

CHEMISORPCE OXIDU UHELNATÉHO NA POVRCHU PALLADIA

IVA DUDKOVÁ a BOHUMÍR DVOŘÁK

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
iva.dudkova@vscht.cz, bohumir.dvorak@vscht.cz*

Došlo 13.3.08, přijato 29.5.08.

Klíčová slova: chemisorpce CO na Pd, velikost částic Pd, specifický povrch Pd

Obsah

1. Úvod
2. Chemisorpce oxidu uhelnatého na povrchu Pd
 - 2.1. Povrchová hustota atomů Pd
 - 2.2. Tvarová konstanta
 - 2.3. Stechiometrie chemisorpce Pd/CO
 - 2.3.1. Chemisorpce CO a jeho IR-spektroskopická analýza
 - 2.3.2. Chemisorpce CO a detekce dalšími spektroskopickými technikami
 - 2.3.3. Typ nosiče
 - 2.3.4. Interakce Pd s nosičem
 - 2.3.5. Koncentrace, disperzita a velikost částic Pd
 - 2.3.6. Promotory
3. Závěr

1. Úvod

Palladiové nosičové katalyzátory nacházejí uplatnění v důležitých průmyslově realizovaných procesech. Tak např. katalyzátor Pd/Al₂O₃ je užíván při selektivní hydrogenaci acetylenu na ethylen v C2 frakci a na selektivní hydrogenaci trojné a dienické vazby na odpovídající olefiny v C3 frakci z ethylenové pyrolýzy. Jinou aplikací Pd-katalyzátoru je selektivní redukce nitrobenzenu na anilin, nebo selektivní hydrogenace fenolu a kresolů na příslušné ketony. Znalost velikosti částic Pd v palladiových katalyzátorech je potřebná nejen pro základní výzkum vlastností těchto katalyzátorů, ale také pro jejich cílený vývoj a možnou korelaci měřeného parametru s aktivitou, popř. selektivitou průmyslových katalyzátorů. Pro měření velikosti specifického povrchu Pd, nebo také jeho disperzity, která je definována jako poměr povrchových a celkových Pd atomů, je nejvíce užívanou metodou chemisorpce molekul vhodných sorbatů. Takovými sorbáty jsou vodík a oxid

uhelnatý, posledně jmenovaný je v současnosti nejvíce užívaným sorbátem. Instrumentální technika pro zmíněnou chemisorpci je relativně jednoduchá a z hlediska provozních nákladů ne příliš náročná. Chemisorpční metoda však má určitá omezení: a) nemůže být aplikována na povrch katalyzátorů kontaminovaný organickými látkami, b) silné interakce kov–nosič, zvláště při nízkém obsahu palladia na oxidických površích, mohou zásadním způsobem ovlivnit průběh a výsledek chemisorpčního měření, c) musí být známa povrchová stechiometrie chemisorpce, tj. poměr mezi celkovým počtem povrchových atomů Pd a počtem povrchově vázaných molekul sorbatu, za definovaných experimentálních podmínek.

Jako alternativní a doplňkové metody k technikám založeným na chemisorpci sorbatů mohou být využity transmisní elektronová mikroskopie (TEM), popř. její varianta s vysokým rozlišením (HRTEM), dále modifikace metody rentgenové difrakční analýzy, založené na rozšíření difrakčních linií (XRD-LB), nebo metoda rozptylu rtg. záření pod malými úhly (SAXS). Metoda XRD-LB poskytuje důležitou alternativu k metodě selektivní chemisorpce, avšak i ona má jistá omezení. Touto metodou nelze detegovat částice, nebo klastry s velikostí $z \leq 2,5$ nm, protože částice této velikosti vyvolávají rozšíření difrakčních linií pouze do úrovně šumu nulového signálu. Průměrná velikost vysoce dispergovaných částic Pd, stanovená z Voigtian profilu XRD piků, může být v důsledku X-ray analýzou nepostihnutelné přítomnosti frakce velmi malých částic, silně nadhodnocena. V katalyzátorech s relativně velkými částicemi Pd (desítky nm), může být naopak průměrná velikost, stanovená XRD-LB metodou, nižší než velikost, určená např. metodami SAXS, nebo TEM. Příčinou rozdílných výsledků v určení velikosti částic je výskyt tzv. multidoménních částic a odlišnosti v principech jejich detekce zmíněnými metodami. Zatímco metoda XRD-LB měří průměrnou velikost tzv. koherentní oblasti v definované doméně, technika SAXS deteguje průměrnou velikost celých multidoménních částic.

Práce sumarizuje stav poznatků o chemisorpci oxidu uhelnatého na povrchu palladia, dispergovaného na nosičích nejčastěji užívaných v průmyslové praxi. Podrobně je diskutována využitelnost chemisorpce pro měření velikosti specifického povrchu Pd a faktory s rozhodujícím vlivem na přesnost stanovení tohoto důležitého technického parametru.

2. Chemisorpce oxidu uhelnatého na povrchu Pd

Pro stanovení střední velikosti částic Pd v palladiových nosičových katalyzátorech je nejčastěji doporučovaným a také užívaným selektivním sorbátem oxid uhelnatý.

Vedle uvedených chemisorpcí CO je pro stanovení parametru Φ_{Pd} v literatuře popsána také metoda $\text{H}_2\text{-O}_2$ titrace¹. Primární chemisorpce H_2 na povrchu palladia je však spojena a její výsledky jsou ovlivňovány tvorbou β -hydridů palladia a difuzí H_2 do podpovrchových vrstev Pd-krytalitů. Proto musí být titrační metoda aplikována za podmínek, kdy k popsáným nežádoucím dějům prakticky nedochází. Weightman² uvádí, že při teplotě 100 °C a tlaku vodíku $p(\text{H}_2) < 46,7$ kPa β -hydridy nevznikají.

V literatuře je popsána řada instrumentálních technik užívaných k detekci adsorbovaného množství CO. Mezi ně patří: objemová metoda, IR spektroskopie, CO-TPD či mikrokolorimetrie. Přehled užívaných instrumentálních technik a experimentální podmínky studia chemisorpcí CO je podán v tabulce I. Chemisorpci CO na Pd katalyzátorech předchází redukce prekurzorů Pd a nejčastěji užívaným redukčním médiem je vodík. Vzhledem ke zmíněné tvorbě PdH_x je však nutné po redukci Pd-katalyzátorů, ale ještě před měření parametru Φ_{Pd} , zařadit účinnou desorpci vázaného vodíku. Jeho přítomnost by v důsledku reakce s CO vedla k chybnému určení množství CO vázaného chemisorpcí a tím ke zkreslení hodnoty měřeného parametru Φ_{Pd} v palladiových nosičových katalyzátorech. Teplota užívaná k desorpci vodíku v jednotlivých experimentálních studiích, jejichž vybrané experimentální podmínky jsou shrnuty v tabulce I, se výrazně liší a je aplikována v rozmezí 150–500 °C. K redukci $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ je možné užít také jiná redukovačla jako hydrazin³ nebo formaldehyd⁴ a realizovat ji při laboratorní teplotě.

Údaje o chemisorpci CO, určené pro stanovení velikosti S_{Pd} , byly ve většině citovaných prací měřeny při teplotě 25 °C, někteří autoři však adsorbovali CO při teplotě poněkud vyšší 57 °C (cit.^{5–7}). Rozdíly v adsorpci teplotě souvisí především s typem metody užití k detekci CO.

Průměrná velikost částic Pd, krystalujících v kubické, plošně centrované soustavě (f.c.c.), je určována z experimentálně naměřených hodnot objemu CO, chemisorbovaného za definovaných experimentálních podmínek na jednotkovém množství palladia. Za předpokladu správného, dále diskutovaného výběru konstant (C_{Pd} , ρ_{Pd} , k) je velikost částic Pd vypočtena z následující rovnice (1), převzaté z práce Fagherazziho⁸.

$$\bar{\Phi}_{\text{Pd}} = \frac{1}{V_{\text{CO}} \bar{S}} \frac{k V_{\text{m}} C_{\text{Pd}}}{N_{\text{APd}}} \quad (1)$$

kde $\bar{\Phi}_{\text{Pd}}$ je průměrná velikost částic Pd (cm), V_{CO} objem chemisorbovaného CO ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), V_{m} je měřeným parametrem, $\bar{S}$ stechiometrie chemisorpcí Pd/CO, hodnota tohoto parametru je určována nepřímo z výsledků doplňkového měření IR, nebo TPD-spekter molekul sorbatu, V_{m} molární objem ($22415 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), C_{Pd} povrchová hustota Pd atomů ($\text{at} \text{ cm}^{-2}$), ρ_{Pd} je vypočteno z mřížkové konstanty a a za předpokladu platnosti rovnoměrného zastoupení krystalografických ploch s největší četností jejich výskytu na

povrchu měřených krystalitů, N_{A} Avogadrova konstanta ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomů mol}^{-1}$), ρ_{Pd} hustota Pd (g cm^{-3}), tabulovaná hodnota $\rho_{\text{Pd}} = 12,02 \text{ g cm}^{-3}$, k velikost konstanty závislá na tvaru Pd částice (z TEM) a typu kontaktu s nosičem, a mřížková konstanta Pd ($a = 0,387 \text{ nm}$).

V následujících subkapitolách 2.1. až 2.3. jsou shrnuty dostupné informace o hodnotách konstant, potřebných k určení velikosti parametru Φ_{Pd} (rovn. 1) a podrobně diskutovány faktory, které velikost konstant ovlivňují.

2.1. Povrchová hustota atomů Pd

K exaktnímu experimentálnímu určení hodnoty stechiometrie CO ($\bar{S} = \text{Pd/CO}$) na povrchu palladiových katalyzátorů je nutná znalost hodnoty parametru povrchové hustoty atomů Pd (C_{Pd}). Vedle zmíněného parametru je v literatuře uváděn a užíván také jiný, analogický parametr, „velikost Pd-místa“. Hodnota obou parametrů závisí na distribuci krystalografických rovin s největší četností výskytu, definovaných Millerovými indexy (111), (110) a (100). Podle Andersona⁹ má parametr C_{Pd} hodnotu rovnou $1,27 \cdot 10^{15} \text{ atomů cm}^{-2}$ pro kulovité částice palladia s rovnoměrným zastoupením krystalografických rovin (111), (100) a (110) na povrchu vzorku měřeného polykrytalického materiálu. V případě kubooktaedrických krystalitů je hodnota parametru C_{Pd} vyšší, $1,42 \cdot 10^{15} \text{ atomů cm}^{-2}$, s ekvivalentním zastoupením (111) a (100) rovin¹⁰.

2.2. Tvarová konstanta

Průměrnou velikost částic Pd ovlivňuje rovněž hodnota tvarové konstanty. Tvarová konstanta k má podle Borodzinského¹⁰, pro kubický tvar a kontakt jedné krystalografické plochy Pd s nosičem, hodnotu 5, zatímco pro ideální kulovitý tvar, kde prakticky nedochází ke kontaktu s nosičem, hodnotu 6. V případě kubooktaedru nabývá konstanta hodnot v rozmezí od 5 do 6. Vysoká drsnost povrchu nosiče může upřednostňovat výskyt různých kontaktních ploch mezi částicemi Pd a nosičem. Velkou kontaktní plochu mají také částice uzavřené v pórech. Z uvedeného vyplývá, že hodnota 5 je obecně přijatelnou hodnotou tvarové konstanty k pro většinu tvarů částic palladia disperzních Pd-nosičových katalyzátorů.

2.3. Stechiometrie chemisorpcí Pd/CO

Stechiometrie chemisorpcí ($\bar{S}$) je parametr definovaný průměrnou hodnotou molárního poměru mezi povrchovými atomy palladia a molekulami oxidu uhelnatého při chemisorpci.

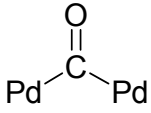
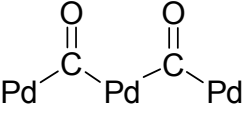
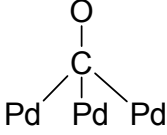
Jednou z metod využitelných k určení stechiometrie chemisorpcí je užití experimentálních dat analýzy LEED ke změření povrchové hustoty rovnovážně adsorbovaných molekul CO na definovaných krystalografických plochách Pd. Při měření realizovaném na orientovaných monokrytalech Conrad a spol.¹¹ zjistili, že povrchové hustoty rovnovážně adsorbovaných molekul CO jsou funkcí typu

Tabulka I

Přehled experimentálních podmínek studia chemisorpce CO na Pd katalyzátorech

Ref.	Redukce H ₂		Desorpce		Chemisorpce CO		Katalyzátor	Obsah Pd [hm %]	Velikost částic Pd [nm]
	teplota [°C]	čas [h]	teplota [°C]	čas [h]	teplota [°C]	metoda detekce			
1	25	12	380	2	25	volumetr.	Pd/Al ₂ O ₃	5	6,5
5	400	2	400	Přes noc	57	mikrokal. IR	Pd/Al ₂ O ₃	1 3	5,5 3,7
6	400 500	2	400	Přes noc	57	mikrokal. IR	Pd/Al ₂ O ₃ Pd/ZrO ₂ Pd/ZrO ₂ -SiO ₂ Pd/ZrO ₂ -La ₂ O ₃	~1	3,9–9,7 5,1–13,9
7	200 500	3	500	1	57	mikrokal. TPD	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	2 5 10	12,8–111,2
8	25	1	25	2	25	–	Pd/C	0,5	2,4–32
12	300	1	300	1	–	IR	Pd/SiO ₂	0,76 1,58	1,8–3,4 2,7–5,6
13	–	–	–	–	–	NMR	Pd/g-Al ₂ O ₃	10	6,7
14	300	3	–	–	–	IR, NMR	Pd/SiO ₂	5,4	1,9
15	300 500	1	–	0,5*	25	IR	Pd/SiO ₂	1	–
16	200	0,5	–	–	25	TCD QMS	Pd/SiO ₂	1,53	9,3
17	300	10	300*	2*	25	IR	Pd/SiO ₂	9	7
18	150	1	150	2	25	–	Pd/Al ₂ O ₃	5	1,4–6
19	400	–	400	1	25	–	Pd/SiO ₂ Pd/g-Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5	4,9–6,5
20	–	–	–	–	25	–	Pd/SiO ₂	5	4,2
21	150	1	150	2	25	–	Pd/SiO ₂	5	5,6–11,1
22	150	1	–	–	25	TCD	Pd/SiO ₂	0,27–1,5	6–26
23	–	–	–	–	–	TCD	Pd/SiO ₂	0,74 0,98	8,2 11,6
24	110	1	110	2	25	–	Pd/SiO ₂	2,4 1,4	1,4–4 4,1
25	400	1	400*	1	25	IR volumetr.	Pd/LTL(zeolit)	~1,7	1,8–10,7
26	500	1	450*	0,5*	25	volumetr.	Pd/TiO ₂	2	12
27	120 260 400	0,5 0,5 1	375*	0,5*	27	IR	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	~2	2,6–7,6
28	400	1	–	–	27	volumetr.	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	~2	3,4–9,4
29	400	1	375*	0,5*	27	IR	Pd/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂	~2	–
30	25 200 350	1	–	–	–173	IR	Pd/TiO ₂	2	–
32	300	3	300*	3*	25	– IR	Pd/SiO ₂ Pd/La ₂ O ₃	0,25–9	3,7–13,9
33	400	1	400*	2*	25	– IR	Pd/SiO ₂	1,36 1,88	1,1 1,5;2,5
35	400	–	–	–	25	TCD	Pd/SiO ₂	–	1,7–10,1
36	160	0,5	160*	1*	25	IR	Pd/Al ₂ O ₃ Pd-K/Al ₂ O ₃ Pd-Ca/Al ₂ O ₃ Pd-Cs/Al ₂ O ₃	0,5–0,71	–

* Evakuace

Typ vazby	lineární	izolovaná můstková	zhuštěná můstková	trojvazná
				
vlnová délka abs. maxima [cm ⁻¹]	2100 -2050	1960 -1925	1995 -1975	1890 -1870

Obr. 1. Vlnové délky charakterizující maxima IR absorpčních spekter CO v závislosti na typu jeho Pd/CO vazby¹⁵

příslušné krystalografické roviny. Pro krystalografické roviny (111), (110), (100) s největší četností výskytu naměřili následující povrchové hustoty CO $0,77 \cdot 10^{15}$; $0,94 \cdot 10^{15}$; $0,80 \cdot 10^{15}$ cm⁻². Z těchto hustot a z hustot povrchových atomů Pd⁹ na odpovídajících krystalografických rovinách a za předpokladu rovnovážné distribuce krystalografických ploch určili průměrnou hodnotu stechiometrie Pd/CO = 1,5.

Při interakci CO s povrchovými atomy Pd mohou vnikat různé typy vazeb (obr. 1). K získání informací, umožňujících zlepšit relativní přesnost stanovení průměrné hodnoty stechiometrie chemisorpce Pd/CO, jsou převážně užívány metody infračervené spektroskopie (IR), nebo nukleární magnetické rezonance (NMR). Poznatky z výsledků analýz sorbovaných molekul CO na povrchu Pd metodami IR a NMR spektroskopické analýzy jasně prokazují^{7,12–17}, že CO se na povrchu palladia chemisorbuje jak lineárně (L) tak i můstkově (M), tzn. při jednotkovém pokrytí povrchu se stechiometrií Pd/CO = 1, popř. 2. Méně častý je však také výskyt vazeb se stechiometrií 3/2, nebo 3 (obr. 1). Podle Cantona a spol.¹⁸ nelze ale vyloučit, že jistá frakce krystalitů kovu může, v důsledku poklesu síly chemisorpční vazby, vyvolaném vysokým stupněm pokrytí povrchu v okolí těchto krystalitů, zůstat neobsazena. Jak již bylo uvedeno, některé molekuly CO mohou být vázány s povrchovými atomy palladia také trojnou vazbou.

2.3.1. Chemisorpce CO a jeho IR-spektroskopická analýza

Jak uvádí Ali a Goodwin¹⁹, ve většině prací o Pd nosičových katalyzátorech se zaměřením na studium chemisorpce CO, je nejčastěji uváděným výsledkem hodnota stechiometrie Pd/CO = 1. Také Kazi a spol.²⁰ se při interpretaci experimentálních výsledků přiklání ke stechiometrii chemisorpce Pd/CO = 1. Výsledky stanovení průměrné velikosti částic, určené z chemisorpčních měření, Kazi porovnal s výsledky získanými z XRD a TEM analýzy. Zjistil, že průměrná velikost Pd-částic získaná z výsledků

XRD analýzy byla vyšší, v porovnání s hodnotami určenými z CO chemisorpce a TEM. Je však třeba uvést, že standardní metoda XRD není schopná detegovat velikosti krystalitů menších než 4,0–5,0 nm. Maroto-Valiente⁵ a Guerrero-Ruiz⁶ určovali disperzitu kovu adsorpcí CO s detekcí chemisorbovaného množství mikrokolorimetrickou metodou při teplotě 57 °C a doplňkově metodou infračervené spektroskopie. Z citovaných studií není zřejmé, proč jejich autoři užili pro výpočet velikosti částic Pd stechiometrii chemisorpce Pd/CO = 1, přesto, že záznamy IR spekter CO, adsorbovaného na povrchu Pd, ukazují 3 pásy s absorpčními maximy při 2071 cm⁻¹, 1965 cm⁻¹ a 1914 cm⁻¹. Ty jsou přisuzovány lineárně a můstkově vázanému CO na povrchových atomech Pd lokalizovaných v krystalografických rovinách (100) a (111). Kromě toho se zde vyskytuje však ještě jeden pás (1880 cm⁻¹) odpovídající CO vázanému více vazbami, který je překryt pásem 1914 cm⁻¹.

2.3.2. Chemisorpce CO a detekce dalšími spektroskopickými technikami

Na rozdíl od výsledků a závěrů uvedených v předchozím odstavci Canton a spol.^{8,18,21} ve svých studiích ukázali, že výsledky měření velikosti částic, získané XRPD-LB a SAXS technikou a výsledky získané chemisorpcí CO se dobře shodují za předpokladu, že hodnota parametru $S = 2$. Podle jeho názoru je tedy ve většině dřívějších prací velikost disperze Pd (D_{Pd}), stanovená z chemisorpčních měření, pravděpodobně značně podhodnocena. Velikost Pd částic je ve skutečnosti mnohem menší, a tudíž odpovídající disperzita větší. Dropsch⁷, který studoval adsorpci CO na Pd katalyzátorech metodami mikrokolorimetrie a doplňkově CO-TPD, zjistil, že dominantním typem vazby CO s povrchovými atomy Pd v Pd/SiO₂ katalyzátorech je izolovaná můstková vazba. Výsledky měření TPD spekter CO ukázaly, že nejdříve, tj. při nejnižší teplotě, desorbují molekuly CO, adsorbované na povrchu Pd line-

árním typem vazby. Uvedený typ vazby má nejnižší vazebnou energii. Hraníční teplotou k rozlišení lineární a můstkové vázaného CO je teplota 223 °C.

Beck²² a Horváth²³ charakterizovali stechiometrii Pd/CO, ve vzorcích katalyzátoru Pd/SiO₂ s Pd ve formě nanočástic, hodnotou $S = 1,5$. Užitím této hodnoty docílili přijatelné shody ve velikosti Pd-částic určených z výsledků měření dvěma nezávislými metodami, chemisorpcí CO a analýzou TEM.

Dropsch⁷ i Venezia¹⁶ se domnívají, že informace o relativním zastoupení lineárního (L) a můstkového (M) typu vazby CO s povrchovými atomy palladia je implicitně obsažena v relativních intenzitách jejich IR absorpcí, hodnota přesného poměrného zastoupení L/M je však nedostupná v důsledku nedostatku exaktních údajů o molárních absorpčních koeficientech.

Mezi faktory, které mohou ovlivňovat stechiometrii chemisorpce, patří vedle typu nosiče také dále diskutovaná síla interakce Pd s nosičem, koncentrace Pd, disperzita či velikost částic Pd a přítomnost promotorů (Ca, K, Cs). Z dosavadních poznatků vyplývá, a dále uvedené výsledky experimentálních prací to potvrzují, že stechiometrie interakce Pd/CO je multifunkční závislostí s komplexním účinkem dále diskutovaných faktorů.

2.3.3. Typ nosiče

Možný vliv typu nosiče Pd částic na stechiometrii chemisorpce CO ($S = \text{Pd/CO}$) na jejich povrchu systematicky studovali Fagherazzi, Canton a spol.^{8,18,21,24}. Velmi podrobná je zejména jejich studie¹⁸ zaměřená na stanovení hodnoty parametru S pro vysoce disperzní částice Pd na povrchu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, který je v technické praxi nejčastěji aplikovaným nosičem. Doplnkovými metodami HRTEM a XRPD-LB, užitými k charakterizaci strukturních a morfologických vlastností Pd-částic, autoři zjistili, že Pd krystalicity jsou monodoménové částice s průměrnou velikostí v rozmezí 1,3–6,0 nm. K zásadním výsledkům jejich studie¹⁸ náleží zjištění, že výsledky XRPD-LB analýzy a chemisorpční analýzy velikosti Pd-částic jsou v dobrém souladu, a že hodnota měřeného parametru $S_{\text{Pd/CO}} = 2$. Autoři citované práce však současně uvádějí, že exaktnost stanovení průměrné velikosti Pd-částic metodou XRPD-LB je podmíněna přesností určení hodnot povrchově vázaných velikostí Pd-částic Fourierovou metodou. V závěru diskutované práce její autoři uvádějí, že výsledek měření hodnoty parametru $S_{\text{Pd/CO}} = 2$ neznamena, že všechny molekuly CO, chemisorbované na povrchu Pd, jsou vázány můstkově. Jistá frakce exponovaných Pd-atomů může být dokonce neobsazena, a/nebo některé CO molekuly mohou být na povrchu atomů Pd vázány trojnou vazbou. Nelze vyloučit ani možnost lineární vazby mezi CO a částí povrchových atomů Pd za předpokladu, že adekvátní část atomů Pd zůstane neobsazených¹⁸. Bez ohledu na tyto skutečnosti, avšak ve shodě s výsledky předchozích prací^{8,24}, Canton a spol. konstatují, že nebyla nalezena žádná souvislost mezi hodnotou stechiometrie $S_{\text{Pd/CO}}$ a typem nosiče Pd-částic. Ze všech dosud uvedených závěrů však podle našeho názoru vyplývá, že poznatky získané ze studia měření

hodnoty parametru povrchové stechiometrie Pd/CO neumožňují prezentaci jednoznačných závěrů a určení exaktní hodnoty S .

Guerrero-Ruiz⁶ pozoroval IR spektroskopii, že dominantním typem vazby při adsorpci CO na povrchu Pd je můstkový typ. Ke studiu adsorpce CO na povrchu Pd použil jiné, méně užívané nosiče: ZrO₂, ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-La₂O₃. Zjistil, že relativní zastoupení jednotlivých typů vazeb CO s povrchovými atomy Pd se v závislosti na studovaném vzorku sorbentu mění a je tudíž závislé na typu nosiče. Např. lineárně vázaný CO je ve větší míře přítomen na povrchu Pd, naneseném na nosiči ZrO₂, v porovnání se sorbentem typu Pd/Al₂O₃. Z toho vyvodil závěr, že disperzita Pd není přesně stanovena, pokud je k jejímu výpočtu užitá stejná hodnota $S_{\text{Pd/CO}}$. Pro zvýšení exaktnosti stanovení disperzity Pd na různých typech nosiče je nutné hodnotu S modifikovat nějakým korekčním faktorem.

Mojet²⁵ studoval katalyzátor Pd/LTL(zeolit) s různým poměrem K/Al. Chemisorpční kapacitu určoval z výsledků měření metodou dvou izoterem. Po redukci a evakuaci vzorku byla při laboratorní teplotě změřena první adsorpční izoterma, po evakuaci vzorku byla následně zaznamenána druhá adsorpční izoterma. Chemisorpční kapacita vzorků Pd-katalyzátorů byla určena jako rozdíl mezi izotermami celkového a vratně adsorbovaného množství CO extrapolovaného na nulový tlak. Metodou infračervené spektroskopie byl ve spektrech vzorků Pd/LTL katalyzátorů pozorován jak pás odpovídající lineárně vázanému (L), tak i pás odpovídající můstkově vázanému (M) CO. Bylo zjištěno, že poměr ploch těchto pásů (M/L) roste s klesající kyselostí nosiče na úkor L-typu vazby.

2.3.4. Interakce Pd s nosičem

Palladium je kov, u kterého může být adsorpce CO na jeho povrchu výrazně ovlivněna nosičem, na němž je tento kov nanesen. Silné interakce kov–nosič (SMSI) jsou v literatuře popsány např. u Pd/TiO₂, Pd/CeO₂ a Pd/La₂O₃ katalyzátorů. Silné interakce kov–nosič u katalyzátoru Pd/TiO₂ popsali ve svých pracích Tauster²⁶, Vannice^{27–29} a Sá³⁰. Tauster²⁶ ve své práci jasně ukázal, že katalyzátor Pd/TiO₂ vykazuje při zvyšování teploty redukce na 500 °C silné interakce kov–nosič (SMSI) způsobené transferem elektronu z nosiče na kov. Při teplotě redukce 500 °C pozoroval SMSI také Vannice^{27,28}. Vannice²⁸, na rozdíl od Taustera²⁶, vysvětluje SMSI a její vliv na pokles chemisorpce CO sterickou blokadou Pd míst složkou TiO_x fáze migrující na jejich povrch. Sá³⁰ rovněž zaznamenal výskyt SMSI efektu u redukovaného Pd/TiO₂ katalyzátoru. Příslušný efekt však zaznamenal již při teplotě 200 °C. Při této teplotě pozoroval pokles intenzit IR absorpčních pásů jak lineárně, tak i můstkově vázaných karbonylových skupin. Při následném zvýšení teploty na 450 °C zaznamenal další pokles intenzity, ale především vysokofrekvenčního pásu, tj. pásu charakteristického pro lineární formu vazby. Tsubaki³¹ popsal SMSI efekt na Pd/CeO₂ katalyzátoru a na základě výsledků svých měření dospěl k závěru, že částice Ce₂O₃ vytvořené parciální redukcí nosiče katalyzátoru při teplotě 500 °C migrují na povrch Pd a pokrývají většinu

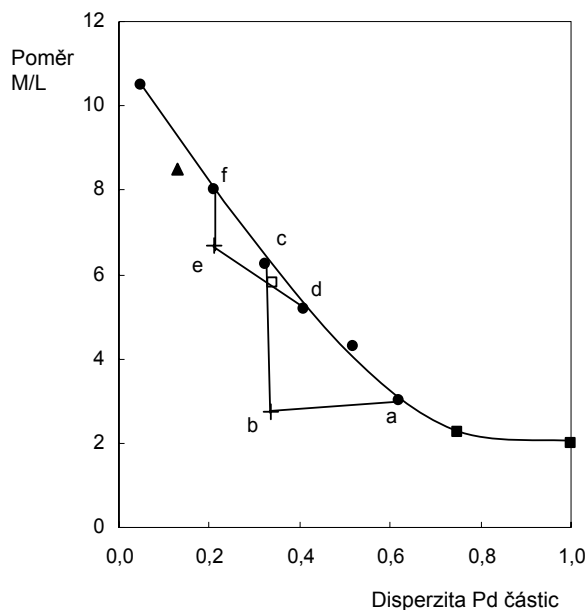
jeho exponovaného povrchu. Hicks³² se ve své práci zabýval SMSI složek katalyzátoru Pd/La₂O₃. Při jeho redukci rovněž pozoroval parciální redukci nosiče a interakci částic, označ. LaO_x, s povrchovými atomy Pd. Výsledkem zmíněné interakce je opět parciální blokáž povrchových atomů Pd pro adsorpci CO.

2.3.5. Koncentrace, disperzita a velikost částic Pd

Koncentrace Pd v nosičových katalyzátorech úzce souvisí s jeho disperzitou, jejíž velikost pravděpodobně ovlivňuje stechiometrii sorpce Pd/CO. Vyšší disperzitu Pd většinou vykazují katalyzátory připravené impregnací z roztoků s nižší koncentrací kovu. Také intenzita SMSI je u vysoce disperzních Pd-katalyzátorů větší. Možnou souvislost změn poměrného zastoupení můstkových a lineárních vazeb kovu mezi Pd a CO s disperzitou Pd v Pd-katalyzátorech potvrzují výsledky práce Maroto-Valiente a spol.⁵. Na základě výsledků měření IR spekter adsorbovaných molekul CO zjistili, že intenzity obou absorpčních pásů, charakterizujících lineárně vázaný CO (2071 cm⁻¹) i můstkově vázaný CO (1965 cm⁻¹) na povrchu Pd, rostou s rostoucím obsahem kovu v koncentrační oblasti 1 až 3 hm.%. Intenzity pásu, detegující vícevázný typ CO, naopak klesají.

Sheu¹² podrobně studoval vliv velikosti disperzity Pd na povrchovou stechiometrii chemisorbovaných molekul CO. Výsledky své práce (obr. 2) porovnal s výsledky získanými Palazovem¹⁷, Bellem³² a Boudardem^{33,34} a zjistil, že poměrné zastoupení molekul CO, vázaných na povrchu Pd můstkovým (M) a lineárním typem vazby (L) je funkcí velikosti částic Pd. S rostoucí velikostí částic Pd hodnota poměrného zastoupení typů vazby M a L rovněž roste. Růst hodnoty poměru M/L, způsobený poklesem zastoupení lineárního typu vazby, souvisí s nárůstem frakce nízkokoordinovaných atomů Pd, na jejichž povrchu dochází preferenčně k lineární vazbě mezi CO a Pd.

Tento poměr může podle Sheu¹² sloužit jako vhodný parametr k měření disperzity palladia. Z experimentálních výsledků zjistil, že při velmi vysoké disperzitě Pd, odpovídající Pd částicím o velikosti 1,5 nm, klesla velikost parametru $\bar{S}_{Pd/CO}$ na hodnotu 1,65. Při velikosti částic 5,0 nm dosáhla hodnoty $\bar{S}_{Pd/CO} = 1,9$. Také výsledky práce Zou³⁵, získané při měření velikosti částic chemisorpční metodou, potvrdily souvislost mezi stechiometrií chemisorpce a disperzitou Pd. Při aplikaci pulzní dynamické techniky na měření chemisorpce CO na Pd Zou³⁵ zjistil, že hodnota parametru $\bar{S}_{Pd/CO}$ nabývala hodnoty 2, resp. 1,27 a/nebo 1,54 v závislosti na velikosti velkých, velmi malých a částic střední velikosti. Nedostatkem prací, ve kterých je hodnota parametru $\bar{S}_{Pd/CO}$ určována z hodnot poměrného zastoupení typů vazby M a L, je podle našeho názoru obtížnost, pravděpodobněji však neexaktnost stanovení M/L hodnoty. Na základě experimentálních údajů, získaných metodami XRD-LB, SAXS a TEM, naopak Fagherazzi a spol.⁸ dokazují, že při aplikaci pulzní techniky na studium chemisorpce CO při laboratorní teplotě na povrchu Pd/C, je hodnota parametru $\bar{S}_{Pd/CO}$ rovna 2, bez ohledu na disperzitu, popř. velikost specifického povrchu Pd.



Obr. 2. Vliv poměru M/L na Pd disperzitu (v Pd/SiO₂ katalyzátorech). (a) standard 0,76 % Pd/SiO₂, (b) VRT 0,76 % Pd/SiO₂, (c) RG 0,76 % Pd/SiO₂, (d) standard 1,58 % Pd/SiO₂, (e) VRT 1,58 % Pd/SiO₂, (f) RG 1,58 % Pd/SiO₂, (●) Sheu¹², (+) Sheu¹², Pd silicidy, (□) Bell³², (■) Boudart^{33,34}, (▲) Palazov¹⁷; (VRT-vysokoteplotní redukce: H₂- 600 °C/ 17 h; RG-regenerace: oxidace O₂-350 °C/ 1h, redukce H₂ – 300 °C/ 1 h) (převzato z práce Sheu¹²)

2.3.6. Promotory

Scire³⁶ ve své práci porovnával IR-spektra CO adsorbovaného na površích Pd/Al₂O₃ katalyzátorů a Pd/Al₂O₃ katalyzátorů dopovaných alkaliemi (Ca, K, Cs). Ve spektrech byly pozorovány 2 pásy, indikující lineární (2086 cm⁻¹), resp. můstkový (1936 cm⁻¹) typ vazby Pd-CO. Přídavkem promotorů (Ca, K, Cs) došlo k posunu absorpčního pásu lineárně vázaného CO k nižším hodnotám, pás odpovídající můstkově vázanému CO zůstal nezměněn. Poměr intenzit vysoko- a nízkofrekvenčního pásu s přídavkem promotoru poklesl. Kim¹⁵ pracoval s katalyzátory Pd/SiO₂ a Pd-Ti/SiO₂, které modifikoval přídavkem draslíku. Na základě výsledků chemisorpce CO a IR spektroskopie zjistil, že přídavky K a Ti preferenčně pokrývají místa s vícevázně (můstkově a trojvázně) koordinovanými atomy Pd v porovnání s atomy Pd, které tvoří s molekulami CO lineární vazbu.

3. Závěr

- 1) K měření disperzity Pd, popř. této veličině odpovídajících parametrů ($\bar{S}_{Pd}$, velikost částic), v Pd nosičových katalyzátorech je frekventovaně užívanou metodou

- chemisorpce a preferovaným sorbátem oxid uhelnatý.
- 2) Bez užití dalších doplňkových informací o texturních vlastnostech Pd částic, metodami IR, TEM, HRTEM, SAXS, TPD a XRPD-LB, nelze z chemisorpčních měření velikost Pd částic spolehlivě určit. Příčinou je především obtížnost, popř. neexaktnost určení stochiometrie (Pd/CO).
 - 3) Z výsledků prací^{16,26} vyplývá, že na určení hodnoty parametru Pd/CO má vliv nejen typ nosiče a aplikace promotoru, avšak také koncentrace Pd (cit.¹⁵) a s ní související velikost částic^{12,35}, přestože to např. Canton a Fagherazzi^{8,21,24} popírají.
 - 4) IR spektroskopie chemisorbovaných molekul CO neumožňuje spolehlivé stanovení poměru především lineárního a můstkového typu vazby Pd-CO. Experimentálně dostupné hodnoty absorbancí adsorbovaných molekul CO nejsou, bez znalostí molárních absorpčních koeficientů, dostatečné pro jejich kvantitativní analýzu.
 - 5) Metoda XRPD-LB, dokonce s užitím Rietveldovy analýzy, není zcela spolehlivou technikou pro registraci velmi malých Pd částic, tj. pod velikostí 2,5 nm.

Práce byla podpořena výzkumným záměrem MŠMT ČR č. MSM 6046137301.

Seznam zkratk užitých instrumentálních metod

IR	Infrared (Spectroscopy), Infračervená spektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Nukleární magnetická rezonance
TEM	Transmission Electron Microscopy, Transmisní elektronová mikroskopie
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy, Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
SAXS	Small Angle X-ray Scattering, Rozptyl rentgenového záření pod malými úhly
LEED	Low Energy Electron Diffraction, Difrakce elektronů o nízké energii
TPD	Temperature Programmed Desorption, Teplotně programovaná desorpce
XRD	X-ray Diffraction, Rentgenová difrakce
XRD-LB	X-ray Diffraction-Line Broadening, Rentgenová difrakce-rozšíření difrakční linie
XRPD-LB	X-ray Powder Diffraction-Line Broadening, Rentgenová difrakce (tuhé vzorky ve formě prášku) – rozšíření difrakční linie

LITERATURA

1. Benson J. E., Hwang H. S., Boudart M.: *J. Catal.* 30, 146 (1973).
2. Weightman P.: *Physica Scripta T41*, 277 (1992).
3. Samanta C., Choudhary V. R.: *Appl. Catal., A* 330, 23 (2003).
4. Cabiac A., Delahay G., Durand R., Trens P., Coq B., Plée D.: *Carbon* 45, 3 (2007).
5. Maroto-Valiente A., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A.: *Thermochim. Acta* 379, 195 (2001).
6. Guerrero-Ruiz A., Yang S., Xin Q., Maroto-Valiente A., Benito-Gonzalez M., Rodríguez-Ramos I.: *Langmuir* 16, 8100 (2000).
7. Dropsch H., Baerns M. L.: *Appl. Catal., A* 158, 163 (1997).
8. Fagherazzi G., Canton P., Riello P., Pernicone N., Pinna F., Battagliarin M.: *Langmuir* 16, 4539 (2000).
9. Anderson J. B.: *Structure of Metallic Catalyst*. Academic Press, New York 1975.
10. Borodzinski A., Bonarowska M.: *Langmuir* 13, 5613 (1997).
11. Conrad H., Ertl G., Koch J., Latta E. E.: *Surface Sci.* 43, 462 (1974).
12. Sheu L. L., Karpinski Z., Sachtler M. H.: *J. Phys. Chem.* 93, 4890 (1989).
13. Zilm K. W., Bonneviot L., Hamilton D. M., Webb G. G., Haller G. L.: *J. Phys. Chem.* 94, 1463 (1990).
14. Zilm K. W., Bonneviot L., Han O. H., Kermarec M.: *J. Phys. Chem.* 94, 8495 (1990).
15. Kim W. J., Kang J. H., Ahn I. Y., Moon S. H.: *Appl. Catal., A* 268, 77 (2004).
16. Venezia A. M., Liotta L.-F., Pantaleo G., La Parola V., Deganello G., Beck A., Koppány Z., Frey K., Horváth D., Guczi L.: *Appl. Catal., A* 251, 359 (2003).
17. Palazov A., Chang C. C., Kokes R. J.: *J. Catal.* 36, 338 (1975).
18. Canton P., Fagherazzi G., Battagliarin M., Menegazzo F., Pinna F., Pernicone N.: *Langmuir* 18, 6530 (2002).
19. Ali S. H., Goodwin J. G. Jr.: *J. Catal.* 176, 3 (1998).
20. Kazi A. M., Chen B., Goodwin J. G. Jr., Marcelin G., Rodriguez N., Baker R. T. K.: *J. Catal.* 157, 1 (1995).
21. Canton P., Menegazzo F., Polizzi S., Pinna F., Pernicone N., Riello P., Fagherazzi G.: *Catal. Lett.* 88, 141 (2003).
22. Beck A., Horváth A., Szűcs A., Schay Z., Horváth Z. E., Zsoldos Z., Dékány I., Guczi L.: *Catal. Lett.* 65, 33 (2000).
23. Horváth A., Beck A., Sárkány A., Koppány Z., Szűcs A., Dékány I., Horváth Z. E., Guczi L.: *Solid State Ionics* 141–142, 147 (2001).
24. Fagherazzi G., Benedetti A., Polizzi S., Di Mario A., Pinna F., Signoretto M., Pernicone N.: *Catal. Lett.* 32, 293 (1995).
25. Mojet B. L., Miller J. T., Ramaker D. E., Koningberger D. C.: *J. Catal.* 186, 373 (1999).
26. Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 170 (1978).
27. Vannice A., Wang S.-Y., Moon S. H.: *J. Catal.* 71, 152 (1981).
28. Vannice A., Chou P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 23, 1590 (1984).
29. Vannice A., Wang S.-Y.: *J. Phys. Chem.* 85, 2543 (1981).

- (1981).
30. Sá J., Bernardi J., Anderson J. A.: *Catal. Lett.* 114, 91 (2007).
 31. Tsubaki N., Fujimoto K.: *Topics Catal.* 22, 325 (2003).
 32. Hicks R. F., Yen Q.-J., Bell A. T.: *J. Catal.* 89, 498 (1984).
 33. Ichikawa S., Poppa H., Boudart M.: *J. Catal.* 91, 1 (1985).
 34. Ichikawa S., Poppa H., Boudart M., v: *Catalytic Materials: Relationship between Structure and Reactivity*; (Whyte T. E., ed.), str. 439. ACS Symposium Series 248; American chemical Society: Washington DC 1984.
 35. Zou W., Gonzalez R. D.: *Catal. Lett.* 12, 73 (1992).
 36. Scire S., Crisafulli C., Maggiore R., Minico S., Galvano S.: *Appl. Surf. Sci.* 93, 309 (1996).

I. Dudková and B. Dvořák (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Carbon Monoxide Chemisorption on Palladium Surface

This review summarizes literature findings on determination of Pd-particle size and specific surface area of supported Pd-catalysts. Chemisorption of CO is the most frequent method used for the purpose. The surface density of Pd atoms and chemisorbed CO molecules are the main parameters essential for the exact determination of the area. The generally accepted value – $0.84 \cdot 10^{15}$ atoms cm^{-2} – is the average value for Pd atoms in crystallographic planes (111), (100) and (101). The surface density of CO molecules is a crucial parameter for the reaction of CO with Pd, forming several bond types, which leads to different Pd/CO stoichiometries. The paper discusses various factors influencing the stoichiometry, such as the support type, use of promoters, Pd concentration and its particle size. The Pd-particle size cannot be reliably determined without using other techniques, such as TEM, FT-IR or temperature programmed desorption of CO.

Národní technické muzeum v Praze přijme:

vedoucí/vedoucího oddělení chemie a biotechnologie, VŠ nebo SŠ – obor chemie, nástup 1.1.2009.
Bližší informace na www.ntm.cz, životopis na jan.novotny@ntm.cz.
