

Celem zaplanowanych badań w ramach rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych katalizatorów bimetalicznych złotowo-miedziowych osadzonych na nośnikach zawierających tlenki ceru, cyrkonu i mieszane tlenki cerowo-cyrkonowe (samodzielne lub osadzone na mezoporowatej krzemionce typu SBA-15), aktywnych w wybranych procesach utleniania oraz zbadanie zależności pomiędzy aktywnością / selektywnością reakcji, a właściwościami powierzchniowymi katalizatorów i zaproponowanie najatrakcyjniejszych kontaktów dla wybranych reakcji. Katalizatory poddano charakterystyce struktury, tekstury, składu powierzchniowego oraz zbadano ich właściwości kwasowo-zasadowe i utleniająco-redukcyjne przy zastosowaniu standardowych i wysoce specjalistycznych technik badawczych, a także przetestowano w reakcjach utleniania monotlenku węgla, metanolu w fazie gazowej i glicerolu w fazie ciekłej.

Hipoteza badawcza zakładała, że katalizatory aktywne w utlenianiu powinny charakteryzować się obecnością krystalitów złota o rozmiarze mniejszym niż 5 nm [1,2], co planowano osiągnąć przez wprowadzenie do katalizatorów tlenków metali, miedzi, ceru i/lub cyrkonu, które zapobiegą aglomeracji krystalitów metalicznego złota podczas aktywacji i reakcji oraz utworzą dodatkowe aktywne centra kwasowo-zasadowe.

Przewidywano, że zaplanowane nośniki zawierające tlenki ceru i cyrkonu, oraz mieszane cerowo-cyrkonowe doprowadzą do stabilizacji małych krystalitów złota na powierzchni, a dodatkowo wprowadzona miedź zwiększy dyspersję metalu w wyniku synergicznego oddziaływania ze złotem. Założono, że w procesach utleniania, katalizatory bimetaliczne miedziowo-złotowe wykażą wysoką aktywność i selektywność do wartościowych produktów, np. formaldehydu lub mrówczanu metylu w utlenianiu metanolu, albo będą atrakcyjne dla niskotemperaturowego całkowitego utleniania metanolu, a w utlenianiu glicerolu wykażą selektywność do kwasu glicerynowego lub kwasu glikolowego.

Założenia pracy wpisywały się w nurt badań dotyczących syntezy i modyfikacji katalizatorów adresowanych do procesów utleniania, aktywnych i selektywnych w reakcjach w fazie gazowej i ciekłej. Nowatorskim podejściem w założonych badaniach katalizatorów bimetalicznych, w stosunku do danych literaturowych [3], było osadzenie złota i miedzi na nowych nośnikach, to znaczy mezoporowatej krzemionce w postaci sita molekularnego typu SBA-15 z tlenkiem ceru, cyrkonu i mieszanymi tlenkami cerowo-cyrkonowymi, a także na mezoporowatych tlenkach ceru, cyrkonu i mieszanych tlenkach cerowo-cyrkonowych.

W badaniach katalitycznych stosowane nośniki dla złota w postaci mieszanych tlenków cerowo-cyrkonowych nie zawsze wykazywały wysokie powierzchnie właściwe [4-9]. W przedłożonej pracy doktorskiej tlenkowe nośniki złota i miedzi otrzymano w termalnej syntezie z zastosowaniem cząsteczek organicznych ukierunkowujących syntezę, tzw. *Structure Directing Agents* (SDA). W ten sposób uzyskano tlenki o stosunkowo wysokiej powierzchni właściwej (wybrane tlenki cechowały się powierzchnią właściwą  $>100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) i mezoporowatej strukturze. Rozwinięcie powierzchni nośników uzyskano także przez zastosowanie mezoporowatej krzemionki typu SBA-15, na którą naniesiono mono- i mieszane tlenki cerowo-cyrkonowe. Na otrzymane nośniki wprowadzono złoto i/lub miedź przy zastosowaniu kilku metod: impregnacji (w przypadku miedzi), metody zol-żel (w przypadku złota), zakotwiczenia (w przypadku wprowadzenia obu metali). Zsyntezowane katalizatory poddano analizie z zastosowaniem wybranych technik analitycznych. Właściwości tekstury i struktury określono przez adsorpcję i desorpcję azotu w 77 K, dyfrakcję promieniowania X (XRD), techniki mikroskopii elektronowej: transmisyjnej (TEM) i skaningowej (SEM). Skład chemiczny wyznaczono metodą emisyjnej

optycznej spektrometrii z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES) i spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X (XPS). Naturę centrów aktywnych określono za pomocą technik spektroskopowych: spektroskopii w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-vis), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) *in situ* w połączeniu z adsorpcją cząsteczek sond: pirydyny, CO, NO, a także termo-programowanej redukcji wodorem (TPR H<sub>2</sub>). Reakcję testową, cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu, wykonano w celu oceny właściwości kwasowo-zasadowych katalizatorów na bazie SBA-15 z tlenkami ceru i/lub cyrkonu. Wybrane materiały przetestowano w reakcjach utleniania w fazie gazowej (utlenianiu CO i utlenianiu metanolu) oraz w fazie ciekłej (selektywnym utlenianiu glicerolu).

Materiały SBA-15 z tlenkami ceru i/lub cyrkonu oraz mezoporowate tlenki ceru, cyrkonu lub mieszane cerowo-cyrkonowe modyfikowane złotem i miedzią cechowały się występowaniem centrów aktywnych w postaci metalicznych cząstek złota, także posiadających na powierzchni ładunek ujemny, oraz kationowej miedzi Cu<sup>+</sup> i Cu<sup>2+</sup>, które zapewniły aktywność katalityczną w wybranych reakcjach utleniania.

Przeprowadzone badania udokumentowały, że tlenek ceru preferował lokalizację w głębszych warstwach SBA-15, podczas gdy tlenek cyrkonu lokalizował się na powierzchni nośnika. W mieszanych tlenkach CeZrO<sub>x</sub> osadzonych na SBA-15, w wyniku oddziaływania ceru z cyrkonem, malało stężenie jonów ceru na niższym stopniu utlenienia (Ce<sup>3+</sup>), co skutkowało zmianami w aktywności katalitycznej. Cyrkon oddziaływał nie tylko z cerem, ale także z miedzią stosowaną jako modyfikator. Skutkiem tego oddziaływania była migracja cyrkonu z głębszych warstw do powierzchni i wzrost jego stężenia na powierzchni. Lokalizacja miedzi była uwarunkowana obecnością złota. W bimetalicznych katalizatorach (Cu-Au) miedź preferowała pozycje na powierzchni nośnika przez silne oddziaływanie ze złotem. Wskutek wspomnianego oddziaływania następował transfer elektronów od kationów Cu<sup>+</sup> do metalicznych cząstek złota, na których gromadził się ładunek ujemny. Podobne oddziaływania i migracje atomów metali obserwowano w katalizatorach bazujących na mezoporowatych tlenkach ceru, cyrkonu i mieszanych cerowo-cyrkonowych. Dla tych katalizatorów udowodniono, że stan elektronowy złota i przemieszczanie tlenu od nośnika do fazy aktywnej odgrywają ważną rolę w niskotemperaturowym całkowitym utlenianiu metanolu.

Istotnym elementem przeprowadzonych badań była ocena zmian występujących w stopniach utlenienia i lokalizacji metali fazy aktywnej i nośników wynikających z temperaturowej aktywacji katalizatorów w atmosferze gazu obojętnego i reakcji utleniania. Udowodniono znamienny wpływ temperatury aktywacji na aktywność i selektywność w reakcji utleniania metanolu.

We wszystkich reakcjach katalitycznych (utlenianie CO, metanolu i glicerolu) udowodniono, że katalizatory bimetaliczne (Au-Cu) były bardziej aktywne od monometalicznych (Au lub Cu) (z wyjątkiem utleniania metanolu na tlenkach metali) i że skład chemiczny nośnika odgrywał ważną rolę w selektywności reakcji (z powodu zróżnicowania centrów kwasowych zależnych od zawartości cyrkonu i ceru).

Na katalizatorach SBA-15 z tlenkami ceru i/lub cyrkonu modyfikowanych złotem i miedzią osiągnięto >70 % przemiany CO w reakcji jego utleniania w 573 K i >90 % w utlenianiu metanolu w 423 K. Katalizatory złotowo-miedziowe na bazie mezoporowatych tlenków cerowo-cyrkonowych wykazały 72-87 % konwersji glicerolu w jego utlenianiu w 333 K w środowisku zasadowym. Kontakty złotowo-miedziowe oparte na tlenkach ceru, cyrkonu i mieszanych tlenkach cerowo-cyrkonowych wykazały ~100 % selektywności do CO<sub>2</sub> w niskotemperaturowym

utlenianiu metanolu, a także 65-79 % selektywności do kwasu glicerynowego w utlenianiu glicerolu w 333 K. Katalizatory złotowo-miedziowe na bazie SBA-15 z tlenkami ceru i/lub cyrkonu charakteryzowały się stabilnością katalityczną w reakcji utleniania CO, a tlenki ceru, cyrkonu i mieszane tlenki cerowo-cyrkonowe modyfikowane złotem i miedzią wykazały wysoką aktywność (72-86 %) i selektywność (62-83 %) do kwasu glicerynowego w ponownym użyciu w selektywnym utlenianiu glicerolu w 333 K.

Udowodniono, że przez dobór nie tylko składników fazy aktywnej, ale także nośników zawierających cer i/lub cyrkon można uzyskać katalizatory o pożądanej aktywności i selektywności w badanych reakcjach utleniania.