

*„Katalizatory platynowo-srebrowe na nośnikach krzemionkowych i metalokrzemianowych – preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w reakcjach utleniania.”*

Celem badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej była synteza bimetalicznych katalizatorów platynowo-srebrowych, bazujących na krzemionce (komercyjnej amorficznej i mezoporowatej piance komórkowej MCF) oraz metalokrzemianowych piankach komórkowych NbMCF i TaMCF, aktywnych w wybranych procesach utleniania oraz ich szczegółowa charakterystyka. Synteza układów bimetalicznych miała na celu wygenerowanie synergetycznych oddziaływań pomiędzy fazami aktywnymi (Pt i Ag) oraz fazami aktywnymi a nośnikiem (Pt, Ag – Nb/Ta), mających wpływ na aktywność katalityczną i selektywność w procesie utleniania metanolu i propenu.

Hipoteza niniejszej pracy, wysunięta w oparciu o doniesienia literaturowe zakładała, iż synergiczne oddziaływanie między platyną i srebrem zapewni wysoką aktywność i selektywność w wybranych reakcjach utleniania. Przedmiot badań wpisuje się w zapotrzebowanie na nowe, skuteczne katalizatory reakcji niskotemperaturowego selektywnego lub całkowitego utleniania związków chemicznych. Nowością w przedłożonej pracy było zastosowanie mezoporowatych krzemionkowych i metalokrzemianowych pianek komórkowych (MCF, NbMCF, TaMCF) jako nośników dla platynowo-srebrowych faz aktywnych.

Mezoporowate pianki komórkowe otrzymano w wyniku hydrotermalnej syntezy, z użyciem organicznej matrycy (Pluronic-u 123) oraz środka spęczniającego (1,3,5-trimetylobenzenu - TMB). Matrycę organiczną usunięto w wyniku kalcynacji w wysokiej temperaturze. W celach porównawczych stosowano także komercyjną krzemionkę amorficzną (Ultrasil). Kolejnym etapem była funkcjonalizacja powierzchni nośników organosilanem: 3-aminopropytrimetoksylanem (APTMS) lub 3-merkaptopropylotrimetoksylanem (MPTMS) oraz modyfikacja nośników platyną i/lub srebrem metodą „zakotwiczenia” (graftingu).

Skład chemiczny otrzymanych materiałów wyznaczono w oparciu o emisyjną optyczną spektrometrię z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES), fluorescencję rentgenowską (XRF), analizę elementarną oraz spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS). Parametry struktury i tekstury uzyskano przez adsorpcję/desorpcję azotu, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), dyfrakcję promieniowania X (XRD) oraz spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego

(EPR). Lokalna geometria metali oraz struktura elektronowa została określona przy wykorzystaniu spektroskopii: w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis), fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS), FTIR *in situ* z adsorpcją i desorpcją cząsteczek sond (CO, metanolu) oraz spektroskopii absorpcji promieniowa X (XAS). Katalizatory testowano w procesie utleniania metanolu i propenu prowadzonych w fazie gazowej, z wykorzystaniem klasycznego przepływowego reaktora ze stałym złożem. Część materiałów przebadano także w reakcji utleniania metanolu prowadzonej w układzie FTIR-MS *operando*.

Większa powierzchnia właściwa mezoporowatych pianek komórkowych MCF, NbMCF i TaMCF sprzyjała większej efektywności wprowadzania metali oraz dyspersji platyny i srebra. W otrzymanych katalizatorach bimetalicznych, platyna i srebro występowały w postaci krystalitów metalicznych:  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Pt}^0$ , tlenków:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Pt}_x\text{O}_y$ , a także nanocząstek bimetalicznych. Udział poszczególnych form metali ściśle zależał od warunków obróbki katalizatora po syntezie (suszenie, kalcynacja, aktywacja). Niezależnie od warunków posyntezy obróbki, występowały wszystkie w/w formy metali, ale w różnych ilościach. Nadmiar srebra w stosunku do platyny był warunkiem koniecznym dla tworzenia bimetalicznych cząstek Pt-Ag. Aktywacja prowadziła do częściowej lub całkowitej segregacji cząstek bimetalicznych oraz redukcji srebra kationowego do postaci metalicznej.

Monometaliczne katalizatory platynowe wykazywały wysoką aktywność w niskotemperaturowym całkowitym utlenianiu metanolu. Katalizatory srebrne były aktywne dopiero w wyższych temperaturach (powyżej 473 K) ale też bardziej selektywne do formaldehydu i mrówczanu metylu. Połączenie srebra z platyną skutkowało otrzymaniem katalizatorów wysoce aktywnych w niskotemperaturowym utlenianiu metanolu. Selektywność katalizatorów zależała od dominującej formy cząstek bimetalicznych. Cząstki stopu faworyzowały tworzenie mrówczanu metylu, struktura posegregowana – aldehydu mrówkowego. Dominacja oddzielnych cząstek platyny i srebra prowadziła do całkowitego utleniania substratu. Najbardziej aktywne katalizatory, wykazujące wysoką selektywność do mrówczanu metylu zawierały bimetaliczne cząstki stopu platynowo-srebrnego, otrzymane metodą jednoczesnego osadzania metali na krzemionce (komercyjnej amorficznej lub mezoporowatej) przez grupy tiolowe z MPTMS. Zaledwie w 373 K uzyskano całkowite przereagowanie metanolu z selektywnością do mrówczanu metylu w zakresie 59 – 84 %. Obecność struktury posegregowanej/heterostruktury sprzyjała utlenianiu metanolu do

aldehydu mrówkowego (53% selektywności przy 85% konwersji metanolu w 473 K dla PtAg/MCF-M, M=MPTMS).

Bimetaliczne katalizatory platynowo-srebrowe, aktywne i selektywne w niskotemperaturowym utlenianiu metanolu, wykazały niższą aktywność w procesie utleniania propenu. Mimo to analiza obecnych form faz aktywnych oraz cząstek bimetalicznych w warunkach aktywacji i reakcji utleniania propenu pozwoliła lepiej zrozumieć zmiany zachodzące w układach platynowo-srebrowych w trakcie aktywacji i kontakcie z reagentami. Uzyskane informacje potwierdziły podatność krystalitów srebra na zmianę stopni utlenienia oraz ich mobilność w cząstkach bimetalicznych.

Rodzaj nośnika, droga preparatyki, zawartość platyny i srebra oraz warunki aktywacji determinowały rodzaj tworzonych centrów aktywnych i typ bimetalicznych nanocząstek w katalizatorach platynowo-srebrowych. Struktura układów bimetalicznych i stopnie utlenienia faz aktywnych wpływały z kolei na aktywność i selektywność w reakcjach utleniania metanolu i propenu. Odpowiednio dobrane czynniki wymienione powyżej prowadziły do otrzymania katalizatorów aktywnych i selektywnych w niskotemperaturowym utlenianiu metanolu do mrówczanu metylu. Kierunkiem dalszych badań powinno być zwiększenie stabilizacji układów platynowo-srebrowych, umożliwiające większą kontrolę nad aktywnością i selektywnością katalizatorów w procesie utleniania metanolu do pożądaných produktów.