

## **Dynamika struktury heterogenicznych katalizatorów opartych na nanokrystalicznym złocie w reakcjach utleniania-redukcji (REDOX)**

Maciej Zieliński

Promotor: dr hab. Zbigniew Kaszukur, Prof. IChF PAN

### **Wstęp**

Głównym celem badań było zbadanie dynamicznych zmian struktury powierzchni heterogenicznych katalizatorów zawierających nanokrystaliczne złoto jako fazę aktywną. Katalizatory złotowe stanowią obiecujący materiał do zastosowań np. w ogniwach paliwowych do oczyszczania zasilającego je strumienia wodoru z resztkowych ilości CO, które zanieczyszczają elementy pracujące ogniw i powodują spadek ich wydajności. Do badań wybrano dwie modelowe reakcje: stechiometryczne utlenianie tlenku węgla (II) (CO) za pomocą cząsteczkowego tlenu ( $O_2$ ) (skrót z j. ang.: sCOOX) oraz preferencyjne utlenianie CO w obecności wodoru ( $H_2$ ) (skrót z j. ang.: PROX).

Badania były skoncentrowane na analizie ewolucji struktury krystalicznej w warunkach reakcyjnych. Podstawową stosowaną techniką eksperymentalną była *in-operando* Nanokrystaliczna Dyfrakcja Rentgenowska (skrót z j. ang.: NXR), która opierała się na Dyfrakcji Proszkowej (skrót z j. ang.: PXR) sprzężonej ze Spektrometrią Mas (MS) oraz autorskiej strategii pomiarowej. Jako technikę komplementarną zastosowano *in-operando* Transmisyjną Mikroskopię Elektronową (TEM). Obie techniki należą do najnowszych metod badawczych ukierunkowanych na charakteryzację roli powierzchni katalizatorów heterogenicznych w mechanizmach reakcji chemicznych.

### **Zagadnienia podstawowe**

Katalizatory umożliwiają zachodzenie reakcji chemicznych w łagodniejszych warunkach lub pozwalają uzyskać selektywnie żądany produkt spośród innych konkurencyjnych. Z uwagi na to, że to powierzchnia katalizatorów heterogenicznych bierze czynny udział w reakcji z gazowymi substratami, w pierwszej kolejności muszą one zaadsorbować się na niej. Postawiona hipoteza zakłada, że oddziaływanie z adsorbentami skutkuje natychmiastowym zaburzeniem wcześniej zrelaksowanej struktury powierzchni. Techniki PXR i TEM są szczególnie predysponowane do wykrywania najmniejszych zmian sieci krystalicznej. Powierzchnia katalizatora musi dostosować się do nowych warunków energetycznych i elektronowych poprzez rozproszenie nadmiaru energii powierzchniowej pojawiającej się wraz z adsorpcją reagentów. Gdy produkty końcowe zostaną już utworzone, desorbują one z powierzchni, a ta ponownie relaksując się powraca do pierwotnego stanu. Wszystkie etapy reakcyjne są cyklicznie powtarzane, lecz katalizator nie zużywa się w czasie.

W przypadku nanokryształów, ich powierzchnia stanowi znaczącą część całej struktury. W rezultacie **dowolna zmiana dotycząca powierzchni wpływa także na stan wewnętrznej części cząstki**. Dzięki temu obserwacja zmian struktury powierzchni była możliwa zarówno z rozdzielczością atomową, jak i poprzez uśrednione zjawiska rejestrowane na dyfraktogramach rentgenowskich i elektronowych.

## Przegląd wyników

Przedmiotem badań były trzy katalizatory zawierające nanocząstki złota (skrót z j. ang.: AuNPs) osadzone na trzech różnych nośnikach: tlenku ceru (IV) (9,4%<sub>w.</sub> Au/CeO<sub>2</sub>), krzemionce (7,16%<sub>w.</sub> Au/SiO<sub>2</sub>) oraz węgla (20%<sub>w.</sub> Au/C). Najbardziej znaczące wyniki dotyczyły **katalizatora opartego na dwutlenku ceru**. Był to **najwydajniejszy** katalizator osiągający konwersję CO do CO<sub>2</sub> przewyższającą 80% przy jednocześnie wysokiej selektywności w odniesieniu do produkcji wody (reakcja PROX). **CeO<sub>2</sub> zapewniało rozwiniętą powierzchnię** gotową do adsorpcji CO i magazynowania aktywnych form tlenu. **AuNPs**, lub miejsca ich styku z nośnikiem, **okazały się kluczowe w produkcji CO<sub>2</sub>**, gdyż czysty dwutlenek ceru nie wykazywał aktywności w tych samych warunkach reakcyjnych. Ponadto, **złoto wspomagało adsorpcję gazowych cząsteczek o charakterze redukującym (np. wodoru) na CeO<sub>2</sub>, co indukowało redystrybucję wakancji tlenowych** wewnątrz kryształów dwutlenku ceru. Czysty CeO<sub>2</sub> pozostawał niezmienny w atmosferze H<sub>2</sub> w temperaturze ~150°C, podczas gdy w obecności złota jego struktura krystaliczna ulegała pewnej ekspansji. Zjawisko to było związane z pojawieniem się większej liczby jonów Ce<sup>3+</sup> w wewnętrznej części nanokryształów CeO<sub>2</sub>.

Katalizatory Au/SiO<sub>2</sub> oraz Au/C wykazały się znacznie mniejszą aktywnością w reakcjach sCOOX i PROX. **Wydajność katalityczna układu opartego na krzemionce silnie zależała od obecności pary wodnej** w środowisku gazowym. Porównanie oddziaływań metal-nośnik (skrót z j. ang.: MSI) między półprzewodzącym, łatwo redukującym się CeO<sub>2</sub> oraz stabilną chemicznie SiO<sub>2</sub> o właściwościach izolacyjnych pozwoliło na wyciągnięcie głębszych wniosków dotyczących mechanizmów reakcji. **Katalizator Au/C stanowił punkt odniesienia** aktywności katalitycznej samych nanocząstek złota.

Badania TEM wykazały, że, pomimo ostrożnego doboru parametrów obrazowania, które nie miały wpływu na obserwowane wyniki chemiczne, wiązka elektronowa powodowała zmiany konfiguracji elektronowej próbki – zwiększona ilość kationów Ce<sup>4+</sup> w dwutlenku ceru była prawdopodobnie chwilowo zredukowana do jonów Ce<sup>3+</sup>. Efekt ten powinien zostać poddany wnikliwej analizie w przyszłości.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania fundamentalne pokazały, że techniki *in-operando* NXR i TEM to potężne narzędzia mogące służyć charakteryzacji mechanizmu działania katalizatorów. Staranna analiza wspomnianych trzech katalizatorów zakończyła się wartymi szczególnej uwagi wnioskami dotyczącymi mechanizmu utleniania CO wobec katalizatorów heterogenicznych oraz wyzwań towarzyszących zastosowaniu najnowszych technik badawczych.