

Streszczenie pracy doktorskiej

Rola architektury materiałów hierarchicznych typu $Ce_{1-x}REE_xO_{2-x/2}$ oraz $Au/Ce_{1-x}REE_xO_{2-x/2}$ (REE – pierwiastki ziem rzadkich) w procesach katalitycznego utleniania C, CO oraz C_3H_8 .

Piotr Woźniak

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Małgorzaty Małeckiej

W niniejszej rozprawie opisana została tematyka wpływu architektury hierarchicznych katalizatorów cerowo-złotowych na procesy katalitycznego utleniania, celem dostarczenia ugruntowanego w danych empirycznych rezerwuaru wiedzy dla usprawnienia procesu poszukiwania nowych katalizatorów do zastosowań w ochronie środowiska. W pracy tej zbadano aktywność katalityczną, selektywność oraz stabilność zsyntezowanych materiałów w reakcjach utleniania tlenku węgla (II), propanu oraz sadzy, a hierarchia strukturalna jest wyodrębnioną i intencjonalnie wprowadzoną do materiałów cerowych właściwością, której funkcjonalna rola jest badaną cechą o szczególnej istotności.

W pracy zostały postawione i zrealizowane trzy cele: (i) opracowanie metody syntezy nośników katalitycznych typu $Ce_{1-x}(REE)_xO_{2-x/2}$ (REE- pierwiastek ziem rzadkich) o budowie hierarchicznej wraz z dokonaniem fizykochemicznej charakteryzacji materiałów i zbadaniem ich właściwości katalitycznych, (ii) opracowanie metody dekorowania nośników hierarchicznych nanocząstkami złota o pożądanej wielkości, (iii) zbadanie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych układów cerowo-złotowych o budowie hierarchicznej i określenie roli architektury materiałów w wydajności katalitycznej.

Synoptyczny opis architektury układów, charakterystyki powierzchni i właściwości katalitycznych cząstek uzyskano za pomocą następujących technik: TEM, HRTEM, SAED, ET, STEM-XED, SEM, XEDS, PXRD, SI-EELS, ATR-FTIR, Raman, H_2 -TPR, CO-TPR, TPD-MS, fizySORPCJA N_2 , TGA, NAP-XPS wraz z testami katalitycznego utleniania CO, C_3H_8 oraz sadzy. Ponadto przeprowadzona została analiza statystyczna danych pozyskanych metodą mikroskopową celem oceny stabilności metalicznej fazy aktywnej oraz przedstawione zostało nowe podejście do obliczania parametru liczby cykli katalitycznych (TOF).

Zaproponowane metody syntezy umożliwiają wytworzenie cząstek tlenku ceru o budowie hierarchicznej, charakteryzujących się gwiazdzistą i rurkową morfologią oraz różniących się teksturą. Cząsteczki charakteryzują się trzema poziomami budowy hierarchicznej, a każdy poziom struktury hierarchicznej ma swoje własności funkcjonalne i jest podatny na intencjonalne modyfikacje, celem dalszej optymalizacji właściwości materiałów.

Nośniki katalityczne o budowie hierarchicznej wykazują wzmożoną aktywność katalityczną w utlenianiu CO, C_3H_8 oraz sadzy w porównaniu z niehierarchicznymi sproszkowanymi nanocząstkami CeO_2 . Efekt ten został wyjaśniony zjawiskiem ułatwionego transportu masy oraz zwiększonej dostępności miejsc aktywnych w materiałach hierarchicznych. Analiza temperaturowo-zależnych profili PXRD próbek, których skład był modulowany dodatkowo obecnością domieszki, pozwoliła na ocenę stabilności strukturalnej nośników katalitycznych. Udokładnienie profili PXRD metodą Rietvelda pozwoliło uzyskać

wgląd w mikrostrukturę badanych materiałów. Dodatkowe wykreślenie temperaturowo-zależnych profili powierzchni właściwej materiałów w oparciu o badania fizysoorpcyjne wraz z analizą mikroskopową materiałów pozwoliło scharakteryzować stabilność morfologiczną układów. Zaobserwowano występowanie dwóch trybów zmian architektury pod wpływem temperatury, których przebieg był zależny od obecności domieszki. Architektura badanych nośników katalitycznych o budowie hierarchicznej jest zachowana dla temperatur poniżej 600°C, co jest cechą szczególnie istotną w zastosowaniach w niskotemperaturowych procesach utleniania katalitycznego.

Kontrolę nad procesem osadzania nanocząstek złota na nośnikach katalitycznych o budowie hierarchicznej uzyskuje się dzięki dostosowaniu wartości parametru pokrycia powierzchni, gdy do osadzania użyta jest metoda osadzania-wytrącania z użyciem mocznika. Jego obliczenie jest oparte na znajomości całkowitego pola powierzchni nośnika katalitycznego. Spośród trzech badanych zmiennych, tj. zanieczyszczenia powierzchni przez grupy NO_3^- , krzywizny powierzchni, a także stosunku całkowitej powierzchni podłoża do zawartości molowej prekursora złota, ta ostatnia zmienna jest decydującym czynnikiem wpływającym na proces wzrostu nanocząstek złota o pożądanym rozmiarach w układach cerowych. Proponowane podejście do osadzania złota pozwala na wytwarzanie układów charakteryzujących się zróżnicowaną architekturą.

Dekorowane złotem katalizatory cerowe o budowie hierarchicznej są bardziej aktywne katalitycznie w procesach utleniania CO i propanu w porównaniu do dekorowanych złotem nanokostek CeO_2 . Ponadto domieszkowanie materiałów jonami Gd^{3+} dodatkowo zwiększa aktywność katalityczną układów w reakcji utleniania propanu, wykazując dwukrotny wzrost wartości parametru TOF w porównaniu do układu niedomieszkowanego. Katalizator cerowo-złotowy o budowie hierarchicznej domieszkowany jonami Gd^{3+} wykazuje ponad czterokrotny wzrost wartości parametru TOF w stosunku do niedomieszkowanego katalizatora niehierarchicznego, co dowodzi synergicznego efektu domieszkowania i hierarchii strukturalnej w procesie utleniania propanu. Zwiększenie aktywności materiałów w procesie utleniania CO przypisuje się maksymalizacji kontaktu Au/ CeO_2 w układach hierarchicznych oraz efektowi zamknięcia nanocząstek Au w ograniczonej przestrzeni porów hierarchicznego nośnika.

Różnice tekstury układów cerowych o budowie hierarchicznej odgrywają istotną rolę we wzmożeniu wydajności katalitycznej dla układów niedekorowanych złotem. Dla układów dekorowanych efekt ten nie został zaobserwowany, jednak obecność nanocząstek złota znacznie poprawia selektywność procesu utleniania propanu. Stabilność nanocząstek złota jest zwiększona dzięki efektowi ich przestrzennego zamknięcia w ograniczonej przestrzeni porowatej hierarchicznej struktury materiałów w porównaniu z dekorowanymi nanocząstkami złota nanokostkami CeO_2 , w których są one obecne tylko na powierzchni nośnika.

Podsumowując, wprowadzenie hierarchii do materiałów cerowych poprawia aktywność katalityczną układów w badanych w tej pracy procesach katalitycznego utleniania. Stabilność architektury nośnika katalitycznego o budowie hierarchicznej zachowywana jest dla reżimu temperatur do 600°C, a metaliczna faza aktywna jest stabilizowana dzięki efektowi zamknięcia nanocząstek złota w ograniczonej przestrzeni porów. Jednak geometria i rozmiar porów mogą ograniczać wzrost nanocząstek Au o optymalnej wielkości, prowadząc do spadku aktywności, co wykazane zostało w reakcji utleniania CO. Ponadto domieszkowanie modyfikuje architekturę nośników katalitycznych, co wpływa na proces wzrostu nanocząstek Au. Zatem znajomość architektury materiałów oraz jej stabilności jest niezbędna do intencjonalnego projektowania aktywnych, wielofunkcyjnych katalizatorów hierarchicznych.