

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ИНФРАЧЕРВЕНАТА СПЕКТРОСКОПИЯ В КАТАЛИЗА

Г. КАДИНОВ

Институт по катализ, БАН, ул. „Акад. Г. Бончев“ бл. 11, 1113 София
 Факс: (02) 756116, ел. поща: kadinovg@ic.bas.bg

При съвременното развитие на химическите производства почти няма химически продукт, за получаването на който да не се използва каталитичен процес. Едновременно с това, резултатите от човешката дейност водят до отделяне и натрупване на вредни и замърсяващи вещества, с които природата не успява да се справи, и те се превръщат в реална опасност за живота. Възможните решения за почистване на природната среда, които химията като наука е способна да предостави, в огромната си част също се основават на използването на каталитични процеси. Всичко това, като комплекс от проблеми, възможности и решения, обуславя огромното значение на явленията катализ, постоянното развитие на изследванията в тази област на химическата наука, обогатяването на знанията и развитието на теориите за същността на каталитичното действие на веществата.

Ако вземем за пример даже най-проста каталитична реакция на превръщане на едно вещество (А) в друго (В):



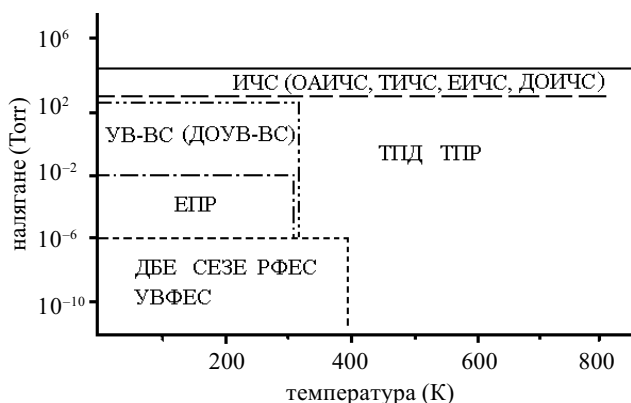
протичаща по механизъм



изясняването на всички фактори, които влияят върху протичането на всеки един от нейните етапи, представлява достатъчно сложна задача. Още по-сложна става оценката на влиянието на отделните фактори, ако изходните или крайните вещества са повече от едно, ако в хода на реакцията се получават междинни продукти, ако реакцията е хетерогенна, ако катализаторът представлява многокомпонентна система. Изследванията се усложняват допълнително от възможното многообразие на взаимодействията между реагиращите вещества и катализатора.

Изучаването и изясняването на механизма на каталитичните реакции е немислимо без използването на богат набор от химични, физични и физико-химични методи на изследване. Решаването на поставени пред изследването задачи може да бъде успешно, ако подобрите методи се използват комбинирано. Един от методите, използвани най-широко и ползотворно за изследване на катализатори и на отделните етапи на каталитични процеси, е инфрачервената спектроскопия (ИЧС). Понататък, при представяне на възможностите, начините на приложение в изследване на каталитичните процеси и постиженията ще бъдат разгледани хетерогенни каталитични реакции. До известна степен това е обусловено от желанието да се подчертае голямото значение на хетерогенните каталитични процеси и да се разкрие по-добре ролята на този метод за изясняване на структурата и свойствата на катализаторите, на природата на химическата връзка при адсорбцията и катализа, на механизма на каталитичните реакции. В една статия не може да се представят пълно възможностите на метода и постиженията в изследване на каталитични реакции. Има достатъчно много монографии, сборници и обзори в конкретни области, от които са посочени само една малка част [1–7]. Целта е да се запознае накратко читателят с богатството на възможности, идеи и познания, които ИЧС предоставя на изследователите в една важна научна и приложна област, да се подпомогне в усилията му при планиране на изследванията. В илюстративния материал и като литературни източници са използвани по-широко резултати на български изследователи. Този подход е избран с желание да се очертае в някаква степен областта на интереси и приносът на част от българските учени, работещи в областта на катализа.

През 1942 г. Теренин [8] използва метода ИЧС за изследване на хидроксилните групи на повърхността на природни аеросили. През 60-те години на миналия век многобройните изследвания върху повърхността на оксиди [2] и пионерските работи на Eischens и сътр. [9, 10] при изследване на адсорбцията на СО върху нанесени метални катализатори допринасят за значително разширяване на



Фиг. 1. Сравнителна диаграма за условията на приложение на някои по-широко използвани методи за изследване на повърхности и на каталитични реакции

ОАИЧС – отражателно-абсорбционна ИЧС, ТИЧС – трансмисионна ИЧС, ЕИЧС – емисионна ИЧС, ДОИЧС – дифузно-отражателна ИЧС, UV-BC – спектроскопия в ултравиолетовата и видимата област, ЕПР – електронен парамагнитен резонанс, ТПД – температурно-програмирана десорбция, ТПР – температурно-програмирана редукция, ДБЕ – дифракция на бавни електрони, СЕЗЕ – спектроскопия на енергетичните загуби на електрони, РФЕС – рентгенова фотоелектронна спектроскопия, UVФЕС – ултравиолетова фотоелектронна спектроскопия

приложението на ИЧС в катализа. Резултатите от изследванията очертават този метод като изключително чувствителен, информативен, гъвкав, плодотворен и сравнително евтин.

На фиг. 1 са показани съвсем схематично областите на приложение по отношение на условията на често използвани физични методи за изследване на повърхности, явления и процеси, имащи отношение към катализа. Разбира се, развитието на науката и техниката непрекъснато променя границите на приложение на посочените методи, появяват се нови, но ясно личи богатството на възможности на ИЧС.

ИЧ спектроскопия може да бъде използвана при изследвания в „дълбок“ вакуум, при налягания, повисоки от атмосферното, в широки температурни области и при различни по природа образци от катализатори. За получаването на възможно най-точни представи за катализа като явление особено важно предимство е приложимостта на метода в условия максимално близки до провежданите на практика процеси – т. нар. „реален катализ“. Естествено, всичко казано дотук не означава, че с ИЧС могат да се намерят отговорите на всички въпроси, които възникват при изследване на каталитични реакции. Възможността, обаче, за сравнително лесно и удобно съчетаване по време и място с други аналитични методи е едно от големите му предимства.

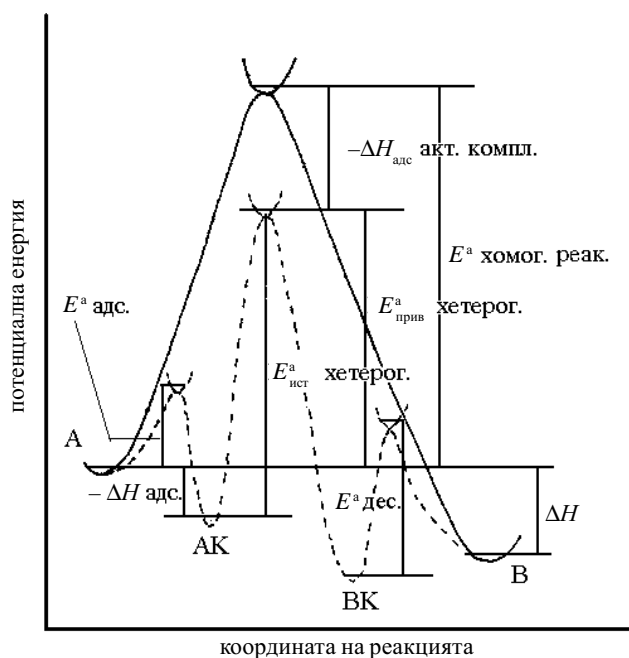
Кое определя богатството на възможности и форми на приложение на ИЧ спектроскопия в

Таблица 1. Някои характерни спектрални области на поглъщане (в cm^{-1}) за съответни групови трептения [1, 2]

Спектрална област	Вид трептене (ν – валентно, δ – деформационно)
3600 – 3700	ν (O–H)
3100 – 2500	ν (R–H) R = C, O, N, S
2400 – 2100	ν (–C=C–), (–C=N)
1850 – 1600	ν (>C=O)
1700 – 1500	ν (–C=C–)
1650 – 1450	δ (N–H); ν (–N=N–)
1450 – 1300	δ (C–H sp^3 хибридизация)
1400 – 1300	δ_{as} (S=O)
1300 – 1250	δ (O–H); ν (C–N амини)
1300 – 1000	δ и ν (C–O); ν (C–N амини); ν (C=S); ν (P=O); ν (C–F)
1100 – 1000	ν (Si–O–)
1000 – 800	δ (C–H в алкени)
< 1000	ν (Me–O)

каталитичните изследвания? Основният фактор е самата същност на метода – регистрация на енергетичните преходи между вибрационни и ротационни състояния в молекулите със съответно поглъщане или излъчване на определени (дискретни) количества енергия [1, 2, 6]. Енергетичните промени, обаче, не водят до разрушаване на изследваното вещество. Във всяка свободна нелинейна молекула, съставена от n на брой атоми, движенията на атомите могат да се разглеждат като съставени от $3n-6$ „нормални“ трептения. Преходът на молекулата от едно в друго енергетично състояние, което зависи от взаимното движение на атомите в нея, е свързан с поглъщане (или излъчване) на енергия в спектралния диапазон на т. нар. „инфрачервена област“. Допълнително условие да бъде регистриран такъв енергетичен преход е молекулата да има постоянен диполен момент или при някое от тези „нормални трептения“ да възниква осцилиращ дипол. Движенията на всички атоми в молекулата могат да бъдат включени в едно „нормално“ трептене. В преобладаващата част от случаите, движенията в една група атоми могат да бъдат разглеждани като „независими“ трептения, параметрите на които (маса на атомите и силовата константа на взаимодействие между тях) определят в най-голяма степен честотата на съответните трептения и съответната област, в която се поглъща или излъчва енергия. По тази причина съответните групи атоми в различните молекули притежават т. нар. характерни „групови честоти“ (ивици на поглъщане в съответна спектрална област) и са в основата на анализа и идентификацията чрез ИЧС на различните съединения.

Както влиянието на останалите атоми в молекулата върху съответните „групови честоти“ има отношение към определянето на състава и струк-



Фиг. 2. Енергетична диаграма на некаталитична (—) и хетерогенно-каталитична (---) реакция

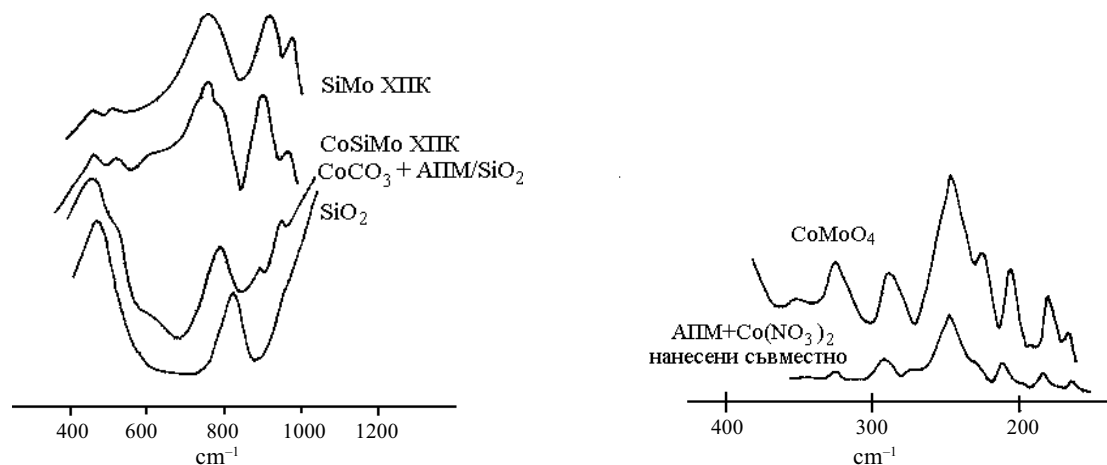
турата на съответните съединения, така и при изследване на каталитичните процеси, от характера и степента на взаимодействие между молекулите на веществата и катализатора могат да се правят заключения за вероятния механизъм на процесите. Основният подход при използване на резултатите от изследване с ИЧС на конкретна каталитична система е сравняването на спектрите, получени в конкретни условия, с тези на изходните съединения (реагенти и катализатори) и крайните продукти или на предполагаеми такива, образувани в резултат на взаимодействието.

Приложението на ИЧС в катализа може да се илюстрира с помощта на добре известната енер-

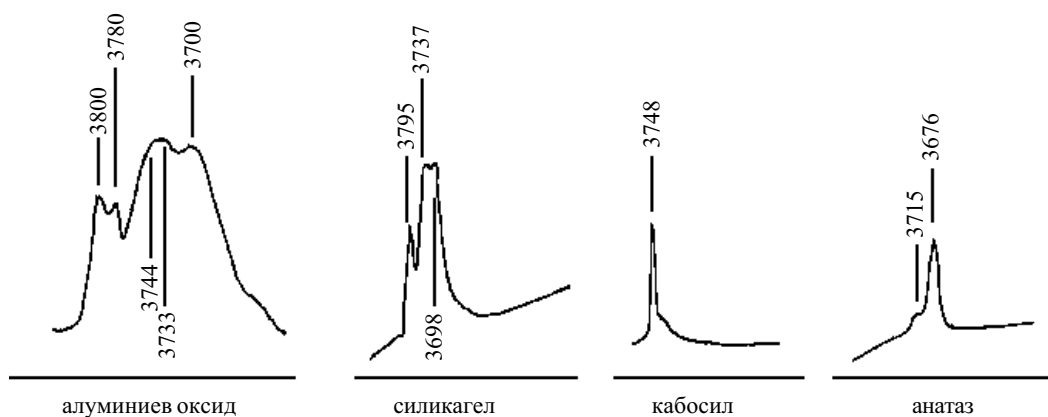
гетична диаграма на една некаталитична и хетерогенно-каталитична реакция (фиг. 2). А и В означават едно или повече изходни вещества и крайни продукти, съответно, К – катализатор. Изходен етап при изследване на даден каталитичен процес е характеризирани на участващите в реакцията вещества (А, В, К). На този етап основната роля на ИЧС е установяване на строежа и свойствата на тези вещества, като същественото е получаването на най-пълни данни за свойствата на повърхността на катализатора (по възможност в условия, близки до тези на провеждане на реакцията).

Значителна част от използваните каталитично активни вещества представляват оксидни системи. Активният център в тях може да бъде двойката метален катион–кислороден анион при определена конфигурация (обкръжение) на повърхността, отличаваща се от тази в обема (още повече, когато каталитично активната фаза е нанесена на т.нар. „инертен“ носител). В тези случаи изследванията са значително затруднени поради силното припокриване на „груповите честоти“ на активната и неактивната фаза в областта под 1200 cm^{-1} [1, 2]. Въпреки това, с ИЧС са получени съществени сведения при изследване на методите за получаване на катализатори, например на основата на молибденови хетерополикиселини, нанесени на различни носители (фиг. 3) [11].

Значителен брой реакции протичат каталитично с участието на хидроксилни групи от повърхността на катализатора. За вида и характера на хидроксилните групи, възникващи при йонообмен в цеолити, например, или други методи на нанасяне на метални йони и за възможното им участие в каталитичния процес, може да се сди чрез съпоставянето на ИЧ спектри на катализаторите в областта около 3700 cm^{-1} с тези на индивидуалните оксидни системи (Al, Si, Ti, Mg и/или други метали) (фиг. 4)



Фиг. 3. ИЧ спектри на индивидуални съединения и на катализатори, получени чрез нанасяне на съответни вещества (ХПК – хетерополикиселина; АПМ – амониев парамолибдат) (по А. Spojakina et al. [11])



Фиг. 4. ИЧ спектри на оксиди, използвани като носители (по L.H. Little [1] и К. Хадживанов [16])

или чрез анализ на промените вследствие на нанаянето на различните метални йони [1,2,12–17].

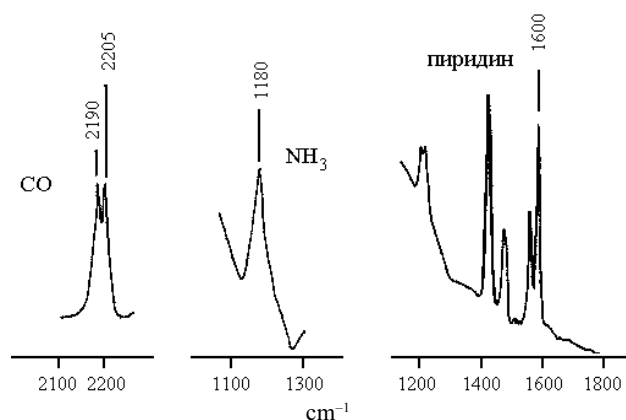
Съществен етап в каталитичния процес е адсорбцията на реагентите ($A+K \rightarrow AK$). Изследването на процеса адсорбция чрез ИЧС може да бъде източник на информация в допълнение на вече получената в началния етап, както и за изясняване на ролята на различни фактори (вид и характер на различните центрове на адсорбция, характер на взаимодействието адсорбат-адсорбент, промени в структурата на адсорбиращите се вещества и на самия катализатор), които определят следващия етап – каталитичната реакция ($AK \rightarrow BK$).

Изследването на структурата и свойствата на повърхността на катализаторите чрез ИЧ спектри на адсорбирани съединения е известно под името „метод на молекулите-тестове“ [1–5]. В зависимост от начина на взаимодействието на „молекулата-тест“ с повърхността, една или повече от „груповите честоти“ (ивици) се променят (отместват) в определена степен или възникват нови. Важна предпоставка при използването на „молекули-тестове“ е адсорбцията им да води до определени повърхностни съединения (известен състав и структура). Естествено, при изследване на различни по състав и структура адсорбенти (катализатори) с оглед характеризирани на предполагаеми повърхностни свойства и центрове могат да бъдат използвани различни молекули-тестове.

С този метод може да бъде изследвано, например, присъствието и силата на различни киселинни или основни центрове на повърхността на оксидни катализатори чрез адсорбция на амоняк [1,2,5,16], пиридин [1,2], бензол [1,2,4], алкохоли [1,2,5], ненаситени въглеводороди [1,2,5], CO [1–7,17,18]. По степента на отместване на съответни ивици се съди за вида и обкръжението на предполагаемите активни центрове и възможното им участие в каталитичния процес.

Една от най-често използваните „молекули-тестове“ е CO. Илюстрация за възможностите, които дава изследване на адсорбцията му, е фиг. 5. След адсорбцията на CO върху TiO_2 , появата в спектъра на две ивици в областта на валентните трептения C–O свидетелства за присъствие на два типа Ti^{4+} йони на повърхността (два вида Люисови киселинни центрове), докато след адсорбция на NH_3 и пиридин се наблюдава само по една ивица за Люисови киселинни центрове [16].

Изключително полезен е методът „молекула-тест“ при изследване на структурата на повърхността и възможните каталитично активни центрове при нанесените метални катализатори. Началото е поставено с класическите изследвания на Eischens и сътр. на нанесени Pt и Pd чрез адсорбция на CO [9,10]. В свободно състояние молекулата на CO има характеристична ивица при 2143 cm^{-1} . След адсорбция върху нанесен метален катализатор (Ni, Pd, Pt, Ru, Co и др.) в ИЧ спектър могат да се появят ивици в три основни области – $2200\text{--}2000$, $2000\text{--}1800$ и $1700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Ивиците в



Фиг. 5. ИЧ спектри след адсорбция на „молекули-тестове“ върху един и същ образец от TiO_2 (анатаз) (по К. Хадживанов [16])

първите две области са отнесени към т. нар. „линейни“ и „мостови“ форми на адсорбция на CO, съответно [9]. В зависимост от количеството адсорбиран CO, вида на метала, начина на обработка на катализатора, условията на адсорбция (температура, налягане), ИЧ спектър свидетелства за наличието на различни адсорбционни центрове, които могат да играят определена роля в съответен каталитичен процес. Най-общо казано, степента на отместване на ивицата на адсорбирания CO се явява изключително чувствителна мярка за вида и степента на взаимодействието адсорбат-адсорбент, а косвено – и на адсорбционния център с обкръжаващите го атоми. Например, наличието в ИЧ спектър на нанесен метален катализатор след адсорбция на CO на ивица/и в областта 2100–2200 cm^{-1} свидетелства в много случаи за наличието на метални йони на повърхността на катализатора – резултат от подготовката, активирането, реакционната среда, условията на работа [1–7, 10, 18–23] на катализатора. Положението на ивиците зависи и от заряда на йоните. Анализът на измененията в броя и положението на ивиците в областта 2100–1800 cm^{-1} на спектъра след адсорбция на CO върху нанесени моно- и биметални катализатори е основа за изясняване на състава и структурата на повърхността на метала в тях [1–5, 9, 10, 21, 24–28], за изясняването на т. нар. „ансамблов“ и „лиганден ефект“ [29–31] в катализа.

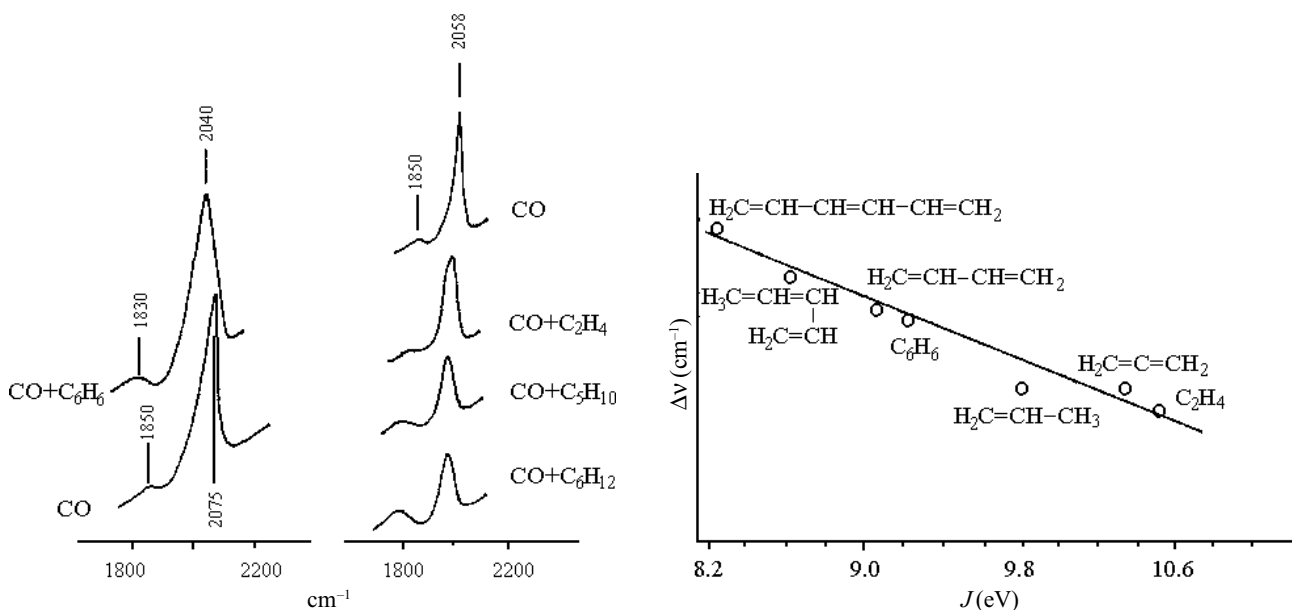
Съществена информация може да се получи при изследване на коадсорбцията на „молекули-тестове“ – потенциални реагенти в конкретна каталитична реакция – напр. CO и водород, кислород, въгледород, NO. Резултатите позволяват характе-

ризиране на състоянието на повърхността на катализатора от една страна, а от друга – на характера и степента на взаимодействие на реагента с катализатора. В някои случаи адсорбцията на един от реагентите е в състояние да предизвика дори реконструкция на част от повърхността на нанесения метал.

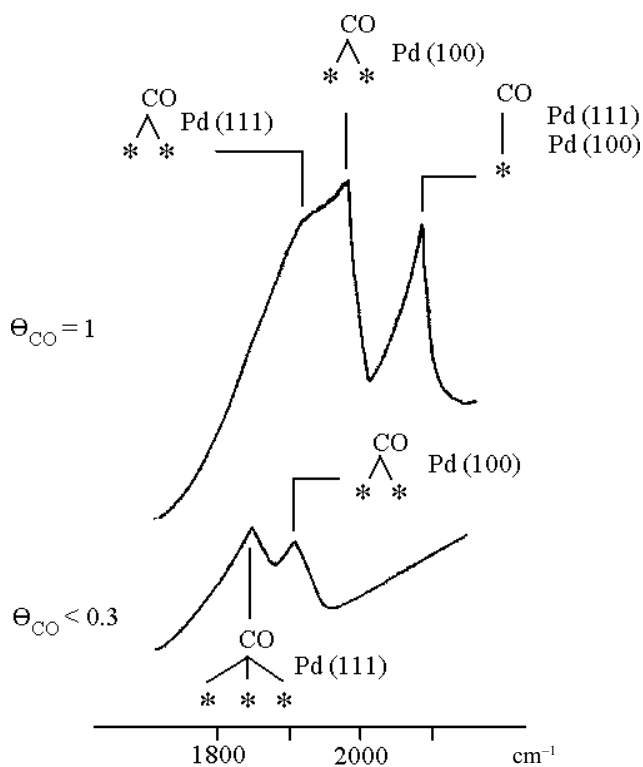
Чрез коадсорбция на CO и въгледороди, например, е доказано, че ненаситените и ароматните въгледороди могат да се адсорбират асоциативно с образуване на π -връзка между двойната C=C връзка и повърхностните метални атоми [32–35]. Ивицата на адсорбирания CO се отмества към по-малките вълнови числа (т. нар. „червено отместване“ вследствие на пренос на електронна плътност от така адсорбирания въгледород към метала), а степента на отместване корелира добре с йонизационния потенциал на съответния въгледород (фиг. 6) [35].

ИЧС е изключително информативен метод при изследване на каталитични процеси с участие на самата „молекула-тест“. Получената информация за начина на взаимодействие на всеки от адсорбатите с катализатора има пряко отношение към възможното взаимодействие помежду им, механизма и селективността на каталитичния процес. При коадсорбцията на CO и водород (етап от каталитични реакции на хидриране на CO) върху нанесени Pd катализатори повърхността е заета предимно с CO. Възможните начини на взаимодействие на CO с металните атоми от повърхността е показана на фиг. 7.

При коадсорбцията на водород, когато се създадат условия за разтварянето му в метала, се полу-



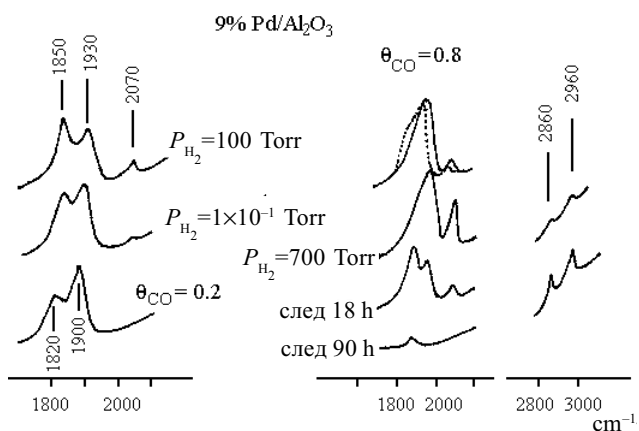
Фиг. 6. ИЧ спектри след коадсорбция на CO и различни въгледороди върху Pt/Al₂O₃ и зависимост на отместването на ивицата на адсорбирания CO от йонизационния потенциал на коадсорбирания въгледород (по A. Palazov et al. [35])



Фиг. 7. ИЧ спектри след адсорбция на CO върху 9% Pd/Al₂O₃ при различни условия и отнасяне на ивиците към определени повърхностни форми (по A. Palazov et al. [25])

чава реконструкция на част от повърхността на металните частици, за което свидетелства измененото съотношение между интензивностите и положението на съответните ивици (фиг. 8).

Спектрите, показани на фиг. 8, илюстрират добре и част от възможностите, които ИЧС дава за разкриване на механизма на каталитични реакции (напр. етапа АК → ВК). Ивиците в областта 3000–2800 cm⁻¹ са идентифицирани като трептения в метоксилна група, адсорбирана върху носителя [36]. Спектрите показват, че е възможно да се установят междинни съединения в каталитичния про-



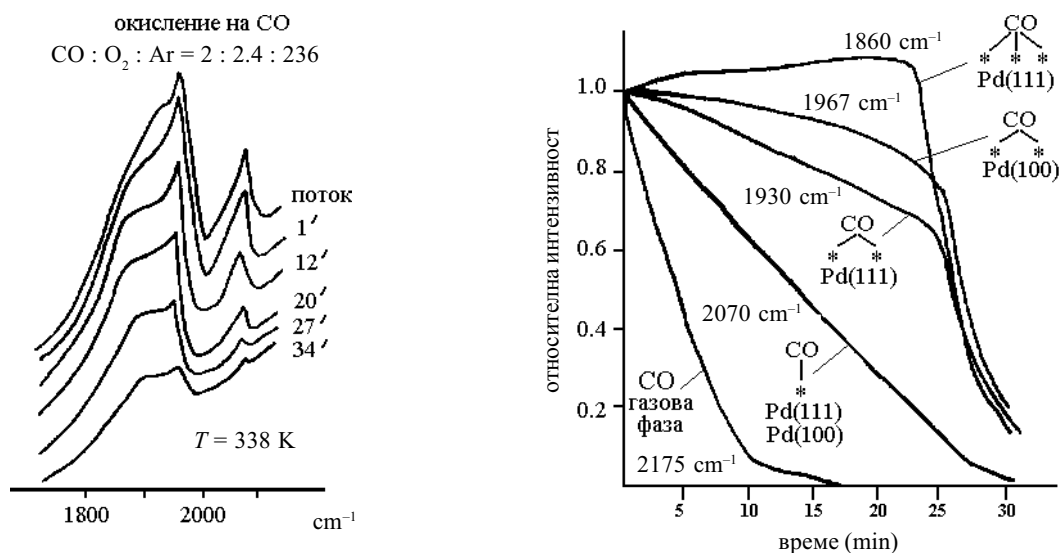
Фиг. 8. ИЧ спектри след коадсорбция на CO и H₂ върху 9% Pd/Al₂O₃ (по A. Palazov et al. [36])

цес в условия, благоприятни за „спиловер“ на група атоми от метала към носителя, който играе роля на уловка, и обратно (спектърът показан с пунктир на фиг. 8). Съставът на междинните съединения свидетелства за протичане на реакцията на хидриране на CO върху Pd по асоциативен механизъм (връзката C–O се запазва до определен етап от хидрирането). Необходимо е да се изследва и преценява конкретно и „инертността“ на носителя. Чрез ИЧС е възможно да се установи и дали (в зависимост от реакционните условия) съществува възможност за „спиловер“ на междинни съединения от метала към носителя, където те да реагират [37], т. е. да се провери съществува ли паралелен механизъм на каталитичния процес.

Възможностите на ИЧ спектроскопия при изследване на каталитични процеси особено ясно изпъкват, когато методът се използва в условия на т. нар. „реален катализ“. В това отношение методът почти няма конкурент сред другите използвани за решаване на някои проблеми на катализа. При подходящо апаратурно оформление и вариране на условията, в съчетание и с други методи на анализ (газова хроматография, маспектрометрия, ТПД, ТПР и др.), може да се получава информация за вида и свойствата на адсорбираните съединения, за състоянието и промените на повърхността на катализатора, вида и свойствата на вероятни междинни повърхностни съединения.

При реакция на CO и кислород върху Pt и Pd е установено, че в зависимост от условията (температура, налягане, състав на реакционната смес) повърхността на метала може да бъде покрита в различно съотношение между реагиращите вещества. В зависимост от състава и структурата на адсорбционния слой реакцията може да протича по различен механизъм. Установеното постоянство в положението на ивиците за адсорбиран CO при намаляване на покритието му в хода на реакцията (фиг. 9) свидетелства за структура на адсорбционния слой, при която двата адсорбата образуват отделни повърхностни фази (формират се т. нар. „острови“) и реакцията протича по границите им [38].

При изследване в реакционни условия на механизма на селективна редукция на NO с CO върху CuCo₂O₄/γ-Al₂O₃ при по-ниска температура е установена взаимностимулирана адсорбция на компонентите, като спектрите съответстват на образуване на междинни повърхностни комплекси с участие на двата компонента на реакционната смес върху съседни активни центрове по повърхността на катализатора – т. е. реакцията протича по асоциативен механизъм. Над определена температура спектрите свидетелстват за образуване на повърхностни съединения с участие на метални



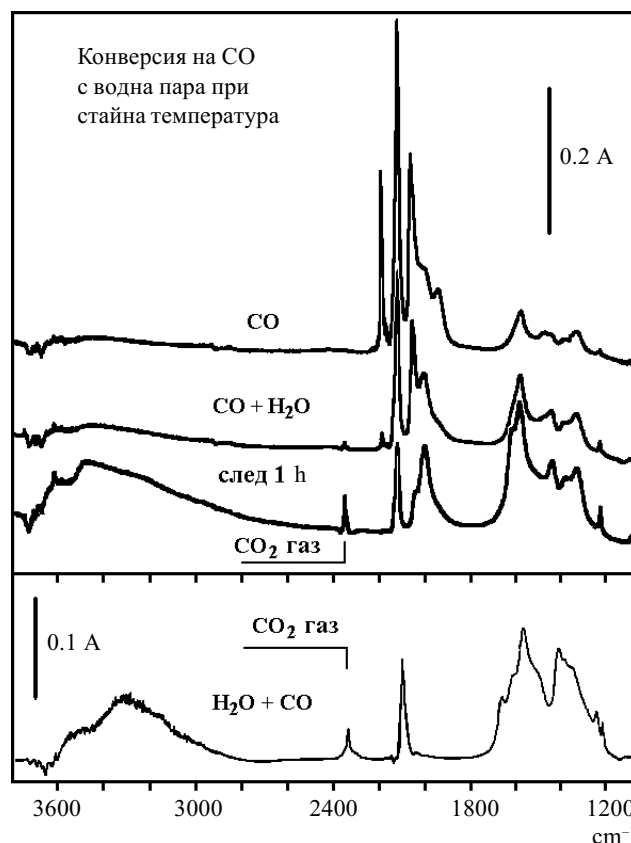
Фиг. 9. ИЧ спектри при окисление на CO върху 5% Pd/Al₂O₃ (записвани периодически след спиране на потока от CO) и изменение на интензивността на ивиците на съответни повърхностни форми на CO (по G. Kadinov et al. [38])

йони от повърхността в друго валентно състояние – т.е. протичане на реакцията по редокс механизъм [39].

По-горе бе споменато, че след адсорбция на CO върху нанесени на оксиден носител метални катализатори могат да бъдат наблюдавани ивици в областта 1200–1700 cm⁻¹. По аналогия с ИЧ спектри на различни карбонати, бикарбонати и формиати на съответни метали тези ивици са били идентифицирани като т. нар. „повърхностни карбонатни структури“ [1, 2]. Появата им при адсорбция на CO или CO₂ и при коадсорбция на CO (CO₂) и водород, кислород, вода и въглеродороди в определени условия може да покаже, че носителът играе определена роля – или като самостоятелна, активна в определена степен част от катализатора, или като фаза, върху която могат да бъдат „уловени“ (стабилизирани) и впоследствие регистрирани междинни съединения, образувани на определен стадий на каталитичния процес. Например, установена е висока каталитична активност на нанесени златни катализатори в конверсията на CO с водна пара. Реакцията протича със забележима скорост още при стайна температура върху Au/TiO₂ [40]. Изследванията с ИЧ свидетелстват за необходимостта от адсорбция на водата върху определени центрове по повърхността на металните частици (фиг. 10). Същевременно, носителът има определена роля в каталитичния процес – предоставяне на центрове за адсорбция на междинните съединения (карбонатни, бикарбонатни, формиатни и др. структури), които се разлагат с отделяне на продукта на реакцията (CO₂).

Съществена информация се получава при използването на ИЧС в нестационарни условия (осцила-

ции в скоростта на реакцията, метод на отклика и др.) [41–43]. Получената по този начин комплексна информация позволява с много по-голяма увереност да се правят предположения и заключения относно механизма на каталитичните процеси. В послед-



Фиг. 10. ИЧ спектри при КВОВП върху Au/TiO₂ при стайна температура в зависимост от последователността на внасяне на реагентите в системата (по F. Vocuzzi et al. [40])

ните години този подход в използването на ИЧС намира все по-широко приложение.

Дотук накратко бяха представени възможностите на ИЧС за приложение в катализа чрез качествено сравняване на спектрите, получени преди и след адсорбция или по време на каталитична реакция, с тези на участващите и други индивидуални вещества. По-пълна информация за процесите, които протичат след адсорбция на повърхността на катализатора, и за възможните промени в адсорбционния слой може да се получава, ако едновременно с проследяване на промените в положението на ивиците се прави анализ и на изменението на интензивността им. Известно е, че интензивността на ивиците е в квадратична зависимост от производната на диполния момент по съответната „нормална“ координата:

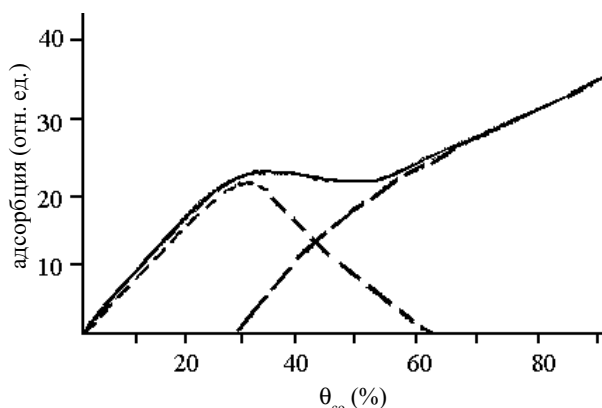
$$A = K(\partial\mu/\partial q)^2, \quad (5)$$

където A е интегралната интензивност на ивицата.

Тази зависимост се проявява още по-силно, когато при адсорбцията могат да се очакват съществени изменения в структурата на молекулите на адсорбата под действието на полето на адсорбента.

Използването на количествени характеристики на инфрачервените спектри (данните за интензивността на определени ивици) има пряко отношение към определяне на броя на различните центрове на адсорбция, а в някои случаи и за измерване на скоростта на реакцията. За съжаление, в много случаи адсорбционните коефициенти не са постоянни нито с изменение на количеството адсорбирани молекули на повърхността, нито с изменение на вида на адсорбционния център при реализиране на един и същ вид повърхностно съединение (структура). Съществен проблем представлява определянето на броя на адсорбираните молекули на повърхността на катализатора (необходимо условие за използване на закона Буге–Ламбер–Беер). Като илюстрация за затрудненията, които могат да възникнат при получаване на количествени данни, е изследването с отражателно-адсорбционна ИЧС на адсорбцията на СО върху равнината 4(111)×(100) на Pt монокристал [44]. На фиг. 11 с пунктир е показано изменението на интензивността на ивиците за съответни форми на адсорбирания СО с нарастване на покритието.

При използването на ИЧС за получаване и на количествени данни е необходимо съчетаване на метода с хемосорбционни измервания [1,10]. По този начин са определени, макар и в относителни стойности, адсорбционните коефициенти за различните форми адсорбиран СО върху нанесени Pd катализатори (вж. фиг. 7) [25]. Получените данни са използвани, за да се анализира структурата на

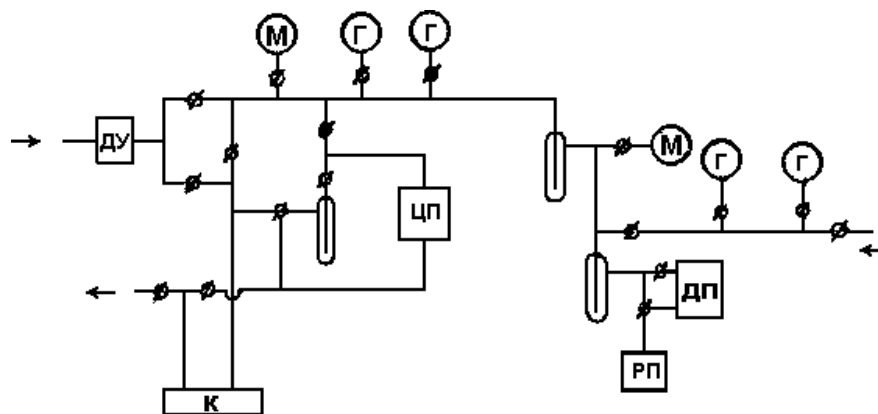


Фиг. 11. Зависимост на интегралната интензивност на ивиците в областта 2000–2100 cm^{-1} от покритието (по В. Е. Hayden et al. [44])

повърхността на различни по дисперсност метални частици. Установено е, че относителната представеност на равнините (111) и (100) по повърхността им зависи от дисперсността. Като следствие – повърхностната плътност на металните атоми за различни по размер частиците може да бъде различна от общоприеманата средноаритметична за равнините (111), (100) и (110) [25].

Естествено, желанието да се получи максимална информация чрез използването на ИЧС за решаване на определен проблем трябва да се съобразява и с определени изисквания и особености при апаратурното оформление на изследването. Много трудно (ако не и невъзможно) е да се построи апаратура, която да осигури възможност за получаване на цялата търсена информация (от състав, свойства, формиране и изменения на повърхността на катализатора, различни форми на взаимодействие на изходните вещества с катализатора и помежду им в адсорбирано състояние, вид на междинните повърхностни съединения до състав и структура на крайните продукти), като при това се отчита влиянието на всички възможни параметри (температура, налягане, състав на изходната смес) върху каталитичния процес. В практически план, голяма помощ при подбор на конкретно апаратурно оформление може да окаже наскоро публикуваният обзор на J. Ruzckowski [7]. На фиг. 12 е показана принципната схема на използваната в ИК–БАН апаратура, която е сравнително проста за изпълнение (стъклена), и позволява работа в сравнително голям диапазон от експериментални условия и използване на много от представените възможности на ИЧС в областта на катализа.

С всичко казано дотук искам да подсказва, че използването на ИЧ спектроскопия в областта на катализа ще се увеличава. Богатството на възможности на метода, развитието му и слож-



Фиг. 12. Принципна схема на апаратура за изследване чрез ИЧ спектроскопия на адсорбцията и на каталитични реакции
 К – спектрална кювета, М – манометър, Г – балони с газове, ДУ – дозиращо устройство за газови смеси, РП – ротационна помпа за нисък вакуум, ДП – дифузионна помпа за висок вакуум, ЦП – циркуляционна помпа в контура на спектралната кювета

ността на обектите на изследване, обаче, обуславя необходимостта от добре подготвени специалисти в областта на химията и ИЧ спектроскопия, постоянно разширяване на знанията за теоретичните основи и възможностите на други, станали вече традиционни, физични методи в областта на химията на повърхността, обогатяване на информацията за нови материали с възможности за приложение като каталитични системи и нови методи за изследвания. Развитието в страната на научните изследвания в катализа с използване на ИЧ започва в 60-те години на миналия век. Създадена е добра основа (преди всичко като кадри) и потенциал за развитие. Едно разширяване на изследванията в областта на катализа ще има непосредствено отражение върху развитието и оптимизацията на много технологични процеси в индустрията и при решаването на много проблеми, свързани с опазването на околната среда.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Little, 'Infrared Spectra of Adsorbed Species', Academic Press, London, 1966.
2. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, „Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ“, Москва, Наука, 1972.
3. R. F. Willis, A. A. Lukas, G. D. Mahan, in 'The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis', Vol. 2, Ch. 2, Eds. D. A. King, D. P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam, 1983.
4. Н-Р. Boehm, Н. Knozinger, in 'Catalysis. Science and Technology', Vol. 4, Ch. 2., Eds. J. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
5. А. А. Давыдов, „ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов“, Наука, Новосибирск, 1984.
6. J. W. Niemantsverdriet, 'Spectroscopy in Catalysis: An Introduction', VCH, Weinheim, 1993.
7. J. Ryczkowski, Catal. Today, 68 (2001) 263.
8. А. Н. Теренин, Ж. физ. хим., 14 (1940) 1362.
9. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis, J. Chem. Phys., 22 (1954) 1786.
10. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, Adv. Catal., 10 (1958) 1.
11. А. А. Spojakina, N. G. Kostova, I. N. Yuchnovski, D. M. Shopov, Appl. Catal., 39 (1988) 333.
12. M. Kantcheva, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, J. Catal., 134 (1992) 299.
13. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, in 'Heterogeneous Catalysis' (Proc. 9 Int. Symp. Heterogen. Catal., Varna 2000), Eds. L. Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov, Institute of Catalysis, Bulg. Acad. Sci., Sofia, 2000, p. 725.
14. D. Damyranov, L. Vlaev, Bull. Chem. Soc. Japan, 56 (1983) 1841.
15. Л. Т. Влаев, Дисертация, ВХТИ, Бургас, 1984.
16. К. Хаджииванов, Дисертация, ИОНХ, БАН, София, 1989.
17. К. Хаджииванов, М. Kantcheva, D. Klissurski, A. Davidov, in 'Heterogeneous Catalysis' (Proc. 7th Intern. Symp. Heterogen. Catal., Bourgas, 1991), Part I, Eds. L. Petrov, A. Andreev, G. Kadinov, p. 157.
18. К. Хаджииванов, D. Klissurski, Bulg. Chem. Commun., 30 (1998) 159.
19. A. Palazov, C. C. Chang, R. J. Kokes, J. Catal., 36 (1975) 338.
20. A. Palazov, G. Kadinov, Ch. Bonev, R. Dimitrova, D. Shopov, Surf. Sci., 225 (1990) 21.
21. К. Хаджииванов, J.-C. Lavalley, J. Lamotte, F. Mauge, J. Saint-Just, M. Che, J. Catal., 176 (1998) 1901.
22. К. И. Хаджииванов, Дисертация, ИОНХ, БАН, София, 2000.
23. S. Todorova, V. Zhelyazkov, G. Kadinov, React. Kinet. Catal. Lett., 57 (1996) 105.
24. R. van Hardeveld, F. Hartog, Adv. Catal., 22 (1972) 75.
25. A. Palazov, G. Kadinov, Ch. Bonev, D. Shopov, Surf. Sci., 188 (1987) 505.
26. M. S. Kharson, G. Kadinov, A. Palazov, React. Kinet. Catal. Lett., 10 (1979) 267.
27. G. Kadinov, H. Praliaud, M. Primet, G. A. Martin, Appl. Catal., 10 (1984) 63.
28. A. Palazov, Ch. Bonev, G. Kadinov, D. Shopov, G. Lietz, J. Völter, J. Catal., 71 (1981) 1.
29. Y. Soma-Noto, W. M. H. Sachtler, J. Catal., 32 (1974) 315.
30. J. H. Sinfelt, Acc. Chem. Res., 10 (1977) 15.
31. R. Burch, Acc. Chem. Res., 15 (1982) 24.

32. M. Primet, J. M. Basset, M. V. Mathieu, M. Prettre, *J. Catal.*, 29 (1973) 213.
33. A. Palazov, *J. Catal.*, 30 (1973) 13.
34. A. Palazov, Ch. Bonev, D. Shopov, M. S. Kharson, I. M. Fialkova, S. L. Kiperman, in 'Heterogeneous Catalysis', Proc. IV Intern. Symp. Varna, 1979, Part 1, p. 319.
35. A. Palazov, A. Sárkány, Ch. Bonev, D. Shopov, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 108 (1981) 343.
36. A. Palazov, G. Kadinov, Ch. Bonev, D. Shopov, *J. Catal.*, 74 (1982) 44.
37. G. Kadinov, Ch. Bonev, S. Todorova, A. Palazov, G. Lietz, J. Völter, *J. Molec. Catal.*, 83 (1993) 157.
38. G. Kadinov, S. Todorova, A. Palazov, in 'Proc. 10th Intern. Congr. Catal., Budapest, 19–24 July 1992', Part C, Eds. L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tetenyi, Akademiai Kiado, Budapest, 1993, p. 2817.
39. D. Panayotov, V. Matyshak, A. Sklyarov, A. Vlasenko, D. Mehandjiev, *Appl. Catal.*, 24 (1986) 37.
40. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.*, 188 (1999) 176.
41. G. B. Kadinov, S. Zh. Todorova, *Bulg. Chem. Commun.*, 30 (1998) 518.
42. K. K. Tenchev, L. A. Petrov, G. A. Savelieva, A. S. Sass, *Appl. Catal. A: General*, 83 (1992) 31.
43. S. S. C. Chuang, M. A. Brundage, M. W. Balakos, G. Srinivas, *Appl. Spectrosc.*, 49 (1995) 1151.
44. B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw, R. G. Greenler, *Surf. Sci.*, 149 (1985) 394.

*Постъпила на 28.05.2001 г.
Рецензирана на 31.10.2001 г.*

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO CATALYSIS

G. KADINOV

*Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences,
1113 Sofia, Bulgaria
Fax: (+359 2) 756116, e-mail: kadinovg@ic.bas.bg*

ABSTRACT

A short review is presented on the application of infrared spectroscopy to catalysis with emphasis on the principal stages in the studies of heterogeneous catalytic reactions. Examples are given (mainly from the research activity of Bulgarian scientists) that show the modes, basic problems and approaches in applying this method to characterise reactants, catalysts, adsorption and desorption processes, formation and conversion of intermediates, studies on reaction mechanisms. The review is aimed at revealing that IR spectroscopy, in its 60-year history of application in catalysis, is now probably the most informative, powerful, fruitful, flexible, and convenient method for use in wide range of experimental conditions.

Keywords: IR spectroscopy, catalysis, adsorption, catalyst characterisation, catalytic reaction mechanism.