

Tomasz Jakubek

*Nanostructuring of manganese oxides
by alkali cations towards higher activity in catalytic oxidation of
soot and volatile organic compounds*



Pod opieką prof. Andrzej Kotarba
Grupa Chemii Powierzchni I Materiałów
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński

Kraków 2019

Życie ludzkie jest zależne od różnych źródeł energii, wśród których paliwa węglowe nadal odgrywają kluczową rolę, jako siła napędowa sektorów energetycznych oraz transportowych. Przy spalaniu tych paliw, aby uwolnić energię zmagazynowaną w wiązaniach chemicznych, rodzi się jednak wiele kłopotów. Często zachodzi piroliza lub niecałkowite spalanie paliw węglowych, prowadząc do powstawania i emisji mutagennych i rakotwórczych substancji. Zanieczyszczenia te, takie jak sadza czy lotne związki organiczne, stanowią poważne zagrożenie dla mieszkańców większych miast, gdyż tworzą smog oraz przyczyniają się do pogorszenia zdrowia ludzkiego. Wprawdzie istnieją źródła naturalne tych substancji, jednak większa ich ilość pochodzi z przemysłowej działalności człowieka. Ze względu na szkodliwość zanieczyszczeń, ich emisja jest ściśle normowana i kontrolowana przez Unię Europejską oraz inne instytucje światowe.

Sadza powstaje, gdy w trakcie procesu spalania używanych paliw węglowych brak jest wystarczającej ilości tlenu. W niejednorodnych warunkach panujących w silnikach tworzone są różne pół-produkty, z których w kolejnych etapach (koagulacji oraz aglomeracji) powstaje sadza. Po wydostaniu się poza układ reakcyjny, nanometryczne cząstki sadzy tworzą zawiesiny w powietrzu, przyczyniając się do tworzenia smogu. Ze względu na małe rozmiary potrafią one wnikać do ludzkich organizmów poprzez układ oddechowy lub skórę, powodując szereg chorób, w tym zmiany nowotworowe. Wraz z sadzą powstają również lotne związki organiczne, grupa związków węgla o niskich temperaturach wrzenia, które łatwo przechodzą do fazy gazowej w temperaturze pokojowej (m.in. benzen, benzopiren, toluen, formaldehyd, propylen oraz aceton). Są one równie niebezpieczne dla zdrowia i przyczyniają się do powstawania ozonu w warstwie przyziemnej oraz smogu.

Ucieczkę sadzy lub lotnych związków organicznych można ograniczyć stosując filtr pokryty aktywną katalitycznie fazą. Filtr służy do wychwytywania zanieczyszczeń z gazów wylotowych, które następnie są katalitycznie spalane do nieszkodliwego dwutlenku węgla. Umieszczenie fazy aktywnej na filtrze umożliwia spalanie sadzy oraz lotnych związków organicznych w znacząco niższych temperaturach, np. w takich, jakie panują w gazach wylotowych. Obecnie stosowane układy katalityczne są jednak drogie, gdyż często zawierają cenne metale szlachetne, jak platyna czy pallad. Poszukiwane są zatem tańsze alternatywne rozwiązania. Projektowane, nowe układy katalityczne muszą być zarówno aktywne jak i stabilne przez długi okres czasu, odporne na zmiany temperatur oraz bezpieczne dla środowiska. Jednym z najczęściej badanych alternatyw są tlenki metali przejściowych, np. manganu, które po odpowiedniej modyfikacji (strukturalnie alkaliarnymi oraz poprzez dekoracje nanocząstkami metali szlachetnych) mogą stanowić konkurencję do obecnie stosowanych układów katalitycznych.

Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie katalizatora do niskotemperaturowego spalania sadzy oraz lotnych związków organicznych o efektywności działania konkurującej z obecnie stosowanymi układami komercyjnymi. Hipoteza badawcza sprawdzana w ramach projektu doktorskiego, opierała się na koncepcji, iż poprzez zaproponowane modyfikacje strukturalne (nanostrukturyzacja jonami metali alkalicznych) i powierzchniowe (dekoracja nanocząstkami metali szlachetnych) tlenków manganu można w znaczący sposób zoptymalizować najistotniejsze parametry użytkowe katalizatora. W szczególności koncentrowano się na zmianach: właściwości elektrodonorowych (aktywacja tlenu na drodze transferu elektronu), mobilności tlenu sieciowego (ułatwienie działania mechanizmu Marsa-van Krevelena) oraz stabilności termicznej (zapewnienie wysokiej aktywności w czasie). Opracowanie docelowego układu katalitycznego realizowano w następujących etapach:

- I. Określenie zmian strukturalnych pod wpływem wprowadzenia jonów potasu do struktury tlenku manganu (nanostrukturyzacja),
- II. Określenie wpływu poszczególnych kationów grupy I ($A = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ oraz Cs^+) na właściwości katalityczne birnesytu (AMn_4O_8) oraz kryptomelanu (AMn_8O_{16}) w reakcjach utleniania sadzy oraz lotnych związków organicznych (metan, propan),
- III. Funkcjonalizacja nanocząstkami metali szlachetnych (Ag, Au, Pt, Pd) nanostrukturalnych faz tlenków mieszanych (K-Mn-O) w celu rozszerzenia ich aktywności katalitycznej na utlenianie lotnych związków organicznych.

Do charakterystyki przygotowanych układów katalitycznych wykorzystano szeroki wachlarz metod eksperymentalnych: do określenia składu pierwiastkowego (XRF, XPS), fazowego (XRD, RS), morfologii (SEM, TEM), powierzchni (N_2 -BET, XPS), oraz stabilności termicznej i aktywności w spalaniu sadzy i lotnych związków organicznych (TPR, TGA/DTA, TPO). Istotnym dla określenia mechanizmów reakcji utleniania były badania właściwości elektrodonorowych powierzchni (pomiar pracy wyjścia metodą Kelvina) oraz termicznej desorpcji potasu (SR-TAD).

Początkowe badania dotyczące modyfikacji struktury tlenku manganu alkaliami wykazały, że tworzenie nanostrukturyzowanych faz zwiększa aktywność katalityczną w procesie dopalania sadzy. Otrzymane fazy o strukturze warstwowej (birnesyt) oraz tunelowej (kryptomelan) zawdzięczają swoją wysoką aktywność ukierunkowanej mobilności potasu (desorpcja kierunkowana warstwami lub tunelami, możliwość desorpcji w wysokoenergetycznych formach atomów Rydberga), korzystnej morfologii (nanopory kryptomelanu) oraz zwiększonej aktywności manganowych centrów

redoksowych (wykorzystanie tlenu sieciowego w mechanizmie Marsa-van Krevelena). Korzystny efekt promocji potasem wykazano zarówno dla promocji powierzchniowej, jak i strukturalnej [publikacje I, II, III]. Publikacje IV poświęcono zbadaniu efektu desorpcji potasu z powierzchni kryptomelanu, wykazując desorpcję zarówno w formie atomowej, jonowej jak również wysokoenergetycznych stanów Rydberga.

Publikacja V dotyczyła termicznej transformacji birnesytu do kryptomelanu, powodując powstanie fazy o większej aktywności w luźnym kontakcie z sadzą. Jak wykazano w publikacjach VI oraz VII wprowadzenie różnych kationów I grupy ma znaczący wpływ na strukturę birnesytu oraz kryptomelanu. Wprowadzenie poszczególnych kationów grupy I do tunelowej struktury kryptomelanu powodowało obniżenie zarówno pracy wyjścia, jak i temperatury spalania sadzy. Pozwoliło to na określenie mechanizmu inicjacji reakcji spalania, jako aktywacji tlenu na drodze transferu elektronu z powierzchni katalizatora [publikacja VI]. Dla birnesytu, wprowadzenie kationów grupy I również powodowało obniżenie pracy wyjścia zgodnie z szeregiem energii jonizacji, jednak korelacja pracy wyjścia z aktywnością katalityczną była w tym przypadku odwrócona. Dla serii birnesytowej aktywność katalityczną powiązano bezpośrednio z ilością tlenu sieciowego desorbującego z materiału w oknie temperaturowym reakcji (mechanizm Marsa-van Krevelena) [publikacja VII]. Stwierdzono, że promocja powierzchniowa nanocząstkami platyny znacząco poprawia aktywność w reakcjach dopalania lotnych związków organicznych [publikacja VII], podczas gdy wprowadzenie nanocząstek srebra oraz palladu poprawia aktywność w dopalaniu sadzy [publikacja VI - VIII].

Kompleksowe badania wykonane podczas pracy doktorskiej pozwoliły na ustalenie różnych mechanizmów utleniania sadzy oraz lotnych związków organicznych dla birnesytu oraz kryptomelanu. Otrzymane wyniki wskazały możliwości funkcjonalizacji tlenków manganu w kierunku wysokiej aktywności katalitycznej poprzez nanostrukturyzację alkaliami (wzrost aktywności w dopalaniu sadzy) oraz dekoracje nanocząstkami metali szlachetnych (wzrost aktywności w dopalaniu lotnych związków organicznych). Najaktywniejsze układy pozwoliły na obniżenie temperatury spalania sadzy o 300°C (Ag/KMn₈O₁₆, Pd/KMn₄O₈) oraz lotnych związków organicznych (CH₄ i C₃H₈) w 350 - 400°C (Pt/KMn₈O₁₆).