

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta Chemicko – Technologická**  
**Katedra Fyzikální Chemie**

Studium interakce malých testovacích  
molekul s aktivními centry Cu-FER zeolitů.

Disertační práce

2009

Helena Drobná

**University of Pardubice**  
**Faculty of Chemical Technology**  
**Department of Physical Chemistry**

Study of the interaction of small probe  
molecules with the active sites in Cu-FER  
zeolites.

Dissertation Thesis

2009

Helena Drobná

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 25. 6. 2009

Helena Drobná

Na tomto místě bych ráda poděkovala Doc. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D., za možnost pracovat na tématu této disertační práce a za jeho pomoc a odborné vedení. Dále děkuji všem členům Katedry fyzikální chemie za přátelské a povzbuzující pracovní prostředí a cenné rady, kterými se na mé práci podíleli.

Zvláštní poděkování bych chtěla věnovat celé své rodině bez jejíž trpělivosti, podpory a obětavosti bych svou práci nemohla dokončit.

## *Summary*

Copper ion-exchanged zeolites were thoroughly investigated in last 20 years due to their interesting catalytic activity in deNO<sub>x</sub> processes and other environment protecting process in view. Many experimental and theoretical studies of Cu-zeolites characterization and application have appeared. Authors monitored the interaction of many varied probe molecules (e. g. NO, CO, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>) with copper ions by several experimental techniques. Combination of experimental and theoretical access could bring satisfactory correlation between structure and properties of the active sites in zeolites with the copper content at atomic scale level.

Aim of this work is, considering previous recognition, evaluate the possibility of the application of several experimental methods (Temperature Programmed Reduction by Hydrogen, Infrared Spectroscopy of adsorbed CO and Temperature Programmed Desorption of CO) for characterization of Cu<sup>+</sup> sites in FER zeolites. Other aim is try to reach up the relation between the results of these experimental methods and specific physical or chemical properties of Cu<sup>+</sup> sites which can bear the information about the detail local structure of the active sites in high silica zeolites.

Samples of Cu-FER zeolites with various copper content, Si/Al molar ratio and different copper co-cation (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) were prepared by means of ion-exchange in water solutions of cupric salts (CuCl<sub>2</sub> or Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). Redox properties of copper particles coordinated to the FER framework were investigated by H<sub>2</sub> TPR. Spectral characteristics of Cu<sup>+</sup>-(CO)<sub>x</sub> adsorption complexes in the Cu-FER zeolites were studied by FTIR spectroscopy. And thermodynamic properties of CO adsorption on Cu<sup>+</sup> ions in Cu-FER zeolites were investigated my means of CO TPD experiments. All experimental data were evaluated and analyzed in the relationship to the various sample parameters.

Two dominant low temperature peaks in H<sub>2</sub> TPR curves of all measured samples were ascribed to two-step reduction process of Cu<sup>2+</sup> (Cu<sup>2+</sup> to Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>+</sup> to metal Cu<sup>0</sup>). Peak at the highest temperature range (up to 800°C) was assigned to the dehydroxylation of the samples. Both reduction steps of isolated copper ions are affected by the sample properties (Cu content, Si/Al ratio and co-cations). But the second step, reduction of Cu<sup>+</sup> to Cu<sup>0</sup>, depends more on varying sample parameters probably due to its complex (autocatalytic) mechanism. Presence of H<sup>+</sup> cations in Cu-FER samples causes higher stability of monovalent copper.

All measured FTIR spectra of monocarbonyls formed in Cu-FER zeolites exhibit one dominant absorption peak with maximum at  $2156\text{ cm}^{-1}$ . This band is ascribed to vibration of carbon monoxide bound to  $\text{Cu}^+$  ions, which are characterized by trigonal-planar coordination with two zeolite oxygens and one molecule CO. With increasing diameter of copper co-cation ( $\text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ ) new absorption band of monocarbonyls appears at relatively lower wavenumber. The characteristic band position and its behaviour during carbon monoxide desorption from the sample suggested, that it can be associated with new kind of carbonyl species formed on heterogeneous dual cation sites ( $\text{Cu}^+\text{-CO}\dots\text{M}^+$  complexes ( $\text{M}^+$  is  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ )).

Two types of  $\text{Cu}^+$  centers in Cu-FER zeolites differing in the ability to form dicarbonyl species were distinguished by means of the FTIR spectroscopy of adsorbed CO at RT and at increasing CO coverage. Residual monocarbonyls, represented by absorption band at  $2156\text{ cm}^{-1}$ , were observed in all measured Cu-FER samples. By the correlation of experimental data with the results from quantum chemistry calculations it was suggested, that this fraction of  $\text{Cu}^+$  ions should be located in P6/T1 site (bare  $\text{Cu}^+$  ion is located in the plane of six-member ring in perpendicular channel of FER framework).

By means of the application of the model based on formal kinetics of CO desorption, three or four types of  $\text{Cu}^+$  sites were distinguished from CO TPD curves. Each site is characterized by own value of CO desorption energy and equilibrium change of entropy of CO adsorption. Different values of these thermodynamic parameters of CO adsorption are given by the different structural change of each type of  $\text{Cu}^+$  center ( $\text{Cu}^+$  coordination change and framework relaxation) after CO release. Thanks to very good agreement with the results from theoretical quantum chemical calculations with our experimental data, each  $\text{Cu}^+$  type was described at atomic scale level.  $\text{Cu}^+$  site type distribution in all measured Cu-FER samples was suggested.

***Key words:***

Cu-FER,  $\text{Cu}^+$  site, CO adsorption, CO TPD, FTIR spectroscopy,  $\text{H}_2$  TPR.

## ***Souhrn***

Zeolity s obsahem mědi byly v posledních 20-ti letech důkladně studovány díky své vysoké katalytické aktivitě při reakcích rozkladu oxidů dusíku a dalších procesech souvisejících s ochranou životního prostředí. Svoji pozornost na tyto systémy soustředilo mnoho výzkumných, experimentálních či teoretických skupin. Autoři sledovali interakce mnoha druhů testovacích molekul (například NO, CO, NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub>) s kationty mědi prostřednictvím různých experimentálních technik. Slibnou cestou k nalezení vztahu mezi vlastnostmi a strukturou aktivních center zeolitů s obsahem mědi na atomární úrovni by mohlo být propojení experimentálních a teoretických přístupů.

Cílem této disertační práce je, s ohledem na předchozí předpoklad, rozhodnout o možnostech využití některých experimentálních metod (Teplotně Programovaná Redukce vodíkem, Infračervená spektroskopie adsorbovaného CO a Teplotně Programované Desorpce CO) pro charakterizaci kationtových Cu<sup>+</sup> center ve FER zeolitech. Pokusit se nalézt vztah mezi výsledky těchto experimentálních metod a specifickými chemicko fyzikálními vlastnostmi Cu<sup>+</sup> center, které mohou sekundárně obsahovat informaci o detailní lokální struktuře aktivních center ve vysokosilikátových zeolitech.

Vzorky Cu-FER zeolitů byly připraveny iontovou výměnou ve vodných roztocích měďnatých solí (CuCl<sub>2</sub> či Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). Připravené vzorky Cu-FER zeolitů se liší koncentrací mědi ve vzorku, Si/Al poměrem matrice a druhem kokationtu mědi. Redoxní vlastnosti částic mědi koordinovaných ke skeletu zeolitu FER byly studovány prostřednictvím H<sub>2</sub> TPR. Spektrální vlastnosti karbonylových komplexů Cu<sup>+</sup> iontů ve FER zeolitech byly studovány prostřednictvím FTIR spektroskopie. A termodynamické vlastnosti adsorpce CO na Cu<sup>+</sup> iontech ve FER zeolitech byly studovány pomocí CO TPD experimentů. Výsledky byly zpracovávány a vyhodnocovány v závislosti na vybraných parametrech měřených vzorků.

Naměřené H<sub>2</sub> TPR profily vzorků Cu-FER zeolitů obsahují v rozmezí teplot RT – 1000°C dva až čtyři redukční pásy (I, II, III a IV). Pásy I a III byly přiřazeny dvoustupňové redukci izolovaných kationtů mědi (Cu<sup>2+</sup> na Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>+</sup> na kovovou měď). Pásy II a IV byly přiřazeny vedlejším doprovodným procesům H<sub>2</sub> TPR experimentu (dehydratace a dehydroxylace). Oba kroky redukce izolovaných kationtů mědi jsou ovlivňovány vlastnostmi vzorků Cu-FER zeolitů (koncentrace mědi, Si/Al poměr, druh kokationtu). Druhý redukční krok, redukce Cu<sup>+</sup> na Cu<sup>0</sup>, je vlastnostmi vzorku více

ovlivněn, protože se jedná o složitý (autokatalytický) proces. Přítomnost  $H^+$  iontů v Cu-FER zeolitech značně stabilizuje jednomocenství iontů mědi.

Všechna FTIR spektra monokarbonylů na Cu-FER zeolitech obsahují dominantní absorpční pás s maximem při  $2156\text{ cm}^{-1}$ , který byl přiřazen  $Cu^+$  iontům koordinovaným v trigonálním planárním uspořádání ke dvěma zeolitovým kyslíkům a jedné molekule CO. S rostoucí velikostí kokationtu mědi ( $H^+ < Na^+ < K^+$ ) se v IČ spektrech monokarbonylů na Cu-FER objevují v nízkovlnčtové oblasti spektra nové absorpční pásy. Díky své nižší stabilitě při desorpcích a díky poloze maxima těchto pásů při nižších vlnkách byl absorpční pás při  $2142\text{ cm}^{-1}$  ve spektrech CuNa-FER zeolitů a pásy  $2138\text{ cm}^{-1}$ ,  $2128\text{ cm}^{-1}$  a  $2115\text{ cm}^{-1}$  ve spektrech CuK-FER zeolitů přiřazeny adsorpčním komplexům  $Cu^+-CO...M^+$  ( $M^+$  je  $Na^+$  nebo  $K^+$ ).

Dva typy  $Cu^+$  iontů lišící se schopností tvořit dikarbonyl byly rozlišeny prostřednictvím FTIR spektroskopie adsorbovaného CO na Cu-FER zeolitech při RT a rostoucím rovnovážném tlaku plynného CO. Určitý podíl zbytkových monokarbonylů zastoupených ve spektrech absorpčním pásem při  $2156\text{ cm}^{-1}$  byl zaznamenán na každém měřeném vzorku Cu-FER zeolitu. Ve vztahu k výsledkům kvantové chemie byl tento podíl  $Cu^+$  iontů interpretován jako  $Cu^+$  koordinovaný v blízkosti Al atomu v šestičetném kruhu ve vedlejším kanálu mřížky zeolitu FER (P6/T1 lokalizace).

Aplikací modelu formální kinetiky desorpce CO na experimentální CO TPD křivky Cu-FER zeolitů lze rozlišit tři, respektive čtyři typy  $Cu^+$  center. Každý typ  $Cu^+$  centra je charakterizován vlastními hodnotami desorpčních energií CO a změn entropie adsorpce CO. Rozdílné hodnoty termodynamických parametrů desorpce CO jsou dány rozdílnými strukturními změnami  $Cu^+$  center (změna koordinace  $Cu^+$  a relaxace mřížky) po uvolnění molekuly CO. Díky velmi dobré shodě experimentálních dat s výsledky teoretických metod kvantové chemie byla určena struktura jednotlivých typů  $Cu^+$  center na atomární úrovni. Dále byla navržena distribuce jednotlivých typů  $Cu^+$  center v každém měřeném Cu-FER zeolitu.

***Klíčová slova:***

Cu-FER,  $Cu^+$  centrum, adsorpce CO, CO TPD, FTIR spektroskopie,  $H_2$  TPR.