATIONAL LABORATORY

7 things you may not know about catalysis

Computational modeling produces both prospects for better catalysts and beautiful images, like this model of a platinum catalyst interacting with oxygen atoms (red) and hydrogen atoms (white). Image by Rees Rankin, Center for Nanoscale Materials.

BY LOUISE LERNER | DECEMBER 14, 2011



Computational modeling produces both prospects for better catalysts and beautiful images, like this model of a platinum catalyst interacting with oxygen atoms (red) and hydrogen atoms (white). Image by Rees Rankin, Center for Nanoscale Materials.

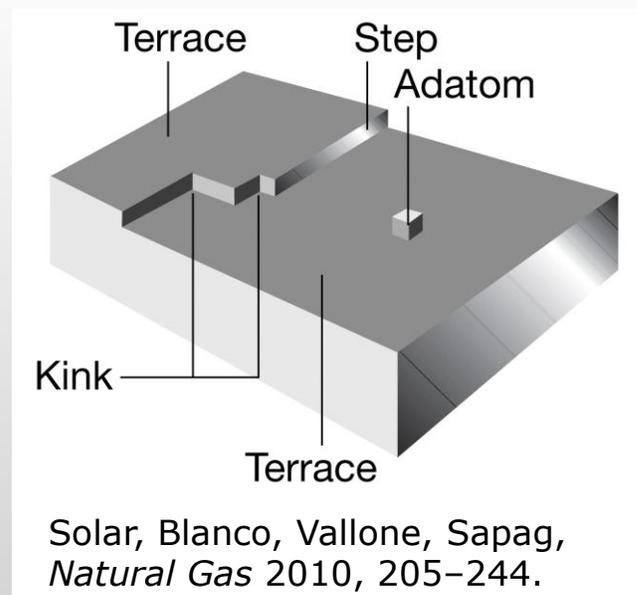
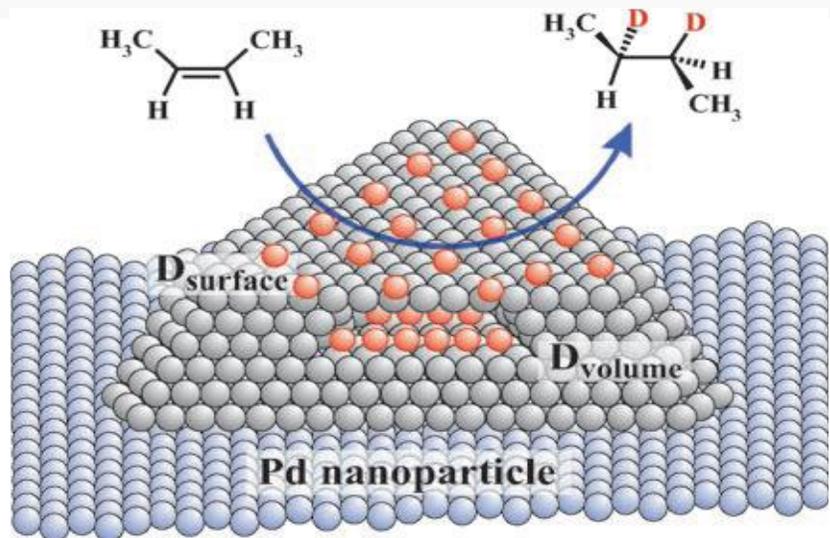
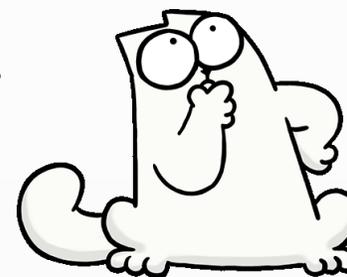
Often, we have no idea why they work.

The precise reasons why catalysts work are often still a mystery to scientists. Curtiss works in computational catalysis: using computers to tackle the complicated interplay of physics, chemistry and math that explains how a catalyst operates.

Once they've figured out the process, scientists can try to build a catalyst that works even better by simulating how different materials might work instead. Potential configurations for new catalysts can run to thousands of combinations, which is why supercomputers are best at dealing with them.

Изчислителен катализ

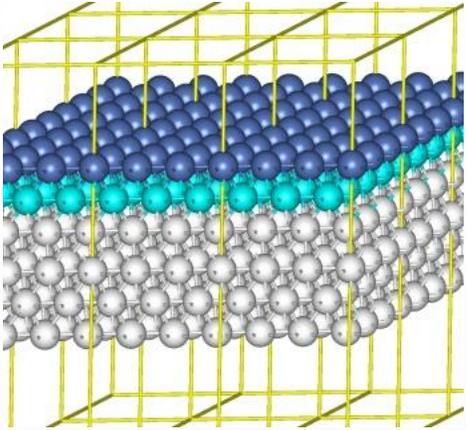
- Изчислителният катализ може да помогне да се:
 - Определи структурата на катализаторите и да се посочат каталитично-активните центрове
 - Намери най-изгодния реакционен път на каталитичните трансформации
- Усложнения:
 - Дефекти и неравности по каталитичната повърхност
 - Многокомпонентни катализатори
 - Наличие на примеси на повърхността



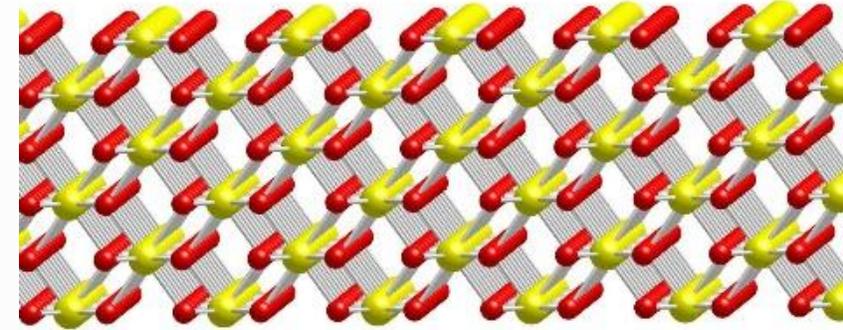
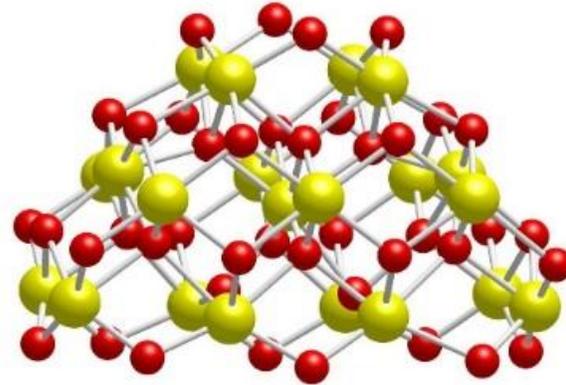
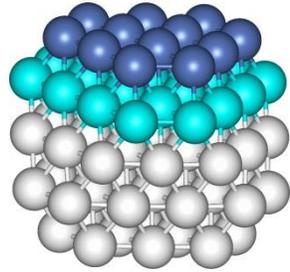
Wilde, Schauermann, Freund et al.
Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 9289

Solar, Blanco, Vallone, Sapag,
Natural Gas 2010, 205–244.

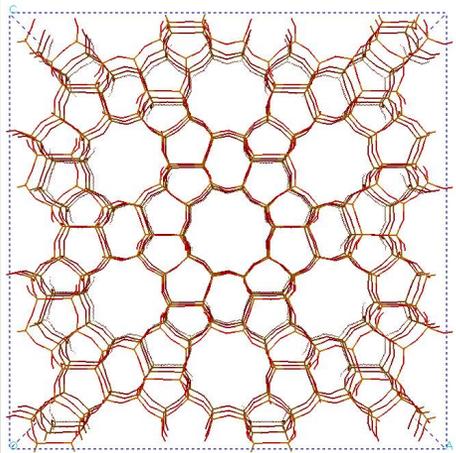
Моделирани материали с каталитични приложения



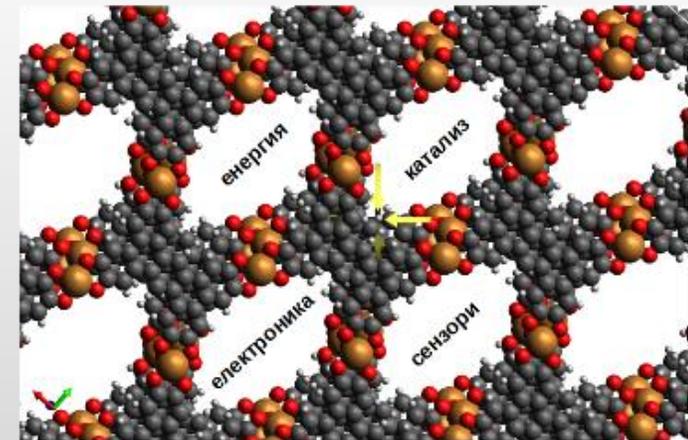
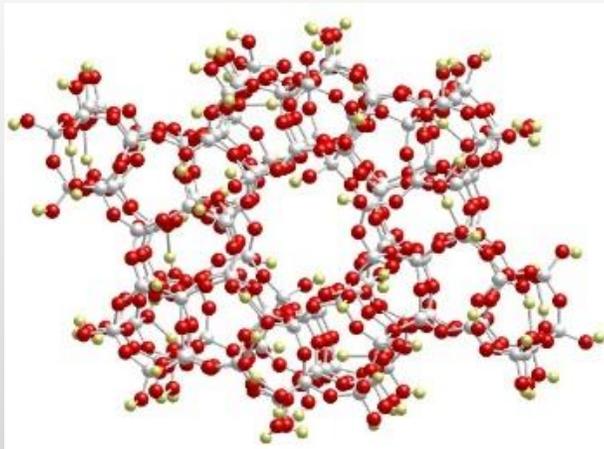
Преходни метали



Метални оксиди



Зеолити



Метал-органични решетки (MOF)

Преходни метали

Periodic table of the elements

Alkali metals
 Halogens

Alkaline-earth metals
 Noble gases

Transition metals
 Rare-earth elements (21, 39, 57–71) and lanthanoid elements (57–71 only)

Other metals
 Actinoid elements

Other nonmetals

group 1*																	2			
1	1																	2		
2	3	4													5	6	7	8	9	10
3	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118		
lanthanoid series 6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
actinoid series 7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103						

<https://www.britannica.com/science/transition-metal>

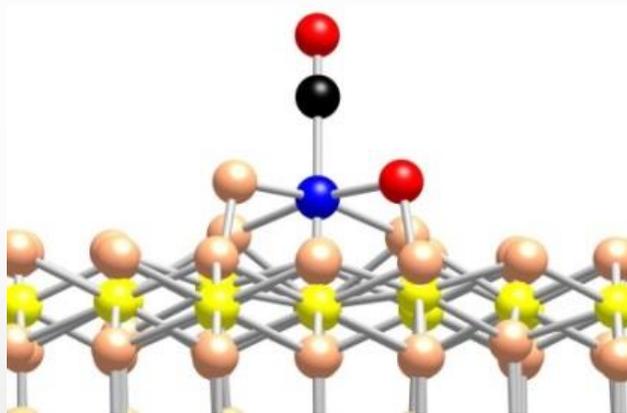
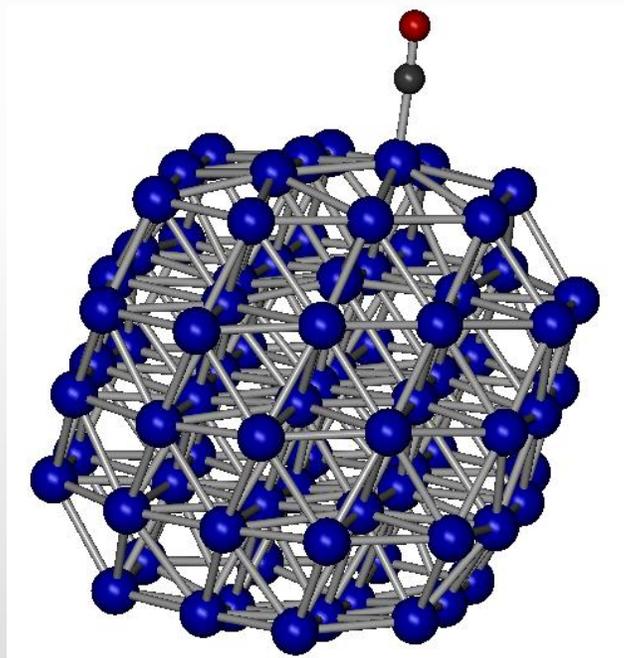
- Частично запълнени d-орбитали (като атоми или йони), които им позволяват лесно да отдават и приемат електрони от други молекули
- Част от тях са с висока цена и слабо разпространени в природата

*Numbering system adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

© Encyclopædia Britannica, Inc.

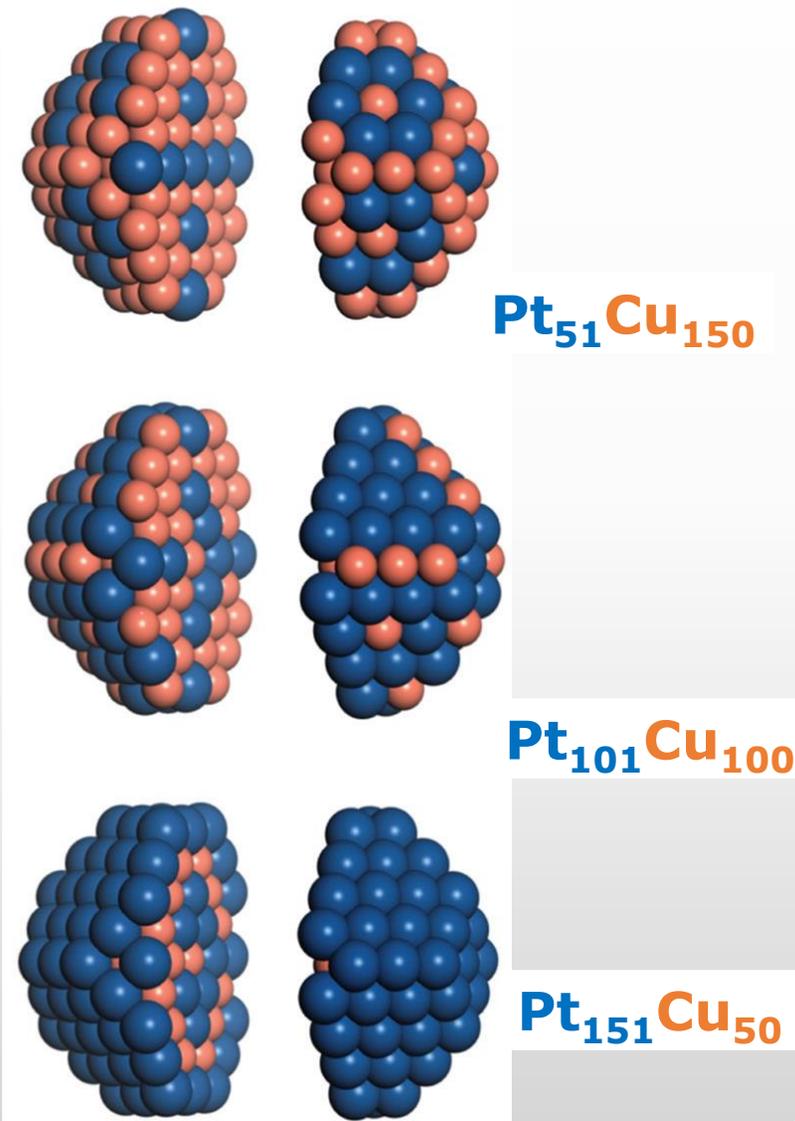
Как можем да намалим скъпите компоненти в катализаторите?

- Формиране на биметални системи
- Доказване на каталитична активност на атоми/йони

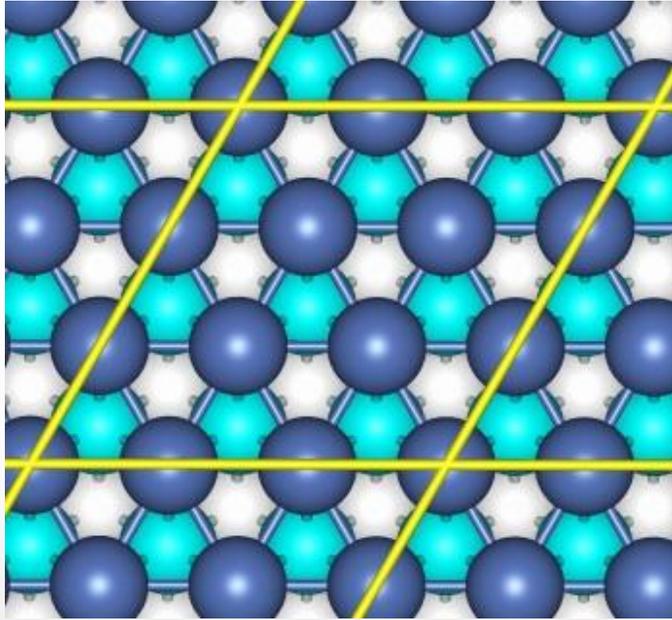


I. Z. Koleva, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, *ACS Catalysis*, **2023**, 13, 8, 5358–5374

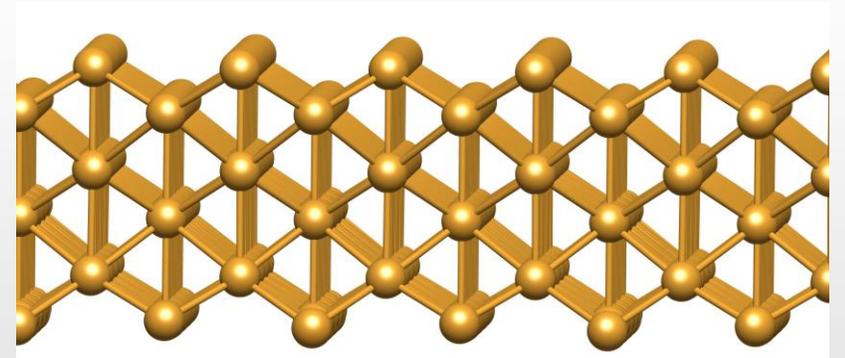
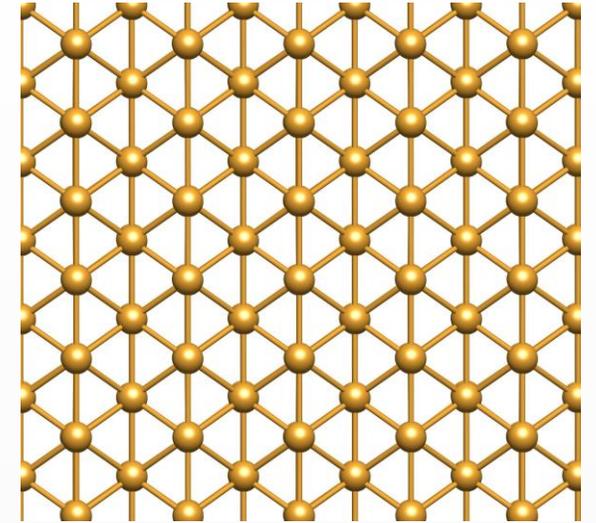
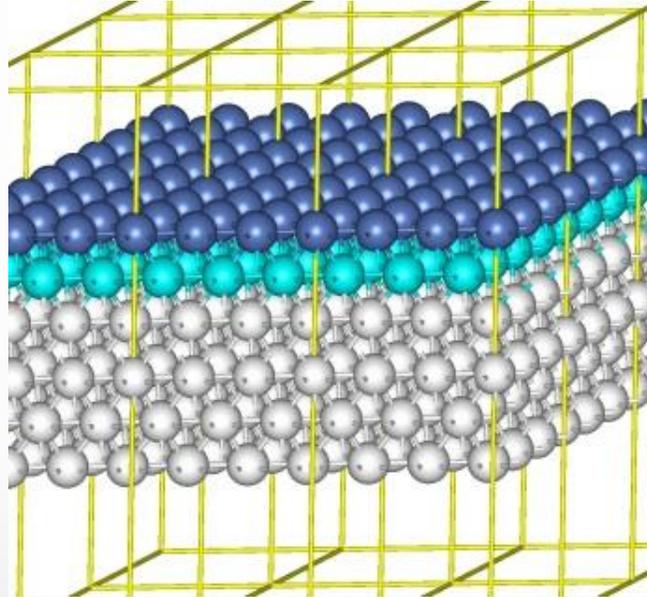
H. A. Aleksandrov, K. M. Neyman, K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov
Physical Chemistry Chemical Physics, **2016**, 18, 22108–22121



Модел на метална повърхност



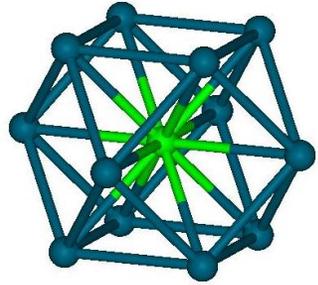
Метална (111) повърхност



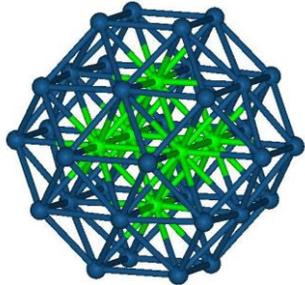
Au(011) повърхност

- Подходящи за моделиране на каталитичното поведение на големи частици

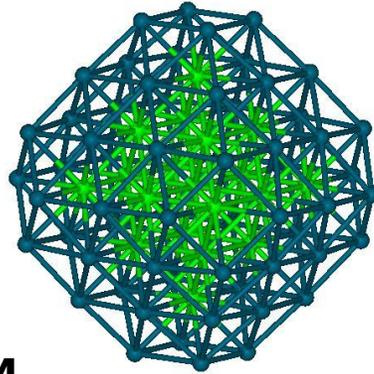
Модели на метални наночастици



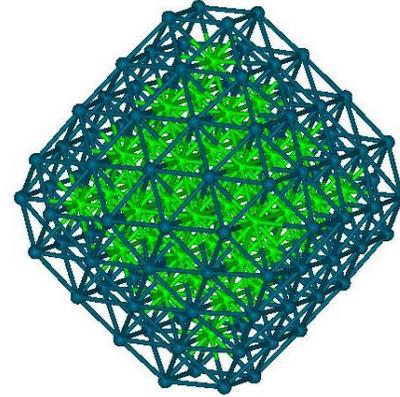
M_{13}



M_{38}



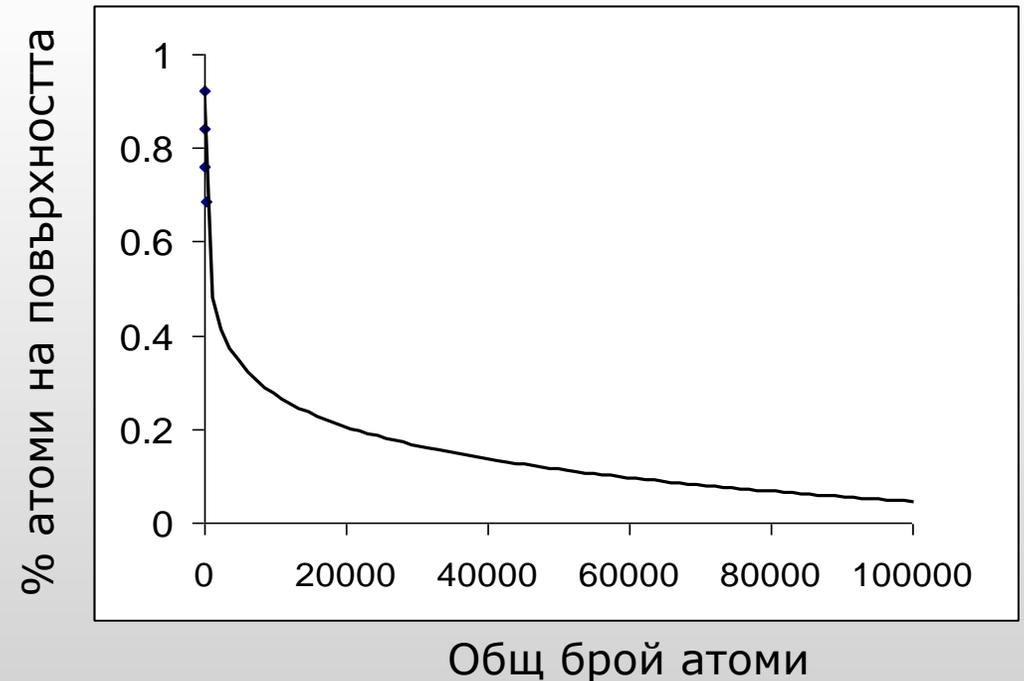
M_{79}



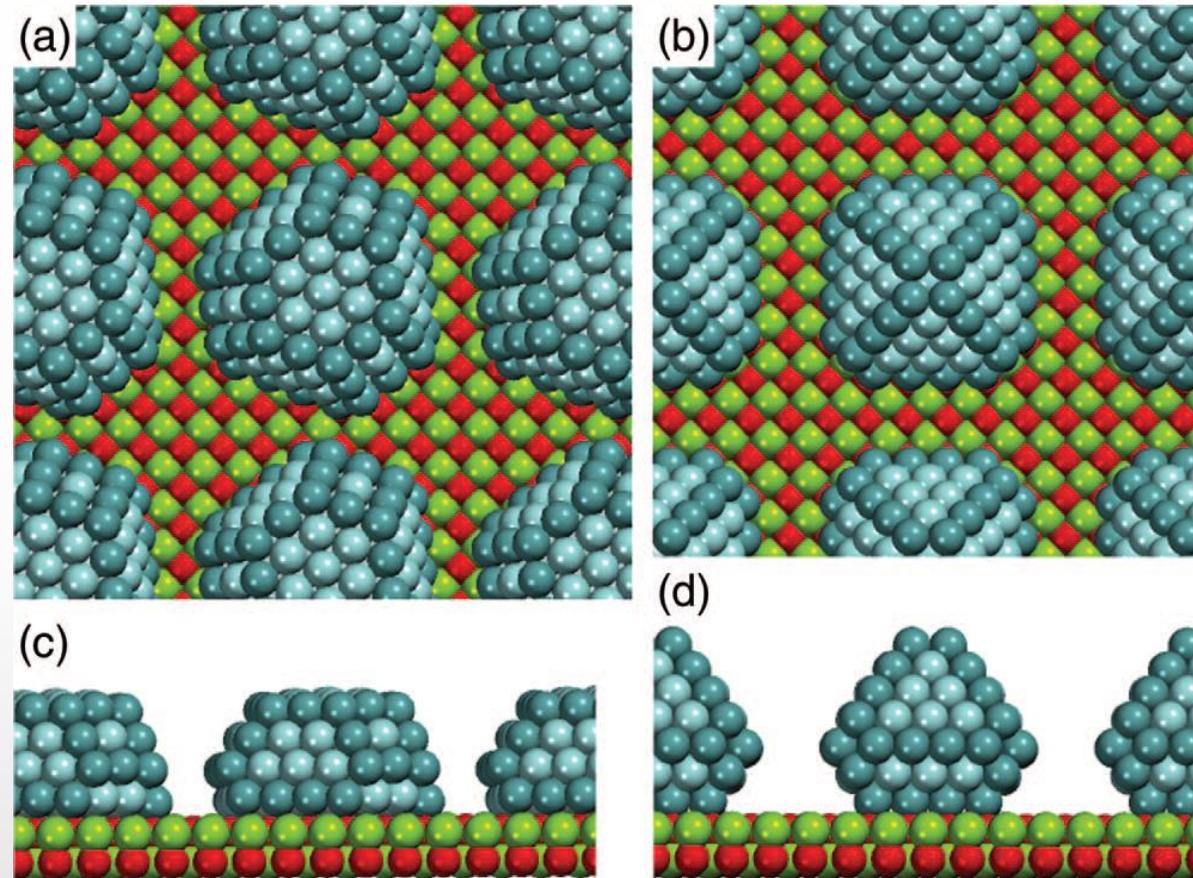
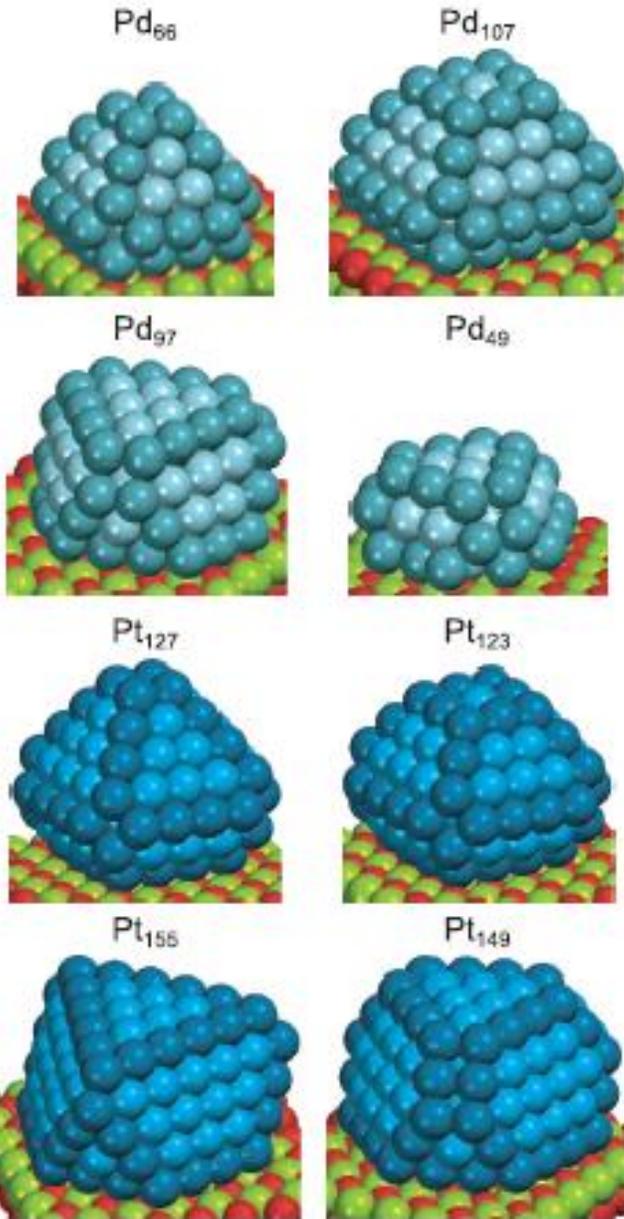
M_{140}

общо	повърхност	%
13	12	92
38	32	84
79	60	76
140	96	69

- По-голяма флексибилност
- Нискокоординирани (по-реактивоспособни) центрове на повърхността
- По-голям процент атоми на повърхността



Взаимодействие метал-носитель

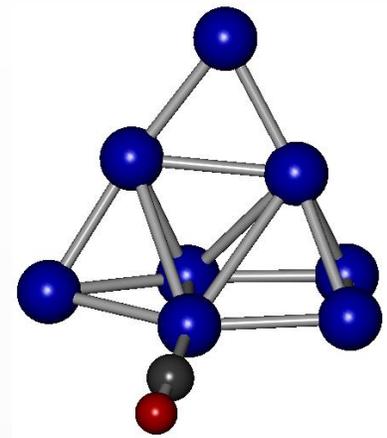


“Effect of MgO(100) support on structure and properties of Pd and Pt nanoparticles with 49-155 atoms”

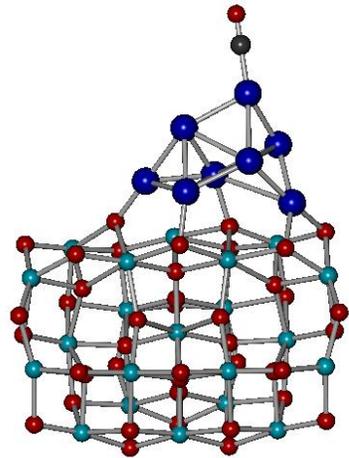
Sergey M. Kozlov, Hristiyan A. Aleksandrov, Jacek Goniakowski, and Konstantin M. Neyman

The Journal of Chemical Physics, **2013**, 139, 084701.

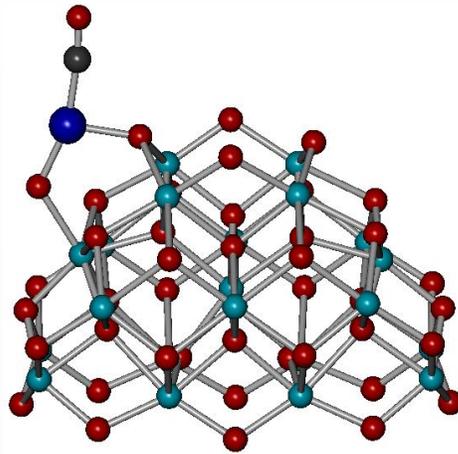
Модели на метални кълстери или атоми/йони



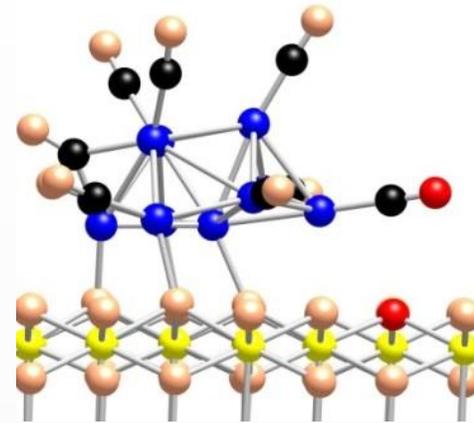
Pt₈CO



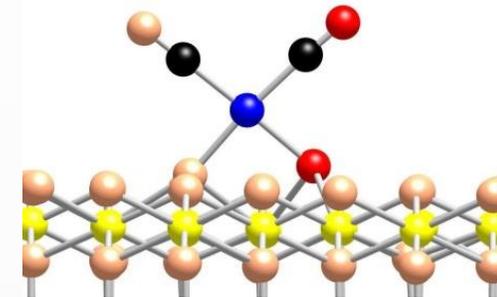
Ce₂₁O₄₂/Pt₈CO



Ce₂₁O₄₂/Pt²⁺CO



CeO₂/Pt₈(CO)₈



CeO₂/Pt²⁺(CO)₂

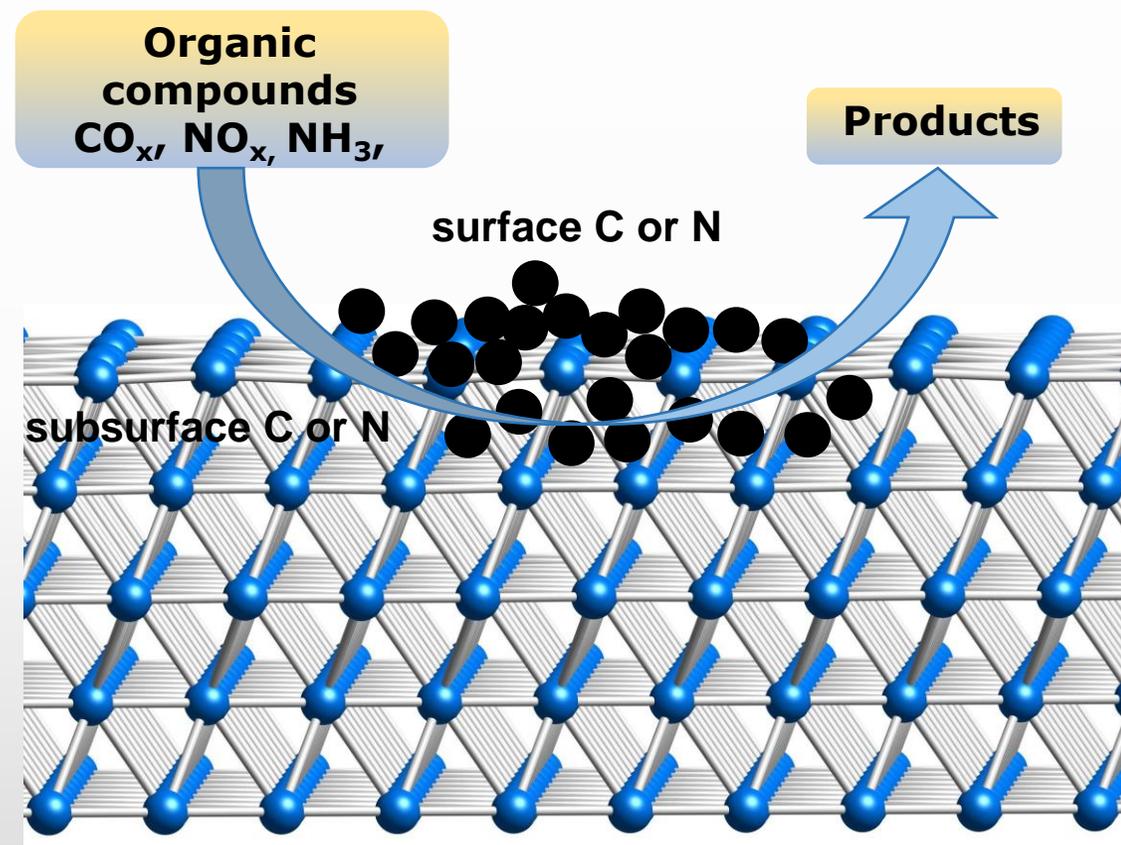
- Всички метални центрове са достъпни за реактантите
- Често пъти е важно да се изследват взаимодействията метал-носител

H. A. Aleksandrov, K. M. Neyman, K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 22108-22121

I. Z. Koleva, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, *ACS Catalysis*, **2023**, 13, 8, 5358-5374

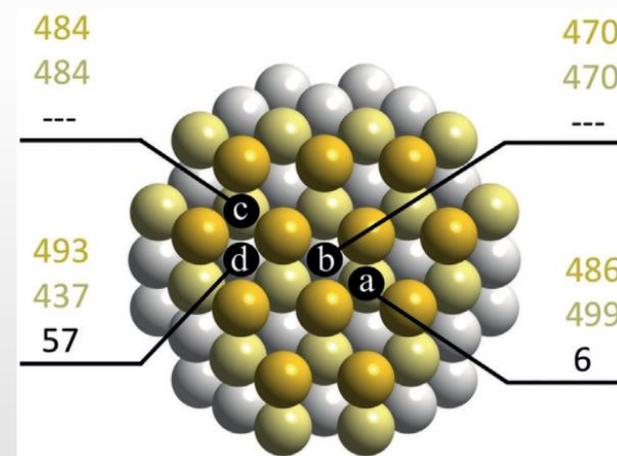
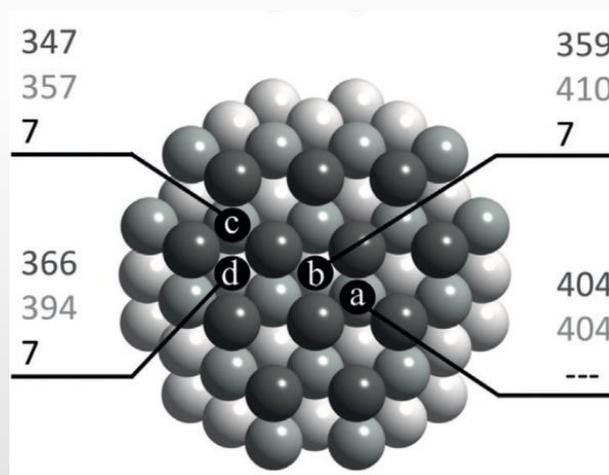
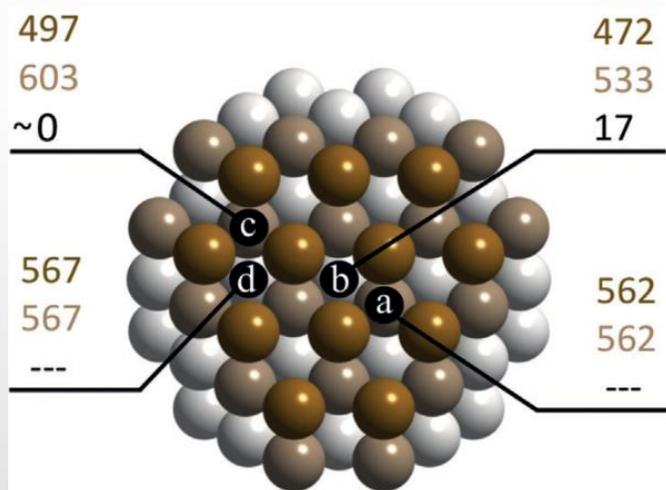
Взаимодействието на моноатомни частици (C, O, N, B, S и др.) с модели на метални повърхности и наночастици

- Моноатомни частици могат да се натрупват по време на каталитичните процеси и да променят свойствата на катализаторите
- В зависимост от концентрацията си въглеродът може да:
 - отрови катализаторите (при високи концентрации) поради образуването на кокс на повърхността - блокира каталитичните центрове
 - прави катализаторите по-селективни, напр. наличието на подповърхностен C (при ниски концентрации) в Pd катализатори подобрява селективното хидрогениране на алкини до алкени.

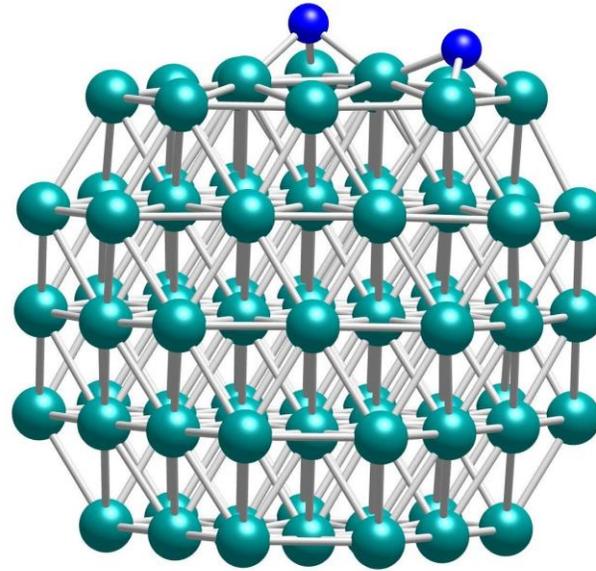
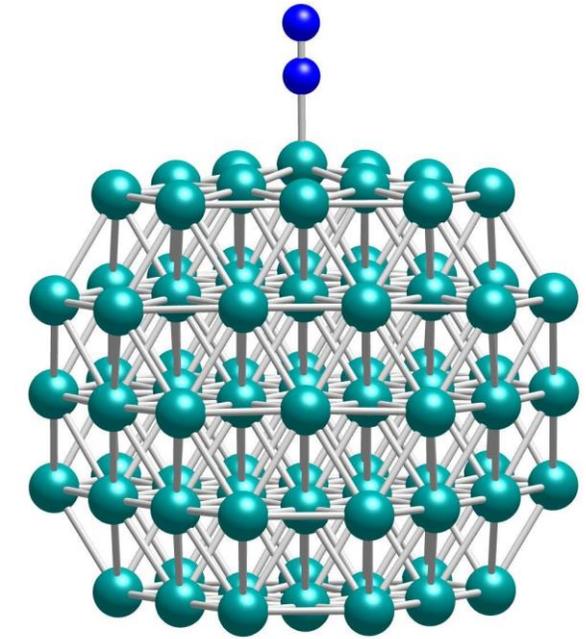


Взаимодействие на С с преходни метали

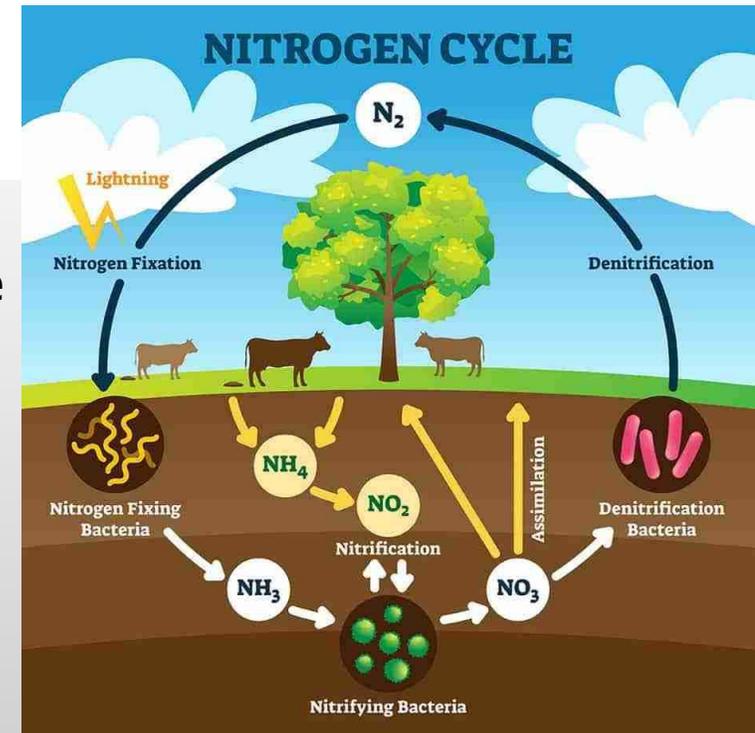
- Подповърхностният С може да бъде стабилен (термодинамично и кинетично) не само в металите от група 10 (Ni, Pd, Pt), но също и в тези от група 11 (Cu, Ag, Au) на периодичната система



Дисоциация на молекула N_2 върху Rh_{79}



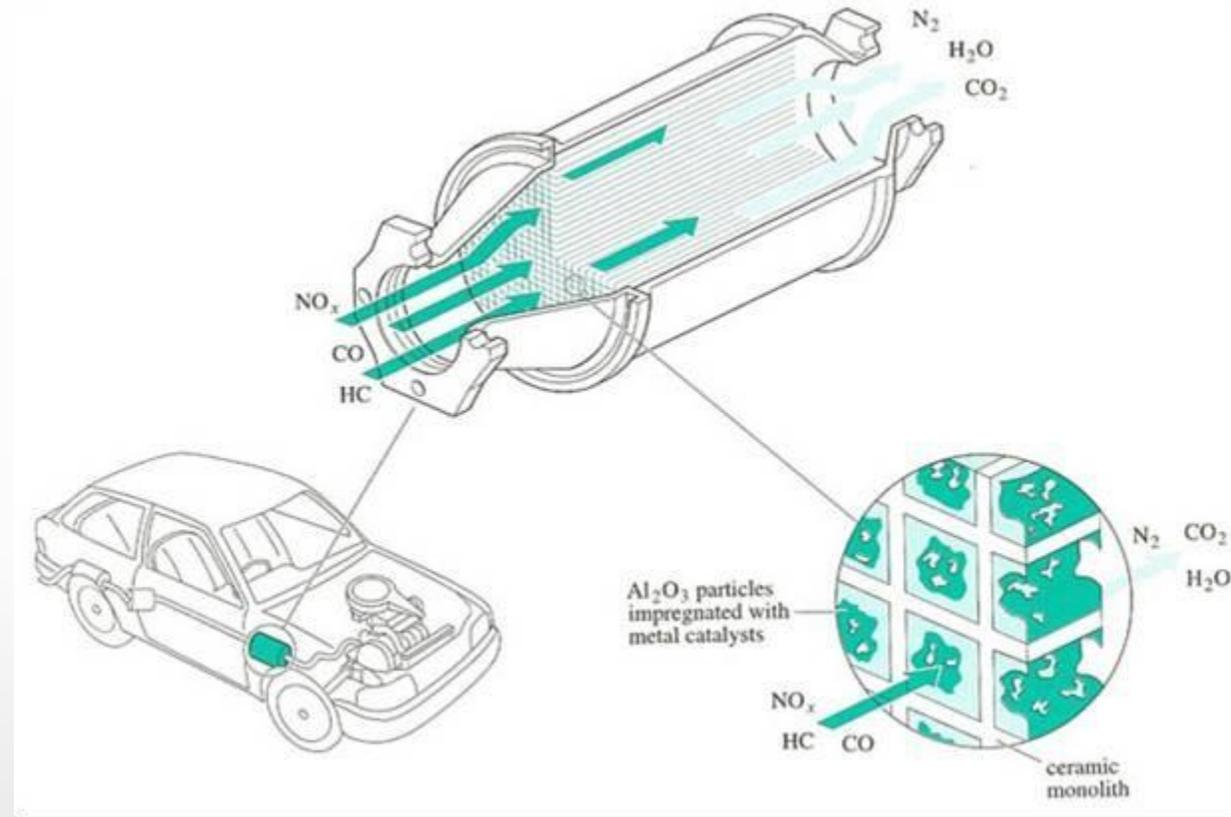
<https://genesis.ag/nitrogen-fixation-soil-health/>



- Азотфиксация - химичен процес, чрез който молекулен азот (N_2) се превръща в азотни съединения
- Дисоциацията на N_2 върху наночастици на някои преходни метали е енергетично изгоден процес

Окисление на CO до CO₂

- Ключов етап за много процеси с промишлено приложение
 - Селективно окисление на примеси от CO във H₂
 - Конверсия на воден газ (H₂O и CO) до H₂ и CO₂
 - Превръщане на вредните автомобилни изгорели газове в безвредни
 - Реформинг на алкохоли
- Pt/CeO₂ - висока каталитична активност за окисление на CO при различни реакционни условия



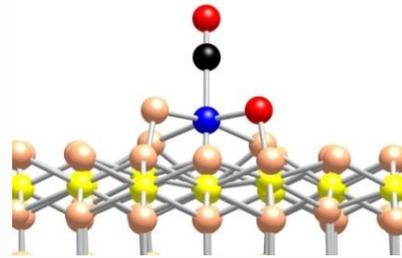
<https://www.linkedin.com/pulse/emission-control-gasolinepetrol-engine-three-way-catalytic-tharad>

Окисление на CO върху моноядрени $\text{Pt}^{4+}(\text{O})_2$ частици

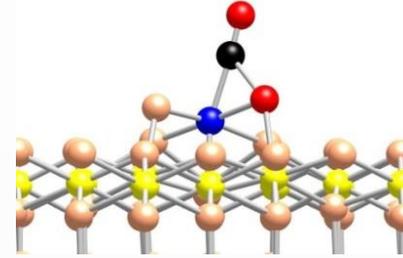
$$E_a = 35 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{FS-IS}} = -112 \text{ kJ/mol}$$

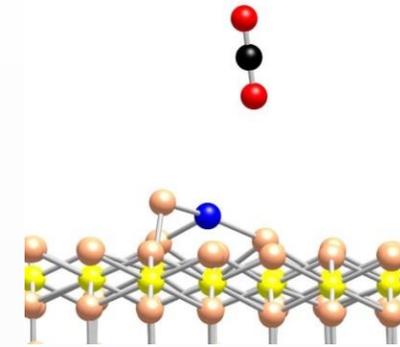
$\text{CeO}_2(111)$



IS $\text{Pt}^{4+}(\text{O})_2(\text{CO})$



TS

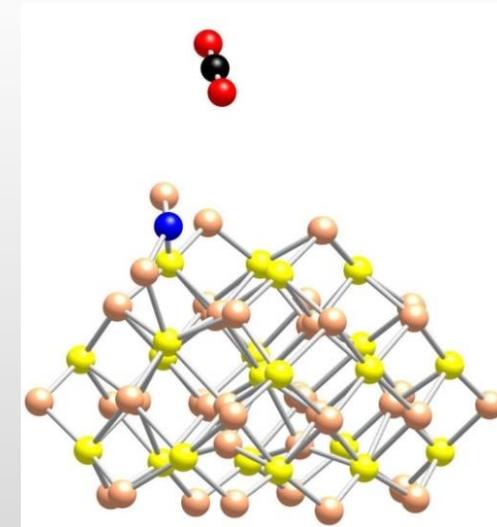
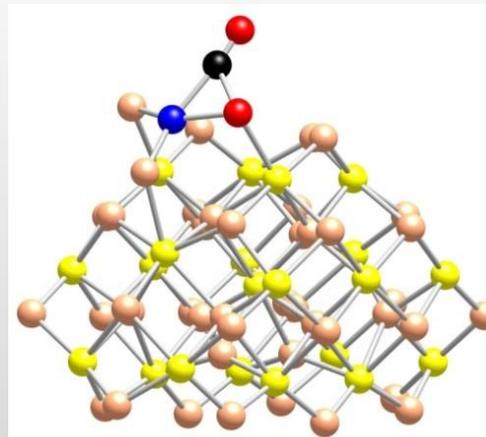
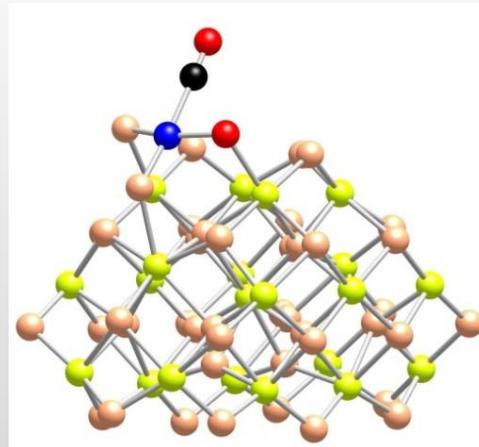


FS $\text{Pt}^{2+}(\text{O}) + \text{CO}_2$

$$E_a = 22 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{FS-IS}} = -105 \text{ kJ/mol}$$

**$\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$
наночастица**

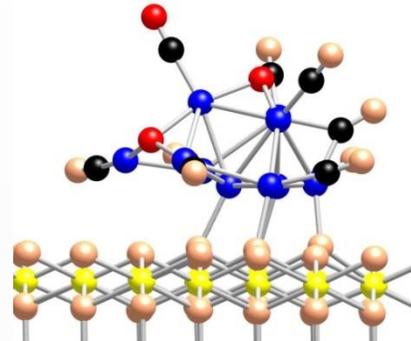


Окисление на CO върху Pt₈ кълстери

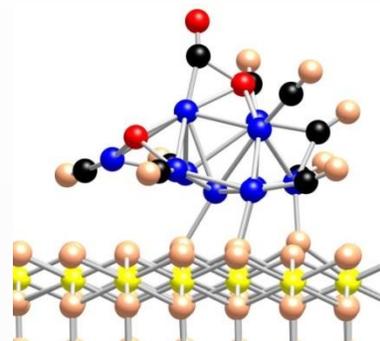
$E_a = 104 \text{ kJ/mol}$

$E_{\text{FS-IS}} = -50 \text{ kJ/mol}$

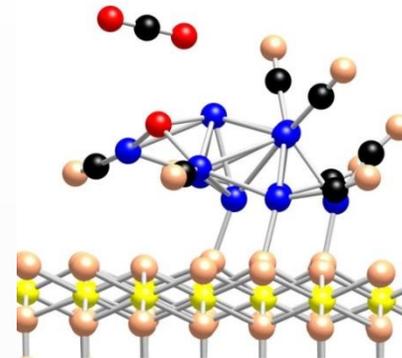
CeO₂ (111)



IS Pt₁₀(CO)₉(O)₂



TS

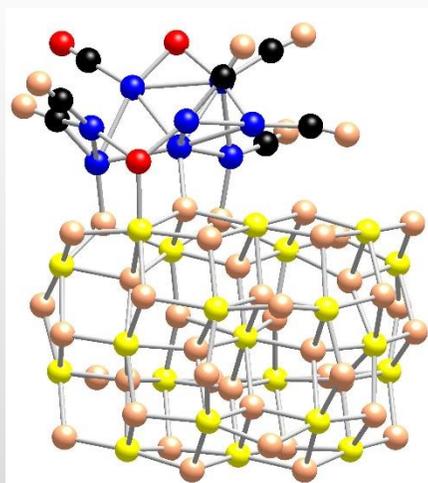


FS Pt₁₀(CO)₈(O)+CO₂

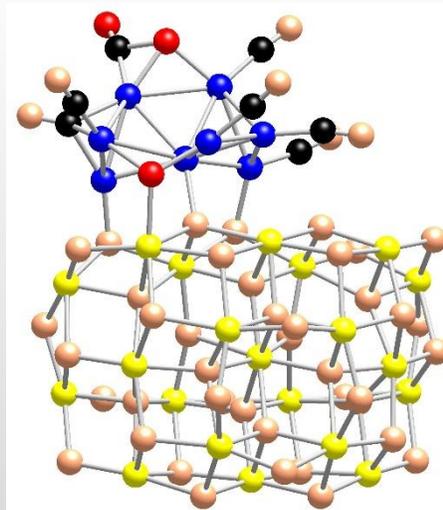
$E_a = 70 \text{ kJ/mol}$

$E_{\text{FS-IS}} = -122 \text{ kJ/mol}$

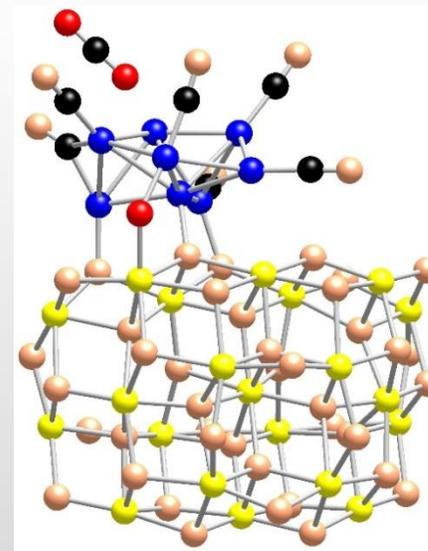
**Ce₂₁O₄₂
наночастица**



IS Pt₈(CO)₇(O)₂

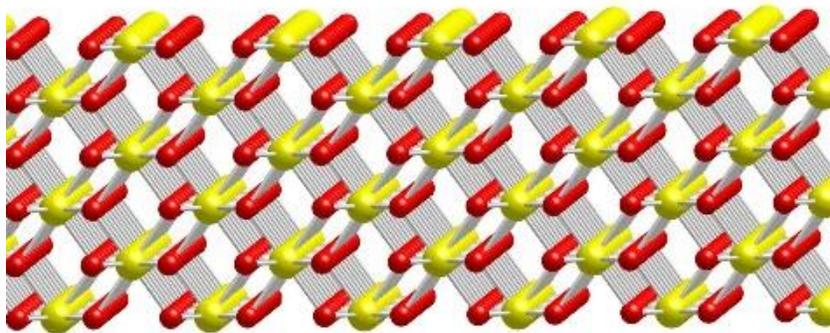


TS

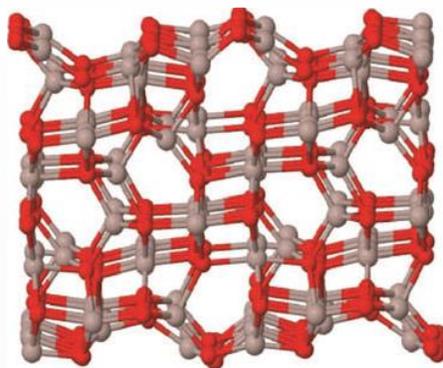


FS Pt₈(CO)₆(O)+CO₂

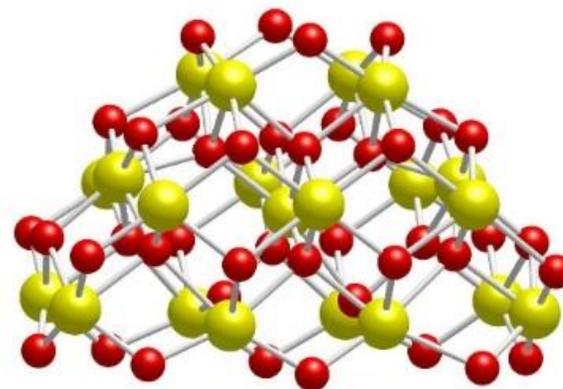
Моделиране на метални оксиди



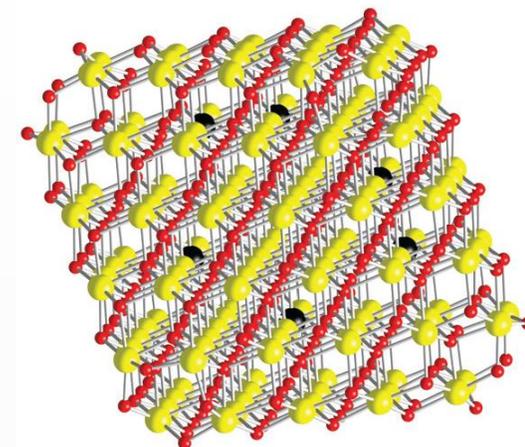
$\text{CeO}_2(110)$



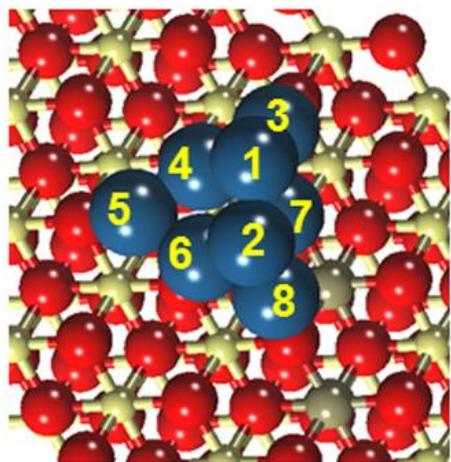
$\text{Al}_2\text{O}_3(100)$



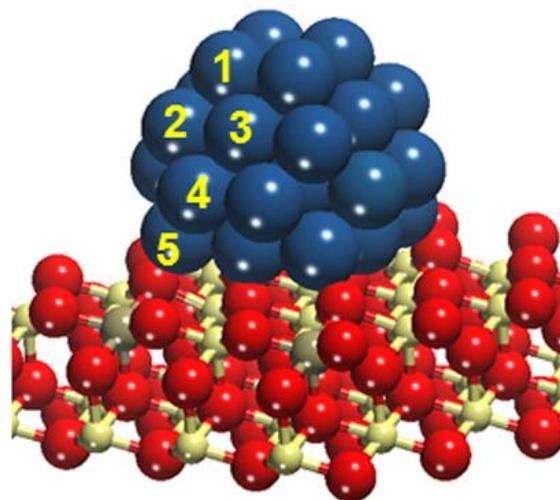
$\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$



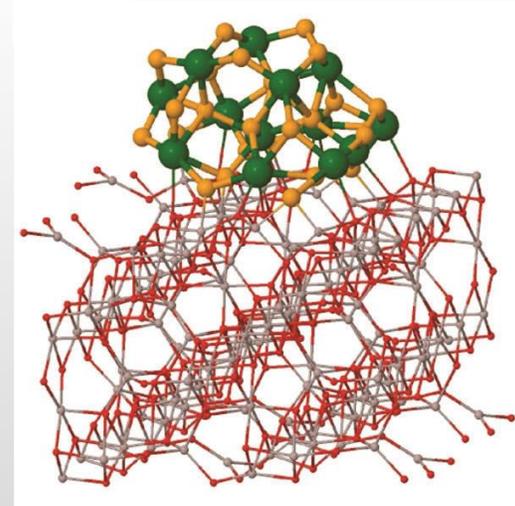
$\text{Ce}_{140}\text{O}_{280}$



$\text{Pt}_8\text{CeO}_2(111)$



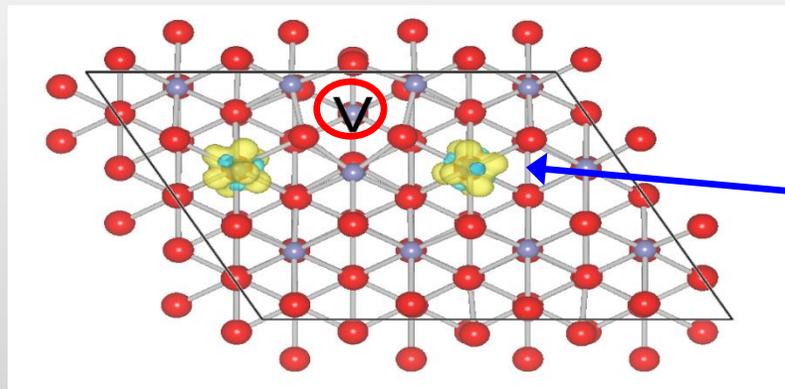
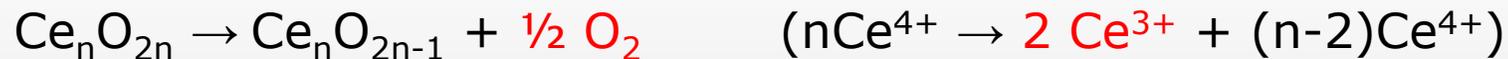
$\text{Pt}_{34}\text{CeO}_2(111)$



$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}/\text{Al}_2\text{O}_3(100)$

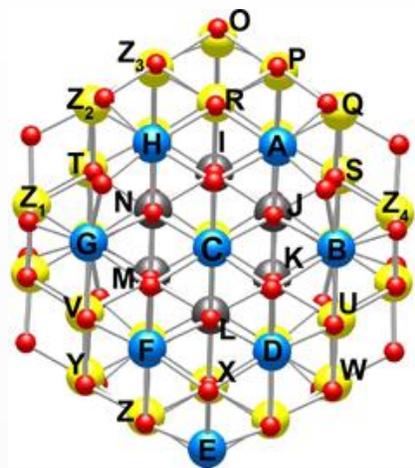
Моделиране на метални оксиди - CeO₂

- CeO₂ – компонент в катализаторите за:
 - автомобили, преобразуване на NOx, селективна каталитична редукция, окисление на сажди и въглеводороди и др.
- Съхранение и освобождаване на кислород в зависимост от условията
 - Отделянето на O₂ е придружено от редукция на част от Ce⁴⁺ йони до Ce³⁺
 - 2 Ce³⁺ получават при образуването на всяка O ваканция

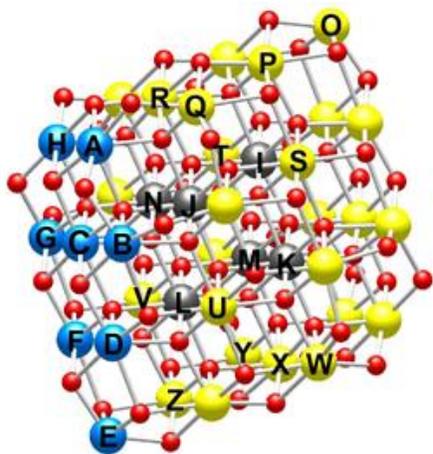


Ел. плътност на несдвоен 4f
електрон на Ce³⁺ йони

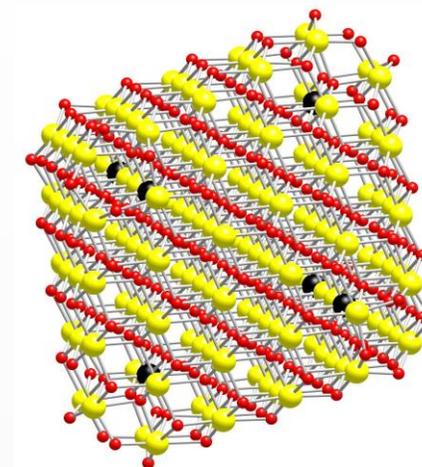
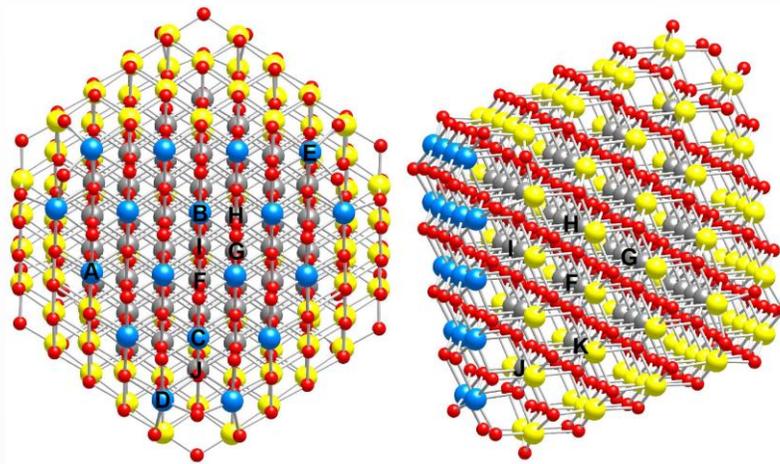
$\text{Ce}_{40-x}\text{Zr}_x\text{O}_{80}$ и $\text{Ce}_{140-x}\text{Zr}_x\text{O}_{280}$ наночастици



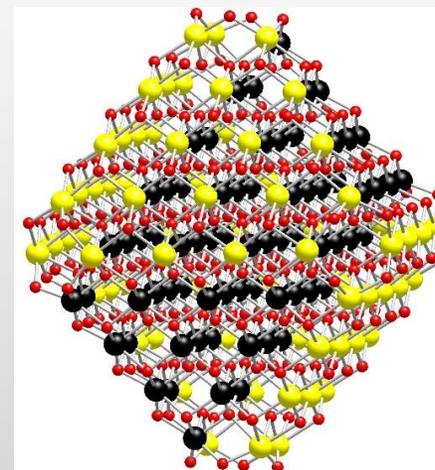
$\text{Ce}_{39}\text{ZrO}_{80}$



$\text{Ce}_{139}\text{ZrO}_{280}$



$\text{Ce}_{128}\text{Zr}_{12}\text{O}_{280}$

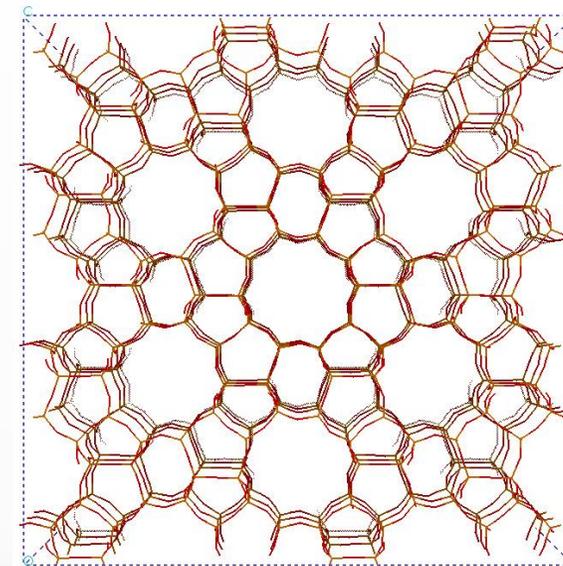


$\text{Ce}_{70}\text{Zr}_{70}\text{O}_{280}$

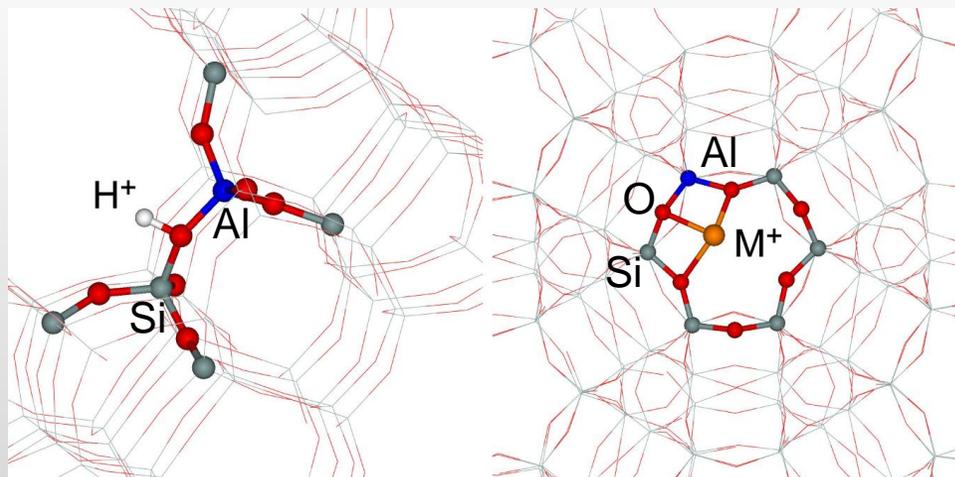
- Zr предпочита да заема подповърхностни позиции
- Наличието на Zr подобрява редуцируемостта на CeO_2

Зеолити

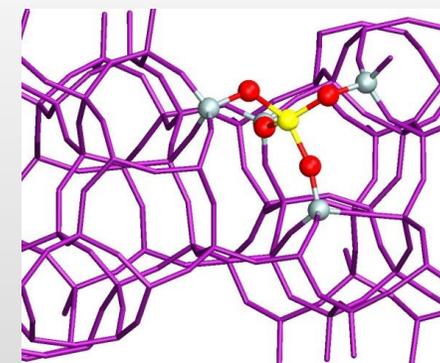
- Порести алумосиликати
- 3D структури с кристална решетка: $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$
- Отрицателен заряд при $[\text{AlO}_4]$ компенсирани от:
 - Зеолитни протони H^+ (Брьонстедови центрове)
 - Мобилни метални катиони M^{n+} (Люисови центрове)



ZSM-5



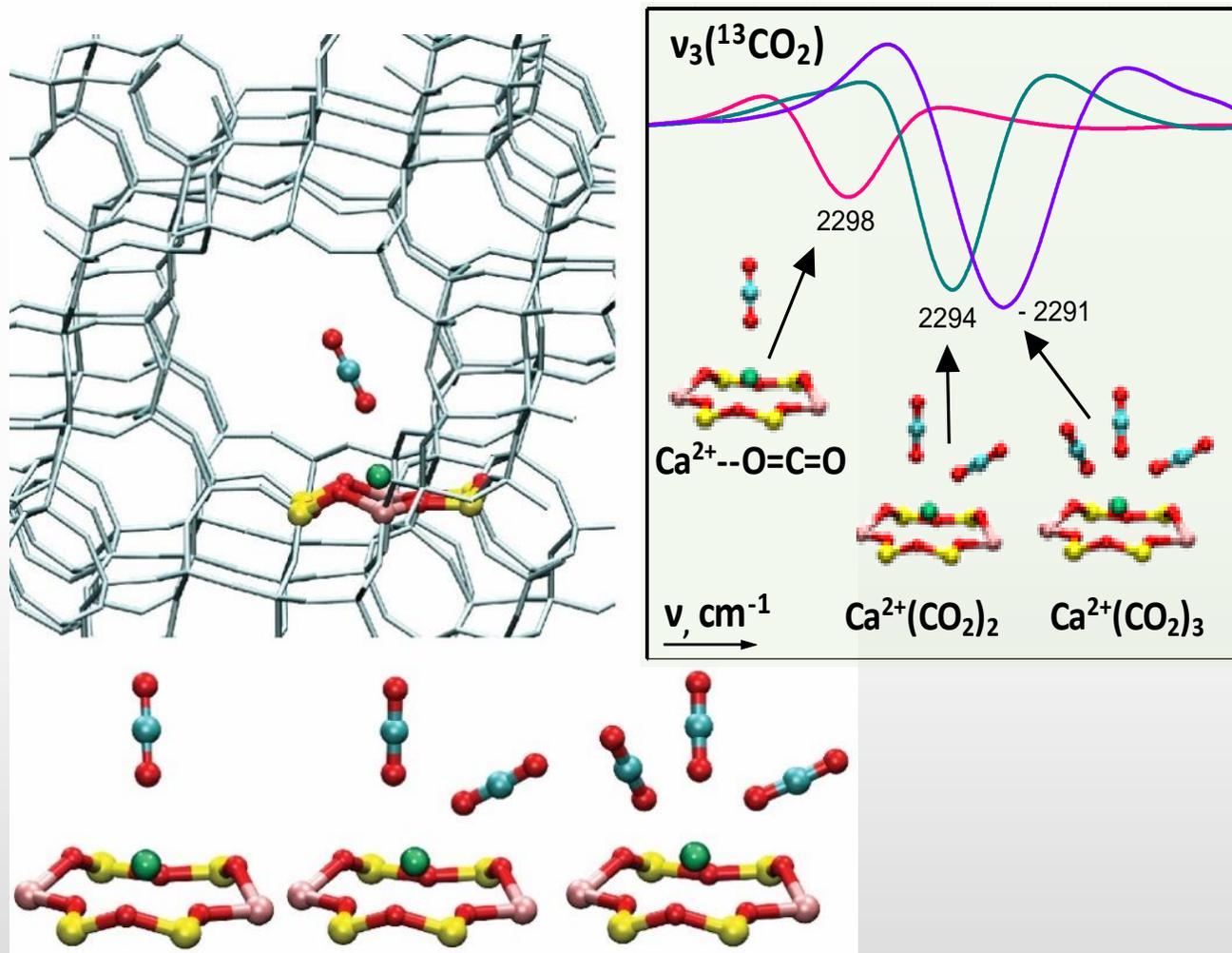
Извънрешетъчни катиони



Nature Materials, **2017**, 16, 1010–1015

Инкорпорирани катиони

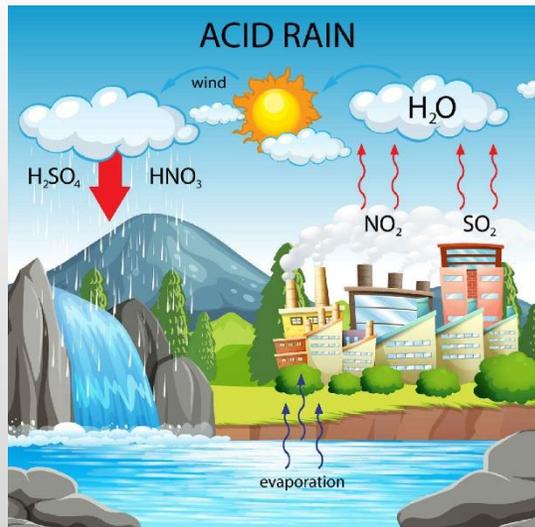
Зеолитите – сорбенти за парникови газове



- CaY зеолитите притежават висок капацитет за сорбция на CO₂ при температура на околната среда
- Всеки Ca²⁺ катион може да се свърже с две молекули CO₂ при относително ниско парциално налягане и има резервен потенциал да свърже допълнителна молекула, когато равновесното налягане се увеличи

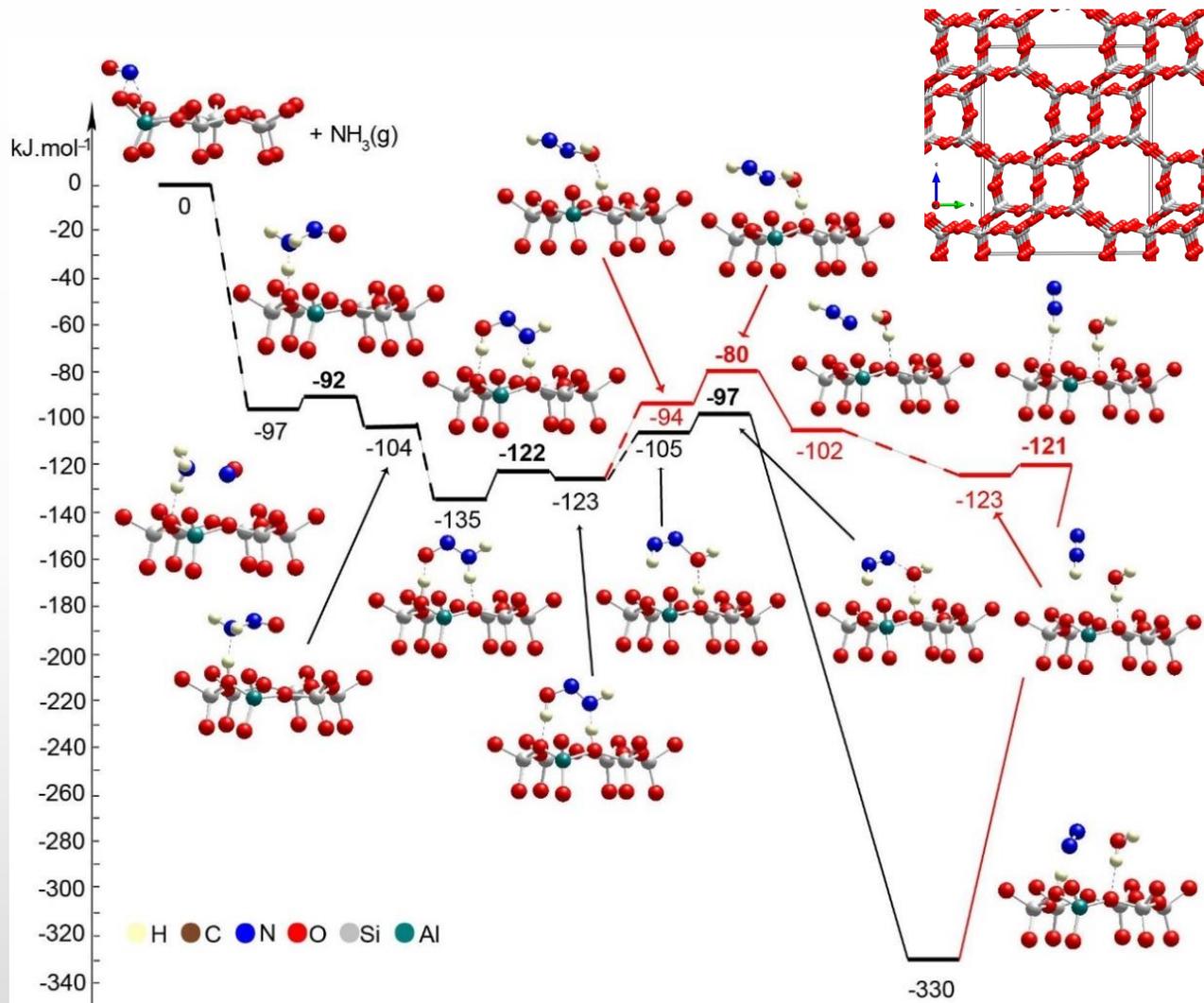
Зеолитите – катализатори при важни за индустрията и околната среда процеси

- Замърсяването на въздуха е един от основните проблеми за здравето и околната среда
- Влошеното качество на въздуха се дължи до голяма степен на токсичния газ азотен оксид (NO) - близо 55% от глобалните емисии се дължат на изгорелите газове от транспорта



- Някои зеолити могат да превърнат NO в N₂ в присъствие на амоняк (SCR):
$$\text{NO}^+/\text{Zeolite} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}^+/\text{Zeolite} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Детайлният механизъм на редукция на NO до N₂ остава неизвестен

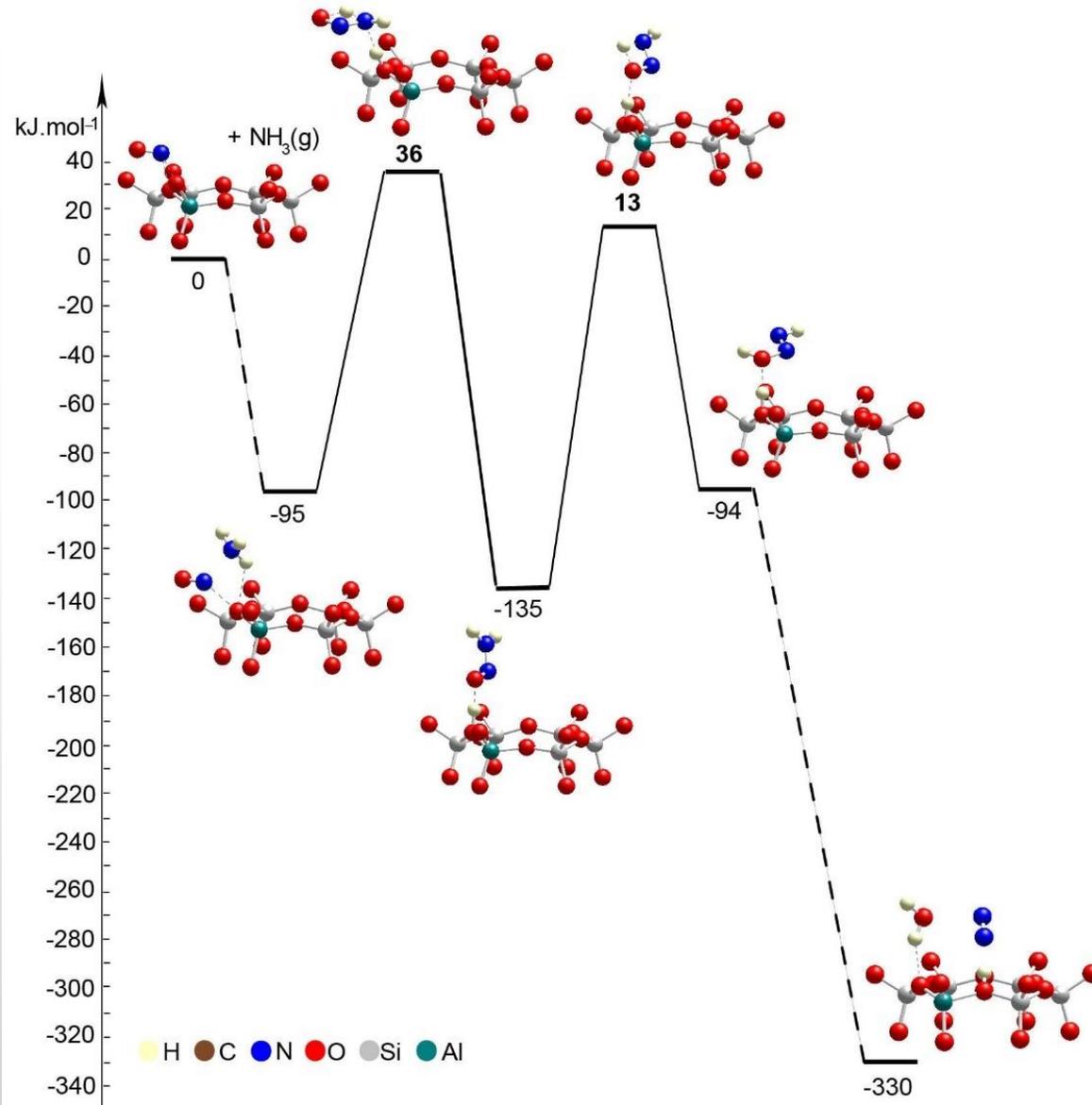
Взаимодействие на NO^+/CHA с NH_3 – пряко участие на зеолита



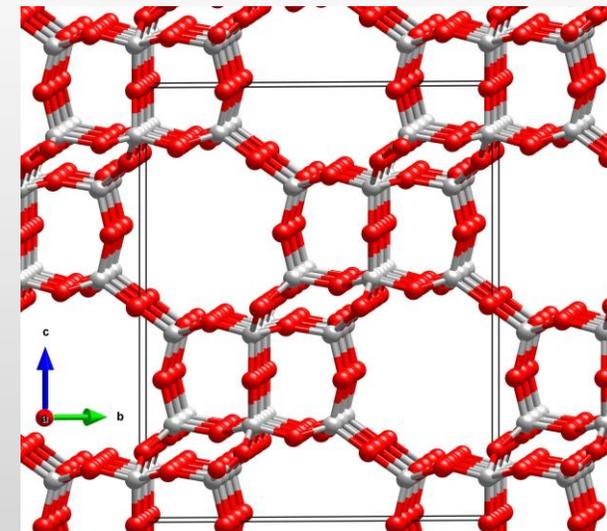
- Барьерите са много ниски (под 20 kJ/mol) - реакцията може да протече при много ниски температури в съответствие с експерименталните резултати
- Възможни междинни продукти: нитрозамин (NH_2NO), хидроксидиазен ($\text{HN}=\text{NOH}$) и NNH^+ катиони

K. Khivantsev, J.-H. Kwak, N. R. Jaegers, I. Z. Koleva, G. N. Vayssilov, M. A. Derewinski, Y. Wang, H. A. Aleksandrov, J. Szanyi, *Chemical Science*, **2022**, *13*, 10383-10394.

Взаимодействие на NO⁺/СНА с NH₃ – без директно участие на зеолита на някои от етапите



- Формирането на нитрозамин и хидроксидиазен изисква преодоляването на значителни бариери, съответно 131 и 148 kJ/mol



Научна група: 3.1.5 „Computational Heterogeneous Catalysis“

Проектът е фокусиран върху квантовохимичното моделиране на каталитични материали и процеси, които могат да се използват за:

- Преобразуване на вредните автомобилни изгорели газове (CO , NO_x и въглеводороди) в нетоксичните CO_2 , H_2O и N_2
- Съхранение на вредни и парникови газове като CO_2 , CH_4 и NO_x
- Производство на зелен водород
- Процеси на азотфиксация
- Специално внимание ще обърнем на възможността да се намали количеството на благородните метали в тези катализатори, но същевременно реактивоспособността и селективността им да се запазят и дори да се подобрят
- Резултатите от този проект ще помогнат за разработването на по-добри и по-евтини катализатори за по-чиста околна среда и производство на зелена енергия

Екип на проекта



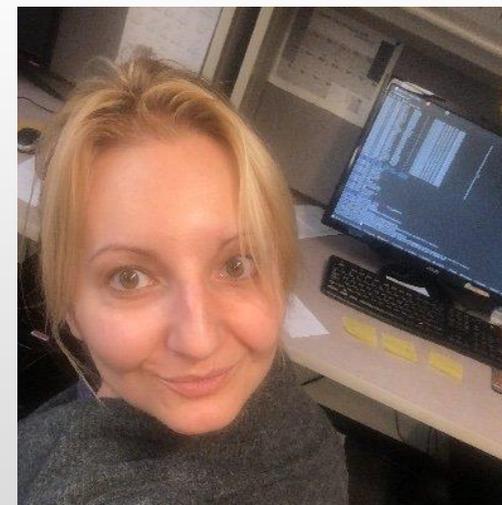
проф. Християн Александров



проф. Петко Петков



доц. Искра Колева



доц. Мирослава Недялкова

Екип на проекта



Баян Карапенчев



Поля Колева



Ивана Христова



Бояна Събчева



SOFIA UNIVERSITY
MARKING MOMENTUM
FOR INNOVATION AND
TECHNOLOGICAL TRANSFER



Финансирано от
Европейския съюз
NextGenerationEU

Национален план за
възстановяване и устойчивост



НА РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

