

19.08.2019 r.

Streszczenie rozprawy doktorskiej

pt.: „Nanocząstki $M_xCe_{1-x}O_{2-y}$ (M - metal szlachetny) osadzone na powierzchni funkcjonalizowanego $\gamma-Al_2O_3$ jako aktywne i stabilne katalizatory reakcji utleniania”

mgr inż. Karolina Ledwa

Promotor: prof. dr hab. Leszek Kępiński

Pracę wykonano w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy

Reakcje katalitycznego utleniania produktów niecałkowitego spalania paliw silnikowych są procesami niezwykle ważnymi z punktu widzenia ochrony środowiska. Dlatego ciągle poszukuje się efektywnych katalizatorów dla tych reakcji, które muszą charakteryzować się wysoką aktywnością i selektywnością, długim czasem pracy w warunkach podwyższonej temperatury oraz niską ceną.

Celem pracy doktorskiej było uzyskanie silnie zdyspergowanych, stabilnych termicznie i wysoce aktywnych katalitycznie układów $M_xCe_{1-x}O_{2-y}$ (M – aktywny metal szlachetny) osadzonych na powierzchni $\gamma-Al_2O_3$.

Aktywne katalitycznie nanocząstki domieszkowanego tlenku ceru $M_xCe_{1-x}O_{2-y}$ (M = Ru, Rh; $x \leq 0,15$), jednorodne morfologicznie i chemicznie, syntezowano metodą strącania w odwróconej mikroemulsji. Aby zwiększyć siłę oddziaływania otrzymanych nanocząstek (o właściwościach hydrofobowych) z hydrofilowym nośnikiem $\gamma-Al_2O_3$, co jest kluczowe dla otrzymania stabilnych układów, powierzchnię nośnika modyfikowano poprzez pokrycie jej monowarstwą kwasu karboksylowego (kk).

Układy $M_xCe_{1-x}O_{2-y}/\gamma-Al_2O_3(kk)$ charakteryzowano z wykorzystaniem następujących metod: ICP-OES, SEM-EDS – skład chemiczny, metody mikroskopii elektronowej (HRTEM, STEM-HAADF/EDS) – morfologia i mikrostruktura, BET – tekstura (powierzchnia właściwa, porowatość), proszkowa dyfraktometria rentgenowska i spektroskopia Ramana – struktura i skład fazowy, spektroskopia XPS – stan chemiczny atomów obecnych na powierzchni. Następnie zbadano stabilność termiczną próbek w atmosferze utleniającej i redukującej (H_2) w zakresie do $1000^\circ C$. Redukowalność próbek (zdolność do oddawania tlenu) analizowano za pomocą termoprogramowanej redukcji wodorem oraz

spektroskopii XPS z wygrzewaniem *in situ*. Aktywność katalityczną próbek badano w procesach utleniania sadzy (z użyciem termogravimetrii) oraz całkowitego utleniania propanu (za pomocą chromatografii gazowej). Próbki po testach katalitycznych poddano również analizie metodami mikroskopowymi i XRD w celu określenia ich stabilności w warunkach reakcji katalitycznych.

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy doktorskiej potwierdziły, iż założony cel pracy został osiągnięty. Udowodniono, że osadzenie nanocząstek tlenku ceru na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sfunkcjonalizowanym za pomocą kwasów karboksylowych, znacząco poprawia ich dyspersję oraz stabilność termiczną, przy czym najlepsze właściwości wykazywał układ, w którym nośnik sfunkcjonalizowano za pomocą monowarstwy kwasu dekanowego (kd). W układach $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-y}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{kd})$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}$, $x \leq 0,15$) nanocząstki domieszkowanego tlenku o rozmiarach 2-3 nm były równomiernie zdyspergowane na powierzchni nośnika. Domieszkowanie cząstek tlenku ceru jonami rodu i rutenu, oraz ich osadzenie na nośniku miało korzystny wpływ na stabilność termiczną otrzymanych układów i ich redukowalność w zakresie do 500°C. Otrzymane katalizatory charakteryzowały się również wysoką aktywnością w reakcjach utleniania sadzy oraz propanu, przy jednoczesnej nieznacznej dezaktywacji w kolejnych cyklach katalitycznych. Szczególnie interesujące właściwości wykazywał katalizator $\text{Ru}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_{2-y}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{kd})$, dla którego odnotowano bardzo niskie temperatury reakcji (utlenianie sadzy $T_{50\%} = 480^\circ\text{C}$, utlenianie propanu $T_{50\%} = 225^\circ\text{C}$) oraz wysoką szybkość właściwą utleniania propanu ($0,62 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Są to bardzo dobre parametry dla katalizatorów tlenkowych o tak znikomej zawartości metalu szlachetnego w układzie (ok. 0,8% wag. Ru w próbce).