

Joanna Gryboś, Jan Kaczmarczyk, Tomasz Mazur, Kamila Sobańska

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii

Metody badania charakterystyki katalizatorów. Część I. Struktura i uporządkowanie katalizatora

Praca obejmuje zwarty przegląd podstaw teoretycznych i zastosowań metod badawczych o wysokim potencjale użycia w katalizie heterogenicznej. Autorzy przedstawili cztery techniki: rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRD), obliczenia DFT, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) oraz elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR). Dyfraktometria rentgenowska pozwala, poprzez zbadanie uporządkowania dalekozasięgowego w objętości próbki, określić fazy krystaliczne obecne w próbce, wielkość domen dyfrakcyjnych oraz bardziej dokładnie przedstawić strukturę komórki elementarnej materiału katalitycznego. Metody obliczeniowe, bazujące na określonych założeniach teoretycznych, umożliwiają uzyskanie informacji niezbędnych do wyjaśnienia mechanizmów zachodzących reakcji, pozwalając w efekcie na zwiększenie dokładności przewidywanych wyników. Wymagają one jednak wcześniejszej weryfikacji zgodności modelu obliczeniowego z doświadczeniem. Transmisyjna mikroskopia elektronowa stanowi idealne narzędzie do analizy zarówno składu (techniki spektroskopowe: EDX, EELS), jak i struktury (w tym defektów) katalizatorów (techniki mikroskopowe: HR TEM, HR i HAADF STEM). Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego daje wgląd w najbliższe otoczenie koordynacyjne jonów paramagnetycznych oraz mechanizm reakcji katalitycznych. Komplementarne wykorzystanie wyników otrzymanych wymienionymi metodami pozwala uzyskać kompleksową wiedzę o uporządkowaniu blisko- i dalekozasięgowym katalizatora.

Słowa kluczowe: rentgenowska dyfraktometria proszkowa, teoria funkcjonalów gęstości, transmisyjna mikroskopia elektronowa, elektronowy rezonans paramagnetyczny.

Methods of catalysts characterization. Part I. Structure and arrangement of catalyst

The article covers a compact overview of the theoretical basics and usage of research methods with high potential for application in heterogeneous catalysis. The authors presented four techniques: X-ray powder diffraction (XRD), DFT calculations, transmission electron microscopy (TEM) and electron paramagnetic resonance (EPR). X-ray diffraction allows by means of examination of the long-range arrangement in sample volume, to determine crystalline phases, size of the crystal domains and to obtain the structure of the primitive cell of the catalytic material. Computational methods give the information necessary to fully explain the mechanisms of reactions, with higher resolution than by any experimental method. They require though, previous verification of computed model systems. Transmission electron microscopy is an ideal tool for the analysis of both the composition (spectroscopic techniques: EDX, EELS) and structure (including defects) of catalysts (microscopic techniques: HR TEM, HR and HAADF STEM). Electron paramagnetic spectroscopy gives insight into the nearest coordination surroundings of the paramagnetic ions and into the mechanisms of catalytic reactions. Complementary usage of the outcomes from each method mentioned above gives the comprehensive knowledge of both short- and long-range order in catalytic material.

Key words: X-ray diffraction, density functional theory, transmission electron microscopy, electron paramagnetic resonance.

Wprowadzenie

Wielkotonażowa produkcja pochodnych węglowodorów stała się możliwa dzięki opracowaniu i wdrożeniu nowoczesnych technologii wykorzystujących procesy katalityczne.

Katalizator stosowany w procesach przetwórstwa ropy naftowej powinien spełniać wymagania „3E”, czyli być efektywny, ekologiczny i ekonomiczny. Efektywny katalizator pozwala

osiągnąć wysoką konwersję substratów do odpowiednich produktów w założonym zakresie temperatur. Katalizator ekologiczny nie zawiera ani nie wymaga w procesie syntezy substancji szkodliwych dla środowiska. Ekonomiczność katalizatora polega na zminimalizowaniu kosztów jego produkcji przez wykorzystanie surowców tanich lub odpadowych oraz zastosowanie optymalnego stężenia i rozproszenia fazy aktywnej, która jest zwykle najdroższą substancją wchodzącą w skład katalizatora.

Kluczem do spełnienia reguły „3E” jest dobór odpowiednich metod badawczych, pozwalających wniknąć w strukturę katalizatora i określić wpływ różnych czynników na jego aktywność w badanej reakcji.

Celem artykułu jest przedstawienie kluczowych, według autorów, metod badawczych stosowanych w katalizie. Pierwsza z dwóch części pracy dotyczy technik umożliwiających uzyskanie informacji o morfologii i strukturze katalizatora,

ze szczególnym uwzględnieniem uporządkowania blisko- i dalekozasięgowego. Opisano techniki: dyfraktometrii rentgenowskiej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej wspomaganą obliczeniami kwantowochemicznymi oraz elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Przedstawiono podstawy teoretyczne tych metod oraz przykłady ich zastosowania w badaniach materiałów, stosowanych na szeroką skalę w katalitycznym przetwórstwie węglowodorów, tj.: tlenku glinu (Al_2O_3) i zeolitu ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*). Tlenek glinu, ze względu na swoją stabilność termiczną i niską cenę, jest często stosowany jako nośnik katalityczny. Z kolei zeolit ZSM-5 używany jest do krakingu węglowodorów. W drugiej części pracy autorzy przedstawili techniki: spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej oraz metodę temperaturowo-programowanej reakcji powierzchniowej, skupiając się na ich zastosowaniu w analizie właściwości powierzchni katalizatorów.

Rentgenowska dyfraktometria proszkowa (XRD)

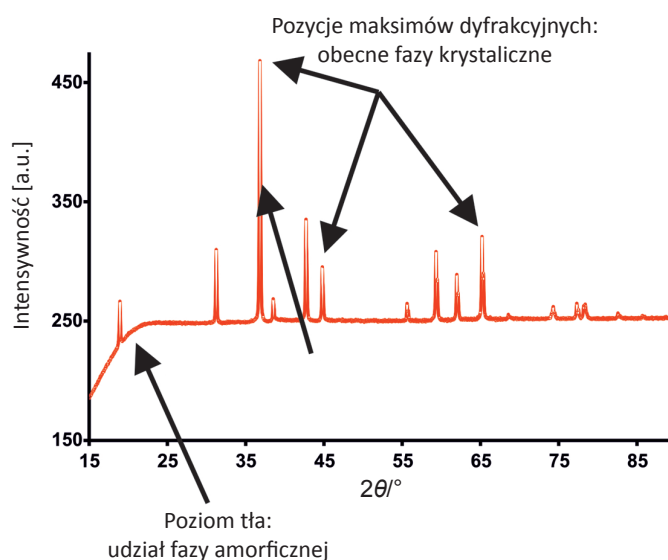
Metoda rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD – *X-ray powder diffraction*) jest techniką badania substancji polikrystalicznych opartą na równoczesnej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (w pomiarach używa się promieniowania o długości fali w zakresie $\lambda = 0,02\text{--}0,25$ nm) na płaszczyznach krystalicznych wielu statystycznie (losowo) zorientowanych ziaren. Idea dyfraktometrii proszkowej wychodzi z założenia, że w zbiorze wielu przypadkowo ułożonych kryształów znajdują się takie, dla których jest spełniony warunek dyfrakcji wyrażony równaniem Braggów [1]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

gdzie:

n jest liczbą całkowitą, λ – długością fali użytego promieniowania, d_{hkl} – odległością międzypłaszczyznową dla rodziny płaszczyzn o wskaźnikach Millera (hkl), a θ – kątem ugięcia wiązki promieniowania na tej rodzinie płaszczyzn.

W eksperymencie dyfrakcyjnym za pomocą detektora (obecnie zwykle kamery CCD; wcześniej stosowano klisze fotograficzne) rejestrowane są pozycje i intensywność promieniowania ugiętego na płaszczyznach krystalicznych próbki [8]. W ten sposób otrzymuje się dyfraktogram przedstawiający zależność intensywności (liczby zliczeń) od kąta 2θ (rysunek 1). Znając położenia maksimów dyfrakcyjnych i długość fali użytego promieniowania, z równania (1) wyznacza się odległości międzypłaszczyznowe dla poszczególnych rodzin płaszczyzn. Długość fali promieniowania monochromatycznego, stosowanego w technice proszkowej, determinowana jest przez materiał katody w użytej lampie rentgenowskiej.



Rys. 1. Przykładowy dyfraktogram próbki zawierającej fazę krystaliczną i amorficzną

Technika dyfraktometrii proszkowej umożliwia, podobnie jak techniki wykorzystujące monokryształy, analizę struktury badanej substancji. Pełne określenie struktury na podstawie dyfraktogramu proszkowego wymaga przypisania zmierzonych odległości międzypłaszczyznowych do rodzin płaszczyzn, wyznaczenia grupy przestrzennej kryształów, rozkładu obrazu dyfrakcyjnego na intensywności składowe, wyznaczenia modelu struktury, jego uściślenia i weryfikacji. Jest to proces trudny i może być długotrwały z powodu względnie małej liczby refleksów widocznych na dyfraktogramie preparatu proszkowego (kilkaset razy mniej niż dla pomiaru próbek monokrystalicznych) [22].

Analityczne zastosowanie metody XRD [7] realizowane jest przez porównanie wykonanego dyfraktogramu z krystalograficznymi bazami danych. Pomija się w ten sposób długotrwały proces rozwiązywania struktury. Stosowane obecnie programy pozwalają na szybką identyfikację faz zawartych w badanej próbce (na podstawie położenia maksimów dyfrakcyjnych) oraz – po sporządzeniu odpowiedniej krzywej wzorcowej – umożliwiają zbadanie zawartości poszczególnych składników w mieszaninie (stosunek intensywności maksimów diagnostycznych).

Zarejestrowany dyfraktogram dostarcza także informacji o średnim rozmiarze krystalitów w badanej próbce. Mały rozmiar krystalitów powoduje zwiększenie szerokości połówkowej maksimów dyfrakcyjnych $B_{2\theta}$ ze względu na ograniczenie obszarów domen krystalicznych (mała ilość płaszczyzn sieciowych w obrębie jednego krystalitu), na których następuje dyfrakcja promieni rentgenowskich. Najprostszą metodą wyznaczenia średniego rozmiaru krystalitów w próbce zaproponował Scherrer, wyrażając zależność pomiędzy szerokością połówkową maksimum dyfrakcyjnego a rozmiarem krystalitów wzorem [19]:

$$d = \frac{K\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta} \quad (2)$$

gdzie K jest stałą Scherrera. Równanie (2) zakłada, że całkowite poszerzenie maksimum dyfrakcyjnego wynika z rozmiaru krystalitów. Dokładniejszą metodę, uwzględniającą dalsze powiększenie szerokości połówkowej maksimów wynikające z naprężeń sieci krystalicznej w małych krystalitach, zaproponowali Williamson i Hall [21]. Równanie Williamsona–Halla przyjmuje postać:

$$B_{2\theta} \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} + 2\varepsilon \sin \theta \quad (3)$$

gdzie ε jest miarą naprężeń w krystalitach, wyrażoną w pro-

centach. Za wartość stałej K we wzorach (2) i (3) zwykle przyjmuje się liczbę bliską jedności.

Wyznaczenie średniego rozmiaru krystalitów na podstawie równania (3) polega na sporządzeniu wykresu zależności $B_{2\theta} \cos \theta$ od $\sin \theta$ dla zarejestrowanych maksimów. Ekstrapolując prostą przeprowadzoną przez wyznaczone punkty do wartości $\sin \theta = 0$, otrzymuje się wartość wyrażenia $\frac{K\lambda}{d}$, które dla $K = 1$ i konkretnej długości użytego promieniowania pozwala określić rozmiar krystalitów badanej próbki. Miejsce zerowe wyznaczonej prostej podaje wartość współczynnika ε , czyli procentowego udziału naprężeń w szerokości połówkowych maksimów dyfrakcyjnych. Równania (2) i (3) w rzeczywistości pozwalają na wyznaczenie średniego rozmiaru krystalitów w kierunku prostopadłym do rodziny płaszczyzn hkl , opisanych odległością międzypłaszczyznową d_{hkl} . Metoda Williamsona–Halla obarczona jest istotnym błędem w przypadku, gdy krystality wykazują znaczną anizotropię grubości.

W artykule Rutkowskiej i współpracowników [20] dyfrakcji rentgenowskiej użyto do zbadania wpływu wprowadzenia jonów żelaza do sieci zeolitów ZSM-5 i Y. Dotowane zeolity zostały następnie wykorzystane do katalitycznego rozkładu N_2O w warunkach laboratoryjnych. Badania dyfrakcyjne wykazały, że wprowadzenie 0,0075 mola jonów żelaza na 1 gram zeolitu w obydwu przypadkach nie powoduje zmiany sieci krystalicznej katalizatora. Jony żelaza zajmują pozycje wymienne wewnątrz kanałów zeolitów.

Giecko i zespół [10] zastosowali dyfraktometrię proszkową w celu sprawdzenia wpływu pH na osadzanie Fe_2O_3 na nośniku z Al_2O_3 . Analiza danych dyfrakcyjnych wykazała, że zmiana pH w procesie osadzania pozwala na kontrolę krystaliczności nośnika katalitycznego oraz zmianę stosunku Fe/Al w otrzymanym katalizatorze.

Metody obliczeniowe oparte na Teorii Funkcjonałów Gęstości

Katalizatory tlenkowe i zeolitowe stosowane współcześnie to zazwyczaj układy złożone i wieloskładnikowe. Aby uzyskać ich poprawną charakterystykę, konieczne jest przeprowadzenie badań z wykorzystaniem metod charakteryzujących się rozdzielczością atomową. Charakterystyka taka zawiera opis morfologii i struktury krystalitów, ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni i innych defektów struktury. W efekcie ma to prowadzić do wyjaśnienia związku struktury z aktywnością, pozwalając na projektowanie materiałów katalitycznych o ściśle określonych właściwościach. Rozpoczynając obliczenia z zakresu teorii ciała stałego, niezależnie od wybranej potem metodologii, należy zmierzyć się z układem,

który zbudowany jest z N jąder atomowych i NZ elektronów. Mamy więc do czynienia z układem $N + NZ$ naładowanych cząstek, które oddziałują na siebie. Ze względu na bardzo małą masę elektronów, do opisu zachowania takich cząstek konieczna jest mechanika kwantowa. Skoro wykorzystywany jest formalizm mechaniki kwantowej, wszelkie rozważania rozpoczynają się od napisania odpowiedniego *hamiltonianu*, czyli operatora energii całkowitej układu. Aby wyznaczyć energię elektronów w stanie podstawowym, należy uwzględnić potencjał pola stacjonarnego jąder atomowych. W ten sposób realizowane jest przybliżenie Borna–Oppenheimera. Uproszczony *hamiltonian* (4) ma postać:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (4)$$

Pierwszy i drugi operator to kolejno: operator energii kinetycznej i potencjalnej elektronów. Należy zaznaczyć, że postać tego operatora nie zależy od układu. Tym, co charakteryzuje analizowany układ, jest ostatni operator (\hat{V}_{ext}) opisujący energię potencjalną elektronów w polu zewnętrznego potencjału, którego źródłem są jądra atomowe znajdujące się w układzie. W tym punkcie, po zastosowaniu przybliżenia Borna–Oppenheimera, metody obliczeniowe stosowane we współczesnej chemii rozdziela się na dwie grupy. Pierwsza z nich oparta jest na metodzie Hartree–Focka (metoda pola samouzgodnionego), a druga wykorzystuje teorię funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory* – DFT) [5], która będzie przedmiotem dalszych rozważań.

Główną cechą DFT jest to, że wykorzystuje ona pojęcie gęstości elektronowej zamiast funkcji falowej. Podstawą DFT są dwa twierdzenia Hohenberga i Kohna, z których wynika, że energię całkowitą układu wielu oddziałujących elektronów w polu potencjalnym jąder atomowych można zapisać następującym równaniem:

$$H(\rho_0) = E_{V_{ext}}(\rho) = F_{HK}(\rho_0) + \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (5)$$

Po pierwsze – gęstość elektronowa stanu podstawowego¹ układu oddziałujących elektronów (ρ_0) jest równa z dokładnością do stałej potencjałowi zewnętrznemu, którego źródłem są jądra atomowe (V_{ext}). Wynika stąd, że każda mierzalna wielkość fizyczna jest również jednoznacznym funkcjonałem gęstości elektronowej stanu podstawowego oddziałujących elektronów. Aby wyznaczyć energię całkowitą układu, wystarczy zatem podzielić funkcjonałem tej energii na ρ_0 {równanie (6)}. Otrzymana w ten sposób wartość będzie równa energii całkowitej układu w stanie stacjonarnym. Funkcjonał energii całkowitej składa się z dwóch części. Pierwsza to $F_{HK}(\rho_0)$, czyli funkcjonał Hohenberga–Kohna, który podaje wartość energii kinetycznej elektronów i ich wzajemnych oddziaływań kulombowskich. Jak wspomniano wcześniej, ta część jest uniwersalna dla dowolnego układu zawierającego elektrony. Posługując się teraz zasadą wariacyjną [11, 12, 17], można wyznaczyć energię całkowitą układu, minimalizując wartość funkcjonału $E_{V_{ext}}(\rho)$. Aby rozwiązać ten problem, należy zastanowić się nad postacią funkcjonału Hohenberga–Kohna. Jest on zbudowany z funkcjonału energii kinetycznej nieoddziałujących elektronów swobodnych, funkcjonału energii potencjalnej ich oddziaływań kulombowskich i funkcjonału korelacyjno-wymiennego. Postać ostatniego z funkcjonałów nie jest znana. Przyjmuje się jednak, że funkcjonał energii

całkowitej układu zawierającego elektrony i jądra atomów ma formę:

$$E_{V_{ext}}(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (6)$$

Jedną z metod rozwiązania tego równania polega na przyjęciu założenia, że $E_{V_{ext}}(\rho)$ jest funkcjonałem energii całkowitej nieoddziałujących elektronów swobodnych, na które mają wpływ dwa zewnętrzne potencjały: pierwszy – wynikający z obecności jąder atomowych, opisany funkcjonałem $V_{ext}(\rho)$, oraz drugi – zastępujący międzyelektronowe oddziaływania korelacyjno-wymienne, opisany funkcjonałem $V_{XC}(\rho)$. Z tak zdefiniowanej postaci układu wynika bezpośrednio kształt tzw. operatora energii całkowitej, czyli *hamiltonianu* Kohna–Shama (7):

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (7)$$

Bazując na zebranych informacjach, można przedstawić twierdzenie Kohna–Shama, które podaje praktyczną, wykorzystywaną *explicitie* w obliczeniach postać DFT:

Gęstość elektronowa stanu podstawowego układu zawierającego N elektronów ma kształt:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) \cdot \phi_i(\vec{r}) \quad (8)$$

gdzie $\phi_i(\vec{r})$, to zbiór N jednocząstkowych funkcji falowych, będących najniższym energetycznym rozwiązaniem równania Kohna–Shama:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (9)$$

Należy zaznaczyć, że funkcje używane w DFT są tylko tworem matematycznym i nie mają żadnego sensu fizycznego. W przypadku metod wykorzystujących równanie Schrödingera, trzeba się zmierzyć ze zbiorem N sprzężonych równań różniczkowych. W przypadku DFT zbiór N równań Kohna–Shama jest po prostu znacznie prostszy do rozwiązania. Procedura obliczeniowa jest procedurą iteracyjną. Po jej zakończeniu otrzymuje się wartości gęstości elektronowej stanu podstawowego dla poszczególnych punktów układu. Na tej podstawie oblicza się inne właściwości i parametry badanego układu, przede wszystkim – energię całkowitą jego stanu podstawowego. Zasadniczym problemem jest to, że postać funkcjonału korelacyjno-wymiennego \hat{V}_{XC} nie jest znana. W obliczeniach stosowane są natomiast jego przybliżone postaci. Kolejnym etapem obliczeń, niezależnym od wyboru jednej ze wspomnianych wcześniej metodologii, jest wybór bazy funkcyjnej. Baza funkcyjna, w najprostszym rozumieniu, jest to zbiór funkcji ϕ_p^b , za pomocą których przedstawia się funkcje falowe użyte do rozwiązania równania Kohna–Shama. Etap ich wyboru jest istotną częścią pracy,

¹Funkcje opisujące gęstość elektronową innego stanu, o wyższej energii, nie mają sensu fizycznego.

ponieważ rzutuje na jakość i koszt uzyskania wyników. Zasadniczo wyróżnia się dwa typy baz funkcyjnych: orbitale scentrowane na atomach (np.: orbitale Slaterowskie – STO, lub orbitale Gaussowskie – GTO) oraz orbitale zbudowane z funkcji Blocha, czyli fal płaskich [2]. Ostatnie podejście wywodzi się z teorii pasmowej ciała stałego, dlatego jest szczególnie użyteczne w obliczeniach z zakresu katalizy heterogenicznej.

Kolejnym etapem pracy jest przygotowanie modelu obliczeniowego. Współcześnie stosuje się dwie metody modelowania morfologii i struktury krystalitów. Pierwszy sposób polega na przedstawieniu interesującego wycinka ciała stałego (np. zlokalizowanego na powierzchni centrum aktywnego) za pomocą klastra atomów, przy założeniu, że oddaje on większość ważnych (z punktu widzenia badań) cech układu periodycznego. Przykładowo, jeżeli celem badań jest analiza sorpcji reagenta na konkretnym centrum aktywnym, to rozmiar klastra musi być na tyle duży, by to, że nie jest on nieskończonym trójwymiarowym ciałem stałym, nie rzutowało na wyniki [15]. Alternatywnym podejściem są obliczenia periodyczne, w których modelem obliczeniowym są modele periodyczne, eksponujące powierzchnie ciała stałego (ang. *slab models*) [27], dalej nazywane modelem słabowym. W skład komórki elementarnej takiego modelu wchodzi kilka płaszczyzn krystalograficznych ciała stałego z wyeksponowaną powierzchnią, której właściwości mają być analizowane oraz cząsteczka reagenta i próżnia, dzieląca następujące po sobie warstwy ciała stałego. Separacja próżnią pomiędzy warstwami ciała stałego musi być odpowiednio duża, aby zapobiec ich wzajemnym niefizycznym oddziaływaniom, które są wynikiem źle przygotowanego modelu obliczeniowego. W ten sposób możliwe jest odtworzenie powierzchni ciała stałego oddziałującego z reagentem w fazie gazowej. W celu ustalenia równowagowej morfologii krystalitów, opierając się na teorii Bravaisa–Friedela–Donnay’a–Harkera [9], wyznacza się energie powierzchniowe nierównoważnych krystalograficznie powierzchni danego kryształu, charakteryzujących się niskimi wartościami współczynników Millera (hkl). Posługując się modelem komórki elementarnej, wyznacza się energię elektronową fazy objętościowej (E_{bulk}) kryształu. Wspomniana energia powierzchniowa każdej z płaszczyzn krystalograficznych opisana jest wzorem (10):

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{E_{slab} - nE_{bulk}}{A} \quad (10)$$

gdzie $\gamma_{(hkl)}$ jest energią powierzchniową² płaszczyzny o współczynnikach (hkl), E_{slab} to energia elektronowa modelu słabowego dla powierzchni (hkl), E_{bulk} jest energią elektronową komórki elementarnej kryształu (we wzorze (10) wyrażenie to jest pomnożone przez liczbę naturalną n , dzięki czemu stechiometria modelu słabowego i fazy objętościowej jest taka sama), natomiast A jest eksponowaną powierzchnią geometryczną modelu słabowego. Jak wspomniano, w wyniku opisanych operacji otrzymuje się wartość energii powierzchniowej danej płaszczyzny (hkl).

Po obliczeniu energii powierzchniowych dla każdej z rozważanych płaszczyzn (ilość płaszczyzn, które należy poddać analizie rośnie wraz ze spadkiem symetrii kryształu), korzystając z konstrukcji Wulffa [23], wyznacza się równowagową morfologię krystalitów. Model konstrukcji Wulffa można najprościej wyrazić za pomocą równania (11), które poza energią powierzchniową angażuje jeszcze odległość (r_{hkl}) poszczególnych płaszczyzn od środka kryształu. Wyznaczony kształt krystalitu jest kształtem równowagowym, nieuwzględniającym np.: efektów kinetycznych wzrostu kryształu.

Powstaje w wyniku minimalizacji stosunku $\frac{\gamma_{(hkl)}}{r_{(hkl)}}$, dla każdej niskowskaźnikowej powierzchni krystalitów.

$$\frac{\gamma_{(hkl)}}{r_{(hkl)}} = const, \forall hkl \quad (11)$$

Następnym etapem teoretycznej analizy ciał stałych jest wspomniany opis procesu adsorpcji reagentów na powierzchni. Najczęściej stosowanym podejściem jest termodynamika statystyczna, która pozwala na konstruowanie tzw. diagramów termodynamicznych (wzajemne położenie stanów minimum energetycznego układu na osi energii) opisujących względną stabilność zaadsorbowanych cząsteczek, posługując się podstawowymi pojęciami termodynamicznymi i funkcjami rozdziału w rozkładzie Boltzmanna [6]. Aby móc bezpośrednio porównywać otrzymane wyniki obliczeń z danymi teoretycznymi, często stosuje się tzw. teoretyczną izotermę adsorpcji, która przedstawia zmianę pokrycia powierzchni kryształów w funkcji ciśnienia i temperatury [26].

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Aby potwierdzić poprawność obliczeń kwantowo-chemicznych, niezbędna jest metoda eksperymentalna, która umożliwi ocenę katalizatora w skali atomowej i ma zdecydowanie lokalny charakter. Taką metodą jest transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej zdolności rozdzielczej, która może być używana w dwóch trybach pracy: obrazowania i skaningowym.

Z fizycznego punktu widzenia, w wyniku oddziaływania próbki z wysokoenergetyczną wiązką elektronów następuje

² Energia powierzchniowa jest definiowana jako nadwyżka energii w porównaniu z energią fazy objętościowej (*bulk*). Nadwyżka ta jest wynikiem ekspozycji konkretnej powierzchni (hkl).

rozpraszanie elektronów wiązki, w efekcie którego energia wiązki może ulec zmianie. W trybie transmisyjnym obrazy powstają w wyniku dyfrakcji elektronów rozproszonych elastycznie – bez zmiany energii. Biorąc pod uwagę problemy katalizy heterogenicznej, najciekawsze w tym trybie pracy są obrazy powstające z wykorzystaniem kontrastu fazowego (technika *HR TEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy*), otrzymywanego na skutek interferencji pomiędzy wiązkami rozproszonymi a wiązką centralną, nierozproszoną [25]. Stosując tę technikę, uzyskuje się informacje o morfologii, średnicy nanokryształów, strukturze i jej defektach [3, 13, 24].

Tryb skaningowy z kolei polega na skanowaniu powierzchni próbki zbieżną wiązką elektronów i detekcji sygnału, który przeszedł przez próbkę. W tym trybie pracy najciekawszą metodą jest HAADF STEM (*High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy*). W pierwszym przybliżeniu można założyć, że kontrast obrazów uzyskanych tą techniką zależy tylko i wyłącznie od liczby atomowej Z atomów budujących próbkę. Zależność ta jest podstawą analizy składu chemicznego, a obrazy otrzymane tą techniką są

znacznie prostsze w interpretacji niż obrazy HR TEM. Podstawowym problemem związanym z zastosowaniem technik mikroskopii transmisyjnej w badaniach katalizatorów jest charakter proszkowy próbek. Katalizator ma postać przypadkowo zorientowanych nanokryształów, umieszczonych na siateczce miedzianej pokrytej węglem amorficznym. Znalezienie nanokryształu, którego jedna z osi krystalograficznych byłaby równoległa do osi optycznej mikroskopu, stanowi spore wyzwanie i istotnie utrudnia statystyczny opis próbki.

Podsumowując dotychczasowe rozważania, należy zaznaczyć, że zarówno w przypadku technik obliczeniowych, jak i transmisyjnej mikroskopii elektronowej kluczowym jest dobór odpowiedniej metody, biorąc pod uwagę granice jej stosowalności i skuteczność w analizie wybranych właściwości układów. Informacje uzyskiwane w ten sposób (morfologia kryształów, charakterystyka struktury i reaktywności powierzchni (centra aktywne), opis procesu adsorpcji) są niezbędne w analizie przebiegu reakcji katalitycznych oraz umożliwiają projektowanie zarówno postaci katalizatorów, jak i przebiegu reakcji tak, aby uzyskać najlepsze parametry katalityczne danego procesu.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR – *Elektron Paramagnetic Resonance*)

Podczas reakcji chemicznej, na drodze kolejnych aktów elementarnych, tworzą się produkty przejściowe lub addukty cząsteczek reagentów z centrami aktywności katalizatora, które mają charakter paramagnetyczny, tzn. niesparowane elektrony w swojej strukturze. Z tego właśnie powodu badania spektroskopowe EPR stanowią często dopełnienie pozostałych metod badawczych użytych w celu charakterystyki materiałów katalitycznych. Techniki EPR są również szeroko wykorzystywane w badaniach mechanizmów katalitycznych reakcji chemicznych.

Zjawisko rezonansu magnetycznego zostało odkryte już w I połowie XX wieku [28] i od tego momentu widoczny jest nieustanny rozwój tej techniki, zwłaszcza w kierunku badań ciał stałych [4]. Informacje uzyskiwane z eksperymentów dotyczą natury centrum paramagnetycznego oraz jego najbliższego otoczenia koordynacyjnego [16]. Do analizy podstawowych oddziaływań wystarczy *hamiltonian* spinowy zapisywany w następującej postaci:

$$\widehat{H}_{sp} = \beta_e \widehat{B} \widehat{g} \widehat{S} + \widehat{S} \widehat{A} \widehat{I} \quad (12)$$

Pierwszy z członów opisuje tzw. efekt Zeemana – oddziaływanie niesparowanego elektronu w obecności jednorodnego pola magnetycznego z magnetyczną składową promieniowania wzbudającego. Wartość g jest bezwymiarowa i może być skalarem dla oddziaływania izotropowego (niezależnego od kierunku) lub w ogólnym przypadku – tensorem drugiego

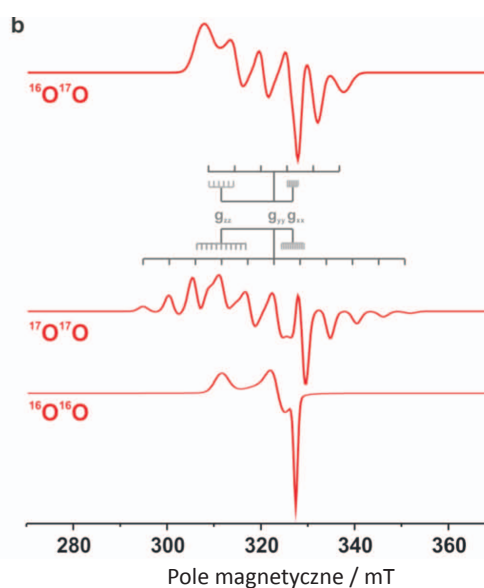
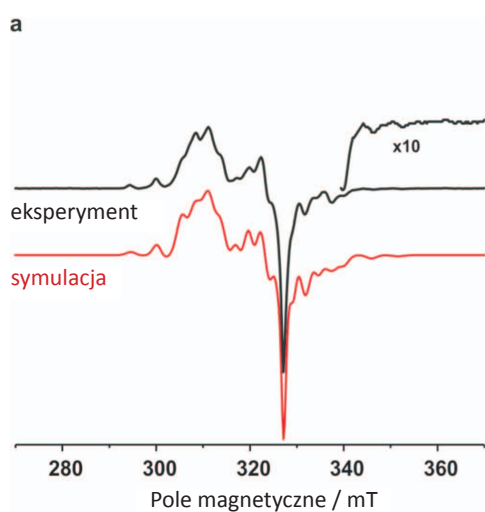
rzędu. Najczęściej tensor ten zapisywany jest w odniesieniu do osi molekularnych – jedyne niezerowe wartości występują wtedy na jego przekątnej i związane są z trzema głównymi kierunkami w cząsteczce. Wynika z tego, że dla jednego typu centrum paramagnetycznego, pod nieobecność atomów pierwiastków czynnych magnetycznie (patrz niżej), widmo EPR będzie składać się z maksymalnie trzech sygnałów rezonansowych.

Drugi człon w równaniu (12) opisuje interakcje niesparowanego elektronu z jądrami czynnymi magnetycznie (takimi, dla których magnetyczna liczba kwantowa $I \neq 0$, np. ^{14}N , ^1H , ^{27}Al , ^{13}C). Wartości tego oddziaływania podawane są w jednostkach pola magnetycznego w postaci tensora oddziaływania A . Oddziaływanie to nosi nazwę „nadsztylnego” i powoduje rozszczepienie każdego z sygnałów EPR na charakterystyczną dla danego izotopu liczbę składowych. Analiza tensorów g i A pozwala na pośrednie śledzenie zmian strukturalnych oraz przepływów gęstości elektronowej podczas zachodzących reakcji.

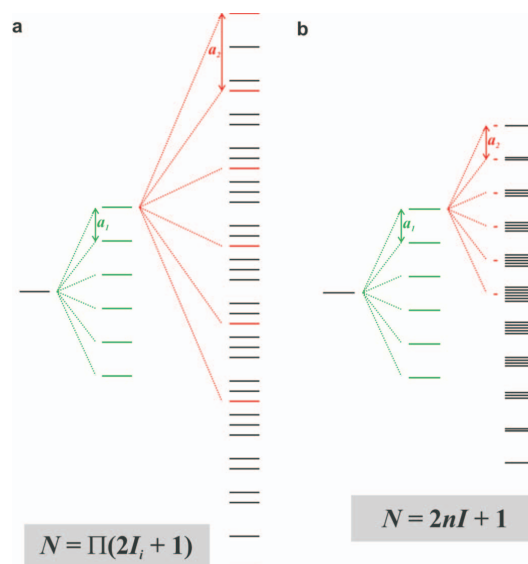
Jako przykład zastosowania metod EPR posłużyć może wyjaśnienie mechanizmu aktywacji oraz ustalenie geometrii połączenia cząsteczki O_2 z katalizatorem zbudowanym w oparciu o jony Ni^+ zdyspergowane w kanałach zeolitu ZSM-5 [18]. Z uwagi na tzw. „barierę spinową” reakcja pomiędzy cząsteczką tlenu w fazie gazowej (dwa niesparowane elektrony, podstawowy stan trypletowy) a cząsteczkami

organicznymi (wszystkie elektrony sparowane, podstawowy stan singletowy) nie zachodzi samorzutnie, gdyż podstawowym stanem spinowym końcowych produktów jest stan singletowy. Jednakże, w wyniku oddziaływania cząsteczki tlenu z centrum metalicznym katalizatora następują zmiany podstawowych stanów spinowych, wpływające na mechanizm reakcji i umożliwiające zachodzenie procesu [14].

Aby zrozumieć dokładnie mechanikę tego procesu, niezbędny jest zatem szczegółowy opis wyodrębnionego ugrupowania $\{\text{Ni}^+-\text{O}_2\}$. Na podstawie obliczeń DFT zaproponowano kilka możliwych i faworyzowanych pod względem energetycznym struktur, różniących się wyjściową geometrią oraz rozkładem gęstości spinowej i elektronowej. Teoretyczne rozważania zawężono do dwóch skrajnych przypadków analizy geometrii $\{\text{NiO}_2\}$: liniowej Ni-O-O (oznaczanej jako η^1) lub bocznej Ni-O₂ (η^2). Rozróżnienie tych struktur jest możliwe na drodze eksperymentu EPR poprzez wyznaczenie z widm wartości tensora A dla każdego z atomów tlenu. W tym miejscu należy wspomnieć, że jądra izotopu ^{16}O nie są czynne magnetycznie ($I = 0$) i nie powodują charakterystycznych rozszczepeń sygnałów EPR. Z tego też powodu do eksperymentów użyto mieszaniny gazowej zawierającej izotop ^{17}O ($I = 5/2$). W przypadku geometrii η^1 atomy tlenu będą nierównocenne magnetycznie, ponieważ położone są w różnych odległościach od paramagnetycznego centrum Ni^+ i oddziałują na nie z różną siłą. Z kolei dla przypadku η^2 wartości stałej rozszczepeń nadształtne będą równe, gdyż opisują oddziaływanie z równoodległymi atomami. Na rysunku 2 przedstawiono schemat rozszczepeń sygnału EPR dla pojedynczej wartości g , dla obu przypadków geometrii.



Rys. 3. Widmo EPR (pasmo X, $\nu \approx 9,5$ GHz) próbki (a) po reakcji Ni^+-ZSM z O_2 (wzbogacenie izotopem ^{17}O) oraz symulacje dla poszczególnych składowych (b). Rozszczepeń nadształtne od ^{17}O są widoczne tylko dla kierunku y [18]



Rys. 2. Schemat rozszczepeń sygnału EPR dla układu $\{\text{Ni}^+-\text{O}_2\}$ (oddziaływanie nadształtne z dwoma atomami ^{17}O , $I = 5/2$): geometria typu η^1 (a, $a_1 \neq a_2$, $N = 36$) oraz η^2 (b, $a_1 = a_2$, $n = 2$, $N = 11$). W przypadku b – ilość linii odpowiada relatywnej intensywności sygnałów. N oznacza liczbę linii widocznych na widmie, n jest liczbą jąder równocennych

Z widm EPR dla próbek z $^{16}\text{O}_2$ wynika, że struktura $\{\text{Ni}^+-\text{O}_2\}$ w zeolicie ZSM-5 charakteryzowana jest przez tensor g o wartościach głównych: $g_{xx} = 2,0635$; $g_{yy} = 2,0884$; $g_{zz} = 2,1675$. Widmo dla próbki wzbogacanej izotopowo ^{17}O (rysunek 3a), z uwagi na rozszczepeń nadształtne charakteryzuje się dużo większym stopniem skomplikowania. Dodatkowo rejestrowane widmo jest złożeniem trzech widm, gdyż przy nominalnym wzbogaceniu próbki izotopem ^{17}O równym $p^{17\text{O}} = 55,5\%$ centra niklowe

oddziałują z trzema rodzajami cząstek o zawartościach $p^{160-160} = (1-p)^2 = 20\%$, $p^{170-160} = 2(1-p)p = 49\%$, $p^{170-170} = (1-p)(1-p) = 31\%$.

Podział widma na poszczególne udziały, wraz z oszacowaniem ilościowym, został dokonany na drodze symulacji komputerowych.

Podsumowanie

Nowoczesne technologie ukierunkowane są na uzyskanie maksymalnej wydajności procesu, przy jednoczesnej minimalizacji kosztów i szkodliwości dla środowiska naturalnego. Kataliza heterogeniczna, wpisując się w ten trend, korzysta z wielu metod badawczych, mając na celu projektowanie katalizatorów, których *modus operandi* wychodzi naprzeciw potrzebom współczesnych społeczeństw w zakresie przetwórstwa i produkcji pochodnych węglowodorów. Zaznaczyć należy, że przedstawione metody są używane we wstępnym, laboratoryjnym etapie pracy nad nowoczesnymi katalizatorami. Kolejnym

poziomem, równie wymagającym, jest produkcja katalizatorów o zadanych właściwościach i parametrach katalitycznych, ale na skalę przemysłową. W tym wypadku pod uwagę wziąć należy, poza parametrami określonymi dla katalizatora w mniejszej skali, stabilności pracy oraz jego trwałość. Niemniej jednak, żaden z katalizatorów wykorzystywanych obecnie na szeroką skalę nie powstałby bez jego właściwej charakterystyki laboratoryjnej, a w szczególności – doświadczalnego zbadania właściwości powierzchni tworzonego katalizatora, co będzie przedmiotem drugiej części opracowania.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 1, s. 47–55

Artykuł nadesłano do Redakcji 11.06.2014 r. Zatwierdzono do druku 25.10.2014 r.

Literatura

- [1] Atkins P. W.: *Chemia fizyczna*. PWN. Warszawa 2007.
- [2] Bloch P. E.: *Projector augmented-wave method*. Physical Review B 1994, 50, pp. 17953–17978.
- [3] Chang L. Y., Barnard A. S., Gontard L. C., Dunin-Borkowski R. E.: *Resolving the Structure of Active Sites on Platinum Catalytic Nanoparticles*. Nano Letters 2010, 10, pp. 3073–3076.
- [4] Chiesa M., Giamello E., Che M.: *EPR characterization and reactivity of surface-localized inorganic radicals and radical ions*. Chemical Reviews 2010, 110, pp. 1320–1347.
- [5] Cottenier S.: *Density-Functional Theory and Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*. August 7, 2002–2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7, <http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks/> (dostęp: 7.08.2013).
- [6] Cristol S., Paul J. F., Payen E.: *Theoretical Study of the MoS₂ (100) Surface: A Chemical Potential Analysis of Sulfur and Hydrogen Coverage*. Journal of Physical Chemistry B 2000, 104, pp. 11220–11229.
- [7] Cullity B.: *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley 1977.
- [8] Dinnebier R., Billinge S.: *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry Publishing 2008.
- [9] Donnay J. D. H., Harker D. J.: *A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais*. Mineralogical Society of America 1937, 22, pp. 446–467.
- [10] Giecko G., Borowiecki T., Gac W., Kruk J.: *Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts for the N₂O decomposition in the nitric acid industry*. Catalysis Today 2008, 137, pp. 403–409.
- [11] Guminski K., Petelenz P.: *Elementy chemii teoretycznej*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, wydanie III zmienione, Warszawa 1992.
- [12] Hafner J.: *Ab-initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond*. Journal of Computational Chemistry 2008, 29, pp. 2044–2078.
- [13] He M. R., Yu R., Zhu J.: *Subangstrom Profile Imaging of Relaxed ZnO (10–10) Surfaces*. Nano Letters 2012, 12, pp. 704–708.
- [14] Holm R., Kennepohl P., Solomon E.: *Structural and functional aspects of metal sites in biology*. Chemical Reviews 1996, 96, pp. 2239–2314.
- [15] Hwang S. L., Chen I. W.: *Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept*. Journal of the American Ceramic Society 1990, 73, pp. 3269–3277.
- [16] Kirmse R., Stach J.: *Spektroskopia EPR – zastosowania w chemii*. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1994.
- [17] Kohn W., Sham L. J.: *Self-consistent equations including exchange and correlations effect*. Physical Review 1965, 140, pp. 1133–1138.
- [18] Pietrzyk P., Podolska K., Mazur T., Sojka Z.: *Heterogeneous binding of dioxygen: EPR and DFT evidence for side-on nickel(II)-superoxo adduct with unprecedented magnetic structure hosted in MFI zeolite*. Journal of the American Chemical Society 2011, 133, pp. 19931–19943.
- [19] Praca zbiorowa pod redakcją M. Najbar: *Fizykochemiczne metody badan katalizatorow kontaktowych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2000.
- [20] Rutkowska M., Chmielarz L., Jablonska M., Van Oers C. J., Cool P.: *Iron-exchanged ZSM-5 and Y zeolites calcined at different temperatures: activity in N₂O decomposition*. Journal of Porous Materials 2014, 21, pp. 91–98.
- [21] Venkateswara Rao K., Sunandana C. S.: *Structure and microstructure of combustion synthesized MgO nanoparticles and nanocrystalline MgO thin films synthesized by solution growth route*. Journal of Material Science 2008, 43, pp. 146–154.
- [22] Will G.: *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method*. Springer 2006.
- [23] Wulff G.: *Zeitschrift fur Kristallographie und Mineralogie*, Bulletin of the American Mathematical Society 1901, 34, pp. 449–530.
- [24] Yu R., Hu L. H., Cheng Z. Y., Li Y. D., Ye H. Q., Zhu J.: *Direct Subangstrom Measurement of Oxide Particles*. Physical Review Letters 2010, 105, pp. 226101.

- [25] Zapala P.: *Struktura i reaktywność klastrow tlenkowych wybranych metali przejściowych osadzonych na nosnikach w reakcji katalitycznego usuwania antropogenicznego metanu z powietrza*. Rozprawa doktorska. Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2012.
- [26] Zasada F., Piskorz W., Cristol S., Paul J. F., Kotarba A., Sojka Z.: *Periodic Density Functional Theory and Atomistic Thermodynamic studies of cobalt spinel nanocrystals in wet environment. Molecular interpretation of water adsorption equilibria*. Journal of Physical Chemistry C 2010, 114, pp. 22245–22253.
- [27] Zasada F.: *Modelowanie molekularne mechanizmu reakcji deN_2O na wybranych układach tlenkowych*. Rozprawa doktorska. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2009.
- [28] Zavoisky E.: *Relaxation of liquid solutions for perpendicular fields*. Journal of Physics – Russian Academy of Science 1945, 9, pp. 211–216.



Mgr Joanna GRYBOŚ
Doktorant
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii UJ
ul. Ingardena 3
30-060 Kraków
E-mail: grybosjo@chemia.uj.edu.pl



Mgr Jan KACZMARCZYK
Doktorant
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
ul. Ingardena 3
30-060 Kraków
E-mail: jkaczmarczyk@maltanczycy.pl



Mgr Tomasz MAZUR
Doktorant
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
ul. Ingardena 3
30-060 Kraków
E-mail: tomasz.w.mazur@uj.edu.pl



Mgr Kamila SOBAŃSKA
Doktorant
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
ul. Ingardena 3
30-060 Kraków
E-mail: domaradzka@chemia.uj.edu.pl