

Научни приноси

на чл. кор. проф. дхн Константин Иванов Хаджииванов

1. Общи бележки

Основната част от приносите са свързани с използването и развитието на метода на инфрачервената спектроскопия за охарактеризиране на различни видове повърхности, проследяване на повърхностни взаимодействия и изясняване на механизми на каталитични реакции. В много от изследванията са приложени и други физикохимични методи, като рентгенофазов анализ, електронна спектроскопия за химически анализ, термопрограмирана редукция, електронен парамагнитен резонанс, електронна микроскопия, УВ спектроскопия, каталитични тестове, теоретично моделиране, атомно-абсорбционен анализ и др. Макар и приносите да са взаимосвързани, те най-общо могат да се разделят в следните категории:

- Модели на оксидни повърхности;
- Координиране на две и повече молекули към един адсорбционен център;
- Спектрално идентифициране на повърхностни N_xO_y съединения и механизми на каталитична конверсия на азотни оксиди;
- Методични въпроси на ИЧ спектроскопията на адсорбиран СО и други молекули-сонди;
- Механизми на други адсорбционни и каталитични процеси и нови методи за синтез на катализатори;
- ОН/OD групи и изотопни ефекти;
- Метал-органични структури.

По-нататък е направен опит за кратко обобщаване на най-съществените приноси по гореизброените тематики. Номерацията на цитираната литература съответства на номерацията на научните трудове в списъка на публикациите.

2. Модели на оксидни повърхности

В тази тематика са включени 22 научни труда [144,159,166,167,171,177,178,182,184,185,189,190-200].

Въз основа на експериментални данни и теоретични разглеждания е предложен детайлен модел на повърхността на титанов диоксид - анатаз. Този модел обяснява наблюдаваната хетерогенност на повърхността на анатаза и влиянието на морфологичните характеристики на TiO_2 върху неговите адсорбционни свойства. Предложена е локализация на отделните видове киселинни центрове по Люис и на хидроксилните групи. Показано е, че електрофилните свойства на координационно ненаситените Ti^{4+} катиони зависят не само от тяхното координационно число, но и от състоянието на втората им координационна сфера.

Установено е наличието на изолирани и асоциирани титанови катиони от повърхността на смесен титанов-силициев оксид. Показано е наличието на реактивоспособен кислород върху повърхността на рутилната модификация на титановия диоксид.

Установено е повишаване на люисовата киселинност и генериране на протонна киселинност на повърхността на титанов диоксид след сулфатиране. Определена е симетрията и локализацията на повърхностните сулфати. Подобен ефект е наблюдаван и за нитратни йони. Обратно, модифициране на титановия диоксид с фосфорна киселина води до блокиране на люисовата киселинност, а протонна киселинност от Р-ОН тип се генерира след модифициране с NaH_2PO_4 . Открити са и са охарактеризирани нови форми на свръхстехиометричен кислород ($-\text{OON}^-$ групи) върху повърхността на хидроксилиран титанов диоксид.

Посредством молекули-сонди е установена локализацията на редица катиони (медни, кобалтови, никелови, сребърни, платинови), адсорбирани върху анатаз и са изучени техните адсорбционни свойства. Определени са също така локализацията, структурата и спектралното проявление на оксованадиеви йони, адсорбирани върху анатаз, както и тяхното влияние върху повърхностната киселинност.

Показано е, че най-силните киселинни центрове по Люис от повърхността на циркониев диоксид (Zr^{4+} йони) не участват в състава на най-силните киселинно-основни двойки ($\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$).

Разработен е модел на повърхността на хромния оксид и са установени вида и локализацията на някои форми на свръхстехиометричен кислород. Показано е затихване на протонната киселинност с повишаване степента на редукция и е проследена еволюцията на люисовата киселинност.

3. Координиране на две и повече молекули към един адсорбционен център (образуване на близначни комплекси)

Тази тематика е отразена в 39 научни труда [23,25,39,41,44,49,51,54,55,63,65,68, 80,91,92,94,98,100,101,111-114,117,126,128,131,132,136,137,140,141,147,152,156,158, 160,161,188].

Теоретично са изведени нови адсорбционни изотерми, описващи последователното заемане на един активен център от две и три молекули на адсорбата. Теоретичните изводи са потвърдени експериментално.

Систематизирани са близначните адсорбционни комплекси, като са разделени на два типа: детерминирани от координационното състояние на адсорбционния център (I тип) и детерминирани от състава на комплекса (II тип). Показано е, че близначни комплекси от I тип се образуват единствено поради наличие на координационни ваканции и (обратно на дотогавашните очаквания) енергетичните характеристики на адсорбцията практически не оказва влияние върху явлението. Установена е липсата на спектрално разцепване на валентните трептения на лиганда при близначни комплекси от I тип в случаите на слаба адсорбция.

Показано е, че за да образуват близначни комплекси от I тип, катиони, обменени в повечето зеолити, трябва да притежават йонен радиус над определена критична величина, зависеща от катионната позиция. Катиони в специфични позиции във фериерит са достъпни от двете страни на зеолитния пръстен и координират по две малки молекули независимо от радиуса си. За пръв път са изолирани и охарактеризирани редица близначни комплекси от I тип, като: $\text{Na}^+(\text{N}_2)_2$, $\text{K}^+(\text{N}_2)_2$, $\text{Rb}^+(\text{N}_2)_2$, $\text{Cs}^+(\text{N}_2)_2$, $\text{Ni}^+(\text{N}_2)_2$, $\text{Cu}^{3+}(\text{NO})_2$, $\text{K}^+(\text{CO})_2$, $\text{Rb}^+(\text{CO})_2$, $\text{Cs}^+(\text{CO})_2$, $\text{Ca}^{2+}(\text{CO})_3$, $\text{Sr}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{Sr}^{2+}(\text{CO})_3$, $\text{Ba}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{Ba}^{2+}(\text{CO})_3$, $\text{Ag}^+(\text{CO})_2$, $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{Au}^{3+}(\text{CO})_2$, $\text{Mn}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{Co}^+(\text{CO})_3$, $\text{Co}^+(\text{CO})_4$, $\text{Ni}^+(\text{CO})_3$, $\text{Pt}^+(\text{CO})_3$, както и производни смесени комплекси, като: $\text{Na}^+(\text{N}_2)(\text{CO})$, $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})$, $\text{Ni}^+(\text{CO})(\text{N}_2)$ и $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})$.

Установено е генериране на координационни ваканции на катиони, нанесени върху оксиди, след редукцията им до по-нисковалентно състояние.

Близначните комплекси от II тип се разлагат без образуване на съответни линейни комплекси. Разработен е метод за изолиране на такива комплекси (напр. Rh^+-CO или $\text{Co}^{2+}-\text{NO}$), основан на импулсна десорбция.

Посредством изотопно-белязани молекули е установена структурата на ред нови близначни комплекси от II тип, като: $\text{Co}^+(\text{CO})_2$, $\text{Rh}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_3$, $\text{Ir}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{Ir}^+(\text{CO})_4$, $\text{Pd}^{3+}(\text{CO})_2$, $\text{Pt}^{3+}(\text{CO})_2$ и $\text{Pt}^+(\text{CO})_2$, както и на някои смесени комплекси, като $\text{Rh}^{2+}(\text{CO})_2(\text{NO})$. За установяване на някои поликарбонилни структури за пръв път в света е приложена $^{12}\text{C}^{16}\text{O} - ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ изотопна смес.

4. Спектрално идентифициране на повърхностни N_xO_y съединения и механизми на каталитична конверсия на азотни оксиди

В тематиката са включени 33 научни труда [2,3,4,9,11,24,26,31,95,103,108,109, 116, 118,119,125,127,129,134,135,139,146,148,149,151,157,165,168,173,176,179,183,187].

Наложена е идеята, че за установяване на механизма на каталитична редукция на NO е необходимо да се изучават адсорбционните му форми в аеробни условия. Установена е природата на повърхностните съединения, образувани при адсорбцията на NO_2 или коадсорбцията на $NO + O_2$ върху TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и Cr_2O_3 и др.

Ревизирана е интерпретацията на ивица при 2133 cm^{-1} (възникваща при сорбция на NO_x в зеолити) и е показано, че тя се дължи на NO^+ , заемащ катионни позиции. Установен е механизмът на процеса. Идентифицирани са и положително заредени димери $[ONNO]^+$.

Публикуван е критичен обзор за идентифициране на повърхностни N_xO_y съединения и са разработени нови методи за идентификация, като анализ на областта на обертоните и комбинационните честоти, реактивоспособност по отношение на азотен оксид и др.

Установено е, че повърхностни нитрати са важни междинни съединения при редукцията на азотни оксиди с амониак и с въглеродороди. В частност е показана високата реактивоспособност на монодентатните нитрати на кобалта и никела и тяхната решаваща роля за протичане на процеса. Показано е, че нитратите взаимодействат с въглеродороди от газова фаза до образуване на адсорбиран нитрометан или производни съединения, които се разлагат до реактивоспособни изоцианати. Установено е, че водни пари оказват незначително влияние върху образуването на нитрати върху Fe-ZSM-5, както и върху следващите стъпки на процеса, което обяснява ефективността на този катализатор в присъствие на вода в реакционната смес.

Установено е, че при редукция на Co-ZSM-5 и Ni-ZSM-5 катализатори с въглеродороди се образуват Co^+ и Ni^+ йони и е предположено, че редукцията на азотни оксиди се осъществява с участието на йонните двойки Co^{2+}/Co^+ и Ni^{2+}/Ni^+ .

Установено е диспропорциониране на Cu^{2+} йони до Cu^{3+} и Cu^+ при адсорбция на NO върху Cu-ZSM-5, което хвърля нова светлина върху механизма на разлагане на NO и реабилитира идеята, че Cu^+ йони са активни центрове на процеса.

Открити са нови междинни съединения при конверсия на NO върху CeO_2 : NO^{2-} и N_3^- , чиято реактивоспособност е подобна на тази на изоструктурните изоцианати.

5. Методични въпроси при прилагането на ИЧ молекули-сонди

В тематиката са включени 54 научни труда [16,17,57-61,64,67,69,71-73,75-77,79,81-90,93,96,97,99,102,104-107,110,115,120-124,130,133,138,143,145,153,155,163,170,172,186].

Въз основа на експерименти по коадсорбция на CO и H₂O върху нанесени медни катализатори е анализиран балансът между σ - и π -компонентите на връзката Cu-CO и отражението му върху валентните C-O трептения. Същият подход е приложен за връзката M-CO в други нанесени катализатори. В резултат на направените изводи е предложен метод за тестване на повърхности на неактивирани катализатори, съдържащи катиони на преходни метали в ниско валентно състояние.

Ре-интерпретирани са редица карбонилни ивици на златото. Въз основа на анализ на стабилността и вибрационната честота е показано, че т. нар. Au ^{δ^+} центрове представляват Au⁺ катиони, разположени на повърхността на метални златни частици. Демонстрирано е, че Au³⁺ центрове обикновено не се детектират, тъй като са блокирани от водни молекули. Показано е, че областите на проявление на карбонилите Au⁺-CO и Au³⁺-CO се припокриват и интерпретацията на ИЧ ивиците трябва да се базира и на стабилността на комплексите. Показано е, че поради протичане на пренос на интензивност, изотопната смес ¹²C¹⁶O + ¹³C¹⁸O е по-подходяща от ¹²C¹⁶O + ¹³C¹⁶O за охарактеризиране на Au⁺ центрове. Демонстриране е окислението на нанесени златни наночастици от CO₂ и формирането на Au ^{δ^+} -CO карбонили.

Разработено и използването на NO като молекула сонда за охарактеризиране на редуцирани ванадиеви и волфрамови центрове и на железни катиони в зеолити.

Реинтерпретирани са някои ивици на CO и NO, адсорбирани върху кобалтови йони, като за пръв път ясно е наблюдавано еднозначно съответствие между карбонилни и нитрозилни комплекси на кобалта.

Разработено е използването на CO и NO (самостоятелно и в смеси) за определяне на валентното състояние на редица нанесени катиони. Т. напр., смеси от CO и NO са използвани за едновременно и селективно детектиране на Cu⁺ (образуват комплекси с CO) и Cu²⁺ йони (образува комплекси с NO) в нанесени медни катализатори. Подобен подход е приложен и за охарактеризиране на редица други материали. В частност е показано, че коадсорбцията на CO и NO може да се използва за селективно детектиране на нанесени (Ni, Cr) катиони и катиони от повърхността на носителя (Ti⁴⁺, Zr⁴⁺).

Публикуван е критичен обзор за възможностите на CO като ИЧ молекула-сонда.

6. Механизми на други адсорбционни и каталитични процеси и нови методи за синтез на катализатори

В тази тематика са включени 23 научни труда [22,28,29,32,37,38,42,45,47,52,62,66,70,142,150,154,162,164,169,174,174,180,181].

Установени са етапите на ерозивното действие на СО върху Ru/TiO₂. При температури над 100 K СО дисоциира върху определени центрове от металната повърхност и ги окислява. Последните образуват с СО неklasически Ruⁿ⁺(CO)₃ карбонили. Изучена е корозионната адсорбция на СО върху нанесени дисперсни метални катализатори. Показано е, че над 145 K СО взаимодейства с металния никел, образувайки летлив никелов тетракарбонил. Установена е структурна чувствителност при разлагането на метанол върху нанесени никелови катализатори.

Показано е, че водородът се адсорбира дисоциативно върху Rh⁰/TiO₂ и индуцира обратимо сегрегиране на предварително адсорбиран СО.

Установено е, че редукцията на сребърни йони върху титанов диоксид, води до освобождаване на оригиналните адсорбционни центрове. В резултат на това наблюдение е (i) предложена хипотеза за механизма на фотокаталитично отлагане на метали върху TiO₂ и (ii) е разработен нов метод за синтез на нанесени метални катализатори с контролирани размери на металните наночастици, а именно последователна адсорбция-редукция (ПАР).

Синтезирани са и са охарактеризирани нов клас от катализатори, получени чрез инкорпориране на метални катиони в Т-позиции в зеолит BEA.

Установен е механизмът на действие на промотори от фосфор и алкални метали във V₂O₅/TiO₂ катализатори за парциално окисление на *o*-ксилол: Фосфорът блокира експонираните на повърхността на катализатора координационно ненаситени титанови катиони, които в противен случай благоприятстват пълното окисление. В потвърждение на тази хипотеза е показано, че дезактивирани с водни пари катализатори се характеризират с понижено съдържание на фосфор.

Показано е, че добавки от Се водят до по-висока дисперсност на Mn върху Al₂O₃ и по-висока активност в ред каталитични реакции. Установени са два режима на протичане на NO + СО еко-реакцията: нискотемпературният режим се осъществява върху повърхност, покрита с NO_x, а високотемпературният – върху повърхност, покрита с карбонати.

Открита е реакция на изотопен обмен между адсорбирани молекули СО, която върху сребърни зеолитни катализатори протича дори при 100 K.

Показано е, че TiO₂ и CeO₂ с развита специфична повърхност са ефективни материал за твърдофазна екстракция на следови количества елементи. Разработени са аналитични методики за анализ на йони на тежки метали.

7. Повърхностни хидроксилни групи (ОН и OD) и изотопни ефекти

Тематиката включва 15 научни труда [13,27,30,33-36,40,43,46,48,50,53,74, 78].

Тази тематика е сравнително нова за групата и се развива от 2011 г. Известно е, че D-киселините са по-слаби в сравнение с H-киселините. Подробното изучаване на изотопните ефекти обаче е затруднено от едновременното присъствие в системите на изотопно заместени спрегнати основи. В химията на повърхността е възможно изучаването на взаимодействието на добре дефинирани ОН и на съответните OD групи с един и същи реагент.

Измерена е по-ниска киселинност на повърхностни OD групи в сравнение с техните ОН аналози за оксидни (SiO_2) и зеолитни (H-ZSM-5, H-FER, [Si]BEA) образци. Тези ефекти са установени по два начина:

- Индиректно: показано е, че стойностите на отместване на трептенията OD (коригирани с фактора на изотопно отместване) след адсорбция на редица основи са по-ниски от отместванията, измерени за съответните ОН групи.

- Директно: установени са различия в стойностите на $\nu(\text{C-N})$ трептенията на ацетонитрил (чувствителни към здравината на образуваната водородна връзка), когато той е свързан към ОН групи и към техните OD аналози.

Важно следствие от резултатите е, че факторът на изотопно отместване намалява с повишаване на силата на водородната връзка.

По-ниският фактор на изотопно отместване на водородно-свързаните ОН групи е отбелязван в литературата и най-общо е обясняван с по-висока нехармоничност на ОН трептенията. Ние установихме обаче, че образуването на слаба водородна връзка води до намаляване на нехармоничността на ОН трептенията. Достигнато е до извода, че ниският фактор на изотопно отместване на водородно-свързани хидроксилни групи се дължи на по-сабата водородна връзка, която се осъществява с OD групите.

Въз основа на анализа на изотопните ОН/OD ефекти установихме и осъществяването на Ферми-резонанс и разцепване на ОН ивиците при измерване на киселинността на хидроксилни групи посредством адсорбция на слаби основи.

Демонстрирана е и значително по-силната основност на D_2 в сравнение с H_2 , което води до чувствително по-силно взаимодействие на D_2 с киселинни центрове.

Показано е, че методът на водородната връзка за измерване на протонна киселинност е неприложим за системи, характеризиращи се и с киселинност по Люис. За пръв път е установена значителна киселинност на амониеви йони в зеолити.

Разработена е модификация на метода на водородната връзка за определяне на киселинността на нискокиселинни повърхностни хидроксилни групи.

8. Метал-органични структури

В тематиката са включени 15 научни труда [1,5-8,10,12,14,15,18-21,56].

Метал-органичните структури (МОС) са сравнително нов клас от съединения, състоящи се от неорганични ядра (метални катиони или клъстери, съдържащи метални катиони), свързани посредством политропни органични лиганди, в резултат на което се образуват тримерни порести структури.

Посредством използването на СО като молекула-сонда детайлно е изучена повърхността на Cu-HKUST-1 (меден бензентрикарбоксилат). Установено е наличието на псевдодикарбонилни комплекси (включващи два медни катиона и две СО молекули), а с помощта на СО изотопни смеси е установено, че ивици, приписвани дотогава на дикарбонили, се дължат на взаимодействие на СО с органичния линкер.

Образуване на псевдотрикарбонили е установено при друга Cu-съдържаща МОС, Cu-CPO-27. Показано е, че Cu^{2+} катоните в този образец се характеризират с изключително ниска електрофилност поради което образуват нестабилни карбонилни и нитрозилни комплекси. Напротив, Cu^{+} катиони, свързани с дефекти в структурата, формират стабилни нитрозилни и карбонилни комплекси.

Демонстрирана е засилена π -компонента на връзката Ni-CO в Ni-CPO-27, което води до възможност за изместване на преадсорбирана вода от СО. В литературата съществува спор относно областта на проявление на $\nu(\text{H-H})$ на H_2 , адсорбиран върху метални катиони. Установено е, че за Ni-CPO-27 тази ивица се проявява при 4031 cm^{-1} , докато ивица при 4118 cm^{-1} характеризира H_2 , свързан с линкера, като тази адсорбционна форма се стабилизира от преадсорбирана вода.

Интерпретирани са хидроксилните групи в отворената и затворената форма на дишаш MIL-53 (алуминиев терефталат). Тези групи са идентифицирани като адсорбционни форми на CO_2 . С изотопни експерименти е установено образуването на димери $(-\text{OH}\cdots\text{OCO})_2$, предизвикващи фазов преход в материала. Показано е, че инкорпорирането на хидроксилни групи към линкера води до повишаване на адсорбционния капацитет по отношение на CO_2 .

Показано е, че адсорбцията на CO_2 върху UiO-66 (циркониев бензенедикарбоксилат) протича върху основни центрове и върху ОН групи. Адсорбцията се промотира от водни пари поради образуване на хидроксилни групи. Това е важна стъпка при разработването на материали, приложими при реални условия (присъствие на водни пари).

В началото на 2021 г. Хаджииванов със съавтори от неговата група публикува обзор за възможностите на вибрационната спектроскопия за изучаване на МОС, който излиза в най-реномираното химическо списание – Chemical Reviews (IF = 52.758).