

01

Оценка бренstedовской кислотности протонных цеолитов с помощью VTIR-спектроскопии — обзор текущих исследований

© C.O. Arean, M.R. Delgado[†]

Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, 07122 Palma, Spain

[†] e-mail: montserrat.rodriquez@uib.es

Поступила в редакцию 05.03.2022 г.

В окончательной редакции 05.03.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Многие промышленные применения протонных цеолитов в качестве твердокислотных гетерогенных катализаторов основаны на их кислотности по Бренстеду, сила которой вместе с топологией цеолита влияет как на каталитическую активность, так и на селективность. Поэтому заманчиво иметь точную и простую экспериментальную методику измерения силы кислоты Бренстеда. Изменение энтальпии ΔH^0 , соответствующее образованию водородной связи слабого основания, такого как CO или азот, с гидроксильными группами цеолита [Si(OH)Al] — бренstedовскими кислотными центрами — должно напрямую коррелировать с их кислотностью. Тем не менее для сравнительной оценки кислотности цеолита обычно для простоты используют измеряемый методом низкотемпературной ИК спектроскопии батохромный сдвиг частоты валентного колебания O—H, $\Delta\nu(\text{OH})$, сопоставляя его с силой кислотных центров. Здесь мы демонстрируем использование ИК спектроскопии в широком интервале температур (VTIR spectroscopy) для одновременного определения ΔH^0 и $\Delta\nu(\text{OH})$ и приводим краткий обзор данных, показывающий, что прямое сопоставление $\Delta\nu(\text{OH})$ и бренstedовской кислотности может вводить в заблуждение при сравнительной оценке кислотности цеолитов.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, адсорбция, цеолиты, бренstedовские кислотные центры.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52417.17-22

1. Введение

Благодаря наличию групп [Si(OH)Al] (схема 1) протонные цеолиты обладают исключительной бренstedовской кислотностью, что обуславливает их широкое применение в качестве твердокислотных катализаторов широкого ряда химических процессов, включая селективный риформинг углеводородов, конверсию метанола в олефин, переработку биомассы и тонкий химический синтез [1–5].

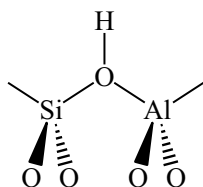
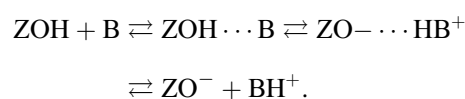


Схема 1. Схема бренstedовского кислотного центра цеолита.

Наряду с топологией цеолита и соотношением Si:Al сила бренstedовских кислотных центров является основным фактором, определяющим каталитические характеристики протонных цеолитов, таких как их каталитическая активность и селективность. Отсюда очевидна потребность в удобном и надежном методе количественной оценки относительной бренstedовской кислотности

протонных цеолитов [6,7]. Из часто используемых инструментальных методов для этой цели наиболее подходят ИК и твердотельная ЯМР-спектроскопия, это же относится к изучению химии поверхности как цеолитов, так и микропористых алюмосиликатов в более широком контексте [8–17]. Здесь будет рассмотрена ИК спектроскопия.

Для определения бренstedовской кислотности цеолита очень часто выбирают классический метод низкотемпературной ИК спектроскопии. Используется адсорбция при температуре жидкого азота слабого основания, такого как оксид углерода. Вместо CO может также быть использована молекула азота. В принципе перенос протона от бренstedовского кислотного центра цеолита (ZOH) на достаточно сильное основание (B) может сопровождаться образованием как водородно-связанных, так и ионно-парных промежуточных соединений:



Однако в случае слабого основания процесс останавливается до образования отделенной пары ионов; и это относится к оксиду углерода, как показано на схеме 2.

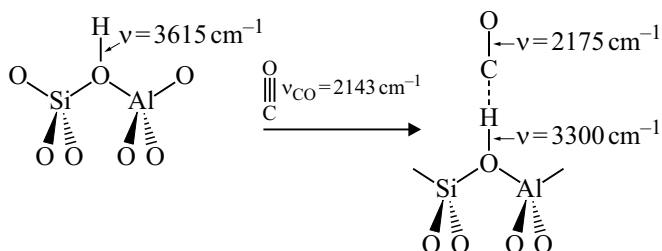


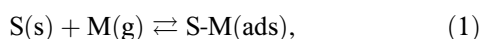
Схема 2. Волновые числа являются иллюстративными; фактические значения зависят от выбора конкретного цеолита.

Образование водородно-связанного комплекса $ZOH \cdots CO$ приводит к большому батохромному сдвигу $\Delta\nu(OH)$ соответствующей полосы валентного колебания $O-H$; сдвигу, который легко измеряется с помощью ИК спектроскопии. Обычно предполагается, что величина этого сдвига частоты напрямую коррелирует с брэнстедовской кислотностью исследуемого цеолита. Это предположение, однако, не лишено ряда возможных проблем, как указывали ранее некоторые авторы [14–17]. Более того, некоторые недавно опубликованные результаты [18,19] показывают удивительную разницу между кажущейся брэнстедовской кислотностью некоторых цеолитов, определенной по (i) соответствующему значению $\Delta\nu(OH)$ и (ii) изменению энтальпии (ΔH^0) при образовании адсорбционного комплекса $ZOH \cdots CO$, измеренному методом ИК спектроскопии при различных температурах.

2. Краткое описание метода VTIR-спектроскопии

2.1. Основы

Метод VTIR (variable temperature infrared)-спектроскопии — это метод, позволяющий исследовать термодинамику физической адсорбции твердого вещества, одновременно получая ИК спектроскопические характеристики адсорбционных газовых комплексов при условии, что либо твердый адсорбент, либо молекула, адсорбируемая из газовой фазы, поглощают в ИК области спектра, и их поглощательная активность меняется в процессе адсорбции. В таком случае следующее уравнение описывает равновесие адсорбции:



где S — центр адсорбции, а M — адсорбируемая молекула. Если процесс адсорбции следует модели Ленгмюра, то положение максимума полосы ИК поглощения в ряду полученных ИК спектров не изменяется, в то время как соответствующее интегральное поглощение будет пропорционально покрытию поверхности θ (закон Ламберта–Беера). Это указывает на активное участие

в процессе (в термодинамическом смысле) как адсорбированных частиц, так и пустых участков поверхности $(1 - \theta)$, в то время как активность газовой фазы определяется соответствующим равновесным давлением p . Таким образом, измерение ИК поглощения и равновесного давления при любой заданной температуре T приводит к значению константы равновесия K для уравнения (1) при этой температуре. Предполагая, что изменения удельной теплоемкости незначительны [20], изменение K с температурой T должно быть связано со стандартной энтальпией ΔH^0 и энтропией ΔS^0 адсорбции уравнением Вант–Гоффа:

$$K(T) = \exp[-\Delta H^0/RT] p \exp[\Delta S^0/R], \quad (2)$$

где R — газовая постоянная.

Комбинируя уравнение (2) с уравнением Ленгмюра

$$\theta = K(T)p/[1 + K(T)p], \quad (3)$$

получаем уравнение

$$\ln[\theta/[(1 - \theta)p]] = (-\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/R), \quad (4)$$

которое может также быть записано как

$$\ln[A/[(A_M - A)p]] = (-\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/R), \quad (5)$$

где A — фактическое измеряемое ИК поглощение, а A_M — максимальное поглощение, которое соответствует $\theta = 1$.

Таким образом, должно быть ясно, что после определения θ (или относительного ИК поглощения) как функции T и p в заданном температурном диапазоне уравнение (4) или (5) дают прямой доступ к значениям ΔH^0 и ΔS^0 , которые характеризуют процесс адсорбции газа. Следует отметить, что серии спектров VTIR всегда должны регистрироваться в достаточно широком диапазоне температур; в противном случае могут быть получены фиктивные корреляции между ΔH^0 и ΔS^0 [21,22].

2.2. Протокол эксперимента

Для записи спектров VTIR необходима правильно сконструированная кювета для ИК измерений. Некоторые коммерческие кюветы могут быть адаптированы для такой цели, но экспериментальные результаты, рассмотренные здесь, были получены с использованием самодельной кюветы, подробно описанной в работе [23], которая была оснащена платиновым термометром сопротивления (Tinsley), вставленным близко к образцу, и емкостным манометром (MKS, Baratron). Точность соответствующих измерений составляла $\pm 10^{-2}$ mbar и ± 2 K для давления и температуры соответственно. Протокол действий для записи спектров VTIR описан ниже при описании эксперимента с цеолитом H-FER.

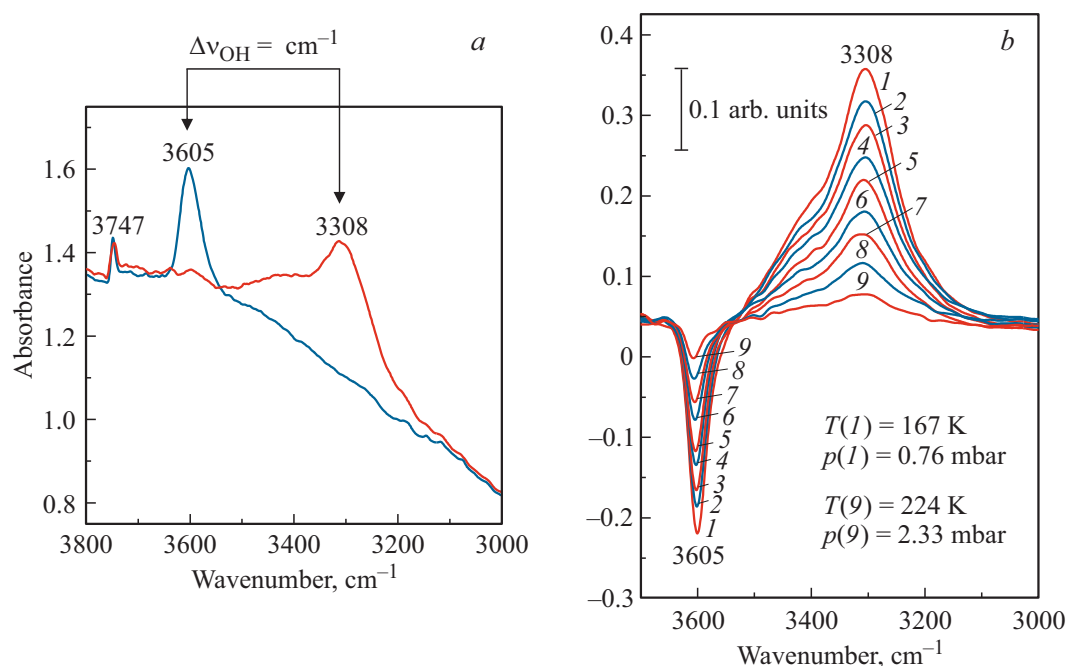


Рис. 1. (а) ИК спектры в области валентного колебания О–Н исходного образца цеолита H-FER (синяя линия) и после добавления CO при 77 К (красная линия). (б) Область валентного О–Н-колебания VTIR-спектра CO, адсорбированного на цеолите H-FER. Показаны разностные спектры, полученные вычитанием спектра исходного цеолита. Кривые с 1 по 9 соответствуют повышению температуры от 167 до 224 К, а равновесного давления — от 0.76 до 2.33 mbar.

3. Рассмотренные конкретные системы

3.1. Цеолит H-ферриерит, исследованный с помощью CO

Образец H-ферриерита (H-FER) с номинальным соотношением Si:Al 27.5:1 был получен у коммерческой фирмы и проверен методом порошковой рентгеновской дифракции, которая показала хорошую кристалличность и отсутствие дифракционных линий, не относящихся к соответствующему типу структуры. Для VTIR-спектроскопии образец, представляющий собой тонкую пластинку цеолита, подвергали термовакуумной обработке при остаточном давлении $p < 10^{-4}$ mbar внутри ИК кюветы, которую затем охлаждали жидким азотом. После записи спектра исходного цеолита в кювету напускали нужное количество CO для образования адсорбционного комплекса 1:1 с каждым бренstedовским кислотным центром (ОН-группой) цеолита. После этого кювета была закрыта, и по мере постепенного отогрева регистрировалась серия ИК спектров. Во избежание повторения просим отметить, что для получения спектров VTIR каждого протонного цеолита, рассмотренного ниже, применялся в основном один и тот же протокол эксперимента.

Применение VTIR-спектроскопии для изучения адсорбции оксида углерода на образце H-ферриерита было подробно описано в работе [24]. На рис. 1 показана серия спектров в области валентного колебания

О–Н. Исходный спектр цеолита показан на рис. 1, а, а далее — спектр после дозированного напуска CO при 77 К. В исходном спектре цеолита видны характерные полосы поглощения с максимумами при 3747 и 3605 cm^{-1} , которые следует отнести соответственно к силанольным и мостиковым гидроксильным группам [Si(OH)Al], представляющим собой бренstedовские кислотные центры цеолита [8]. Дозированный напуск CO при используемых здесь низких давлениях не приводит к заметным изменениям полосы силанолов, тогда как интенсивность полосы 3605 cm^{-1} уменьшается в разной степени в зависимости от температуры. Одновременно появляется гораздо более широкая полоса с максимумом около 3308 cm^{-1} , что соответствует водородно-связанному ОН \cdots CO-комплексу ($\Delta\nu(\text{OH}) = 297 \text{ cm}^{-1}$). Это показано на рис. 1, б, на котором приведены некоторые из спектров VTIR в разностном виде, т. е. после вычитания исходного спектра цеолита.

Из двух независимых серий спектров VTIR был получен линейный график Вант–Гоффа, показанный на рис. 2 (квадратные и круговые точки). Обратим внимание, что интегральная интенсивность полосы 3605 cm^{-1} , деленная на ее максимальное значение (т. е. значение, соответствующее исходному спектру цеолита), непосредственно показывает долю $(1 - \theta)$ свободных ОН-центров, из которой было получено соответствующее значение θ , необходимое для использования уравнения (5) по данным VTIR-спектроскопии. Этот линейный график дает значение $\Delta H^0 = -28.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ для стандартной эн-

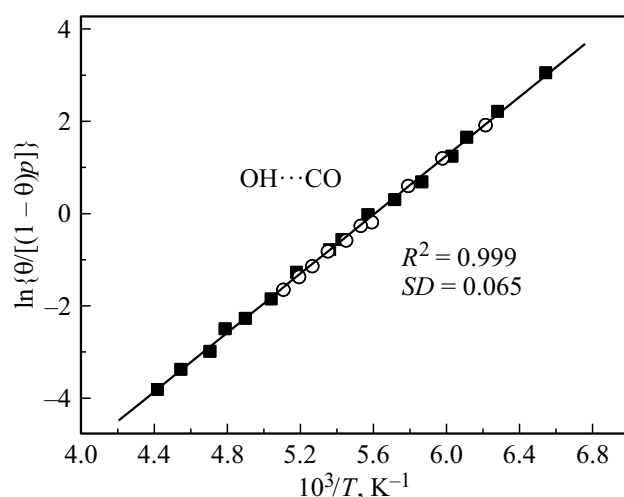


Рис. 2. График Вант-Гоффа для CO, адсорбированного на H-FER; данные получены из полосы валентных колебаний O—H при 3605 cm^{-1} . Использовались две независимые серии ИК спектров (квадратики и кружки). R — коэффициент линейной регрессии; SD — стандартное отклонение.

тальпии образования комплекса $\text{OH}\cdots\text{CO}$ молекулы зонда с бренстедовским кислотным центром цеолита H-FER. Предполагаемая погрешность эксперимента составляет $\pm 1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Уместно отметить, что расчет периодическим DFT-методом [24] дает для наиболее стабильных комплексов $\text{OH}\cdots\text{CO}$ значения ΔH^0 в диапазоне от -26 до $-29\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, что великолепно согласуется с экспериментально определенным значением $-28.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.2. Н-ферриерит (H-FER) и N_2 в качестве молекулы-зонда

Избранные разностные VTIR-спектры азота, адсорбированного на цеолите H-FER, приведены на рис. 3, *a*, который показывает, что полоса бренстедовских кислотных центров $[\text{Si}(\text{OH})\text{Al}]$ при 3605 cm^{-1} с понижением температуры все больше ослабевает, и одновременно появляется новая, более широкая полоса с центром при 3495 cm^{-1} ($\Delta\nu(\text{OH}) = 110\text{ cm}^{-1}$). Это следовало ожидать при образовании водородных связей $\text{OH}\cdots\text{N}_2$ с группами OH — бренстедовскими кислотными центрами цеолита. Из всего набора данных, полученных в результате двух независимых серий измерений методом VTIR, был построен график Вант-Гоффа, показанный на рис. 3, *b* (квадратики и кружки). Линейная аппроксимация позволила получить из этого графика значение стандартной энтальпии адсорбции $\Delta H^0 = -19.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для водородной связи между N_2 и бренстедовскими кислотными центрами H-ферриерита. Расчетная погрешность составила $\pm 1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Уместно добавить, что расчетные значения ΔH^0 для наиболее стабильных комплексов $\text{OH}\cdots\text{N}_2$ находятся в диапазоне от -17 до

$-19\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24], тогда как экспериментально определенное значение составило $-19.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Можно отметить хорошее соответствие между рассчитанной и экспериментально определенной стандартной энтальпией образования водородно-связанных комплексов $\text{OH}\cdots\text{N}_2$. Сравнение значений ΔH^0 , полученных для комплексов $\text{OH}\cdots\text{CO}$ и $\text{OH}\cdots\text{N}_2$, показывает, что водородно-связанный комплекс азота примерно на $10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ менее стабилен, чем соответствующий комплекс $\text{OH}\cdots\text{CO}$. Аналогичная разница в стабильности была обнаружена и для других протонных цеолитов, как будет показано ниже.

3.3. H-БЕТА и CO в качестве молекулы-зонда

Цеолит H-Бета, рассматриваемый здесь, был ранее подробно охарактеризован в работе [25]. Избранные спектры VTIR для CO, адсорбированного на H-Бета, показаны на рис. 4, *a*. В исходном ИК спектре цеолита присутствуют полосы силанольных групп при 3737 cm^{-1} и бренстедовских кислотных центров при 3615 cm^{-1} . После адсорбции CO, как и ожидалось, интенсивность полосы 3615 cm^{-1} падает, обнаруживая зависимость от температуры и равновесного давления. Одновременно появляется новая полоса ИК поглощения при 3310 cm^{-1} , что соответствует сдвигу частоты $\Delta\nu(\text{OH}) = 305\text{ cm}^{-1}$. Следует отметить, что полоса силанольных групп при 3737 cm^{-1} также частично убывает, сопровождаясь возникновением полосы возмущенных гидроксидов при 3655 cm^{-1} . Из всего набора полученных спектров VTIR был построен график Вант-Гоффа, показанный на рис. 4, *b*, который дает значение $\Delta H^0 = -27(\pm 1)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для стандартной энтальпии адсорбции CO на бренстедовских кислотных центрах цеолита H-Бета [25].

3.4. H-БЕТА и N_2 как молекула-зонд

VTIR-спектры азота, адсорбированного на H-Бета, приведены на рис. 5, *a*, из которого следует, что, как и в случае CO, адсорбция молекулы-зонда влияет как на полосу силанола при 3737 cm^{-1} , так и на полосу бренстедовских кислотных центров при 3615 cm^{-1} . Одновременно появляются новые полосы ИК поглощения при 3705 и 3484 cm^{-1} , что свидетельствует о формировании соответствующих адсорбционных комплексов азота. Из интегральной интенсивности, полученной после вычитания фона, был построен график Вант-Гоффа, показанный на рис. 5, *b*, которому соответствует значение $\Delta H^0 = -19(\pm 1)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для взаимодействия между адсорбированным азотом и бренстедовскими кислотными OH-группами [25].

4. Обсуждение и выводы

Чтобы обсудить вышеуказанные результаты в более широком контексте, в таблице сведены соответству-

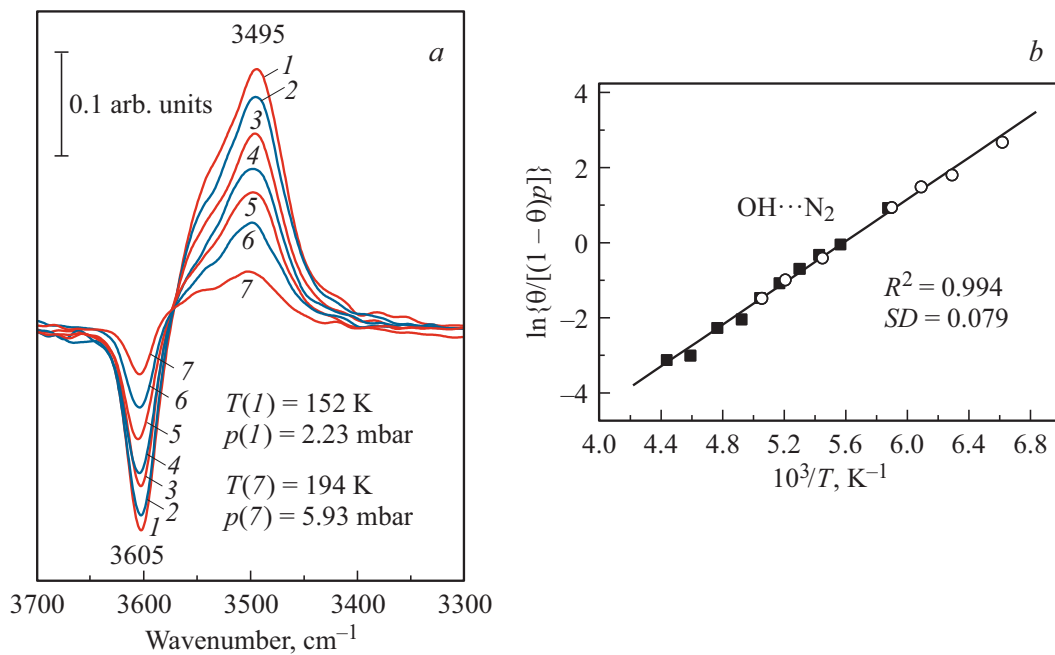


Рис. 3. (а) Разностные ИК спектры N_2 , адсорбированного на Н-ферриерите при различных температурах (вычтен спектр исходного цеолита). На кривых 1–7 температура повышается с 152 до 194 К, а равновесное давление — с 2.23 до 5.93 мбар. (b) График Вант–Гоффа для N_2 , адсорбированного на Н-ферриерите; данные, полученные из полосы валентных колебаний О–Н при 3605 cm^{-1} в двух независимых сериях ИК спектров (квадратики и кружки). R — коэффициент линейной регрессии; SD — стандартное отклонение.

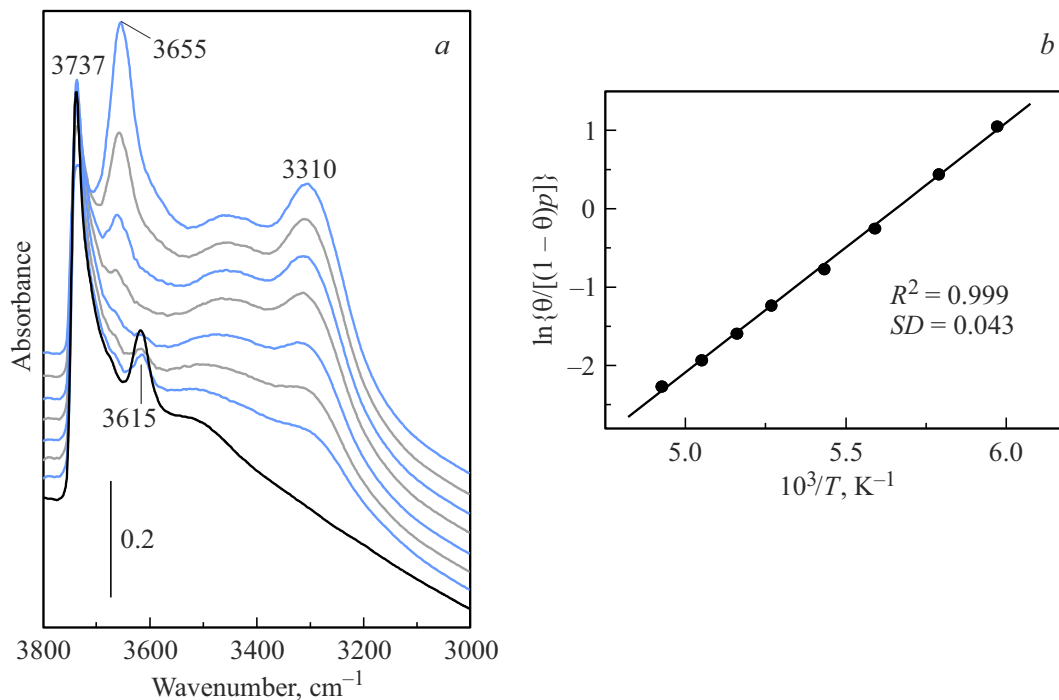


Рис. 4. (а) ИК спектры CO , адсорбированного на цеолите Н-Бета, в области валентных колебаний О–Н. Спектры регистрировались в широком интервале температур; исходный спектр цеолита показан черным цветом. Сверху вниз температура меняется от 142 до 203 К, а равновесное давление — от 4.69 до 10.59 мбар. (b) График Вант–Гоффа для CO , адсорбированного на Н-Бета. Данные получены из полосы валентного колебания О–Н при 3615 cm^{-1} .

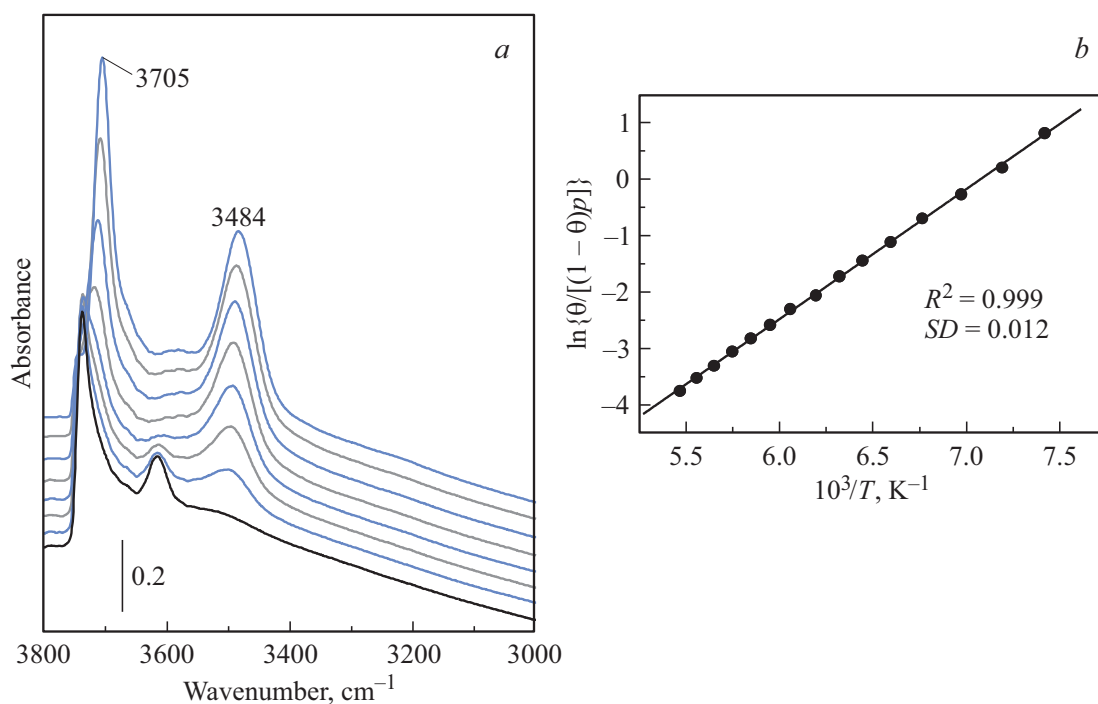


Рис. 5. (a) Температурная зависимость ИК спектров N_2 , адсорбированного на цеолите Н-Бета, в области валентных колебаний О–Н. Исходный спектр цеолита показан черным цветом. Сверху вниз температура меняется от 78 до 177 К, а равновесное давление — от 0.13 до 11.58 mbar. (b) График Вант Гоффа для N_2 , адсорбированного на Н-Бета. Данные получены из полосы валентных колебаний О–Н при 3615 cm^{-1} .

Экспериментальные данные для водородных связей CO и N_2 в протонных цеолитах

Адсорбируемая молекула-зонд	Цеолит	Тип структуры	Отношение Si/Al	$\Delta\nu_{(\text{OH})}^a$ cm^{-1}	$-\Delta H^b$	Ссылка
CO	H-Beta	BEA	20	305	27	[25]
	H-ZSM-5	MFI	30	303	29.4	[26]
	H-FER	FER	27.5	297	28.4	[24]
	H-Y	FAU	5.6	275	25.6	[27]
	H-MCM-22	MWW	24.5	320	22.5	[19,28]
	H-MCM-22	MWW	16.4	317	21	[19]
	H-MCM-56	MWW	16	316	20	[19]
N_2	H-Beta	BEA	20	131	19	[25]
	H-ZSM-5	MFI	30	116	19.7	[20,26]
	H-FER	FER	27.5	110	19.1	[24]
	H-Y	FAU	5.6	98	15.7	[26]
	H-MCM-22	MWW	24.5	125	14.5	[19,28]
	H-MCM-22	MWW	16.4	125	13.5	[19]
	H-MCM-56	MWW	16	124	13	[19]

Примечание. ^a Сдвиг частоты ОН брэнстедовской кислоты при образовании водородной связи с CO или N_2 .

^b Стандартное изменение энтальпии при образовании комплекса $\text{OH}\cdots\text{M}$, где ($\text{M} = \text{CO}, \text{N}_2$).

ющие данные, представленные в литературе по адсорбции оксида углерода и азота на нескольких других протонных цеолитах: H-ZSM-5 [20,26], H-Y [26,27], H-MCM-22 [19,28] и H-MCM-56 [19]. Значения ΔH^0 , соответствующие образованию водородно-связанных комплексов CO и N_2 , во всех случаях определялись с помощью VTIR-спектроскопии. Полученная корреля-

ция между значениями ΔH^0 и $\Delta\nu(\text{OH})$ показана на рис. 6.

Анализ таблицы и рис. 6, a показывает, что цеолиты H-Бета, H-Y, H-FER и H-ZSM-5 демонстрируют ожидаемую тенденцию для оксида углерода в том смысле, что увеличение абсолютных значений $\Delta\nu(\text{OH}(\text{CO}))$ коррелирует с увеличением абсолютных значений $\Delta H^0(\text{CO})$.

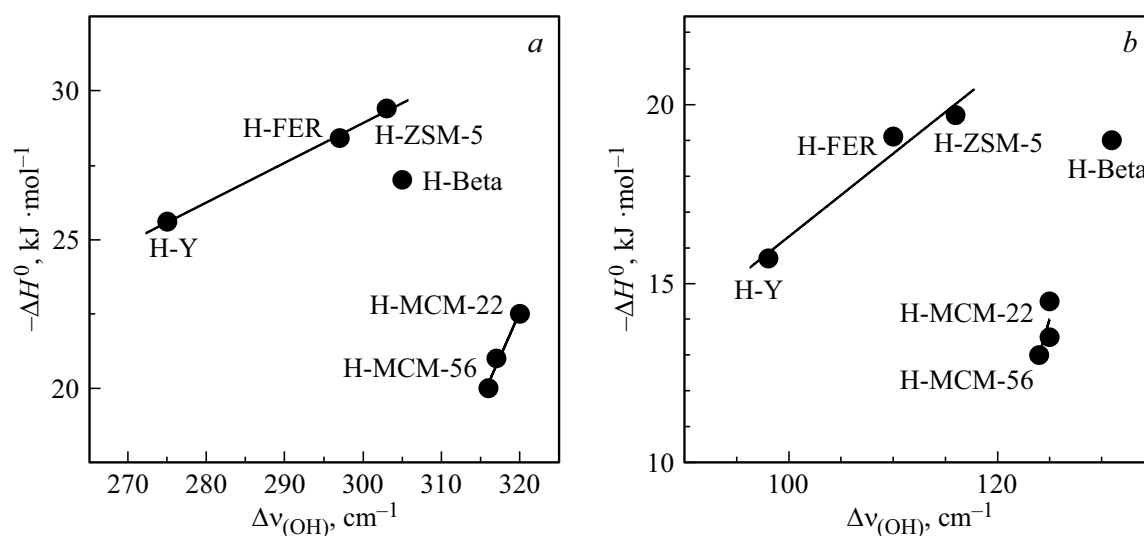


Рис. 6. Корреляция между ΔH^0 и $\Delta\nu(\text{OH})$ для водородных связей (а) CO и (б) N_2 в протонных цеолитах.

Та же тенденция наблюдается и для азота (рис. 6, б). Стоит отметить, что независимо от типа структуры цеолита и соотношения Si:Al энтальпия образования водородно-связанных комплексов $\text{OH}\cdots\text{CO}$ по абсолютной величине примерно на $10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ больше, чем энтальпия образования соответствующих комплексов $\text{OH}\cdots\text{N}_2$. Тем не менее наиболее примечательным фактом, который следует учитывать, является то, что цеолиты H-MCM-22 и H-MCM-56 (оба с одинаковым типом структуры MWW) нарушают правило, связывающее $\Delta\nu(\text{OH})$ с ΔH^0 как для молекул оксида углерода, так и для азота. Действительно, эти цеолиты показывают большие значения $\Delta\nu(\text{OH})$, чем другие протонные цеолиты, хотя соответствующие значения $-\Delta H^0$ для них меньше.

Это наблюдение должно предупреждать о риске использования в качестве меры относительной бренstedовской кислотности значений $\Delta\nu(\text{OH})$ при взаимодействии протонного цеолита с CO или N_2 . Как показано здесь, по крайней мере в некоторых случаях эта практика может вводить в заблуждение. Определение энергии взаимодействия между молекулой зонда и бренstedовскими кислотными центрами представляется более надежным тестом. Для этой цели можно с успехом применять спектроскопию VTIR, но доступны и другие средства, как экспериментальные, так и вычислительные.

В настоящей работе не содержится никаких исследований, выполненных кем-либо из авторов, с участием людей или животных как объектов исследования.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Weitkamp. *Zeolites and Catalysis, Solid State Ionics*, **131**, 179 (2000).
- [2] S. H. Brown. *Zeolites in Catalysis, Handbook of Green Chemistry*. Ed. by P.T. Anastas, Vol. 2: Heterogeneous Catalysis (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- [3] E.G. Derouane, H. He, S.B. Derouane-Abd Hamid, I.I. Ivanova. *Catal. Lett.*, **58**, 1 (1999).
- [4] M. Shamzhy, M. Opasencko, P. Concepción, A. Martinez. *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 1095 (2019).
- [5] N.V. Vlasenko, Y.N. Kochkin, G.M. Telbiz, O.V. Shvets, P.E. Strizhak. *RSC Adv.*, **9**, 35957 (2019).
- [6] C.O. Arean. *Ukr. J. Phys.*, **63** (6) 538 (2018).
- [7] P. Losch, H. R. Joshi, O. Vozniuk, A. Grünert, C. Ochoa-Fernandez, H. Jabraoui, M. Badawi, W. Schmidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 17790 (2018).
- [8] A. Zecchina, C.O. Arean. *Chem. Soc. Rev.*, **25** (3), 187 (1996).
- [9] A. Zheng, S. Li, S.-B. Liu, P. Deng. *Acc. Chem. Res.*, **49**, 655 (2016).
- [10] C.O. Arean, O.V. Manoilova, M.R. Delgado, A.A. Tsyganenko, E. Garrone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4187 (2001).
- [11] C.O. Arean, A.A. Tsyganenko, O.V. Manoilova, G.T. Palomino, M.P. Mentruit, E. Garrone. *Chem. Commun.*, **5**, 455 (2001).
- [12] C.O. Arean, A.A. Tsyganenko, E.E. Platero, E. Garrone, A. Zecchina. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3161 (1998).
- [13] H. Hadjiivanov. *Adv. Catal.*, **57**, 99 (2014).
- [14] K.P. Schröder, J. Sauer, M. Leslie, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas. *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 320 (1992).
- [15] L.M.N. Barbosa, R.A. van Santen, H. Hafner. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4530 (2001).
- [16] L. Yang, K. Trafford, O. Kresnawahjuesa, J. Sepa, R.J. Gorte. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1935 (2001).
- [17] K. Chakarova, K. Hadjiivanov. *Chem. Commun.*, **47**, 1878 (2011).
- [18] M.R. Delgado, R. Bulanek, P. Chlubna, C.O. Arean. *Catal. Today*, **252**, 214 (2015).

- [19] C.O. Arean, M.R. Delgado, P. Nachtigall, H.V. Thang, M. Rubes, R. Bulanek, P. Chlubna-Eliasova. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10129 (2014).
- [20] C.O. Arean, O.V. Manoilova, G.T. Palomino, M.R. Delgado, A.A. Tsyganenko, B. Bonelli, E. Garrone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5713 (2002).
- [21] E. Garrone, C.O. Arean. *Chem. Soc. Rev.*, **34** (10), 846 (2005).
- [22] G.C. Bond, M.A. Keane, H. Kral, J.A. Lercher. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **42**, 223 (2000).
- [23] А.А. Цыганенко, П.Ю. Сторожев, К. Отеро Ареан. *Кинетика и катализ*, **45** (4), 562 (2004). [A.A. Tsyganenko, P.Yu. Storozhev, C. Otero Areán. *Kinetics and Catalysis*, **45** (4), 530 (2004)].
- [24] P. Nachtigall, O. Bludský, L. Grajciar, D. Nachtigallová, M. Rodríguez Delgado, C. Otero Arean. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (5), 791 (2009).
- [25] M.R. Delgado, C.O. Arean. *Energy*, **36** (8), 5286 (2011).
- [26] C.O. Arean. *J. Mol. Struct.*, **880**, 31 (2008).
- [27] C.O. Arean, O.V. Manoilova, A.A. Tsyganenko, G.T. Palomino, M.P. Mentrui, F. Geobaldo, E. Garrone. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1739 (2001).
- [28] M.R. Delgado, R. Bulanek, P. Chlubna, C.O. Arean. *Catal. Today*, **227**, 45 (2014).