



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Wydział Chemii

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

Damian Karol Chlebda

**Rozwój i zastosowanie metod *in situ* i *operando*
spektroskopii molekularnej i mikroskopii sił atomowych
do badań katalizatorów tlenkowych**

**Praca wykonana pod kierownictwem
*prof. dr hab. Joanny Łojewskiej***

Kraków 2019

Zrozumienie działania katalizatora na poziomie molekularnym wymaga zastosowania technik badawczych, za pomocą których możliwe jest określenie – kiedy i gdzie – właściwa reakcja ma miejsce, a następnie połączenie tej informacji z aktywnością katalityczną materiału w rozpatrywanym akcie chemicznym. Kilkudziesięcioletnia historia rozwoju obrazowych i spektroskopowych metod badawczych dostarczyła możliwości kompleksowego opisu materiałów o właściwościach katalitycznych, jednakże zachowanie odpowiednich warunków pomiarowych, pozwalających na uzyskanie rzetelnych i poprawnych wyników, stanowi istotny problem. Metody, które stosuje się w warunkach typu *ambient*, tj. w temperaturze standardowej (25 °C) i pod ciśnieniem atmosferycznym, wciąż stanowią dominujący sposób charakterystyki materiałów spotykanych w literaturze. Należy podkreślić, iż właściwości materiałów określone w warunkach standardowych, a nie w warunkach operacyjnych, mogą znacząco odbiegać od siebie. Opieranie się więc na wynikach uzyskanych w warunkach odbiegających od warunków pracy katalizatora prowadzi często do błędnych wniosków na temat mechanizmu reakcji katalitycznej w konkretnym akcie katalitycznym.

Motywacją podjętych badań w ramach rozprawy doktorskiej jest rozwój metod badawczych charakterystyki materiałów katalitycznych w warunkach rzeczywistych oraz ich zastosowanie do rozwiązania problemów analizy struktury i zachowania katalizatorów strukturalnych w reakcji całkowitego utleniania metanu. Jest to podstawowy krok w stronę rozwoju molekularnej inżynierii katalizatorów. Główne problemy badawcze obejmują:

1. zastosowanie metod spektroskopowych, a w szczególności spektroskopii ramanowskiej i w podczerwieni w modzie *in situ* oraz *operando* do określenia struktury i mechanizmu działania układu bimetalicznego Co-Pd i pochodnych katalizatorów opartych na tlenku glinu (mono, bi- i trójmetaliczne warianty katalizatorów mających w składzie tlenki kobaltu, palladu i ceru) w testowej reakcji katalitycznego dopalania metanu. Badanie mechanizmu aktywacji wiązania –CH dla najbardziej aktywnych katalizatorów, gdyż wciąż stanowi to nierozwiązany problem w literaturze;
2. rozwój metody mikroskopii sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*, AFM) i spektroskopii ramanowskiej do badań katalizatorów – jak i sprzężenia technik spektroskopii ramanowskiej oraz mikroskopii sił atomowych, jako narzędzia do śledzenia zmian struktury katalizatorów w trakcie ich pracy;
3. zastosowanie metod obliczeniowych – spektroskopii korelacyjnej 2D (ang. *Generalised 2D Corelation Spectroscopy*, 2DCoS) do analizy danych spektroskopowych dla układów katalitycznych.

Obecne trendy rozwoju metod pomiarowych prowadzą do konsolidowania ze sobą kilku komplementarnych technik, w połączeniu z ich implementacją w warunkach procesowych. Podejście takie wymaga zarówno kreatywności, jak i dostępu do odpowiednich technologii. W konsekwencji przybliży to możliwość kontrolowanej syntezy katalizatorów o pożądanych, programowalnych cechach. Pierwszy aspekt podejmowanych badań w ramach niniejszej dysertacji stanowi opis struktury katalizatora palladowo-kobaltowego, ze zredukowaną ilością palladu, jako jednej z proponowanych alternatyw dla tradycyjnych katalizatorów palladowych posiadających porównywalną aktywność w testach *on-line* katalitycznego utleniania metanu. Wyniki badań pozwoliły odpowiedzieć na pytanie o strukturę katalizatora, jej ewolucje w warunkach temperaturowej reakcji katalitycznej czy stabilność podczas testów obciążeniowych. Interakcje cząsteczek sond z powierzchnią wybranych najaktywniejszych katalizatorów, a także badania *operando* procesu dopalania metanu pozwoliły zaproponować możliwe mechanizmy reakcji przebiegające na powierzchni katalizatorów.

Jako jedno z narzędzi w omawianych badaniach wykorzystano mikroskopię ze skanującą sondą (ang. *Scanning Probe Microscopy*; SPM), która od wielu lat pomyślnie jest stosowana w wielu dziedzinach naukowych: począwszy od badań powierzchni materiałów w warunkach wysokiej próżni do zastosowań biologicznych. Jednakże wykorzystanie AFM i pochodnych technik wciąż nie jest obecne w obszarze katalizy heterogenicznej na satysfakcjonującym poziomie. Prowadzi to zatem do konstatacji, że zaproponowanie konkretnych rozwiązań konstrukcyjnych oraz przykładów nowych metodologii pomiarów AFM wspieranych innymi technikami spektroskopowymi, w układach sprzężonych mikroskopów jest pożądane w badaniach nad funkcjonowaniem katalizatorów w warunkach rzeczywistych. Ogólnie przeprowadzone badania były skoncentrowane na poprawie rozdzielczości przestrzennej podczas badań topografii i struktury powierzchni katalizatorów, a także na charakterystyce wybranych układów katalitycznych.

Celem wykorzystania dodatkowej metody analizy danych – spektroskopii korelacyjnej 2D było przeprowadzenie analizy uzyskanych w trakcie badanych testowych reakcji z udziałem metanu danych spektroskopii w podczerwieni. Wykorzystanie tej metody ma na celu uzyskanie odpowiedzi na temat kolejności zmian intensywności pasm na widmie oraz powiązanie jej z zidentyfikowanymi produktami pośrednimi reakcji.

Do ramanowskich badań strukturalnych użyto dwie serie katalizatorów otrzymane metodą standardowej impregnacji na mokro i jej modyfikacji za pomocą sonochemii. Właściwości strukturalne katalizatorów na bazie kobaltu palladu i ceru osadzonych na nośniku z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ otrzymanych obiema metodami, zostały określone w warunkach *in situ* po uprzednim odwodnieniu próbek. Testy aktywności wykonane dla tych samych serii katalizatorów w reakcji dopalania metanu wykazały wyższą aktywność katalizatora palladowego i mieszanego katalizatora palladowo-kobaltowego otrzymanego metodą sonikacji, niż ich odpowiedników otrzymanych standardową metodą impregnacji na mokro. Sonikacja uznana została zatem za obiecującą metodę syntezy katalizatorów, jako dodatkowy etap zwiększający dyspersję tlenków metali przejściowych na nośniku. Wyniki eksperymentów prowadzą również do wniosku, że dodatek palladu do innego aktywnego katalitycznie tlenku metalu może prowadzić do efektów synergicznych związanych ze wzrostem aktywności. Obecność palladu w składzie katalizatora znacznie zmniejsza temperatury, w których główne produkty utleniania metanu H_2O i CO_2 są wytwarzane. W badaniach efekt ten zaobserwowano dla układu tlenkowego $\text{Co/Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dodatkowo wykonano testy obciążeniowe dla najaktywniejszego katalizatora $\text{Co/Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz katalizatora referencyjnego – $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ polegające na cyklach temperaturowo programowanego dopalania metanu ze wzrostem temperatury, reakcji izotermicznej w temperaturze maksimum a następnie regeneracji katalizatora w warunkach utleniających i ponownej reakcji temperaturowo programowanej ze wzrostem temperatury. Wraz z kolejnym cyklem temperaturowym zaobserwowano spadek aktywności katalizatorów. Jednak, za pomocą spektroskopii ramanowskiej *in situ* w warunkach reakcji nie udało się powiązać zmian strukturalnych z obserwowanymi zmianami aktywności, ponieważ, jak zaobserwowano, obciążenie katalizatora przez 8 h ciągłej reakcji nie powodowało zauważalnych przesunięć pasm, bądź pojawienia się innych pasm na widmach ramanowskich. Główne zmiany, czyli przesunięcie pasm w stronę niższych liczb falowych (tzw. *red shift*) było konsekwencją wzrostu temperatury katalizatora.

W celu określenia heterogeniczności powierzchni otrzymanych serii katalizatorów przeprowadzone zostały badania topografii i morfologii powierzchni próbek za pomocą sprzężenia AFM/Raman. Analiza uzyskanych map umożliwiła rozróżnienie różnych form tlenków metali przejściowych na powierzchni katalizatorów, a także wskazała na w miarę jednorodne rozmieszczenie identyfikowanych tlenków. Obserwacje te były szczególnie istotne dla układu bimetalicznego, gdzie obrazy topograficzne rozmieszczenia ziaren pokrywały się ze

sprzężonymi obrazami rozmieszczenia ziaren tlenku palladu i spinelu kobaltowego, co świadczyło o heterogeniczności powierzchni badanego układu.

Część pracy poświęcono badaniom mechanizmu dopalania metanu za pomocą metody *in situ* DRIFT. Opracowano metodykę pomiarową wykorzystującą sekwencyjne wykorzystanie cząsteczek sond w celu potwierdzenia lub eliminacji hipotez dotyczących możliwych produktów pośrednich. Motywacją do tej części badań była wciąż tocząca się dyskusja w literaturze tematu dotycząca zarówno aktywacji cząsteczki metanu na powierzchni katalizatora, jak i produktów pośrednich reakcji. Z uwagi na osiągnięte najlepsze wskaźniki konwersji w reakcji dopalania metanu, katalizatory Pd/Al₂O₃, Co/Pd/Al₂O₃ (bez względu na sposób preparatyki) oraz katalizator Co/Ce/Al₂O₃ (jako mniej aktywny katalizator odniesienia) zostały wybrane do badań. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w modzie *in situ*, umożliwiło obserwację przebiegu procesu spalania metanu w różnych temperaturach. W celu określenia rodzajów centrów aktywnych oraz produktów pośrednich reakcji posłużono się różnymi cząsteczkami sondami powierzchni (CO, HCOOH, CH₃OH, HCHO, CH₄), które adsorbowano na powierzchni katalizatorów w warunkach stacjonarnych, a następnie desorbowano w programie termicznym. Połączenie informacji spektroskopowych i aktywności katalizatora zebranych podczas utleniania metanu pozwoliło wyjaśnić zachowanie cząsteczki metanu i katalizatora, jak i zaproponować oparty na wynikach eksperymentu mechanizm reakcji.

Badania spektroskopowe *in situ* w różnych warunkach reakcji pozwoliły udowodnić, iż metan nie adsorbuje się na powierzchni katalizatorów tlenkowych bez obecności tlenu. Ponadto, na podstawie eksperymentów *stop-flow* udowodniono, że metan adsorbuje się na powierzchni katalizatorów w formie –OCH₃. To właśnie grupy metoksyłowe zaadsorbowane na powierzchni okazały się jednymi z głównych produktów pośrednich powstałych podczas dysocjacji metanu na katalizatorach tlenkowych w atmosferze tlenowej. Dalszymi produktami pośrednimi na powierzchni katalizatorów były dwukleszczowe grupy mrówczanowe oraz grupy węglanowe, głównie w konfiguracji jednokleszczowej i dwukleszczowej.

Analiza chemometryczna z wykorzystaniem metody dwuwymiarowej korelacyjnej spektroskopii w podczerwieni pozwoliło dodatkowo określić kolejność zmian intensywności pasm na widmach podczas przepływu metanu w różnych warunkach przez złożę katalizatora i dodatkowo wzmocnić standardową analizę widm jednowymiarowych. Można stwierdzić, że 2D-CoS jest użyteczną dotąd nie stosowaną w katalizie techniką poprawiającą charakterystykę widm zbieranych *in situ* i umożliwia identyfikację różnych zaadsorbowanych form na powierzchni katalizatorów. W zależności od stosowanego katalizatora, w pierwszym etapie

spalania w niższych temperaturach przeważają mrówczan lub węglan o różnej konformacji. Ustalono, że obserwowane zjawiska są związane z dostępem tlenu na powierzchni i w środowisku reakcji. Pokrycie tlenem powierzchni katalizatora w niskich temperaturach w dużym stopniu zależy od właściwości samego katalizatora, prawdopodobnie z powodu konkurencyjnej adsorpcji tlenu i metanu, który hamuje adsorpcję tlenu. Zatem, metan jest prawdopodobnie utleniany jednocześnie na drodze mechanizmu Mars-van-Krevelen oraz mechanizmu Eley-Rideal na powierzchni katalizatora preadsorbowanego tlenem wraz ze wzrostem temperatury. W ogólności można stwierdzić, że wykorzystanie matematycznej transformacji widm umożliwia ustalenie sekwencji zdarzeń w zakresie zmian natężenia pasma, a to sprzężone z dodatkową informacją o właściwościach procesu, pozwala dokonać opisu postępu reakcji na analizowanym katalizatorze.

Na podstawie uzyskanych wyników *in situ* DRIFT zaproponowano mechanizm dopalania metanu na katalizatorach tlenkowych. Badania spektroskopowe udowodniły, iż w trakcie procesu katalitycznego dopalania metanu na katalizatorach nie powstają pary kwasu octowego oraz formaldehydu, jak postulowano dotychczas w literaturze. Przedstawiony w pracy ciąg przemian tworzy różne ścieżki, jakimi może przebiegać proces utleniania cząsteczki metanu zaadsorbowanej na powierzchni katalizatora.