

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań potencjalnych nośników katalizatorów metalicznych: SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ oraz SnO_2 . Układy te otrzymano metodą zol-żel w środowisku bezwodnym.

Nośnikowane katalizatory metaliczne są używane w niezliczonych procesach przemysłowych, ważnych zarówno z punktu widzenia czystości środowiska jak i rozwoju przemysłu w sensie ogólnym. Wśród nich kluczową rolę odgrywają katalizatory ogniwo paliwowych, katalizatory samochodowe, katalizatory generujące paliwo wodorowe, a także cała gamma katalizatorów procesów petrochemicznych czy chemicznych.

Podstawową trudnością w projektowaniu katalizatora metalicznego jest po pierwsze umożliwienie odpowiedniej ekspozycji metalu oraz jak najwyższej dyspersji i aktywności, a w kolejnym etapie zapewnienie odporności na procesy spiekania i zatrufania, a więc ogólnie – procesy dezaktywacji katalizatora. Dla reakcji zachodzących w wysokich temperaturach, które dla procesów katalitycznych możemy zdefiniować jako te, które przebiegają powyżej 500°C , dominującym mechanizmem dezaktywacji katalizatora jest proces spiekania. Zgodnie z przewidywaniami programu Technology Vision 2020¹ zrozumienie mechanizmu sinteringu (spiekania) metali na powierzchni nośnika powinno przyspieszyć rozwój obecnej i następnej generacji materiałów nośnikowych. W ostatniej dekadzie koncepcja stabilizacji małych ugrupowań metalicznych poprzez dobór wielkości porów powierzchni nośnika ponownie zyskuje zainteresowanie badaczy. Jest to wynikiem nowych możliwości jakie daje nam technologia zol-żel w regulowaniu struktury porowatej fazy nośnika. Dlatego znalazło to odzwierciedlenie w niniejszej pracy doktorskiej.

Niniejsza rozprawa doktorska została napisana w języku polskim. Natomiast streszczenie pracy jest zarówno w języku polskim jak i angielskim. W rozdziale pierwszym przedstawiono zwięzły wstęp. Część literaturowa, która składa się z sześciu podrozdziałów przedstawiona została w rozdziale drugim. W tej części pracy zaprezentowano przegląd literaturowy, który obejmuje podrozdziały poświęcone zarówno pojedynczym składnikom układu jak i zmianom ich właściwości spowodowanym obecnością drugiego elementu w podstawowej matrycy. Przedstawiono tu także opis metody zol-żel z użyciem wody w układzie początkowym oraz w środowisku bezwodnym. W końcowej części tego rozdziału

¹ Technology Vision 2020 - The U.S. Chemical Industry – Strategiczny plan dla przemysłu chemicznego dla rozwoju konkurencyjności amerykańskiej gospodarki. Uczestniczą w nim takie organizacje jak: American Chemical Society (ACS), American Chemistry Council (ACC), American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Council for Chemical Research (CCR), Synthetic Organic Chemical Manufacturers Association (SOCMA).

zaprezentowano ogólne wiadomości o metalach na nośnikach oraz sposobach immobilizacji molekuł na żelu krzemionkowym. Cel niniejszej dysertacji opisano w rozdziale trzecim. Rozdział czwarty przedstawia część doświadczalną, w której opisano preparatykę układów żelowych metodą zol-żel w środowisku bezwodnym oraz techniki stosowane do ich charakterystyki. W rozdziale piątym przedstawiono omówienie wyników badań. Część ta składa się z ośmiu podrozdziałów obejmujących analizę teksturalną, rentgenostrukturalną, termogravimetryczną, wyniki badań uzyskane za pomocą mikroskopii elektronowej, termoprogramowanej desorpcji cząsteczek sond zarówno o charakterze kwasowym jak i zasadowym, spektroskopii w podczerwieni (również po adsorpcji pirydyny) oraz spektroskopii NMR ciała stałego. Jednym z podrozdziałów jest także omówienie wyników badań odnoszących się do naniesionej fazy metalicznej. Rozdział szósty zawiera wnioski wypływające z przeprowadzonych badań. Ostatnim rozdziałem jest spis literatury cytowanej w całej pracy.

Wyniki prezentowane w tej pracy pokazują, że najwyższą powierzchnię właściwą mają preparaty z najmniejszą ilością modyfikatora w matrycy krzemionkowej (tj. $\text{SiSn}_z0,05 \text{ O}_2$ i $\text{SiSn}_z0,1 \text{ O}_2$). Natomiast centra kwasowe Lewisa na powierzchni otrzymanych układów żelowych pojawiają się dopiero w przypadku preparatu $\text{SiSn}_z0,25 \text{ O}_2$, co zostało udowodnione w badaniach spektroskopii w podczerwieni z adsorpcją pirydyny. Przeprowadzona analiza właściwości preparatu $\text{SiSn}_z1,0 \text{ O}_2$ prowadzi do wniosku, że w przypadku tego układu mamy dwie oddzielne fazy tj. SiO_2 i SnO_2 . Natomiast analiza rentgenostrukturalna katalizatorów metalicznych (Pt) opartych na otrzymanych żelach dwuskładnikowych pokazuje, że począwszy od preparatu $\text{Pt/SiSn}_z0,25$ tworzy się stop PtSn_4 , co może w dużym stopniu wpływać na właściwości katalityczne tych układów.

Wyniki, które zostały zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej mogą mieć duże znaczenie i znaleźć swoje miejsce w rozwoju badań zarówno nad nośnikowanymi katalizatorami metalicznym jak i w przypadku immobilizacji na nośnikach różnych organicznych molekuł.

