

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН**

Е.А. ПАУКШТИС

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ.
ПРИМЕНЕНИЕ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

ISBN 978-5-9902557-2-2



**Новосибирск
2010 г.**

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

Е.А. ПАУКШТИС

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ.
ПРИМЕНЕНИЕ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

Новосибирск

2010 г.

УДК 544.174.3

ББК 22.34

Научно-образовательное пособие создано в результате проведения НИР в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 гг., Государственный контракт № П253

Паукштис Е.А.

Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии.

В пособии кратко изложен материал, который направлен на освоение практических методов исследования поверхности твердых катализаторов, в том числе бифункциональных. В нем, в доступной форме, излагаются особенности использования ИК спектроскопии для изучения поверхностных явлений, описаны наиболее важные отличия дисперсионной и фурье спектроскопии, а также обращается внимание на ошибки, которые следует избегать при самостоятельном освоении метода.

Для студентов, аспирантов и исследователей в области катализа, использующих методы оптической спектроскопии для изучения поверхности твердых катализаторов.

55 стр., 31 ил., 9 библиогр.

ISBN 978-5-9902557-2-2

Рецензент

д-р хим. наук, профессор О.Б.Лапина

ISBN 978-5-9902557-2-2

© Паукштис Е.А., 2010

© Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010

Введение

В настоящее время методы оптической спектроскопии занимают большое место в исследованиях в области гетерогенного катализа. Физическая основа методов состоит в исследовании процессов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Среди этих процессов можно выделить возбуждения молекул и атомов (ионов) светом в видимой ультрафиолетовой области, когда происходит переход электронов с внешних заполненных оболочек молекул и атомов на ближайшие незаполненные атомные или молекулярные орбитали. Если вследствие такого перехода наблюдается поглощение энергии падающего излучения, то это называется электронной, УФ-вид (UV-Vis) спектроскопией поглощения. Если процесс сопровождается испусканием света от образца на других длинах волн, то это называется флюоресценцией. Если в спектре испускания облучаемого монохроматическим светом наблюдаются линии отвечающие комбинации частот исходного излучения с частотами отвечающими колебательным переходам, то это спектроскопия комбинационного рассеяния или Рамановская спектроскопия. Методы УФ-вид спектроскопии поглощения эффективно используются при исследовании органических соединений и ионов переходных элементов, как в твердых катализаторах, так и в растворах. Кроме того, УФ-вид спектроскопия поглощения эффективно используется при исследовании малых частиц (плазмонный резонанс) и кластеров металлов. Флюоресценция позволяет эффективно идентифицировать дефектные состояния в структуре кристаллических веществ, хотя выявление структуры этих дефектных состояний представляет собой очень сложную, подчас не решаемую, проблему. Рамановская спектроскопия может быть эффективно использоваться при изучении колебательных состояний комплексов в водных растворах, но весьма ограничена в применении к твердым порошкообразным материалам из-за наложения на эффект Рамана эффекта флюоресценции. Последний генерирует излучение от образца приблизительно в 1000 раз более интенсивное и

затрудняет съемку спектров. Все перечисленные выше методы не имеют особой специфики применения в гетерогенном катализе по сравнению с другими разделами химии и поэтому в данном методическом пособии практически не рассмотрены. Теоретические основы перечисленных выше методов подробно изложены в курсах строения вещества и также полностью исключены.

Метод колебательной спектроскопии (ИКС), основан на исследовании поглощения электромагнитного излучения с веществом в ИК диапазоне. Поглощение в этой области обусловлено с колебательными переходами в молекулах и кристаллах. В настоящее время этот метод является наиболее используемым в гетерогенном катализе. Он имеет специфику применения, отличающуюся от применения ИКС в органической и неорганической химии и поэтому в данном методическом пособии описан подробно. Теоретическая база метода колебательной спектроскопии в данном пособии исключена, по той же причине, что и для методов УФ-Вид, рамановской спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии. Во введении напоминаются лишь некоторые, наиболее важные положения.

Ключевые определения

Длина волны (λ) излучения – нм, микрон,

Волновое число (ν) – см^{-1} , кК , определяется числом длин волн укладывающихся в 1 см.

Пропускание (T) – отношение интенсивности светового потока прошедшего через образец к его исходной интенсивности – %

Поглощение (A) – доля света поглотившаяся образцом (в современной литературе определяется следующим образом $A = \log_{10} (T_0/T)$)

Валентное колебание – колебание вдоль валентной связи фрагмента M1-M2 (рис. 1)

Деформационное колебание – колебания приводящее к изменению угла между валентными связями во фрагменте, содержащем не менее 3 атомов (рис. 1).

Составные колебания – колебания которые включают в себя изменения длин валентных связей и углов между ними.

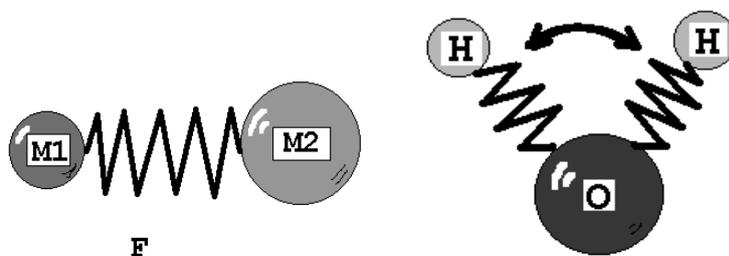


Рис. 1. Механическое представление валентных и деформационных колебаний в двух и многоатомных молекулах.

В гармоническом приближении (см. красную кривую на рис. 2 приведенном ниже) частота определяется уравнением $\omega = \kappa\sqrt{F/\mu}$ где F – силовая постоянная (жесткость связи M1-M2), а μ – приведенная масса ($1/\mu = 1/M1 + 1/M2$). Отметим, что ω - обозначает гармоническую частоту, которая обычно измеряется в герцах. Величины ω и ν пропорциональны друг другу.

Число колебаний определяется формулами 3N-6 или 3N-5 для линейных молекул, где N число атомов в молекуле.

Истинный потенциал связи M1-M2 более точно описывается уравнением Морзе:

$$E(r) = D(1 - e^{-ax})^2, \quad \nu = d^2E/dx^2 = Da^2 \text{ для } x=0$$

где $x = (r-r_0)/r_0$, – относительное отклонение межатомного расстояния M1-M2 от равновесного D – энергия гомолитической диссоциации двухатомной молекулы.

Переход с основного состояния на первый возбужденный колебательный уровень называется основным тоном (На рис. 2 он обозначен величинами ω и ν , соответственно для гармонического приближения и истинного потенциала), а переходы на второй (ω_2 и ν_2) и дальнейшие уровни называются обертонами. В гармоническом приближении частота 1^{го} обертона точно равна удвоенной частоте основного тона и т.д. В реальных спектрах ν_2 всегда $< \omega_2$.

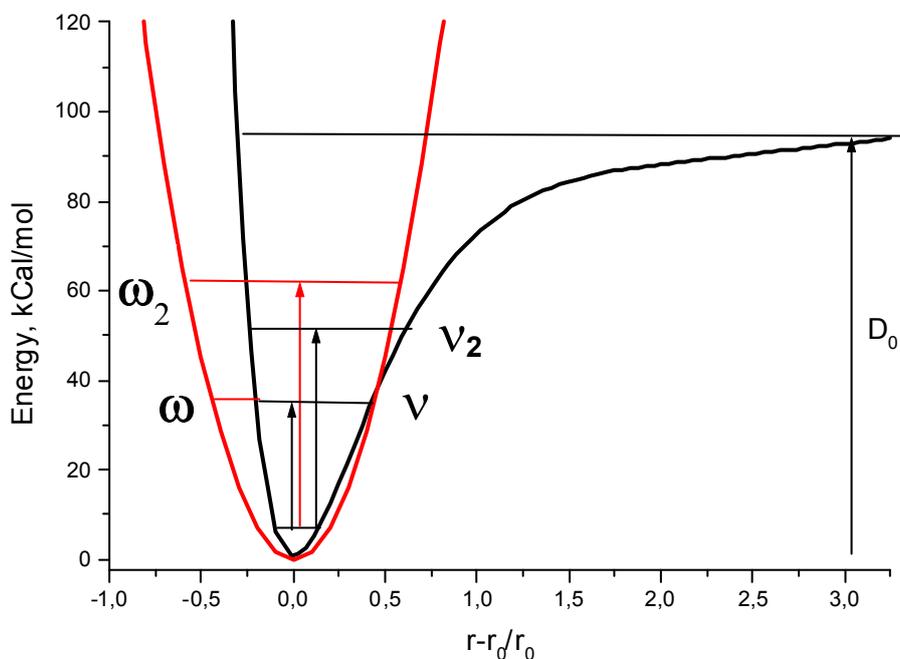


Рис. 2. Потенциальная энергия двухатомной молекулы в гармоническом потенциале и потенциале Морзе.

1. Техника для измерения оптических спектров, в том числе спектров адсорбированных молекул

1.1. Краткая историческая справка развития оптической спектроскопии для исследования явления катализа и адсорбции

Начало оптической спектроскопии можно отсчитывать от 1672 года, когда Ньютон с помощью стеклянной призмы разложил луч света в спектр. В 1801 году И.В. Риттер обнаружил УФ излучение по действию невидимых глазом лучей на химические вещества, а появление фотографии дало возможность фиксировать спектры в УФ и видимом диапазоне в виде полосы разделенной на светлые и темные участки. Именно тогда появился широко употребляемый в настоящее время термин полоса поглощения, поскольку спектр поглощения (или испускания от источника света) представлял собой набор светлых и темных полос на фотобумаге (рис. 3). На рисунке 3 также показано соответствие полос поглощения регистрируемых на современном оборудовании с линейчатым(полосатым) спектром снятом на фотобумаге. Возможность фиксации спектральной картины привело к бурному развитию спектроскопии в УФ-и видимом диапазонах. Уже в середине 19 века были измерены спектры излучения звезд, включая солнце, а к концу века на основании изучения спектров паров металлов были установлены закономерности положения полос поглощения, что в последствие оказалось одним из ключевых моментов создания квантовой теории строения вещества.

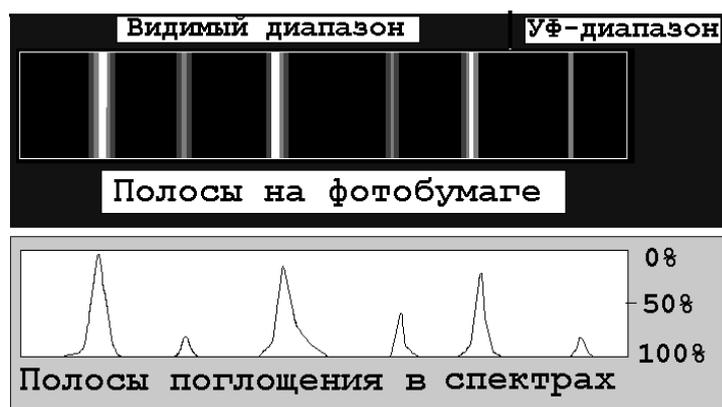


Рис. 3. Регистрация УФ-Вид спектров на фотобумаге и сопоставление с современным представлением оптических спектров.

Позднее было обнаружено, что видимый спектр имеет продолжение в красную и фиолетовую область. Затем были приняты следующие названия различных спектральных диапазонов. Диапазон видимого света отвечает спектральному участку 400-700 нм, (или $25000-14000 \text{ см}^{-1}$). Продолжение спектра в фиолетовую область от 190 до 400 нм ($54000-25000 \text{ см}^{-1}$) получило название ультрафиолетового спектра. Область от

700 нм до 100 мкм (14000 до 10 см^{-1}) называется инфракрасным диапазоном. В настоящее время этот диапазон разделен на три поддиапазона: ближняя ИК область (NIR) 700-2500 нм (14000 - 4000 см^{-1}), средняя ИК область (IR или MIR) 2.5-25 мкм (4000 - 400 см^{-1}), дальняя ИК область (FAR) 25-100 мкм (400 - 10 см^{-1}).

Развитие колебательной спектроскопии (ИКС) обусловлено прогрессом и оптики и химии. ИК излучение было открыто Гершелем в 1780 году, когда он положил термометр рядом с разложенной в спектр световой полосой солнечного света. Историю ИК спектрометров и ИК спектроскопии можно начинать с изобретения Лангелетом чувствительного приемника ИК излучения – боллометра (1880). Уже через 25 лет, в исследованиях Кобленца, были получены первые доказательства связи ИК спектров и строения молекул, и тогда спектроскопия в этом диапазоне была названа колебательной спектроскопией. В период с 1910 до 1939 года во многих университетах мира накапливался опыт измерения ИК спектров и сопоставления спектров и структуры веществ. Для этих целей, каждая исследовательская группа, конструировала свой спектрометр. Для практических целей – для качественного и количественного анализа органических соединений ИК спектроскопию начали использовать в лабораториях компании Dow Chemical в 1941 году. В период с 1939-1945 годы Герцберг опубликовал две ключевые монографии по ИК спектроскопии и Рамановской спектроскопии, в которых, по сути, полностью сформулирована современная теория колебательных спектров. Дальнейшее развитие теории колебательной спектроскопии состояло в сочетании квантовохимических расчетов с расчетами колебательных спектров и, следовательно, зависело от применения вычислительной техники.

Использование ИК спектроскопии в гетерогенном катализе было начато практически сразу после появления в лабораторной практике промышленных двухлучевых ИК спектрометров в 1947 году. В 1954 году были сняты первые ИК спектры адсорбированных молекул – аммиака на алюмосиликатном катализаторе крекинга и на оксиде алюминия. Особенно интенсивное применение ИК спектроскопии в адсорбции и катализе получило с началом промышленного производства Фурье ИК спектрометров. Данный класс светосильных приборов упростил процедуру приготовления образцов и позволил, даже не очень опытным спектроскопистам, получать качественные ИК спектры. В настоящее время в мире 20-25% публикаций в области гетерогенного катализа содержат результаты применения ИК спектроскопии.

1.2. Устройство и принцип работы ИК спектрометров

1.2.1. Двух лучевые ИК спектрометры

Для лучшего понимания основ спектроскопии, несмотря на фактический отказ от использования двух лучевых ИК спектрометров в современной практике, ознакомление с устройством этих приборов необходимо. Оптическая схема двух лучевого ИК спектрометра приведена на рисунке 4.

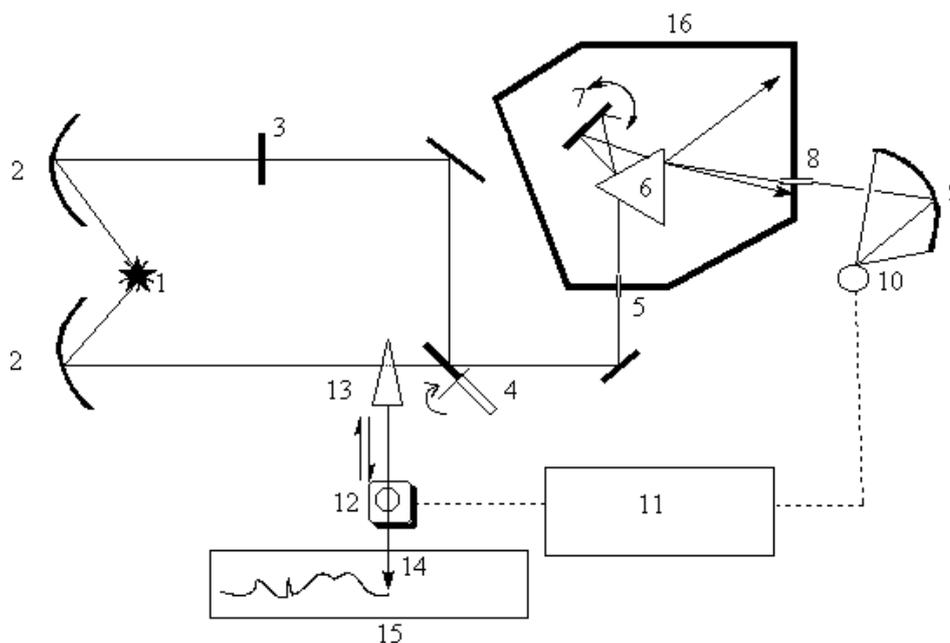


Рис. 4. Схема двухлучевого ИК спектрометра.

1. Источник излучения.
2. Фокусирующие зеркала.
3. Образец.
4. Вращающееся секторное зеркало.
5. Входная щель монохроматора.
6. Призма из монокристалла (NaCl, LiF, KBr).
7. Зеркало Литтрва.
8. Выходная щель монохроматора.
9. Фокусирующее зеркало.
10. Приемник излучения.
11. Усилитель сигнала.
12. Электродвигатель.
13. Измерительная диафрагма.
14. Перо самописца.
15. Диаграммная лента.
16. Термостатированный корпус монохроматора.

Прибор работает следующим образом. ИК излучение от нагретого до температуры около 1200 °С стержня (Он имеет название Глобар, изготовлен из карбида кремния и нагревается за счет проходящего тока низкого напряжения) с помощью фокусирующих зеркал направляется на образец (3) и на эталон. После этого оба луча направляются на вращающееся секторное зеркало с разных сторон, так что после этого зеркала в направлении входной щели монохроматора попеременно направляется луч света от образца или эталона. Частота вращения обычно составляет около 10 герц. Монохроматор чаще всего построен по следующей схеме. Входная щель вырезает узкую полосу света из падающего излучения и направляет свет на призму

разлагающую излучение в спектр, изготовленную из монокристаллов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Разложенный в спектр луч отражается от зеркала, называющегося зеркалом Литтрова, и снова проходит через призму на выходную щель. Развертка спектра осуществляется за счет поворота зеркала Литтрова. Такая схема позволяет получить хорошую развертку спектра при небольших размерах прибора. Свет, прошедший через выходную щель, фокусируется на приемнике излучения, который во многих приборах представлял собой батарею миниатюрных термопар, и тем самым преобразуется в переменный электрический ток, сила которого тем больше, чем больше различие в энергии излучения попадающего на приемник после прохождения эталона и образца. Далее, слабый переменный электрический ток в усилителе преобразуется в ток большой мощности, и этот ток управляет движением электродвигателя. Усилитель селективно настроен на частоту вращения секторного зеркала и этим значительно улучшается отношение сигнал – шум. Электродвигатель перемещает градуированную измерительную диафрагму в луче сравнения до тех пор, пока интенсивность излучения от образца и от эталона не окажется одинаковой. В этом случае переменный электрический ток становится равным нулю. Измерительная диафрагма представляет собой диск с клиновидными прорезями. Положение измерительной диафрагмы связано с положением пера самописца. Степень ослабления света прямо пропорциональна углу поворота измерительной диафрагмы. Такая схема позволила устранить проблему нелинейности связи между интенсивностью ИК излучения и температуры на термопарах приемника излучения. При изготовлении спектрометра необходимо точное нахождение двух положений измерительной диафрагмы: положения соответствующего 100% прохождению света через образец и положения полностью закрытого луча сравнения – нулевому значению коэффициента пропускания. Это обстоятельство не позволяет изготавливать диафрагмы линейные относительно шкалы оптической плотности, поскольку нулевое значение пропускания отвечает стремлению величины оптической плотности к бесконечности. По сути ИК спектр записывается в виде зависимости положения измерительной диафрагмы, градуированного в %, от поворота зеркала Литтрова. Поворот этого зеркала с помощью специальных фигурных дисков линейризуется относительно шкалы волновых чисел. Таким образом, двух лучевые спектрометры являются высокоточными механическими устройствами.

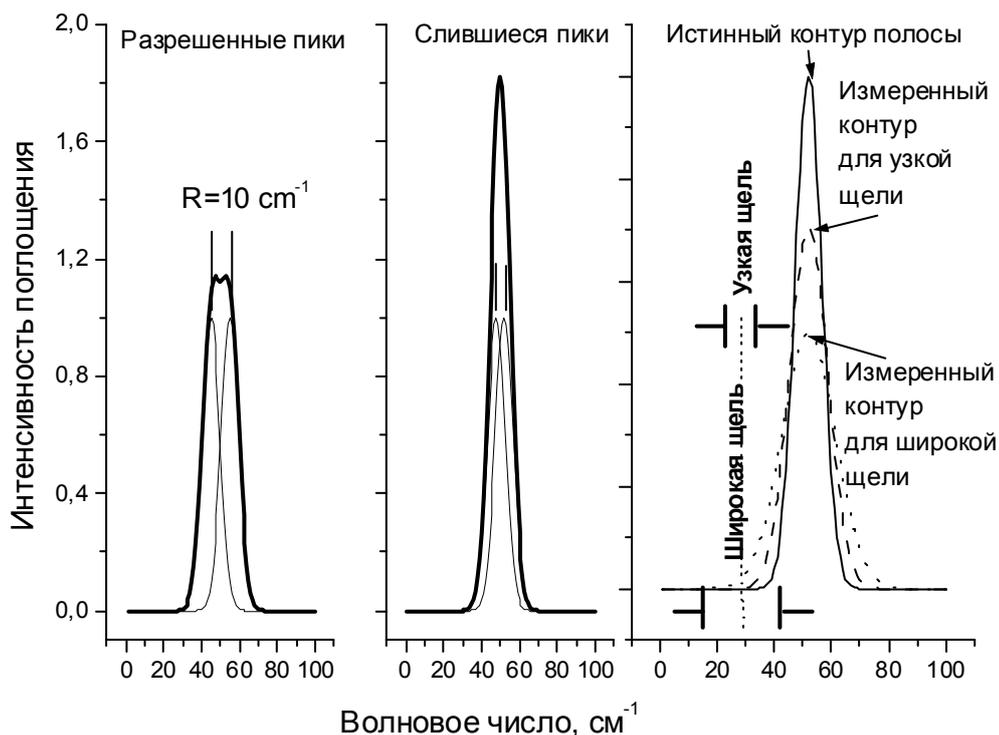


Рис. 5. Иллюстрация понятия разрешения в оптических спектрах, снятых на двухлучевых спектрометрах.

Устройство приборов определяет и такую характеристику спектра, как разрешение. Разрешением называется расстояние между двумя соседними пиками (полосами) при котором на приборе они записываются в виде двух максимумов. (См. рис. 5). Существует, критерий Релея, согласно которому два пика в спектре являются разрешенными если, полуширина каждого пика меньше, чем расстояние между максимумами. В ином случае они сливаются в один максимум. Полуширина пика определяется расстоянием между правым и левым крылом пика при интенсивности равной половине интенсивности в максимуме (спектры должны быть представлены в шкале оптической плотности). Полуширина непосредственно связана с величиной спектральной щели спектрометра (выходная щель). Чем шире щель, тем ниже разрешающая способность спектрометра. Но с уменьшением щели уменьшается регистрируемый сигнал и падает отношение сигнал-шум. Таким образом, рост разрешающей способности прибора всегда сопровождается увеличением шума и времени регистрации спектра. Кроме этого, изменение ширины щели сопровождается изменением пиковой интенсивности наблюдаемых полос поглощения (рис. 3, правая схема). Природу этого эффекта легко понять если полосу поглощения изменить на полосу излучения. Когда, в ходе развертки спектра широкая щель (положение которой

определяется геометрической серединой) начинает приближаться к линии излучения, часть энергии излучения начинает проходить через щель и фиксироваться приемником излучения значительно раньше, чем для узкой щели. В результате использование широкой щели сопровождается уширением измеряемой полосы поглощения и снижением ее пиковой интенсивности. Однако вся энергия излучения проходит и через узкую и широкую щель и поэтому интегральная интенсивность полосы является величиной постоянной.

Большинство используемых приборов работают в диапазоне среднего ИК излучения $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Точность определения коэффициентов поглощения около 1%, отношение сигнал шум составляет 200-300:1. Время регистрации полного спектра сильно зависит от разрешающей способности прибора и обычно 30-90 минут. Однако, настройка спектрометра на фиксированную длину волны позволяет регистрировать кинетику химических процессов проходящих за 10-20 секунд.

1.2.2. Фурье ИК спектрометры

Устройство устаревших двухлучевых приборов позволяет легко перейти к пониманию работы современных ИК Фурье спектрометров. Для любого типа приборов необходимо наличие трех компонент – источника излучения, приемника излучения и анализатора спектра (монокроматора в двухлучевых спектрометрах и интерферометра для Фурье спектрометров). Основа работы двухлучевых спектрометров состоит в том, что с помощью призмы или дифракционной решетки свет от источника разлагается (диспергируется) в спектр и сравниваются два спектра от источника излучения один после прохождения света через эталон, а второй после прохождения света через образец.

В Фурье спектрометрах спектр получают другим образом, с использованием интерферометра Майкельсона схема, которого представлена на рис. 6.

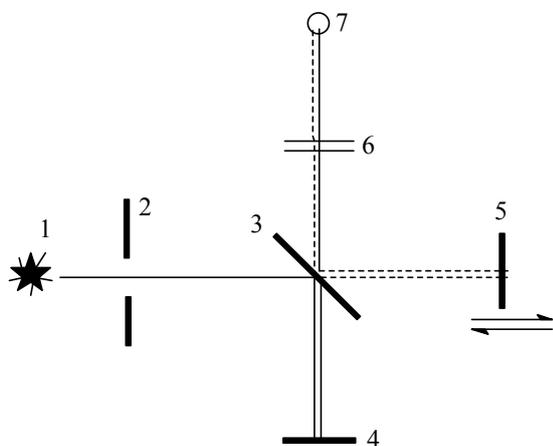


Рис. 6. Схема Фурье ИК спектрометра.

1. Источник излучения.
2. Апертурная диафрагма.
3. Светоделитель.
4. Неподвижное зеркало.
5. Подвижное зеркало.
6. Образец.
7. Приемник излучения.

Устройство интерферометра Майкельсона существенно проще чем устройство монохроматора. Свет от источника излучения проходит через апертурную диафрагму, которая служит только для ослабления света, с тем чтобы обеспечить на детектор попадала энергия не приводящая к искажению сигнала. После этого световой пучок попадает на светоделитель, который представляет собой полупрозрачное зеркало, например, пленку кремния или германия на прозрачной для ИК излучения (например, KBr или CsI) подложке.

Далее отраженный свет попадает на неподвижное зеркало, а прошедший свет (пунктир) попадает на перемещающееся зеркало. От обоих зеркал свет отражается на светоделитель и далее, по направлению к приемнику излучения идут отраженный луч от подвижного зеркала и прошедший луч от неподвижного зеркала. Эти два луча интерферируют между собой и интерферограмма, полученная регистрацией зависимости интенсивности света попадающего на приемник излучения от положения зеркала 5, запоминается в памяти вычислительной машины. Следует отметить, что вследствие того, что свет отраженный подвижным и неподвижным зеркалами дважды «взаимодействует» со светоделителем: один раз отражается, а второй раз проходит сквозь него, при использовании одного светоделителя возможно измерения ИК спектра в широком диапазоне, не менее чем $400\text{-}7800\text{ см}^{-1}$).

Для построения обычного ИК спектра в координатах интенсивность поглощения и волновое число необходимо точное измерение перемещения зеркала 5. Во всех приборах это делается с помощью опорного лазерного луча, который падает на перемещающееся зеркало. Интерферограмма от опорного луча представляет собой синусоиду, где расстояния между максимумами точно равно длине волны лазерного излучения, обычно это около 700 нм, или 0.7 мкм. При измерении максимумов, минимумов и нулевых точек (всего 4 точки) положение зеркала измеряется через каждые 0.175 мкм. Это достаточно при измерении ИК спектра, поскольку даже в высокочастотной области длина волны ИК света составляет 2.5 мкм.

Физическая основа получения ИК спектра из интерферограммы достаточно простая. Для монохроматического излучения интерферограмма представляет простую синусоиду. Для излучения состоящего из набора длин волн отдельные синусоиды суммируются в интерферограмму вид которой представлен на рис. 7. Выделение отдельных синусоид из суммарного спектра полностью эквивалентно разложению периодической функции в ряд Фурье. Именно это обстоятельство и послужило основанием для введения термина Фурье спектроскопия (FTIR). Если не углубляться в

математические основы Фурье преобразования, то на качественном уровне смысл этих преобразований сводится к следующему. Вправо и влево от максимальной точки интерферограммы (которая отвечает равенству расстояния подвижного и неподвижного зеркала от светоделителя) с шагом равным длине волны λ_i проводится суммирование (интегрирование) интенсивностей интерферограммы. Поскольку только для этой длины волны значения выделенной косинусоиды являются максимальными и положительными, а остальные длины волн вклад дают произвольный, то есть и положительный и отрицательный, в результирующую сумму дает вклад только косинусоида отвечающая величине λ_i , а вклады других длин волн зануляются. Такая процедура интегрирования проводится для всех длин волн с шагом равным 0,5 от заданного разрешения, которое определяется числом точек зарегистрированных в интерферограмме. Для построения спектра проводится нормировка всех найденных интегралов к 100%. Отсюда очевидно, что для повышения разрешения в Фурье спектроскопии необходимо накопление большего числа точек в интерферограмме, что можно достигнуть за счет увеличения длины хода подвижного зеркала. Теоретически, для измерения «идеального» спектра ход подвижного зеркала должен быть бесконечным. Очевидно, что это физически невозможно. Обрыв движения зеркала приводит к тому, что в рассчитанных спектрах появляются искажения, как правило, в виде появления рядом с узкими пиками отрицательных пиков или ложных пиков. Для подавления этого эффекта для расчетов спектров используются, так называемые, функции аподизации. Суть этих функций состоит в том, чтобы интенсивность интерферограммы к точкам, где начинается и заканчивается ее регистрация, была равна 0. Для этого измеренную интенсивность интерферограммы умножают на различные математические функции, которые обращаются в 0 в начальной и конечной точке. Это могут быть функции описывающие косинус, треугольник или трапецию, а также другие подобные функции. Это отражается в некотором уширении измеренных линий, но предотвращает появление ложных пиков.

С точки зрения устройства Фурье спектрометры более просты, чем двухлучевые спектрометры. Поскольку Фурье анализ представляет собой достаточно сложную математику, без появления доступных и быстродействующих вычислительных машин развитие Фурье спектроскопии было практически невозможно.

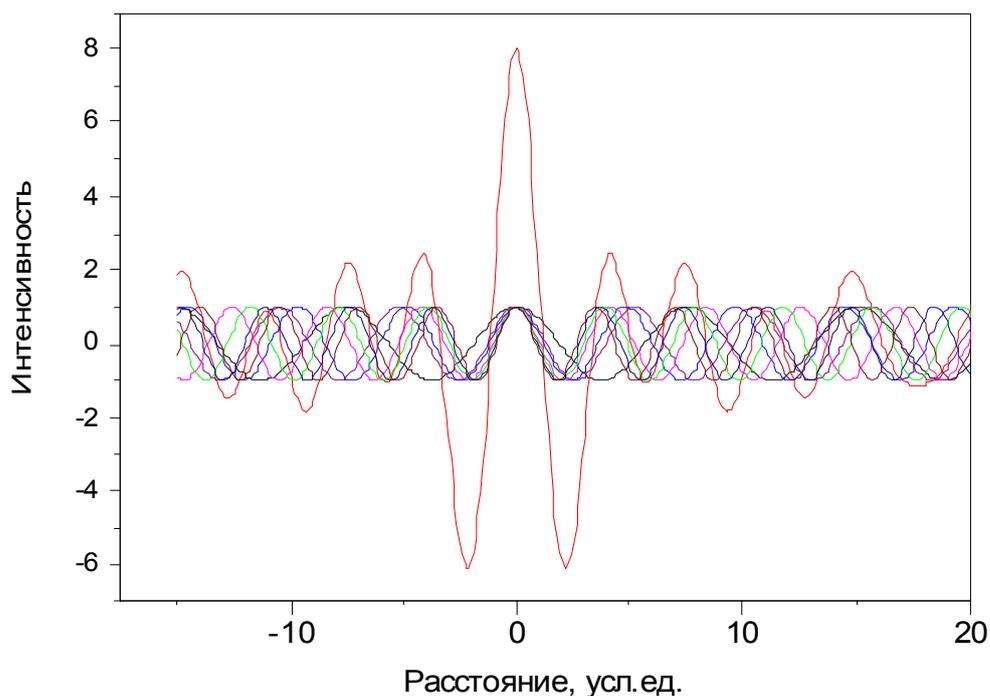


Рис. 7. Представление непрерывного спектра суммой синусоид и вид типичной интерферограммы.

Вычислительная машина проводит разложение интерферограммы в ряд Фурье, в котором коэффициенты разложения пропорциональны интенсивностям света попавшего на приемник излучения на разных длинах волн. Поскольку через интерферометр проходит свет большой интенсивности, то приемник излучения быстро и точно регистрирует интерферограмму и на современных приборах при разрешении около $2-4 \text{ см}^{-1}$ один ИК спектра снимается (сканируется) приблизительно за 1-2 секунды (для лучших образцов приборов до 80 спектров за 1 сек). При этом отношение сигнал-шум для одного скана имеет величину порядка 2000-3000. В конечном итоге, при накоплении нескольких десятков спектров (сканов) за 1 минуты, может быть снят весь спектр с точностью определения коэффициента пропускания порядка 0.001-0.0001%. Фактически спектр в ЭВМ запоминается как таблица интенсивностей зарегистрированных через фиксированное значение (шаг) волнового числа. Поскольку привычный вид ИК спектра как зависимость степени ослабления света от волнового числа получается расчетным путем на ЭВМ, то спектры могут быть представлены как в шкале пропускания, так и в шкале оптической плотности.

В настоящее время практически все исследования в области гетерогенного катализа проводятся с использованием ИК Фурье спектрометров. Выпуск двухлучевых ИК спектрометров прекращен полностью.

1.3. Методики подготовки образцов и способы измерения спектров, растворов, газов, порошков и адсорбированных на них молекул

В настоящее время в ИК спектроскопии используются различные методики измерения спектров растворов, газов, порошков и адсорбированных на них молекул и следовательно разные способы подготовки образцов для измерений. Эти методики можно разделить на три группы. Первая группа – включает в себя наиболее старые методы – методы пропускания (Transmittance mode). Вторая группа измерения спектров – методики НПВО или ATR (нарушенное полное внутренне отражение). И последняя группа – методики диффузного отражения (DRIFT). Рассмотрим эти методики более подробно.

Методики пропускания

Методика пропускания исторически является наиболее старой. При использовании этой методики образец в кювете помещают в рабочий луч спектрометра и измеряют отношение интенсивности света прошедшего через образец к интенсивности светового потока направленного на образец. При этом кювета представляет собой параллелепипед или цилиндр с плоскими передней и задней стенками для вхождения и выхода луча спектрометра перпендикулярного оси луча. Расстояние между входом луча в кювету и выходом называется оптический путь (l) (Рис. 8). Спектр обычно представляется или в виде зависимости коэффициента пропускания, измеряемого в %, ($T = I/I_0 \cdot 100\%$) или оптической плотности (A , от слова Absorbance, ранее было принято обозначение D , от понятия optical Density) от волнового числа. В старой литературе в качестве абсциссы в спектрах использовали длину волны, измеренную в микронах. Переход от длины волны в шкалу волновых чисел выражается формулой $\nu [cm^{-1}] = 10^7/\lambda[nm]=10^4/\lambda[\mu m]$. Такой методикой можно измерять спектры газов (оптический путь для измерения спектров газов обычно изменяется от 5 до 20 см для обычных кювет и может быть увеличен до 30-50 м в многоходовых кюветах). Оптическая схема многоходовой кюветы представлена на рис. 9. Использование многоходовых кювет позволяет увеличить чувствительность газового анализа более чем в 100 раз, однако объем газовых кювет достигает 3-5 литров, что требует использования больших объемов исследуемых газов. Однако с помощью таких кювет имеется возможность определять концентрации веществ в газах на уровне нескольких миллиардных долей (ppb).

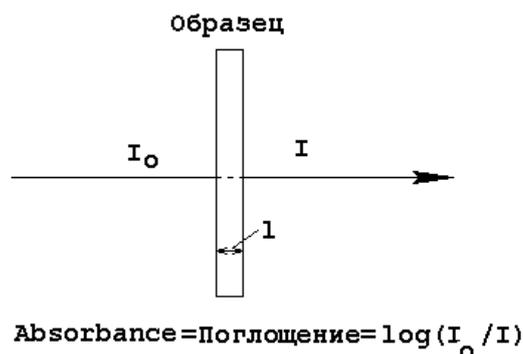


Рис. 8. Схема регистрации спектра методикой пропускания.

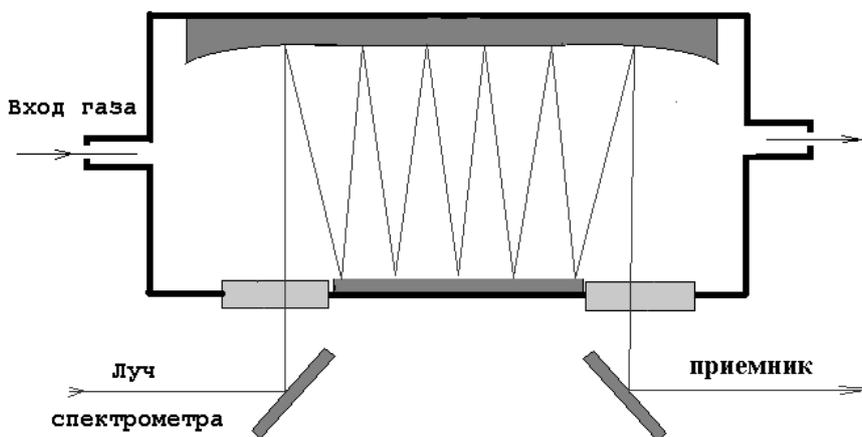


Рис. 9. Схема многоходовой газовой кюветы.

Для съемки растворов используются жидкостные кюветы с различными величинами оптического пути от 0.01 до 5 мм. При этом, для тонких кювет необходимо добиваться отсутствия газовых пузырей в растворе.

Спектры твердых веществ обычно снимают в так называемых матрицах или вазелиновом масле. Под матрицей понимается кристаллическое вещество, которое не дает собственных полос поглощения в исследуемом спектральном диапазоне. Обычно вещество в количестве 2-4 мг тщательно размещивается и одновременно растирается в 400-800 мг матрицы. В качестве матрицы можно использовать NaCl, KBr или CsJ. Эти вещества гигроскопичны, и поэтому перед смешиванием с исследуемым порошком их желательно осушить. Однако полностью избавиться от воды в этих матрицах невозможно. Это обстоятельство надо обязательно учитывать при изучении конкретных веществ. Так, например, наличие влаги в матрице для цеолитов приводит к частичному замещению протонов образца на ионы щелочных металлов. Нитратные группы на поверхности оксида алюминия превращаются в нитраты этих же металлов.

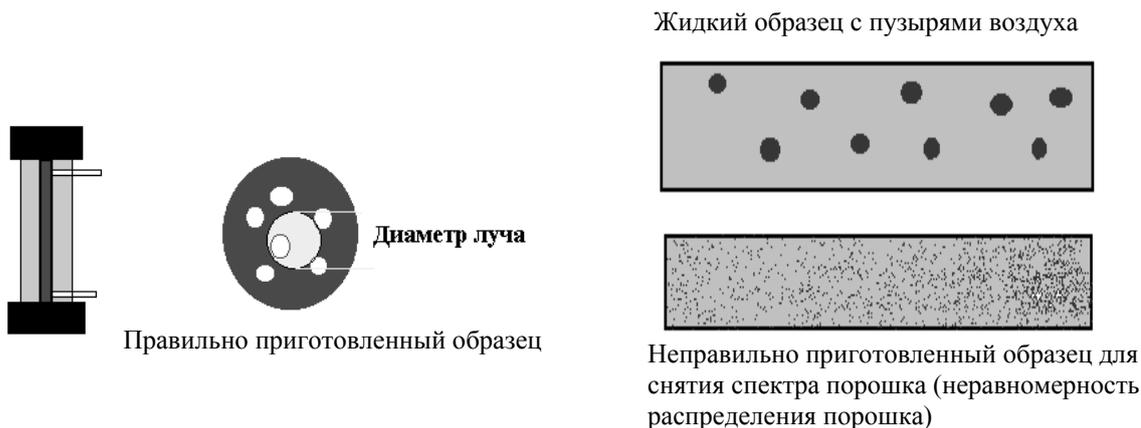


Рис. 10. Ошибки, допускаемые при приготовлении жидких и твердых образцов для регистрации ИК спектров.

При использовании вазелинового масла влияние влаги отсутствует, однако, спектральные области $1350-1500$ и $2700-3100\text{ см}^{-1}$ перекрыты полосами поглощения вазелинового масла. При съемке ИК спектров в области длинноволновой ИК (ниже 350 см^{-1}) в качестве матрицы используют порошки специального полиэтилена.

Важно отметить, что качество приготовления образцов (прежде всего равномерность распределения исследуемого вещества в луче спектрометра) играет ключевую роль для получения качественного спектра, как при съемке спектров жидкостей, так и при съемки порошков. Неравномерности (рис. 10) обычно существенно искажают и форму спектральных линий и их интенсивность. Пример таких искажений приведен на рис. 11.

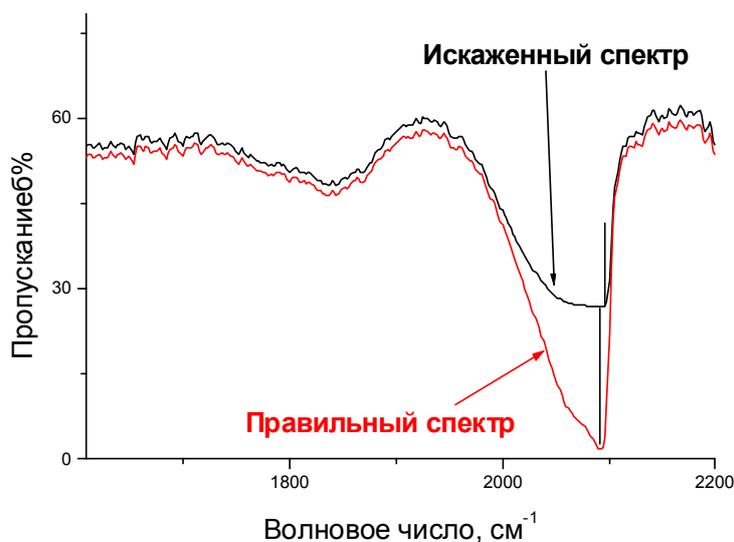


Рис. 11. Искажения ИК спектров при неправильном приготовлении образцов.

Метод НПВО

В последнее время, с развитием ИК-Фурье спектроскопии, широкое развитие получил один из старых методов регистрации спектров – метод нарушенного полного внутреннего отражения. Суть метода иллюстрирует рис. 12. Известно, что при некоторых небольших углах падения света на поверхность (неважно изнутри пластины или сверху) практически весь падающий свет от этой поверхности отражается. Это свойство нашло применение при изготовлении световодов. Однако, в этом процессе падающая на поверхность электромагнитная волна на расстояние приблизительно равное ее длине «выходит» за поверхность (для ИК диапазона это расстояние по порядку величины составляет около 10 микрон). Таким образом, вещество, находящееся на отражающей поверхности, начинает поглощать энергию падающего луча, что было названо нарушенным полным внутренним отражением. Распространение этого метода обусловлено тем, что для анализа не требуется какой-либо подготовки образцов. На поверхность кристалла наносится капля исследуемой жидкости или насыпается и прижимается порошок. Самый хороший материал для изготовления кристаллов это алмаз. Важным достоинством методики является возможность исследовать концентрированные растворы, а также твердые порошки без использования матрицы. Во всех случаях анализируется слой вещества составляющих величину порядка 5-10 мк, что является оптимальным для получения качественного спектра, и не требует подбирать толщину кюветы или использования матрицы.

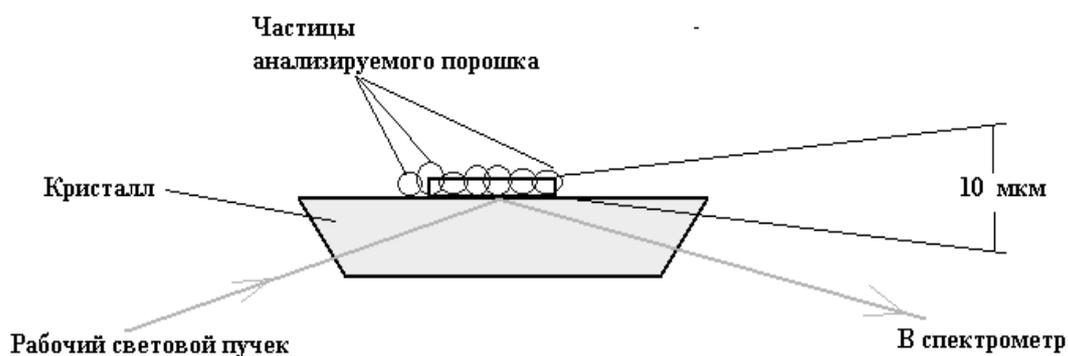


Рис. 12. Схема измерения спектра порошка методом НПВО.

Метод диффузного отражения

Методики диффузного отражения нашли применение в УФ-Вид спектроскопии еще в 50-х годах XX века (рис. 13). И только через 20-30 лет они, получившие название ИКС-ДО (DRIFT), начали использоваться при регистрации ИК спектров. Это было обусловлено низкой чувствительностью обычных двухлучевых спектрометров, поскольку их оптические схемы не позволяют весь отраженный свет (или значительную его долю) направить на детектор. Упрощение оптической схемы при переходе к ИК-Фурье спектрометрам в настоящее время позволило метод диффузного отражения (ИКСДО) сделать рутинным методом. Схема работы приставки диффузного отражения показана на рис. 14.

Методика диффузного отражения позволяет измерять спектры порошков и пленок нанесенных на отражающие плоскости. Однако эта методика не является количественной вследствие неопределенности глубины проникновения излучения в образец, теоретически эта методика должна использоваться для бесконечного слоя исследуемого образца, что на практике сводится к толщине до 2 мм, хотя для сильно поглощающих веществ глубина анализа существенно снижается. Кроме этого, надо иметь ввиду, что для крупнокристаллических образцов, в области сильного поглощения (в области собственных колебаний кристалла) в измеренный спектр существенный вклад дает зеркальное отражение от поверхности кристаллов. Это приводит к существенному искажению спектров.

Особенностью метода диффузного отражения является повышенная чувствительность к слабым полосам поглощения. Это, на качественном уровне, можно объяснить тем, что в случае слабого поглощения (мало-интенсивные линии) свет отражается от бóльшего объема образца, чем для интенсивных полос поглощения.

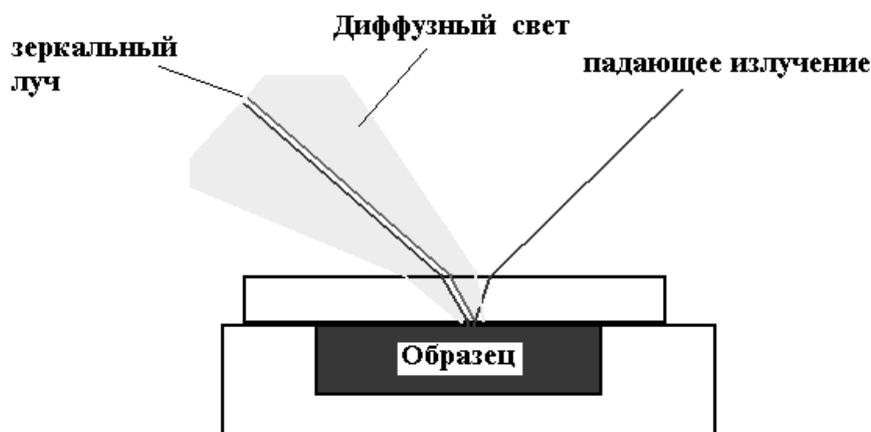


Рис. 13. Схема хода лучей для методики диффузного отражения.

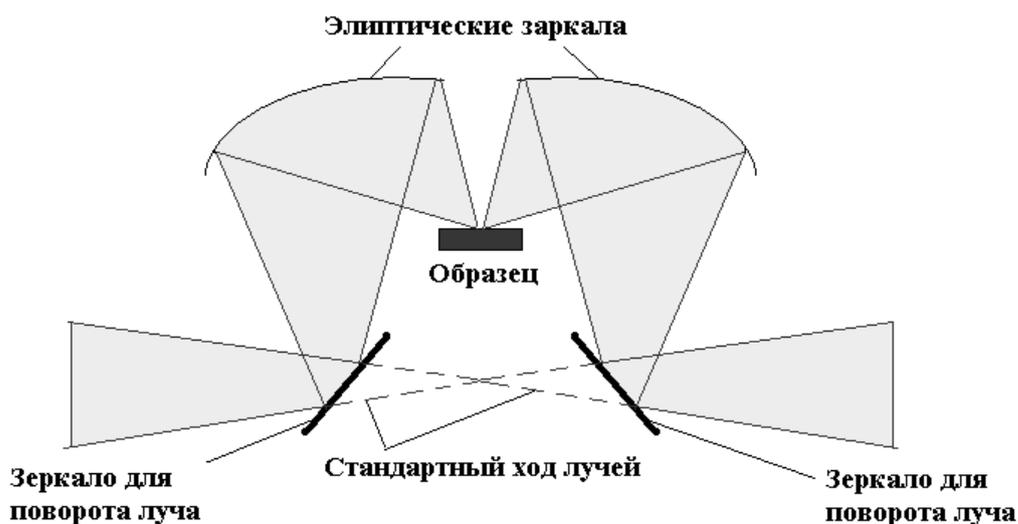


Рис. 14. Оптическая схема приставки диффузного отражения.

Измерение спектров адсорбированных молекул

Методики регистрации спектров адсорбированных молекул существенно отличаются от методик принятых в классической ИК спектроскопии, и описанных в известной литературе. Это обусловлено:

- прежде всего тем, что исследуемые твердые образцы катализаторов перед адсорбцией необходимо очистить путем прокалывания при высоких температурах и предотвратить контакт образцов с воздухом;
- во-вторых, тем, что количество атомов адсорбированных молекул в десятки и сотни раз меньше, чем число атомов в адсорбентах и следовательно спектры могут быть сняты только в области слабого поглощения адсорбентов.

Для обеспечения первой особенности ИК спектроскопии адсорбированных молекул используются специальные высоковакуумные и герметичные проточные кюветы, позволяющие нагревать образцы при температурах 500-1000°С и регистрировать спектры пропускания образцов (рис. 15).

Справа показаны простейшие кюветы которые использовали еще в середине XX века. За счет перемещения образца из одной части кювету в другую образцы могли быть прокалены при температурах до 1000°С, но измерения спектров возможны при температурах не выше 300°С, так как для соединения оптических окон из прозрачных для ИК лучей кристаллов необходимо использовать клеи (герметики), рабочая температура которых не превышает 300°С.

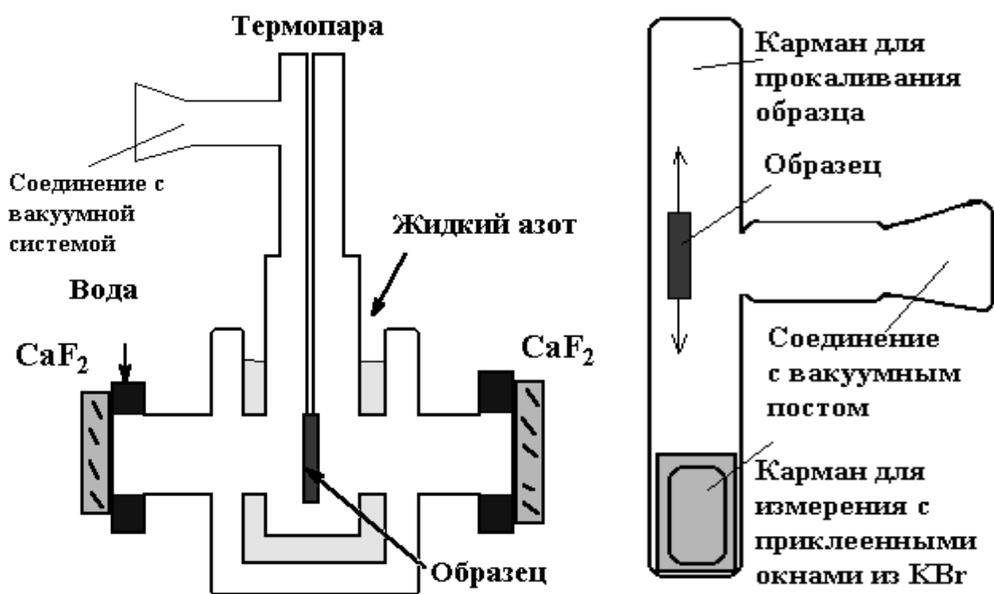


Рис. 15. Схемы кювет используемых для измерения спектров адсорбированных молекул, слева – для температур 77-773 К, справа – для температур 273-573 К с возможностью предварительного прокаливания при 1273 К.

Кювета показанная слева, позволяет измерения спектров проводить в диапазоне температуры от жидкого азота до 500°C В последнем случае вместо жидкого азота в нижнюю часть кюветы вставляются нагреватели. В литературе описаны и другие типы кювет, имеющие лишь конструкционные отличия.

Для измерений спектров пропускания адсорбированных молекул в проточных условиях используются более простые конструкции кювет (рис. 16).

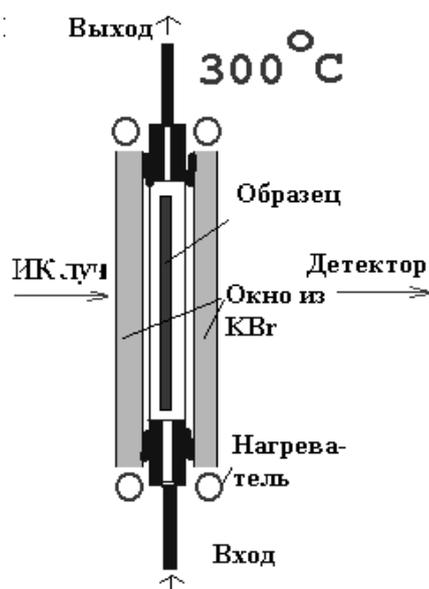


Рис. 16. Схема проточной ИК кюветы для измерения спектров адсорбированных молекул.

Важным этапом применения методики пропускания в спектроскопии адсорбированных молекул является приготовление образца. Образец прессуется из

порошка адсорбента в виде тонкой плоской таблетки без использования связующего или матрицы. Опытным путем было установлено, что для получения качественного спектра необходимо, чтобы на 1 см^2 сечения светового потока приходилось не менее $10^{-8} - 10^{-9}$ молей адсорбированных молекул. В тоже время 10^{-5} молей адсорбента на 1 см^2 светового потока приводят к полному поглощению излучения в области собственных колебаний решетки адсорбента. Для оксида алюминия это составляет приблизительно 1 мг/см^2 . На порошках ИК излучение не только поглощается, но и рассеивается. Для гамма-оксида алюминия рассеяние составляет 3-10% от поглощения в области собственных колебаний. Следовательно, предельная «толщина» таблетки (количество катализатора на 1 см^2), на которой можно проводить измерения спектров адсорбированных молекул $10-30 \text{ мг/см}^2$, что отвечает чувствительности метода до 0.1 мкмоль/г адсорбированных молекул.

Приготовление таких таблеток (рис. 17) осуществляется прессованием равномерно распределенного по поверхности пуансона порошка на гидравлических прессах с усилием $5-10 \text{ тонн/см}^2$, при площади широкой стороны таблетки $2-4 \text{ см}^2$.

В случае таблетки с трещинами или неравномерной толщиной в спектрах будут наблюдаться искажения такие же, как показано ранее на рис. 11. В редких случаях для приготовления образцов приходится использовать связующее, так как из чистого материала таблетка не получается. При выборе связующего необходимо следовать нескольким простым правилам.

Первое – связующее должно быть химически инертным, не содержать воды и пропускать ИК излучение.

Второе – связующее должно иметь широкие поры для проникновению к поверхности адсорбента молекул адсорбата.

Третье – связующее при прессовании должно давать прочные таблетки.

Первым двум условиям соответствует порошок фторида кальция. Двум последним условиям соответствует аэросил. Однако, из за высокой удельной поверхности добавление аэросила возможно в количестве менее 10% от веса исследуемого материала.

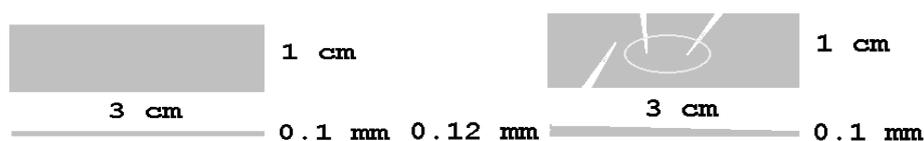


Рис. 17. Вид таблеток используемых для съемки спектров в методе пропускания. Слева – правильно приготовленная таблетка. Справа неправильно приготовленная таблетка.

При использовании методики диффузного отражения проблема приготовления таблеток отсутствует, при этом используются другие типы ИК кювет, показанные на рис. 18.

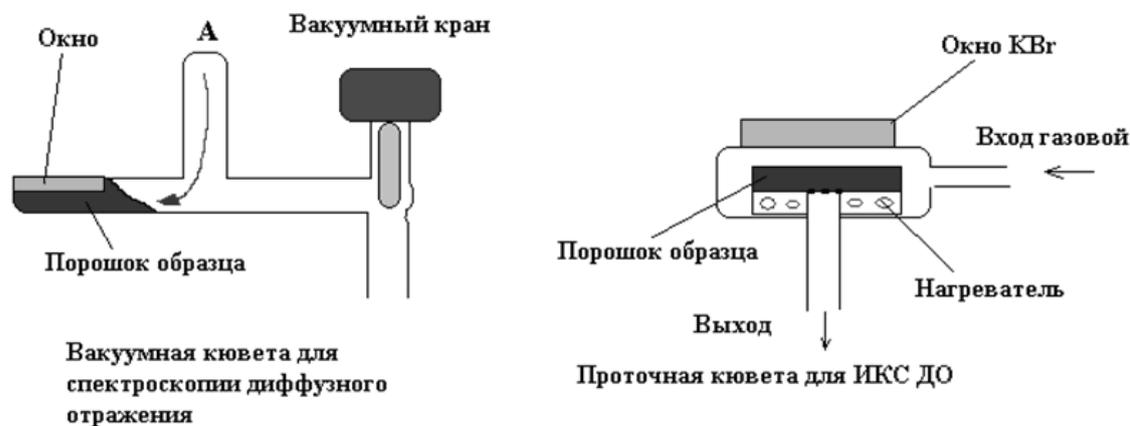


Рис. 18. Кюветы для измерения спектров методом диффузного отражения.
А – место прокаливания образца.

Для данного метода в кювету засыпается порошок исследуемого адсорбента, который прокаливается в заданных условиях. После напуска исследуемого адсорбата снимаются спектры. Если порошок засыпать в кювету, показанную слева (рис. 18) в сухом боксе или под вакуумом, то спектры ИКСДО можно снимать без предварительной тренировки. Этот метод используется при исследовании катализаторов полимеризации не допускающих контакта образца с атмосферой.

1.4. Измерения концентрации молекул и поверхностных комплексов по данным ИК спектроскопии

Методика пропускания, несмотря на сложность приготовления таблеток, имеет важное преимущество перед методикой диффузного отражения. В методике пропускания возможны количественные измерения концентрации молекул в газе в растворе или на поверхности порошка с развитой поверхностью.

В основе количественных измерений лежит закон Бугера-Ламберта-Бера. Этот закон был установлен на примере УФ-Вид спектров поглощения из эмпирических зависимостей интенсивности поглощения от толщины кюветы и концентрации анализируемого вещества. Он записывается следующей формулой

$$D = \text{Log}(T_0/T) = \epsilon l c,$$

где ϵ – молярный коэффициент поглощения, l – оптический путь (толщина) кюветы, c – концентрация исследуемого вещества.

Заметим, что для этой формулы следует использовать только десятичный логарифм, а не натуральный, хотя последнее иногда встречается в литературе.

Для ИК спектроскопии этот закон более правильно использовать в интегральной форме:

$$A = \int \log(T_0/T) = A_0 l c,$$

где A_0 – интегральный молярный коэффициент поглощения, l – оптический путь (толщина) кюветы, c – концентрация исследуемого вещества, интервал интегрирования от ν_1 до ν_2 ($\nu_1 - \nu_2 = 4-5$ полуширины полосы), рис. 19.

Интегральная форма в ИК спектроскопии более приемлема из-за того, что на разных спектрометрах узкие пики регистрируются на приборах с разными оптическими характеристиками и интенсивность в максимуме может существенно изменяться, тогда как площадь под контуром пика от характеристик спектрометров и условий регистрации спектров не зависят.

На рис. 19 показан пример определения интегральной интенсивности полосы в спектре адсорбированного оксида углерода. Интеграл считается по площади отсекаемой базовой линией и контуром интегрируемой полосы. Интегрирование проводится в диапазоне волновых чисел отстоящих от максимума полосы на 2-3 полуширины в область высоких и низких частот.

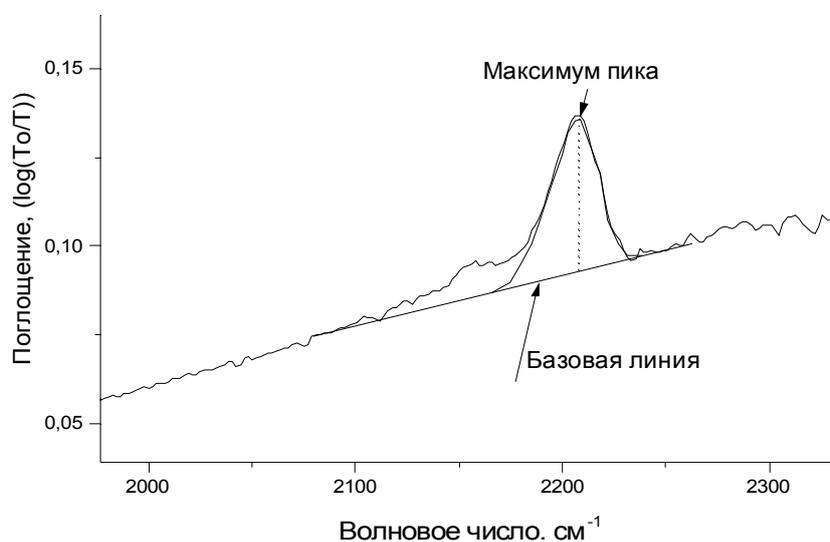


Рис. 19. Определение интегральной интенсивности.

Основной проблемой, которая возникает при измерении интегральной интенсивности полосы – это перекрывание полос поглощения, которые относятся к разным соединениям или разным поверхностным комплексам. Для этого суммарный контур перекрывающихся линий необходимо разложить на индивидуальные

компоненты. Для этой цели можно использовать различные компьютерные программы, например ORIGIN. При разложении следует соблюдать несколько простых правил:

- 1 – Для описания формы кривых предпочтительнее использовать функцию Гаусса. Для однородных осцилляторов форма полосы поглощения в ИК спектрах описывается функцией Лоренца, однако вследствие естественного распределения молекул по энергиям наблюдаемые полосы имеют форму представляющую собой некоторое среднее между Лоренцевой и Гауссовой кривыми. При этом, как правило, описание экспериментальный контур полосы поглощения точнее описывается функцией Гаусса.
- 2 – Разложения необходимо проводить на минимальное число компонент.
- 3 – Ширины индивидуальных линий в разложенном спектре должны быть близкими.
- 4 – Необходимо обращать внимание на точность описания суммарного контура вблизи максимумов линий, в областях близких к базовой линии допустимы отклонения суммарного контура индивидуальных линий от экспериментально измеренного спектра. Это правило следует из того, что базовые линии определяются с большей погрешностью, чем максимумы.

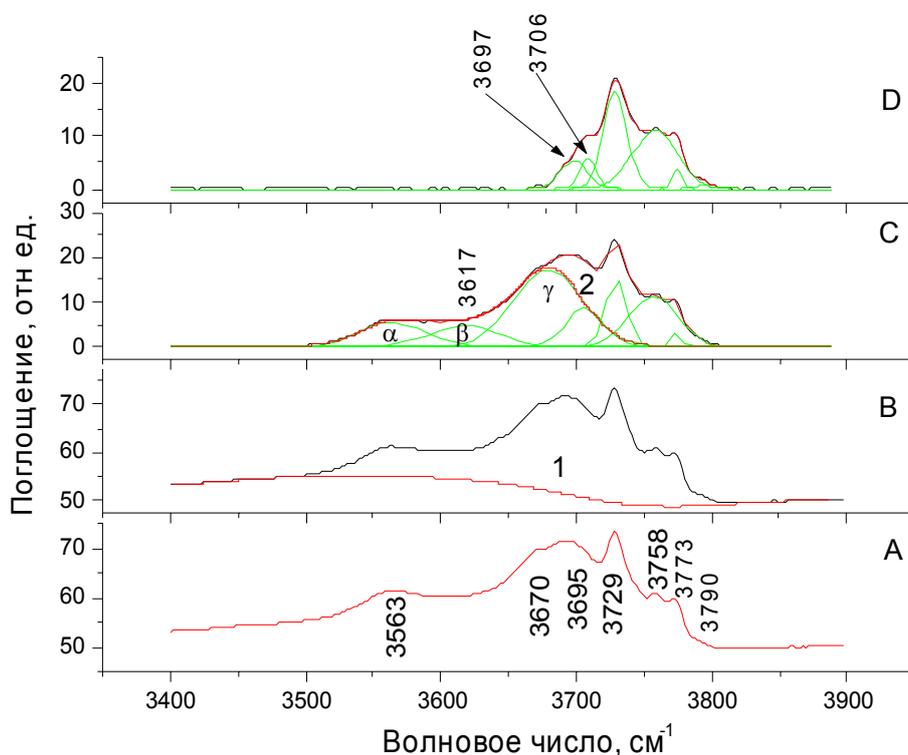


Рис. 20. Пример разложения контура ОН групп оксида алюминия на индивидуальные компоненты (см. текст).

На рис. 20 приведен пример процедур, которые необходимо использовать, при разложении суммарного контура на индивидуальные компоненты, при использовании

ORIGIN. Здесь показан довольно сложный случай разложения на индивидуальные компоненты спектров ОН групп гамма-оксида алюминия. На спектре А показан зарегистрированный на спектрометре спектр. На глаз в этом спектре наблюдаются 7 полос поглощения. Однако спектр существенно поднят над нулевой линией. Поэтому первой процедурой является коррекция базовой линии. Базовая линия (1) приведена на рис. В. Контур этой линии строится по спектру полученному после адсорбции пиридина, поскольку пиридин смещает все полосы поглощения поверхностных ОН групп в диапазон ниже 3500 см^{-1} .

После вычитания базовой линии (1) получается спектр показанный на рис. 20 С. Этот спектр приведен к нулевой базовой линии. Разложение на 7 компонент показано на рисунке зелеными пунктирными линиями. Видно, что контур хорошо описан только в области ниже 3670 см^{-1} . В спектрах обнаруживается новая полоса при 3617 см^{-1} , которую было трудно видеть на спектре А. Плохое качество разложения в высокочастотном диапазоне обусловлено разной полушириной полос поглощения в диапазонах $3500\text{-}3670$ и $3670\text{-}3800\text{ см}^{-1}$, что обусловлено тем, что низкочастотные линии относятся к водородносвязанным ОН группам, а высокочастотные к изолированным ОН группам. Особенностью программ разложения в пакете ORIGIN (и других программах) является невозможность корректного разложения контура сильной отличающихся по ширине линий. Узкие линии, которые перекрываются с широкими определяются с большими погрешностями.

Для решения этой проблемы необходимо выделить отдельно диапазон узких линий. Для этого по индивидуальным компонентам $\alpha+\beta+\gamma$ проводится новая базовая линия (2), которая вычитается из спектра, показанного на рис. 20 С. Получается спектр в диапазоне $3650\text{-}3820\text{ см}^{-1}$, состоящий из близких по полуширине и узких линий (рис. 20 D). Этот спектр снова разлагается на 6 компонент, отвечающих видимым в спектре максимумам.

Результатом такой процедуры является обнаружение 9 компонент, 7 высокочастотным из которых соответствуют литературным. В обычных случаях процедура разложения существенно проще, так как базовые линии обычно можно заменить прямыми, как показано на рис. 19.

Для измерения концентраций можно пользоваться литературными данными или проводить калибровки. Для газов следует определять интенсивности полос в ИК спектрах в кюветах с известной длиной оптического пути (это могут кюветы с длиной 2, 5, 10 или 20 см, или многоходовые кюветы с оптическим путем, составляющим

несколько метров), при известной концентрации исследуемого вещества. Следует обратить внимание, что измеренная интенсивность газовых молекул может зависеть от общего давления газов в кювете. Желательно, чтобы это давление было близкое к атмосферному. В случае низкого давления измеренная интенсивность полос поглощения может оказаться заниженной, так как в отличие от поглощения света в УФ-Вид диапазоне, когда время жизни возбужденного состояния имеет величину порядка 10^{-14} сек, энергия возбуждения колебаний рассеивается преимущественно вследствие столкновения с другими молекулами. Следовательно, колебательно-возбужденные молекулы имеют большое время жизни и перестают поглощать электромагнитное излучение на длине волны, соответствующей полосе поглощения невозбужденной молекулы.

При исследовании растворов, калибровки следует проводить с использованием растворов веществ с известной концентрацией и кювет с разной длиной оптического пути. При этом, важен подбор растворителей, которые должны минимально воздействовать на исследуемые вещества или использовать растворители, которые предполагается брать в жидкофазном каталитическом эксперименте.

При измерениях количеств адсорбированных молекул, также можно пользоваться известными коэффициентами поглощения (см. например табл. 1), или проводить калибровочные измерения. Для проведения таких калибровочных измерений необходимо точно определять количество адсорбированных молекул, используя, например, объемные или гравиметрические методы. В первом случае, необходимо проводить измерения при температурах исключаяющих значительную долю адсорбции молекул на поверхности стенок кюветы, поскольку для образца весом 30 мг поверхность составляет всего 3 м^2 (при удельной поверхности $100 \text{ м}^2/\text{г}$), а поверхность стенок кюветы может достигать до 0.1 м^2 .

Если температура кипения изучаемого вещества ниже комнатной, то его адсорбция на стенках кюветы может составлять несколько монослоев. В этом случае точность измерения количества вещества на образце, найденного по разнице напущенного вещества и адсорбированного на стенках, мала. Ошибки измерения коэффициентов интегрального поглощения в этом случае могут достигать 3-5 раз.

В табл. 1. приведены некоторые значения коэффициентов поглощения для молекул CO, аммиака и пиридина широко используемых при тестировании кислотности поверхности катализаторов.

Таблица 1. Зонды используемые в тестировании свойств поверхности оксидных систем.

Зонд	Тип центра, комплекс	Полоса поглощения	Коэффициент интегрального поглощения см/мкмоль
Бренстедовские кислотные центры			
Пиридин	PyH^+	1540-1550	3
Хинолин	QH^+	1645	3,5
Бутиламины	BuAH^+	1530	7,2-9,5
Аммиак	$\text{NH}_4^+(\text{Si/Al, HZSM})$	1450	10 (300К)
	$\text{NH}_4^+(\text{HNaY})$	1450	3,9(430К) (1 при 530 К)
	$\text{NH}_4^+(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3)$	1450	16 (300К)
Льюисовские кислотные центры			
Пиридин	PyAl^{+3}	1445-1450	3,5
Хинолин	QAl^{+3}	1510	2,5
Аммиак	$\text{NH}_3(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3)$	1610 1250	1,46 2,91
Дейтероацетонитрил	Катионы разных металлов	2276-2328	0,9-2
CO	CO Ag^0	2170	11,5-12,5
	CO Cu^{+1}	2120-2135	8,6-22,6
	CO Cu^0	2100	3,7
	CO Pt	2085-2095 2100	11,7-15,6 26
	Непереходные элементы	$A_0=0,016*(\nu_{\text{CO}}-2140)$ (При 77К)	
	Высокозарядные переходные элементы	$A_0=0,031*(\nu_{\text{CO}}-2172)$ (при 77К)	

Определение концентраций веществ при использовании метода диффузного отражения невозможно. Это является следствием неопределенности глубины проникновения ИК излучения в объем образцов и поэтому, невозможности применение закона Бугера-Ламберта-Бера. Для полуколичественных измерений в методе ДО используют функцию Кубелки Мунка

$$F(R)=(1-R)^2/2R= \varepsilon C/S$$

Где R – коэффициент отражения, определяемой долей света отраженного образцом по сравнению с отражением от эталона (обратить внимание, что эта величина измеряется не в %, а в долях), ε – коэффициент экстинкции поглощающего вещества, C – его концентрация, S – коэффициент рассеяния света образцом.

Коэффициент рассеяния S зависит от многих параметров:

- от коэффициента преломления на границе твердого тела, а следовательно от его химического состава и также от величины адсорбции веществ на этой границе,
- размера частиц образца, поскольку это определяет число частиц оказавшихся на пути светового потока,
- пористой структуры частиц, так как образцы, размер пор в которых превышает длину волны света, для диффузного отражения представляются состоящими из более мелких частиц.

Вследствие этого измеренные значения функции Кубелки Мунка только в достаточно ограниченных случаях пропорциональны концентрациям поглощающего вещества.

Для измерения поверхностных концентраций при использовании методом ИКС-ДО можно пользоваться внутренними и внешними стандартами. Под внутренним стандартом понимается полоса поглощения в спектре адсорбента, интенсивность которой мала, так что измерение ее интенсивности в шкале $F(R)$ является корректным ($F(R) < 2$). К такой полосе относится обертоном Si-O валентных колебаний силикатных образцов, наблюдаемый в области 1880 см^{-1} . Интенсивность этой полосы определяется глубиной проникновения ИК излучения в образец (однако, только в области близкой к полосе 1880 см^{-1}). Зная коэффициент поглощения этой полосы, можно найти количество образца, который оказался на пути излучения, и, следовательно, отнести количество адсорбированных молекул к единице веса катализатора, то есть определить концентрацию. В виде формул это записывается следующим образом:

$$F(R)^{1880} = \varepsilon^{1880} C^{\text{SiO}_2} / S, \quad F(R)^x = \varepsilon^x C^x / S,$$

$$F(R)^{1880} / F(R)^x = \varepsilon^{1880} C^{\text{SiO}_2} / \varepsilon^x C^x$$

Подход с использованием внешнего стандарта, основанный, по сути на той же идеологии, состоит в том, что в образец напускается инертное вещество, которое не адсорбируется на поверхности катализатора (например метан). Измеряется интенсивность полосы поглощения метана (3016 см^{-1}), из которой находится количество молекул метана оказавшегося в оптическом пути, поскольку известно давление метана и насыпной вес катализатора легко определяется вес катализатора который участвовал в поглощении света.

$$F(R)^{\text{CH}_4} / F(R)^x = \varepsilon^{\text{CH}_4} C^{\text{CH}_4} / \varepsilon^x C^x$$

Следует обратить внимание, что вследствие того, что коэффициент рассеяния зависит от длины волны такие подходы нельзя использовать если полоса поглощения вещества, концентрацию которого необходимо измерять, находится в другом спектральном диапазоне по сравнению с полосами, используемыми в качестве стандартов.

2. Задачи и методы изучения поверхности методом ИКС

В области применения ИКС и других методов оптической спектроскопии в катализе, можно выделить две группы задач.

– В первую группу входят обычные задачи химии.

- 1) Исследование фазового и химического состава катализаторов и продуктов каталитических реакций.
- 2) Изучение строения молекул.

– Во вторую группу можно включить специфические задачи.

- 1) Изучение свойств поверхности.
- 2) Изучение механизма каталитических реакций.

Что касается первой группы то подходы, которые используются при их решении, достаточно традиционны и хорошо описаны в литературе. Специфику имеют задачи второй группы, анализ которой является целью этого методического пособия.

Историческая справка. Использование методов оптической спектроскопии оказало большое влияние на исследования химии превращения веществ на поверхности катализаторов. Коротко можно сформулировать следующие основные результаты применения этих методов в охарактеризовании поверхности катализаторов. В **1954** году, на основании изучения ИК спектров адсорбированного аммиака, были обнаружены ионы аммония и комплексы с льюисовскими кислотными центрами. **Льюисовский кислотный центр (ЛКЦ, LAS)** определяется как группа атомов на поверхности способная присоединить неподеленную электронную пару адсорбирующейся молекулы основания. Следует заметить, что в литературе часто это понятие суживают до центров, содержащих только катионы алюминия. Основанием называются молекулы или группы атомов на поверхности (**основные центры**), которые способны дать электронную пару для взаимодействия с протоном или ЛКЦ. Выделение группы льюисовских основных центров (или льюисовских оснований), которое иногда можно найти в литературе, неоправдано. **Бренстедовский кислотный центр (БКЦ, BAS)** определяется как группа атомов способная передать протон адсорбированной молекуле основания. Практически любые ОН группы на поверхности могут быть бренстедовскими кислотами, отличие этих групп между собой определяется их силой. В **1967** г. кислотные ОН группы были обнаружены при исследовании

алюмосиликатов, пористого стекла и силикагелей. Структура брэнстедовских кислотных центров была установлена в конце 60-х, начале 70-х годов при исследовании цеолитов. 1970 год можно отметить, как начало широкого использования СО в качестве зонда для идентификации поверхностных атомов и частиц металлов, ионов металлов, измерения кислотности поверхности. Именно на основании анализа ИК спектров адсорбированного СО впервые удалось получить данные о структуре поверхностных комплексов на металлах. Первое – наличие мостиковых и терминальных форм адсорбированного СО. Второе – обнаружение латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами СО, что сказывается на прочности комплексов. Третье – наличие электронного обмена между металлическими частицами и носителем. В 1980-х годах начато количественное охарактеризование кислотных свойств поверхности гетерогенных катализаторов методом низкотемпературной адсорбции СО. В отличие от более раннего периода измерения кислотности разработанный метод позволял количественно характеризовать реальные образцы, имеющие широкую неоднородность центров, как по природе, так и по силе.

2.1. Идентификация поверхностных центров

Первая задача, которая возникает в ходе исследования свойств поверхности катализаторов, состоит в том, что надо выяснить, какие центры существуют на поверхности. На рисунке 21 показаны возможные структуры, которые реализуются на большинстве катализаторов, приготовленных с использованием оксидов металлов. На металл-содержащих катализаторах, например, платине на оксиде алюминия имеет место два типа существенно разных по свойствам поверхностей – поверхность носителя и поверхность платины. Поверхность платины может быть представлена атомами с разной степенью окисленности или разной степенью заряженности, обусловленной взаимодействием металл-носитель.

На поверхности носителя существуют льюисовские кислотные центры, обусловленные координационно-ненасыщенными катионами металла в разном координационном окружении атомов кислорода. Принято считать, что ЛКЦ образуются катионами, в октаэдрическом, и тетраэдрическом окружении атомов кислорода. При этом полагают, что один из кислородов в октаэдре или тетраэдре, выступающий за пределы поверхности на поверхность, потерян. Схемы таких структур показаны на рис. 22. В литературе чаще всего рассматриваются структуры 1 и 2. Однако, существование структуры 2, по крайней мере, для оксида алюминия невозможно. Квантовые расчеты (схема 5) показали, что катион алюминия без энергии

активации проходит между ионами кислорода и оказывается в объеме оксида алюминия. Этот катион недоступен для адсорбированных молекул и, следовательно, не может рассматриваться как ЛКЦ. Реально координационно ненасыщенными могут быть катионы на плоской грани оксида, на ребре кристаллита оксида или на ступени (ЛКЦ со структурой 3,4 и 6)

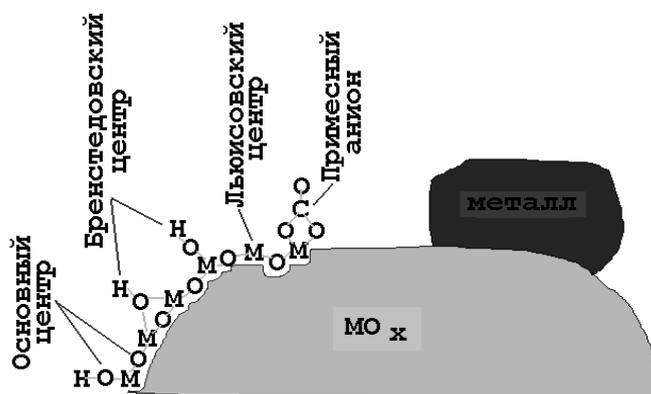


Рис. 21. Возможные типы поверхностных структур и центров.

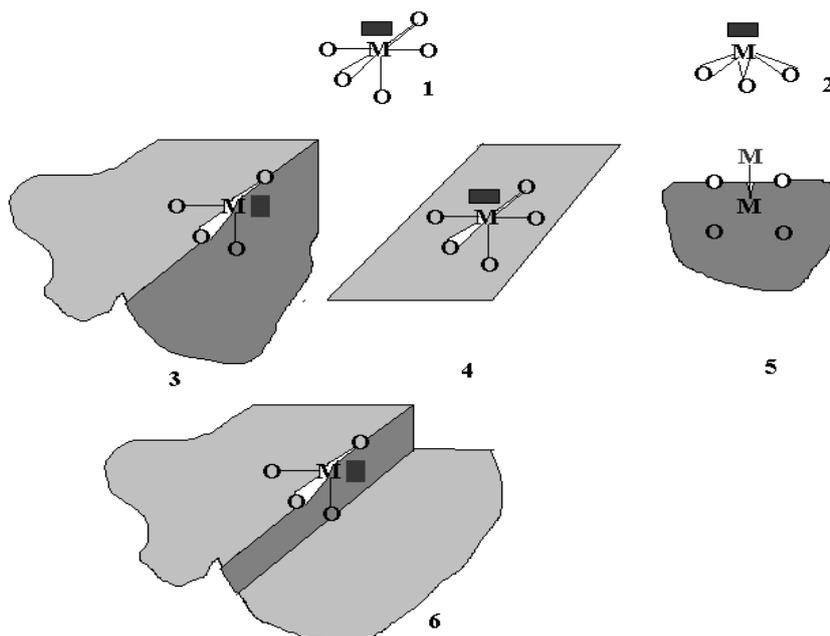


Рис. 22. Возможные схемы строения льюисовских кислотных центров на поверхности оксидов.

ОН группы на поверхности (Бренстедовские кислотные центры) могут быть терминальные или мостиковые. Они легко идентифицируются по появлению в ИК спектрах полос поглощения в области $3400-3800 \text{ см}^{-1}$. Кроме кислотных центров на

поверхности оксидов могут быть, основные центры (мостиковые атомы кислорода или атомы кислорода ОН групп). На поверхности оксидов также обнаруживаются структуры образуемые примесными анионами, которые остаются после синтеза (сульфатные, нитратные фосфатные группы) или образующиеся при контакте с атмосферой (карбонатно-карбоксилатные структуры). Примесные анионы можно обнаружить по появлению полос поглощения $1450-1680\text{ см}^{-1}$ (карбонатно-карбоксилатные структуры), $1390-1410\text{ см}^{-1}$ (нитраты и сульфаты), $2100-2300\text{ см}^{-1}$ (фосфатные группы).

2.2. Метод спектральных зондов

Льюисовские кислотные центры могут быть обнаружены только по изменению спектров адсорбированных молекул зондов, так как колебания металл-кислородных связей на поверхности лежит в той же спектральной области, что и колебания решетки и поэтому не наблюдаются в измеряемых спектрах. Это обстоятельство привело к созданию, так называемого, метода спектральных зондов.

Молекулы используемые в качестве зондов должны обладать определенными качествами:

- 1 – быть химически инертными, и при адсорбции не менять химический состав поверхности;
- 2 – характеризоваться в ИК спектрах полосами поглощения, положение которых зависит от свойств центров адсорбции;
- 3 – адсорбироваться на центрах в виде обратимых форм. По энергии адсорбции зонды (например СО) часто мало отличаются от физически адсорбированных молекул.

Таблица 2. Зонды используемые при тестировании поверхности

Зонд	Признак БКЦ (полоса в ИКС, см^{-1})	Признак ЛКЦ (полоса в ИКС, см^{-1})	Температура адсорбции, $^{\circ}\text{C}$
Аммиак	1400-1490	1200-1300	100
Пиридин	1530-1560	1445-1455	150
Ацетонитрил	Н-связь	2290-2340	25-100
СО*	2150-2175	2175-2240	-196
Азот	2300-2335	2340-2360	-196
Водород	нет	3800-4100	-196

*- молекулы СО связанные с атомами металлов, характеризуются полосами $2040-2100\text{ см}^{-1}$. Мостиковые молекулы СО связанные с двумя атомами металла определяются по появлению полос $1900-2000\text{ см}^{-1}$. Комплексы СО с низковалентными ионами переходных металлов идентифицируются по полосам в области $2120-2170\text{ см}^{-1}$.

Основные, используемые в настоящее время, зонды перечислены в таблице 2. В таблице указаны полосы поглощения, которые позволяют идентифицировать природу адсорбционных центров, а также температуры, при которых адсорбционное равновесие достигается за времена не более 20-30 минут.

Измерение кислотности представляет собой задачу измерения двух параметров для каждого типа адсорбционных центров – их силу и концентрацию. Что касается концентрации, то смысл этого понятия очевиден и не требует каких-либо комментариев. Концентрацию центров можно измерять числом или в молях, отнесенных к единице веса или поверхности образца.

Бренстедовские кислотные центры

Определение понятия **сила центров** требует отдельного комментария. В рамках современных представлений сила характеризуется термодинамическими величинами. Для разбавленных, слабых Бренстедовских кислот в водных растворах она характеризуется константой диссоциации.

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

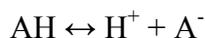
Для растворов концентрированных кислот, вместо констант диссоциации используется понятие функции кислотности:

$$H_o = pK_{BH} - \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$$

где $[B]$ и $[BH^+]$ концентрации протонированной и исходной, непротонированной, формы основания B , pK_{BH} – константа диссоциации протонированного основания B .

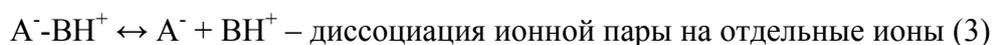
Функция кислотности есть характеристика способности раствора кислоты протонировать молекулы оснований и реагентов. Понятие функции кислотности было введено в химию в 40-х годах Гамметом и в 50-х годах было введено в практику гетерогенного катализа Уоллингом. В 70-х годах, проф. Холлом (США) однозначно доказал, что основания индикаторы используемые для определения H_o на поверхность катализаторов адсорбируются необратимо. Равновесие между протонированной и непротонированной формами основания не достигается ни при каких условиях. Поскольку наличие такого равновесия является ключевым моментом для измерения функции кислотности от этого способа характеризования кислотных центров на поверхности катализаторов отказались. В настоящее время силу бренстедовских кислот в газовой фазе и силу БКЦ на поверхности катализаторов принято определять в шкале

сродства к протону. Сродство к протону PA (Proton Affinity) определяется энтальпией следующей реакции протекающей в газовой фазе.



Методом ионного-циклотронного резонанса значения сродства к протону были измерены для десятков органических и неорганических кислот. Измеренные этим методом величины PA легли в основу для создания метода измерения силы БКЦ на поверхности гетерогенных катализаторов.

Рассматриваются следующие взаимодействия между кислотами и основаниями, реализующимися в растворах, в газовой фазе и на поверхности.



Установлено, что взаимодействие кислоты и основания начинается с образования водородной связи, при этом прочность водородной связи, характеризуемой смещением частоты OH валентного колебания в область низких частот. Далее, если сила кислоты достаточна для полной передачи протона к основанию, образуется ионная пара, в которой кислотный остаток связан с молекулой протонированного основания кулоновскими силами и снова водородной связью. В водных растворах возможна полная диссоциация ионной пары на отдельные ионы. В неводных, мало полярных растворителях, и на поверхности катализаторов взаимодействие кислоты и основания заканчивается образованием ионной пары (Стадия 2). Установлено, что водородная связь, характеризуемая смещением полос OH групп при взаимодействии с основаниями, связана с величиной PA следующим уравнением:

$$PA_{OH} = PA_{SiOH} - 0.00226^{-1} \log(\Delta\nu_{OH}^B / \Delta\nu_{OH}^{B_{SiOH}})$$

где PA_{OH} – величина сродства к протону исследуемых центров, PA_{SiOH} – сродство к протону SiOH групп аэросила, выбранное в качестве стандарта, равное 1390 кДж/моль, $\Delta\nu_{OH}^B$ (cm^{-1}) сдвиг полосы OH групп при образовании водородной связи с основанием B, $\Delta\nu_{OH}^{B_{SiOH}}$ сдвиг при образовании водородной связи того же основания B с SiOH группами аэросила. В качестве основания B можно брать любые слабые основания, например бензол, четыреххлористый углерод и т.д. В Институте катализа СО РАН для этих целей обычно используется оксид углерода.

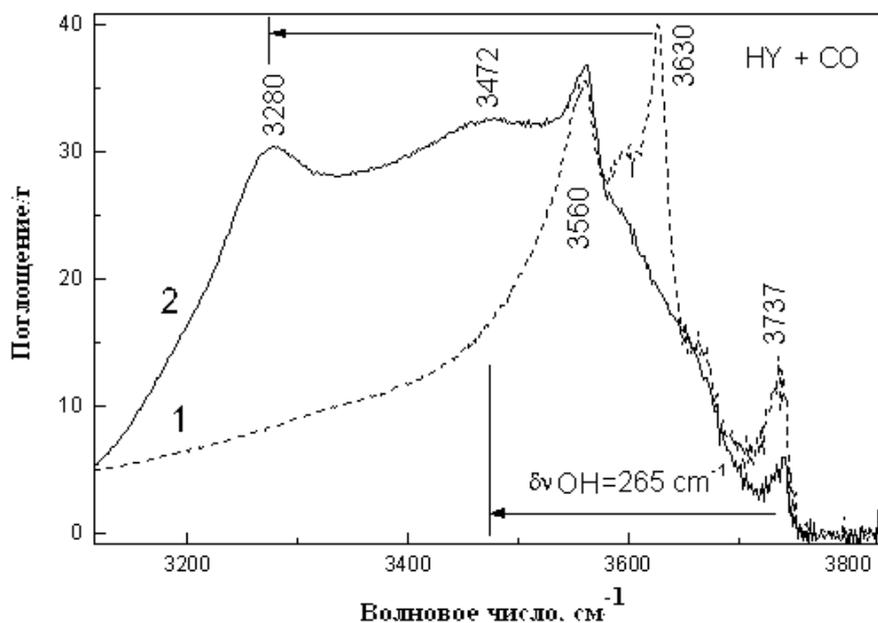


Рис. 23. Образование водородной связи OH групп цеолита HY с молекулами CO:
1 - исходный спектр, 2 - спектр измеренный после адсорбции CO.

На рис. 23 в качестве примера показано изменение ИК спектров OH групп цеолита, при низкотемпературной адсорбции CO. Из спектров 1 и 2 видно, что OH группы, которые характеризуются полосой поглощения 3630cm^{-1} при адсорбции CO исчезают, полоса поглощения в области 3737cm^{-1} , существенно снижается по интенсивности и появляются две новых широких полосы поглощения 3280 и 3472cm^{-1} . Эти изменения спектров можно интерпретировать следующим образом : кислотные OH группы образуют водородносвязанные комплексы, которые характеризуются широкими низкочастотными полосами. Вследствие образования этих комплексов полосы поглощения исходных OH групп исчезают или их интенсивности уменьшаются.

Льюисовские кислотные центры

Определить, что такое сила Льюисовских кислотных центров сложнее. Сила центров может быть определена термодинамическими характеристиками реакции взаимодействия с основаниями. Однако, в отличие от БКЦ, где термодинамические характеристики определяются по реакции присоединения или отщепления протона – единой стандартной частицы, для измерения силы ЛКЦ такого стандарта нет и быть не может. Это обусловлено большим разнообразием льюисовских кислот и оснований. Можно привести следующие примеры льюисовских кислот и оснований.

Кислоты: Al(III) ; AlCl_3 ; AlBr_3 ; AlF_3 ; ZnCl_2 ; BF_3 и т.п.

Основания: F^- ; J^- ; R_2O ; R_2S ; R_3N и т.п.

В 70-х годах прошлого века была принята классификация типов льюисовских кислот, названная теорией жестких и мягких кислот и оснований – ЖМКО. Теория эта качественная и ее суть состоит в том, что все льюисовские кислоты и основания разбиваются на 3 группы: на группу жестких кислот и оснований – в которую входят полярные, но плохо поляризуемые молекулы, на группу мягких кислот и оснований молекулы которых мало полярны, но легко поляризуются, и на промежуточную группу, которую сложно отнести к первой или второй группам. Полагают, что наиболее прочные комплексы образуются при взаимодействии жестких кислот с жесткими основаниями и мягких кислот с мягкими основаниями. В таблице 3 приведены некоторые примеры мягких и жестких кислот.

Таблица 3. Примеры жестких и мягких льюисовских кислот, а также ионов из промежуточной группы

Жесткие кислоты	Промежуточные	Мягкие кислоты
H^+ ; Li^+ ; Na^+ ; Be^{2+} ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Sc^{3+} ; Cr^{3+} ; Ti^{4+} ; Th^{4+}	Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+}	Cu^+ ; Ag^+ ; Au^+ ; Hg^+ ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Tl^{3+} ; атомы переходных металлов

Для охарактеризования кислотных центров на поверхности необходимо использовать, по крайней мере, два типа оснований-зондов – мягкое (например СО) и жесткое (например аммиак, пиридин). Измерение силы центров при использовании этого зонда проводится в шкале теплоты адсорбции СО. Эти теплоты измеряются на основании установленных ранее корреляций между частотами адсорбированного СО и теплотами адсорбции СО на ЛКЦ различных катализаторов. На рис. 24 показаны корреляционные связи между частотой адсорбированного СО и теплотами его адсорбции.

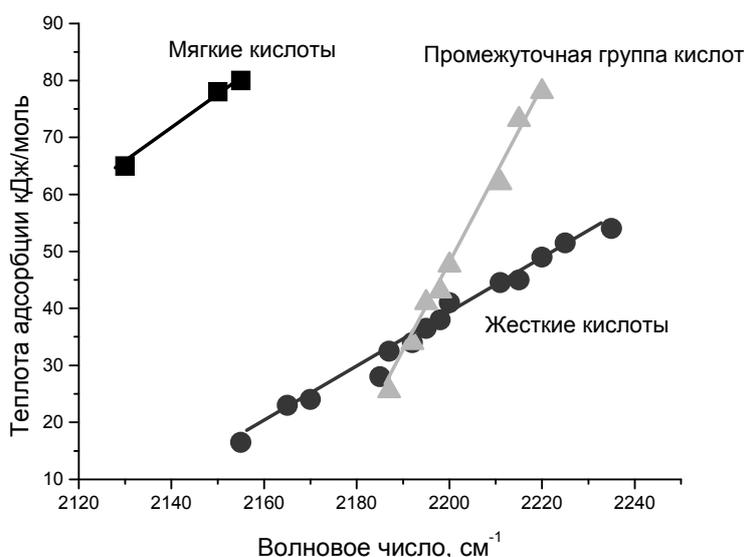


Рис. 24. Корреляции между теплотой образования комплексов СО с ЛКЦ разных типов и частотой валентного колебания молекулы оксида углерода.

Для жестких кислот, куда входят все катионы непереходных элементов, а также высокозарядные катионы переходных элементов связь теплоты адсорбции и частоты адсорбированного СО описывается уравнением:

$$Q_{\text{CO}}[\text{кДж/моль}] = 0.5 \cdot (\nu_{\text{CO}}[\text{см}^{-1}] - 2143) + 10.5$$

В настоящее время СО является наиболее чувствительным спектральным зондом (зондом, для которого положение полосы в спектре наиболее заметно зависит от силы кислотных центров). В таблице 4 показано, что чувствительность зонда, определяемая как отношение смещения полосы поглощения в спектре от теплоты образования соответствующего комплекса зависит от степени «мягкости» зонда, чем меньше дипольный момент молекулы, тем выше чувствительность.

Таблица 4. Сопоставление дипольного момента молекул зондов и чувствительности (dv/dQ) зонда к силе ЛКЦ, определяемой теплотой адсорбции в кДж/моль.

Характеристика	СО	NH ₃	Рy	CHCN ₃	C ₆ H ₅ CN
Дипольный момент, Дб	0.1	1.43	2.17	3.9	4.5
dv/dQ , моль · см ⁻¹ /кДж	2	1	0,15	0	0

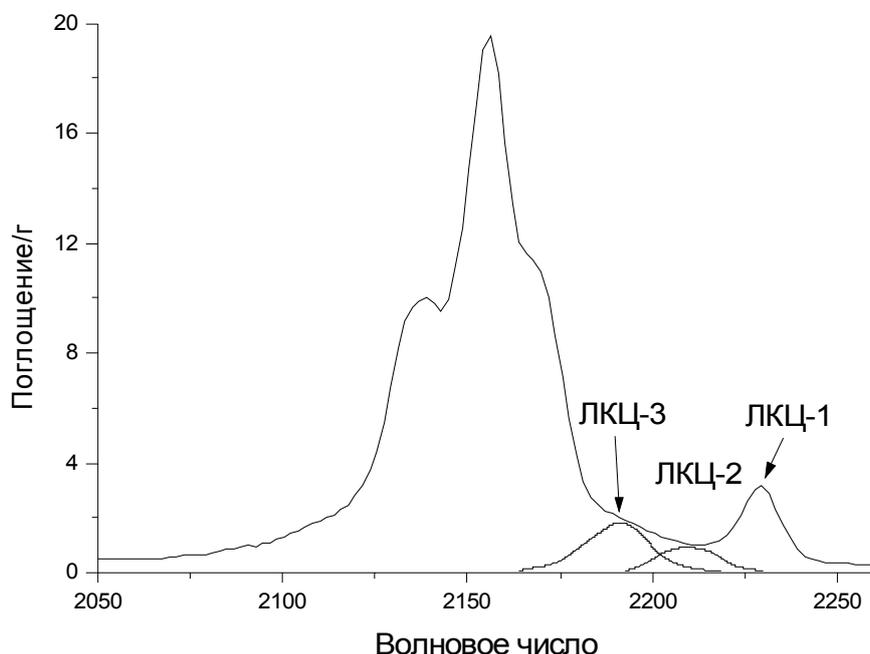


Рис. 25. ИК спектр СО адсорбированного на мезопористом материале МСМ-41 модифицированном алюминием.

Пример измеренного спектра адсорбированного СО показан на рис. 25. Этот спектр, на измерение которого было затрачено менее 10 минут (с учетом юстировки образца и временем его охлаждения до 77К) позволяет видеть по крайней мере 3 типа

различных ЛКЦ. Получение такой информации с помощью калориметрии требуется десятки часов, при этом сохраняется неопределенность связанной с природой адсорбционных центров. Отсюда следует, что для практических целей бывает достаточно использования одного зонда – оксида углерода. Однако, для охарактеризования распределения ЛКЦ по пористому пространству гранул и зерен образца необходимо использовать несколько молекул зондов, а именно: аммиака, СО и хинолина, существенно отличающихся по размерам, от 0,27нм до 0,36 нм и 0.8 нм.

Дополнительную информацию о распределении кислотных центров по пористой структуре дает методика совместной адсорбции двух зондов, например аммиака и пиридина. Пиридин является более сильным основанием и поэтому способен вытеснить аммиак из доступных для него пор. Поскольку по размерам пиридин (чаще всего) ближе к молекулам реагентов, то при всех прочих условиях использования пиридина для охарактеризования кислотности катализаторов перед аммиаком является предпочтительным.

2.3. Идентификация основных центров и измерение их свойств

Измерение основных свойств поверхности катализаторов является более сложной задачей по сравнению с измерением кислотных свойств. Сложность состоит в том, что сильные кислоты, такие как HCl, серная кислота, азотная кислота и даже уксусная кислота при адсорбции на основных катализаторах протонируют основные атомы с образованием ОН групп. При этом образующиеся группы не имеют какой-либо специфики позволяющей их отличать от исходных ОН групп исследуемого высокодисперсного оксида. Частоты валентных колебаний ОН групп не чувствительны к кислотно-основным свойствам.

Таким образом, для тестирования основных центров могут быть использованы только слабые кислоты, которые с центрами образуют лишь слабые водородные связи. Для этих целей в литературе предлагают такие молекулы как, диоксид углерода, пиррол и хлороформ. Первые два зонда также обладают свойствами слабых оснований и при наличие на поверхности ЛКЦ не способны дать однозначный ответ о природе центра их адсорбции и, чаще всего, идентифицируют кислотно-основные пары (ЛКЦ+основный центр). Единственным зондом лишенным этого недостатка является хлороформ – слабая С-Н кислота. Известно, что хлороформ в растворах образует водородносвязанные комплексы с различными азотными основаниями. С практической точки зрения вместо обычного хлороформа удобнее использовать дейтерохлороформ, так как полоса CD валентного колебания наблюдается в области 2000-2300 см⁻¹ чистой от загрязнения углеводородами и находящейся в области максимальной прозрачности для ИК излучения практически для всех образцов.

Для определения РА основных центров, можно пользоваться следующим корреляционным уравнением:

$$РА[\text{кДж/моль}] = (\text{Log}(2265 - \nu_{\text{CD}}[\text{см}^{-1}]) + 4,36) / 0,0066,$$

где 2265 $[\text{см}^{-1}]$ – частота CD валентного колебания газового дейтерохлороформа. Концентрацию основных центров можно определять из интегральной интенсивности наблюдаемых полос CD валентных колебаний с помощью одного из уравнений:

$$A_0[\text{см/мкмоль}] = 0,375 + 0,0158 (2265 - \nu_{\text{CD}}[\text{см}^{-1}]), \text{ если } (2265 - \nu_{\text{CD}}) > 13$$

$$A_0[\text{см/мкмоль}] = 0,125 + 0,0034(2265 - \nu_{\text{CD}}[\text{см}^{-1}]), \text{ если } (2265 - \nu_{\text{CD}}) < 13$$

Ограничением этого метода измерения основности является относительно невысокая химическая стабильность хлороформа, поэтому его адсорбцию следует измерять при комнатной или более низких температурах. Оптимальная температура адсорбции -253 К.

3. Исследование механизмов каталитических реакций

Главная задача, которая решается методами ИК спектроскопии – исследование химических реакций на поверхности гетерогенных катализаторов или изучение механизмов каталитических реакций. В гомогенном катализе ИК спектроскопия для этих целей используется постоянно, если чувствительность позволяет работать в области приемлемых для катализа концентраций. Эти исследования, как правило проводятся в диапазоне температур от комнатной до 150°C. До начала измерений, как правило, известна концентрация реагентов и структура катализатора. Для гетерогенных катализаторов имеется ряд осложнений:

Во-первых, перед исследованиями катализатор необходимо тренировать, т.е. прокалить в заданных условиях при температурах выше 300°C;

Во-вторых, концентрация реагентов на поверхности и число активных центров требует дополнительных измерений;

В-третьих, диапазон температур каталитических реакций достаточно широк от 173 до 873 К.

Первое и третье осложнение преодолевается за счет и спользования специальных кювет. Пути решения второго осложнения были рассмотрены в главе 2. Но, тем не менее, в литературе и на практике часто допускаются элементарные ошибки, следствием которых является недостаточная достоверность предлагаемых механизмов протекания каталитических реакций.

3.1. Общая методология исследования механизмов с помощью ИК спектроскопии

Общая методология изучения механизма каталитической реакции состоит в обязательном следовании следующей последовательности работ:

1. Охарактеризование поверхности, состоящее в измерении природы, силы и концентрации адсорбционных центров. Оно особенно важно при исследовании реакций с веществами, которые не имеют характерных ИК спектров, например молекул парафинов;

2. Проведение адсорбции молекул реагентов и ожидаемых продуктов реакции при температурах ниже, чем температура реакции, что необходимо для определения структуры поверхностных комплексов. При этом, необходимо контролировать количество адсорбированных молекул реагентов, чтобы доля физической адсорбции была минимальной, а количество продуктов вторичных превращения продуктов реакции была минимальна.

3. Проведение кинетических измерений статическим и проточными методами. В проточных исследованиях существует вероятность накопления на поверхности продуктов вторичных реакций, в том числе дезактивирующих катализатор из-за постоянной подачи реагента. В статических экспериментах трудно подойти к температуре каталитического эксперимента из-за больших времен контакта. Последняя проблема есть следствие ограниченности скорости регистрации спектров. Если время контакта в обычном каталитическом процессе лежит в диапазоне 0,1-10 секунд, то спектрометр должен обладать способностью к регистрации не менее 100 спектров в секунду, чтобы на кинетической кривой получить не менее 10 точек.

4. Корректное сопоставление кинетических данных полученных в ИК эксперименте и каталитических данных. Для данного сопоставления необходимо, как минимум знать число активных центров и стабильность катализаторов, так как накопление продуктов побочных реакций часто происходит в первые минуты контакта катализатора и реагентов.

3.2. Исследование строения поверхностных комплексов

Изучение природы и строения поверхностных комплексов начинается с интерпретации наблюдаемых полос поглощения. На первом этапе, пользуясь корреляционными таблицами, аналогичными представленной Табл. 5, можно установить природу полос поглощения обнаруженных в спектрах. Далее, путем вариации концентрации адсорбированных молекул реагентов, при температурах,

исключающих химические превращения устанавливаются группы полос, интенсивность которых, при изменении поверхностных концентраций, изменяется пропорционально определяют функциональные группы, относящиеся к тому, или иному поверхностному комплексу.

Для наиболее часто встречающихся случаев этого бывает достаточно, если удастся установить, что спектры соответствуют числу тех или иных адсорбционных центров. (Это возможно только если на первом этапе работы были охарактеризованы кислотные центры). При этом, смещения полос поглощения позволяют выявить изменение прочности связей внутри функциональных групп, и тем самым, получить информацию о влиянии свойств центров на электронную структуру молекул реагентов. Например, смещение полос C=O и C=C в область низких частот свидетельствует об ослаблении этих связей.

Таблица 5. Характеристические частоты для различных функциональных групп.

Функциональная группа	Полоса в спектре, см ⁻¹
ОН	3500-3800
NH	3200-3500
CH ₃	1390, 1450, 2850, 2950-3060
CH ₂	1460, 2860, 2920-2960
CN(нитрил)	2150-2250
C=O	1720-1880
C=C	1590-1670

Однако, на основании анализа спектров можно получать гораздо более детальную структурную информацию, так как обнаружение функциональных групп не всегда позволяет выявить многоточечное взаимодействие молекулы с поверхностью. Этот анализ обязательно должен сопровождаться квантовохимическими расчетами спектров. Пример эффективности такого подхода демонстрируется рисунками 26 и 27. На рис. 26 приведены спектры аммиака, адсорбированного на поверхности цеолита типа HY. При комнатной температуре в области 1450 см⁻¹, наблюдается одна широкая полоса поглощения. После охлаждения образца до температуры жидкого азота эта полоса расщепляется на 3 компонента. Поскольку, независимо от условий адсорбции аммиака (адсорбцию проводили при температурах от 100 до 350°C), соотношение интенсивностей показанных полос не изменялись, был сделан вывод, что все три компонента относятся к одному комплексу, а не обусловлены неоднородностью кислотных центров. Анализ числа компонент позволил сделать вывод, что у иона

аммония имеются неоднородные по прочности связи N-H фрагменты, поскольку для симметричного NH_4^+ иона в этой спектральной области должна наблюдаться только одна полоса (в соответствии с теорией групп) поглощения. Ab initio расчеты колебательных спектров для структур показанных на рис. 27, показали, что появление в указанной области трех полос поглощения могут соответствовать или двух-центровому или трех-центровому взаимодействию иона аммония с атомами кислорода на поверхности. Однако, образование 1 центрального комплекса и 3-х центрального комплексов, согласно квантовохимическим расчетам было энергетически невозможным. Поэтому, был сделан вывод о том, что ионы аммония связаны с кислотным остатком на поверхности цеолитов посредством двух водородных связей.

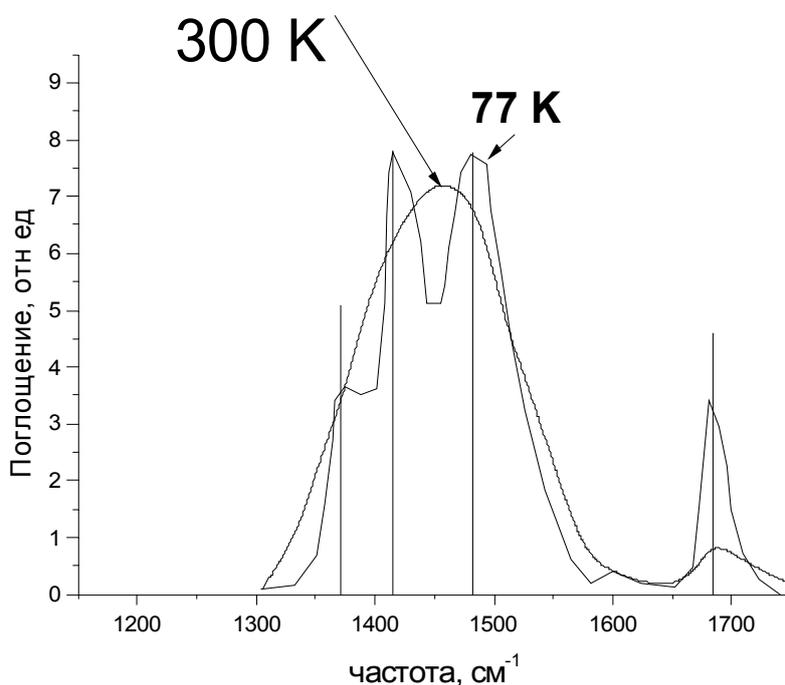


Рис. 26. ИК спектры ионов аммония на поверхности цеолита НУ снятые при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

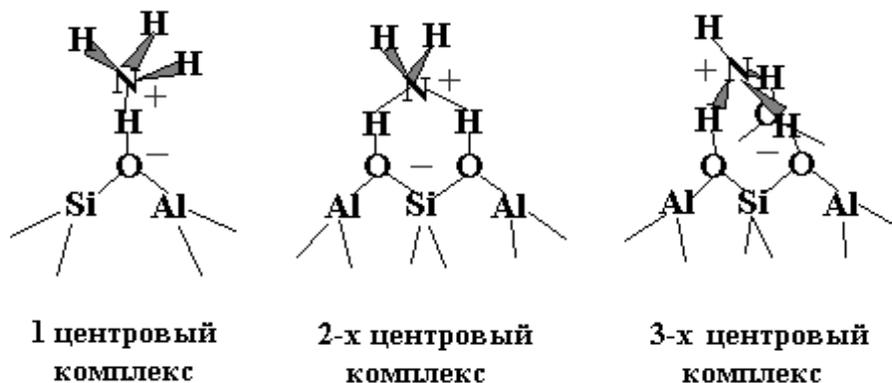


Рис. 27. Возможные структуры аммонийных комплексов на поверхности цеолитов.

Привлечение квантовохимических расчетов для интерпретации ИК спектров адсорбированных молекул и установления структуры поверхностных комплексов является очень эффективной и рекомендуемой для практического использования метода процедурой. Однако, существующие методы расчета ИК спектров, основанные на гармоническом приближении, часто дают вычисленные частоты отличающиеся от экспериментальных частот на сотни см^{-1} , существенно снижает доверие спектроскопистов к квантовохимическим расчетам. Эту проблему решает применение метода «Скалирующей матрицы», суть которого иллюстрируется данными приведенными в табл. 6 и 7.

Таблица 6. Определение скалирующих коэффициентов (множителей) для СН валентных колебаний метанола

Экспер.	Расчет	Коэф
3030	3350	0,905
2980	3310	0,900
2940	3280	0,896
2880	3210	0,897
2850	3190	0,893

Таблица 7. Вычисление ожидаемых частот для мостиковой группы OSn_3

Расчет.	Коэф.	Ожид.
3381	0,905	3060
3330	0,900	2995
3005	0,896	2992
3210	0,897	2880
3190	0,893	2850

В начале, на основании сопоставления частот полос поглощения в экспериментальном спектре вещества (в данном случае газового метанола) с

рассчитанным спектром этого же вещества определяются скалирующие коэффициенты. То есть отношения экспериментальных частот к вычисленным. Далее, в рамках того же квантовохимического метода, вычисляются спектры поверхностного соединения которое предполагается на поверхности катализатора. В нашем случае рассчитывался спектр мостикового алкоксида, образование которого можно было предположить в ходе реакции превращения метанола в олефины на цеолите (рис. 28).

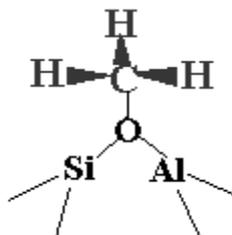


Рис. 28. Структура метильного катиона на мостиковой ОН группе цеолита

Из расчетов следовало, что показанный алкоксид следует идентифицировать по полосе поглощения в области 3060 см^{-1} . На основании исследований, проведенных в проточных условиях было обнаружено, что этот комплекс может быть обнаружен только в очень узком температурном интервале $110\text{-}120^\circ\text{C}$. При более низких температурах метанол адсорбируется на поверхности в виде водородносвязанных комплексов с кислотными ОН группами цеолита, а при более высоких температурах в виде водородносвязанного с ОН группами диметилового эфира.

Для проведения расчетов спектров можно пользоваться широко известными программными пакетами Гауссиан-80 или HYPERCHEM

3.3. Проведение кинетических измерений

В литературе встречается множество исследований, которые часто называются исследованиями *in situ*, суть которых состоит в измерении спектров точно при температуре каталитического эксперимента в токе исходной реакционной смеси. При этом из внимания опускаются ряд важных деталей. Во-первых, в этих условиях концентрация ключевых интермедиатов каталитической реакции может быть слишком незначительна из-за сопоставимости скорости их образования и превращения. Во-вторых, не учитывается влияние продуктов дезактивирующих катализатор на концентрацию активных центров. В третьих, не обращается внимание на изменение состава реакционной смеси по катализатору для активных катализаторов, поскольку длина таблетки катализатора составляет порядка 2 см, а конверсия на таблетке может достигать 50-80%.

Часть указанных осложнений может быть устранена при использовании статических кювет, в которых отслеживается изменение спектров молекул реагентов во времени при импульсном напуске (количество молекул реагентов приблизительно одинаково к числу активных центров) на катализатор находящийся в замкнутой кювете. Однако в статических кюветах нельзя проводить исследования при температуре точно соответствующей температуре каталитического эксперимента, так как скорость превращения интермедиатов может оказаться более высокой по сравнению со временем измерения спектров. Отсюда следует вывод, что при исследовании механизма каталитических реакций следует использовать обе методики исследования – проточную и статическую.

Рассмотрим примеры использования для изучения механизмов каталитических реакции и проточного и статического экспериментов.

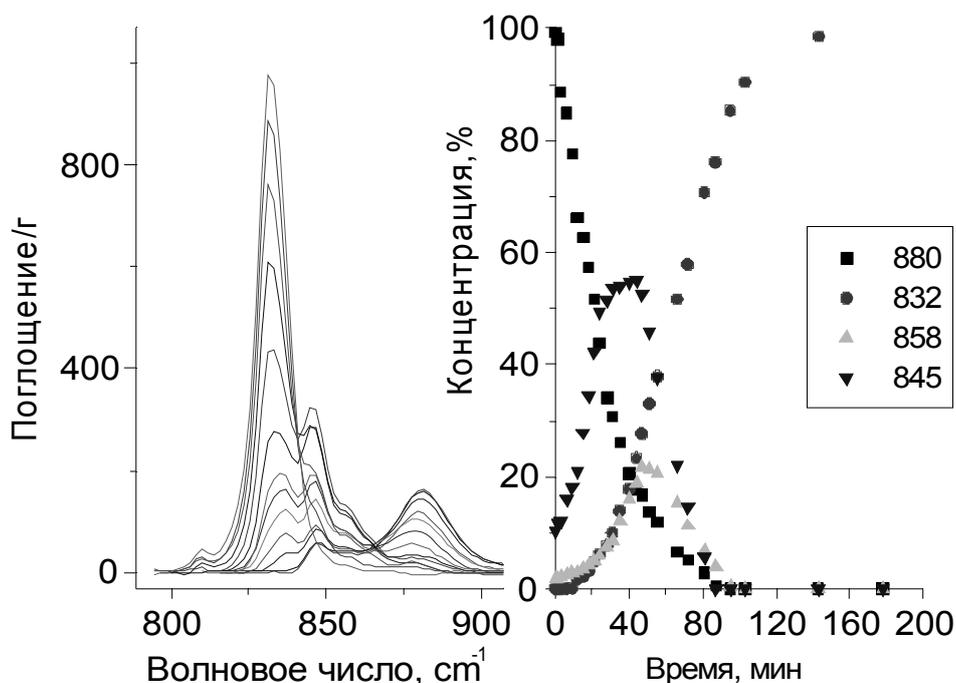


Рис. 29. ИК спектры (левая часть) и интенсивность (правая часть) полос поглощения в ходе исследования механизма реакции поглощения диоксида углерода композитным селективным адсорбентом (K_2CO_3/Al_2O_3)

Было проведено исследование механизма поглощения углекислого газа сорбентом, представляющим собой карбонат калия нанесенный на оксид алюминия. Химической процесс поглощения углекислого газа записывается уравнением:



На рис. 29 приведены ИК спектры измеренные в ходе поглощения углекислого газа из влажного потока содержащего 5% CO₂, 2% воды и 93% азота. Полоса поглощения 880 см⁻¹, относится к симметричному колебанию карбонатного (CO₃⁻) аниона в карбонате калия. Полоса 832 см⁻¹, отвечает такому же типу колебания гидрокарбонат-аниона. Полосы 845 и 858 см⁻¹ также относятся к колебаниям фрагмента CO₃⁻ каких-либо других соединений. Расчет колебательных спектров показал, что эти полосы могут быть отнесены к антисимметричному колебанию угольной кислоты, связанной одной и двумя водородными связями с поверхностью носителя. Это позволило сделать заключение, что поглощение CO₂ протекает в два этапа. На первом этапе углекислый газ взаимодействует с молекулами воды адсорбированными на поверхности носителя, по реакции:



На втором этапе происходит обмен одного катиона калия между карбонатом калия и угольной кислотой, вследствие чего и образуется гидрокарбонат.

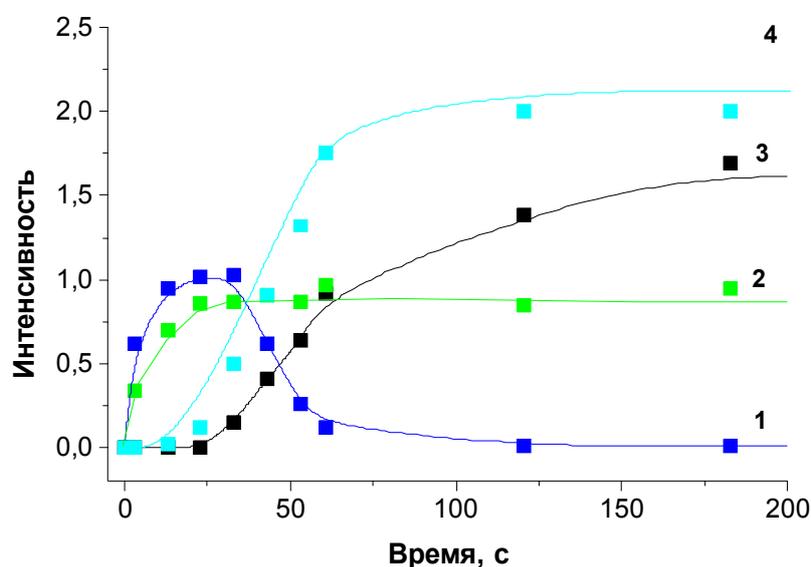


Рис. 30. Реакция дегидратации изопропилового спирта при 95°С на цеолите HZSM-5.

Зависимость от времени общего количества адсорбированного спирта (1), уменьшение интенсивности ОН-групп в каналах цеолитов (2), интенсивности полосы 1640 см⁻¹ молекулярной воды (3), интенсивности полосы 2860см⁻¹ олигомерных продуктов(4).

Процесс дегидратации изопропанола на цеолите HZSM-5 был исследован при температурах 25-120°C в статической кювете. Количество изопропанола в каждом эксперименте соответствовало количеству БКЦ. Результаты представлены на рис. 30. В области температуры ниже 60°C наблюдалась только адсорбция спирта с образованием водородных связей между молекулами спирта и ОН группами цеолита. Как показано на рисунке, при 95°C, реакция дегидратации завершалась за время менее 200 сек. При температуре 120°C, дегидратация проходила за время менее 15 сек. Каталитический, проточный, эксперимент проводился при температуре 300°C, которая гораздо выше, чем можно было исследовать методом ИКС. Из кинетических кривых видно, что реакция начинается с образования водородносвязанных комплексов (кривая расходования ОН групп – 2). Этот процесс заканчивается за 25 секунд и далее начинается реакция дегидратации, поскольку наблюдается образование молекулярной воды (кривая 3). При температуре выше 95°C, при которой происходит десорбция молекулярной воды реакция осложняется накоплением олигомерных продуктов (кривая 4.), скорость накопления которых практически равна скорости дегидратации. Такие исследования позволяют установить последовательность отдельных этапов реакции и интермедиаты предшествующие каталитической реакции, которыми в данном случае оказались водородносвязанные комплексы. Заключение о роли обнаруженных интермедиатов, в каталитической реакции можно сделать только на основании сопоставления с каталитическими данными.

3.4. Сопоставление ИКС и каталитических данных

Анализ кинетических кривых позволяет устанавливать порядки реакций превращения обнаруженных интермедиатов, константы скорости реакции их образования и разложения. А при известной концентрации активных центров и степени их покрытия реагентом в условиях каталитической реакции (последнее можно установить в проточном эксперименте), можно вычислить скорость реакции. И если скорость реакции совпадает со скоростью определенной по уравнению

$$W_{\text{ИКС}} = N \cdot \Theta \cdot k = W_{\text{катализ}},$$

где N – число активных центров, Θ – степень их заполнения, k – константа скорости, то можно делать однозначный вывод, что обнаруженный поверхностный комплекс является интермедиатом, превращение которого лимитирует скорость каталитической реакции. Если спектральные измерения были проведены при более низких температурах необходимо сравнивать не только константы, но и энергии активации

реакции. Пример такого сопоставления приведен на рис. 31 для реакции дегидратации изопропанола на цеолите HZSM-5.

Показана скорость образования воды (линия 4), (вычисленная по начальным участкам кинетических кривых аналогичных показанным на рис. 29), а также скорость адсорбции спирта на внешней поверхности кристаллитов цеолита (линия 1) и внутри каналов цеолита (линия 2). Линии 1 и 2 измерены по убыли ОН групп на внешней поверхности и в каналах. Кроме того показана линия описывающая общую величину адсорбции спирта (линия 3), которая практически совпадает с линией убыли ОН групп в каналах цеолита. На график так же нанесены точки полученные в каталитическом эксперименте в проточно-циркуляционной установке. Видно, что скорость реакции в каталитическом эксперименте, при температурах ниже 350°C, практически точно укладывается на линию 4. А при температуре выше 350°C, на линию 1. Это позволило сделать вывод, что при высоких температурах скорость дегидратации изопропанола на цеолите лимитируется диффузией молекул спирта по транспортным порам цеолита (которую описывают как внешняя поверхность кристаллитов, в отличии от поверхности каналов образуемых каркасом цеолита).

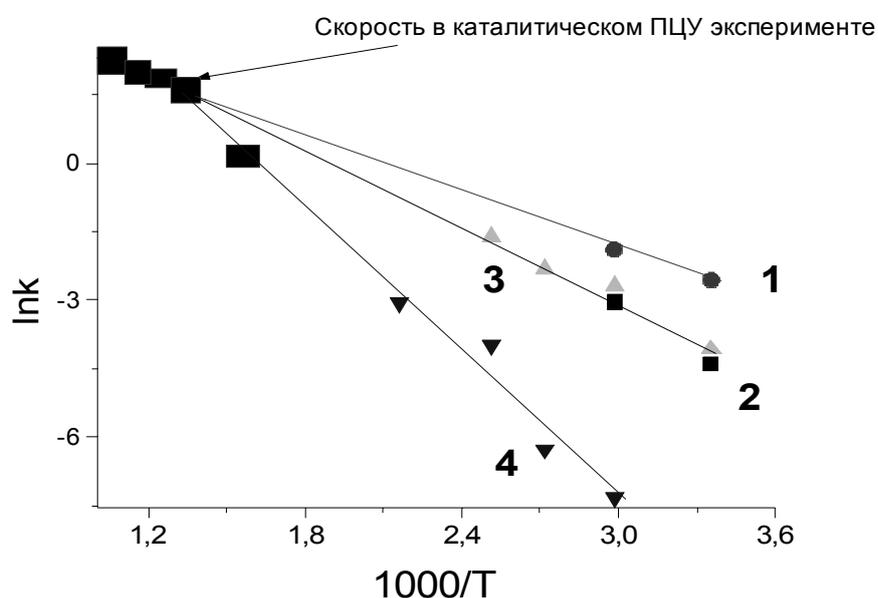


Рис. 31. Температурные зависимости скорости взаимодействия молекул спирта с ОН-группами на внешней поверхности (1), в каналах цеолита (2), образования воды (4) и общего количества адсорбированного спирта (3).

Заключение

В основу этого методического пособия положен спец. курс «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе», читаемый на кафедре «Катализ и адсорбция» Новосибирского государственного университета в 2000-2010 годах.

Методическое пособие ставило своей задачей рассмотреть основные особенности применения метода ИК спектроскопии в гетерогенном катализе. Обращено внимание на две наиболее серьезные ошибки которые часто допускаются начинающими исследователями:

– пренебрежением предварительным количественным охарактеризованием свойств поверхности при исследовании механизмов каталитических реакций, что зачастую может привести к ошибочным заключениям;

– недостаточное внимание при приготовлении равномерных пластинок из образца. В этом случае ожидается потеря линейных связей между интенсивностью полос поглощения и концентрацией адсорбированного вещества. Это может привести к печальным последствиям при изучении кинетики поверхностных превращений.

Рекомендуемая литература

1. М.А. Ельяшевич *Атомная и молекулярная спектроскопия*, Изд. Эдиторал УРСС, 2001, 896 с.
2. Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина, *Основы молекулярной спектроскопии*, М. изд. Мир. 2008, 398 с.
3. Ч.П.Пул мл. Ф.Дж. Оуэнс, *Мир материалов и технологий*, Киев. Изд. Техносфера, 2009 336 с.
4. А.А. Davydov, *Molecular Spectroscopy of oxide catalysts surface*. J.Wiley and Sons 2003.
5. Паукштис Е.А. *Применение ИК спектроскопии в гетерогенном кислотно-основном катализе* Новосибирск, Наука, 1992, 256 с.
6. А.В.Киселев В.И. Лыгин, *Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ*. М.Наука, 1972 г. 460 с.
7. Л. Литтл, *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*. М. Мир. 1969, 514 с.
8. Белл Р.Дж., *Введение в Фурье-спектроскопию*, пер. с англ., М., 1975
9. Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия*. М., 1982

Приложение

Методика охарактеризования кислотных свойств по ИК спектрам адсорбированного СО

Настоящая методика исследования применяется для нанокompозитных систем и предназначена для определения центров адсорбции СО, включая ОН-группы различной кислотности и координационно-ненасыщенные катионы металлов, а также атомы металлов в составе металлических частиц и кластеров и другие комплексы на поверхности металлов и оксидов металлов.

СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Исследование поверхности нанокompозитных систем проводится на ИК-спектрометре с предварительной тренировкой исследуемого образца в вакууме, а также в окислительной или восстановительной атмосферах. После напуска монооксида углерода изменения спектров в области валентных колебаний О–Н позволяют характеризовать природу гидроксильных групп поверхности вещества. Бренстедовскими кислотными центрами являются поверхностные ОН-группы, Льюисовскими кислотными центрами – координационно-ненасыщенные катионы поверхности. Величины смещений полос поглощения гидроксильных групп после адсорбции СО позволяют определять силу бренстедовских кислотных центров. Для характеристики силы Льюисовских кислотных центров используют величины теплот адсорбции СО, рассчитываемые из ИК-спектров. При взаимодействии с металлами СО образует карбонилы или карбонатные комплексы, спектры которых изменяются в зависимости от электронной структуры и геометрии комплекса. Концентрации различных кислотных центров определяют из интегральных интенсивностей наблюдаемых полос поглощения с использованием литературных коэффициентов интегрального поглощения.

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЕЕ НАЗНАЧЕНИЕ

ИК-кювета, содержащая дозатор, отделенный запорными кранами, предназначена для съемки ИК-спектров и позволяет работать с образцом в широком интервале температур (77- 973 К).

Система подготовки образца состоит из форвакуумного и диффузионного насосов, вакуумного узла и вакуумметра, позволяющих вакуумировать кювету с

образцом при повышенной температуре для удаления с поверхности различных адсорбированных веществ.

Блок напуска газа, соединенный с вакуумным узлом, состоит из баллонов с воздухом, СО и водородом, манометра и запорных кранов. Данный блок позволяет производить отбор необходимых количеств газа в дозатор.

Система для проведения ИК-экспериментов состоит из ИК-спектрометра, кюветы, термостата и компьютера.

ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовка к выполнению измерений состоит из следующих этапов:

1. Приготовление таблетки образца.
2. Предобработка катализатора и напуск СО в дозатор.
3. Регистрация ИК-спектров.
4. Расчет концентрации и силы кислотных центров.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТАБЛЕТКИ ОБРАЗЦА

Образцы прессуют в таблетки размером $1 \times 2,5 \text{ см}^2$, общим весом 20-25 мг и определяют их «толщину» – ρ в г/см^2 , давление прессования варьируют в диапазоне 3000-7000 кг/см^2 .

ПРЕДОБРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА И НАПУСК СО В ДОЗАТОР

Таблетку образца помещают в ИК-кювету и прокаливают в вакууме, в восстановительной или окислительной атмосфере в течение 1 часа при температуре 500°C или любой другой заданной температуре. В случае обработки в атмосфере водорода или кислорода по завершении прокаливания производят откачку образца в вакууме до давления остаточных газов не менее 10^{-3} мм рт.ст. Далее перекрывают запорный кран на кювете и производят напуск 40-60 торр СО в дозатор с использованием блока напуска газа.

РЕГИСТРАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ

ИК-спектры исходного вакуумированного образца и после напуска СО регистрируют при температуре жидкого азота на ИК-спектрометре в области $400\text{-}6000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и накоплением 50 сканов. Приемлемое отношение сигнал/шум в зарегистрированных спектрах должно быть не менее 20000 в диапазоне $2000\text{-}2200 \text{ см}^{-1}$. Для предотвращения конденсации воды из воздуха на окнах низкотемпературной кюветы производится ее обогрев до комнатной температуры с

помощью термостата. Напуск СО производят дозами с помощью крана-дозатора, расположенного на ИК-кювете.

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ И СИЛЫ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ

Концентрацию кислотных центров рассчитывают по формуле:

$$C_s = \frac{A}{A_o \cdot \rho},$$

где A – наблюдаемое интегральное поглощение полосы (см^{-1}), A_o – интегральное поглощение полосы для количества адсорбата 1 мкмоль на 1 см^2 сечения светового потока ($\text{см}/\text{мкмоль}$), C_s – концентрация адсорбированного СО (мкмоль/г), ρ – количество катализатора, приходящегося на 1 см^2 сечения светового потока ($\text{г}/\text{см}^2$). Коэффициенты интегрального поглощения полос (A_o) известны по литературным данным.

Силу брэнстедовских кислотных центров характеризуют в шкале «средства к протону» (proton affinity – PA). Для определения PA тестируемого кислотного центра используют корреляционное уравнение:

$$PA_{OH} = 1390 - 0,00226^{-1} \lg(\Delta\nu_{OH} / \Delta\nu_{SiOH})$$

где $\Delta\nu_{OH}$ – смещение положения колебания полос поглощения гидроксильных групп в результате адсорбции СО (см^{-1}), $\Delta\nu_{SiOH}$ – величина смещения колебаний гидроксильных групп аэросила, используемого в качестве стандарта; величина 1390 кДж/моль отвечает значению PA поверхностных OH-групп аэросила ($\Delta\nu_{SiOH} = 90 \text{ см}^{-1}$).

Мерой силы льюисовских кислотных центров на поверхности веществ является теплота адсорбции СО (Q_{CO}), определяемая по следующему корреляционному уравнению:

$$Q_{CO} = 10.5 + 0.5(\nu_{CO} - 2143)$$

где ν_{CO} – частота колебания СО, адсорбированного на льюисовском кислотном центре, величина 2143 см^{-1} соответствует колебаниям СО в газовой фазе.

Идентификация карбонатных структур проводится по появлению в спектрах полосы антисимметричного колебания COO^- в области 1400-1700 см^{-1} . Терминальные карбонилы идентифицируются по появлению полосы поглощения в области 2130 см^{-1} , при этом смещение полосы поглощения в высокочастотную область свидетельствует об

увеличении заряда металла, на котором адсорбирован СО. Мостиковые карбонилы идентифицируются по появлению полос в области 1800-1980 см^{-1} . Для кластеров металлов полосы адсорбированного СО находятся в области 2090-2130 см^{-1} .

Для центров адсорбции СО неизвестной природы определяют относительное содержание адсорбционных центров по формуле:

$$C_{\text{отн}} = \frac{A}{\rho} ,$$

где A – наблюдаемое интегральное поглощение полосы (см^{-1}), ρ – количество катализатора, приходящегося на 1 см^2 сечения светового потока ($\text{г}/\text{см}^2$).

Содержание

Введение.....	3
1. Техника для измерения оптических спектров, в том числе спектров адсорбированных молекул.....	6
1.1. Краткая историческая справка развития оптической спектроскопии для исследования явления катализа и адсорбции.	6
1.2. Устройство и принцип работы ИК спектрометров.....	8
1.2.1. Двух лучевые ИК спектрометры.	8
1.2.2. Фурье ИК спектрометры.	11
1.3. Методики подготовки образцов и способы измерения спектров, растворов, газов, порошков и адсорбированных на них молекул.....	15
1.4. Измерения концентрации молекул и поверхностных комплексов по данным ИК спектроскопии.	23
2. Задачи и методы изучения поверхности методом ИКС.....	30
2.1. Идентификация поверхностных центров.....	31
2.2. Метод спектральных зондов.	33
2.3. Идентификация основных центров и измерения их свойств.....	39
3. Исследование механизмов каталитических реакций.....	40
3.1. Общая методология исследования механизмов с помощью ИК спектроскопии.....	41
3.2. Исследование строения поверхностных комплексов.	41
3.3. Проведение кинетических измерений.....	45
3.4. Сопоставление ИКС и каталитических данных.	48
Заключение	50
Рекомендуемая литература.....	50
Приложение. Методика охарактеризования кислотных свойств по ИК спектрам адсорбированного СО.....	51
Содержание.....	55

Учебное издание

Паукштис Евгений Александрович

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ.
ПРИМЕНЕНИЕ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

Подписано в печать 14.11.2010
Печ. л. 7,0

Формат 60x84/8
Заказ № 100

Гарнитура Таймс
Тираж 120

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>