

Wrocław, 15.11.2019 r.

Streszczenie rozprawy doktorskiej

***Synteza, charakterystyka fizykochemiczna i własności katalityczne  
nanostrukturalnych katalizatorów typu Au/SBA-15***

mgr inż. Piotr Kraszkievicz

Promotor: dr hab. Włodzimierz Miśta

Rozprawa doktorska wykonana w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy

Złoto znane jest ze swojej obojętności chemicznej i przez długi czas uważano, że nie znajdzie praktycznego zastosowania w katalizie heterogennej. Odkrycia z lat 80-tych XX wieku pokazały, że złoto przejawia wysoką aktywność katalityczną dopiero, gdy występuje w postaci cząstek o rozmiarze poniżej 5 nm. Obecnie, ze względu na ich unikalne własności, szczególnie duże zainteresowanie budzą katalizatory oparte na klasterach złotych – cząstkach o rozmiarze poniżej 2 nm. Synteza takich materiałów stanowi wyzwanie, jednak jeszcze większym problemem jest ich niska stabilność termiczna. Wzrost rozmiaru cząstek złota skutkuje nieodwracalnym spadkiem aktywności katalizatorów opartych na złocie.

Celem niniejszej pracy była synteza katalizatorów typu Au/SBA-15, zawierających cząstki złota o średnim rozmiarze nie przekraczającym 2 nm, cechujących się wysoką stabilnością termiczną, a także wysoką aktywnością w reakcji niskotemperaturowego utleniania CO.

Jako metodę syntezy katalizatora wybrano adsorpcję kationowego kompleksu  $[Au(en)_2]^{3+}$  (en = etylenodiamina) na powierzchni mezoporowatego nośnika krzemionkowego SBA-15. Metoda ta pozwoliła na skuteczne wprowadzenie złota do wnętrza porów nośnika oraz uzyskanie wysokiego stopnia dyspersji złota. Umieszczenie złota w systemie równoległych, kilkunanometrowych porów nośnika SBA-15, miało na celu ograniczenie spiekania cząstek złota.

Zsyntezowane materiały poddano charakterystyce metodami XRD, TEM, SEM-EDS, UV-Vis oraz metodą adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K. Wiele uwagi poświęcono optymalizacji procesu rozkładu prekursora i aktywacji katalizatora w różnych atmosferach gazowych (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, obojętnej). Przeprowadzona przy użyciu spektrometru masowego analiza produktów gazowych powstających na różnych etapach aktywacji katalizatora, pozwoliła na zaproponowanie mechanizmu stabilizacji cząstek złota na nośniku SBA-15. Aktywność otrzymanych katalizatorów zbadano w reakcji utleniania CO oraz w reakcji selektywnego utleniania CO z gazu bogatego w wodór (PROX).

Zgodnie z postawionym celem, opracowano sposób preparatyki katalizatora Au/SBA-15 zawierającego cząstki złota o rozmiarze nie przekraczającym 2 nm, wykazującego wysoką stabilność termiczną i aktywność w niskotemperaturowym utlenianiu CO (blisko 100% konwersji CO w 25 °C). Na szczególną uwagę zasługuje niespotykane wysoka stabilność katalizatora w temperaturach 700 – 800 °C, w warunkach utleniania CO. Stwierdzono, że kluczową rolę w stabilizacji cząstek złota na powierzchni nośnika SBA-15 odgrywa specjalna procedura rozkładu prekursora w wodorze, w trakcie której dochodzi do wytworzenia silnego oddziaływania Au–SiO<sub>2</sub>. W trakcie rozkładu prekursora dochodzi również do uformowania się cienkiej warstwy materiału węglowego, pokrywającego powierzchnię klasterów złota. Materiał węglowy prawdopodobnie zapobiega spiekaniu złota w początkowym etapie rozkładu prekursora.

Otrzymany katalizator Au/SBA-15 swoją wysoką aktywność zawdzięcza przede wszystkim bardzo małemu rozmiarowi cząstek złota. Stwierdzono również, że domieszkowanie katalizatora sodem istotnie zwiększa jego aktywność w reakcji utleniania CO. Badania aktywności w reakcji PROX pokazały, że otrzymany katalizator Au/SBA-15 skutecznie usuwa tlenek węgla z gazu bogatego w wodór poniżej 100 °C i po dalszej optymalizacji może znaleźć zastosowanie w procesach oczyszczania wodoru do zasilania ogniw paliwowych.