

**Streszczenie pracy doktorskiej**  
**„Materiały tlenkowe typu  $K_xM_yO_z$**   
**(M = Mn, Fe, Co)**  
**jako katalizatory dopalania sadzy”**

**Motywacja oraz cel badań**

Motywacja do podjęcia tematyki pracy doktorskiej była dwojaka – potrzeba poznawcza, czyli poszerzenie wiedzy na temat procesu dopalania sadzy oraz potrzeba aplikacyjna, czyli opracowanie nowego taniego układu katalitycznego do niskotemperaturowego dopalania sadzy, stanowiącej główny składnik pyłu zawieszonego. Konieczność ograniczania emisji sadzy wynika z faktu, że jej akumulacja w żywych organizmach jest odpowiedzialna za wiele chorób układów oddechowego i krwionośnego, a także za mutacje prowadzące do zmian rakowych. Powszechnie uważa się również, że sadza ma wpływ na ocieplanie się klimatu. Dotychczasowe doniesienia literaturowe w znacznej części mają charakter fenomenologiczny bazujący na badaniach porównawczych. W pracy zaproponowano strategię systematycznych badań polegających na znalezieniu zależności pomiędzy składem, strukturą i aktywnością. Badania takie powinny dostarczyć racjonalnych przesłanek do zaprojektowania niskokosztowych materiałów katalitycznych nowej generacji o podwyższonych parametrach pracy, ze szczególnym uwzględnieniem aktywności w zakresie niskotemperaturowym.

Obecnie większość aktywnych układów katalitycznych, zarówno stosowanych w praktyce, jak i badanych w laboratoriach na całym świecie zawiera drogie metale szlachetne oraz ziem rzadkich. Z tego powodu wciąż prowadzone są poszukiwania tańszej alternatywy. Najbardziej obiecującą alternatywną ścieżką wydaje się być zastosowanie metali alkalicznych, wśród których na szczególną uwagę zasługuje potas, który łączy w sobie wysoką aktywność oraz niską cenę.

Celem przewodnim pracy było opracowanie fazy aktywnej typu  $K_xM_yO_z$  (M = Mn, Fe, Co) do katalitycznego dopalania cząstek sadzy w zakresie niskotemperaturowym. Katalizator ten powinien spełniać następujące założenia:

- praca w zakresie 250 – 400°C;
- wysoka stabilność termiczna (co najmniej 600°C);
- łatwa synteza i dyspersja na powierzchni filtra DPF;

- tanie i łatwo dostępne substraty;
- ekologiczny (eko-materiały, recykling).

Cel główny podzielono na następujące zadania badawcze:

- zbadanie właściwości i podatności na utlenianie szeregu sadz modelowych;
- zbadanie wpływu modelowych katalizatorów na spalanie sadz modelowych;
- wyselekcjonowanie układów wyjściowych do dalszej optymalizacji;
- promocja powierzchniowa i strukturalna potasem układów wyjściowych;
- charakterystyka powierzchniowa i strukturalna katalizatorów promowanych potasem;
- zbadanie korelacji: skład – struktura – właściwości elektronowe – aktywność katalityczna;
- wyselekcjonowanie faz aktywnych i przygotowanie układów monolitycznych;
- zbadanie aktywności układów monolitycznych w dopalaniu sadzy rzeczywistej.

### **Metodologia opracowania układu do katalitycznego dopalania sadzy**

W ramach niniejszej pracy zastosowano trój etapową strategię postępowania, polegającą na zastosowaniu trój etapowej strategii projektowania docelowego układu katalitycznego.

Pierwszy etap stanowią badania modelowych materiałów węglowych i ich podatności na katalityczne spalanie na powierzchni układów modelowych. Sadze modelowe (koronen, węgiel grafityczny, Printex 80, Printex 85, Printex U, Vulcan XC-72) zostały scharakteryzowane strukturalnie (XRD, RS) i powierzchniowo (XPS, N<sub>2</sub>-BET, WF), a następnie zbadano ich podatność na spalanie (TPO-QMS, TGA/DTA). Dzięki sprzężeniu wyników uzyskanych za pomocą modelowania kwantochemicznego z wynikami eksperymentalnymi (SIMS, XPS) wykazano, że najważniejszym etapem w dopalaniu sadzy jest jego inicjacja. Wykazano również, że podatność sadz modelowych na spalanie nie zależy wprost od ich powierzchni właściwej, za to zależy od ich składu. Spalanie modelowych materiałów węglowych na katalizatorach modelowych (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) pozwoliło stwierdzić, że przesunięcie okna temperaturowego względem procesu niekatalitycznego zależy od rodzaju użytego katalizatora, wybranego typu kontaktu oraz sadzy modelowej. Sekwencja przesunięć okna temperaturowego spalania różnych sadz jest w dobrym przybliżeniu stała, niezależnie od zastosowanego katalizatora. Obserwacja ta pozwala na wybór jednej reprezentatywnej sadzy modelowej do dalszych badań: Printex 80. Wyniki tych

badan wstępnych dostarczyły przesłanek do postawienia hipotez badawczych i zaplanowania badań nad promocją potasem tlenków metali przejściowych.

Drugi etap stanowi rozwinięcie tematyki promocyjnej, przy czym szczególną uwagę zwrócono na lokalizację promotora potasowego względem matrycy tlenkowej ( $Mn_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ ). Zbadano (XRD, RS,  $N_2$ -BET, SEM/TEM, IR, WF, SR-TAD, TPO-QMS, TGA/DTA) szereg układów, w których sole potasu znajdowały się na powierzchni fazy aktywnej (promocja powierzchniowa) oraz tworzyły nowe fazy nanostrukturyzowanych tlenków mieszanych (promocja strukturalna) –  $KMn_4O_8$ ,  $KMn_8O_{16}$ ,  $KFeO_2$ ,  $K_2Fe_{22}O_{34}$ ,  $KCo_4O_8$ . W fazach tych jony potasu zajmowały pozycję w tunelach i płaszczyznach przewodnictwa. Badania na tym etapie doprowadziły do wyselekcjonowania najlepszych faz ( $KMn_4O_8$ ,  $KMn_8O_{16}$ ,  $KFeO_2$ ,  $K_2Fe_{22}O_{34}$ ), biorąc pod uwagę kryteria założone w celu pracy (aktywność katalityczną, stabilność, łatwość syntezy, dostępność i cena substratów, a także ekologiczność materiału).

Trzeci etap badań ukierunkowany był na cel praktyczny, jakim było opracowanie fazy aktywnej typu  $K_xM_yO_z$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) do katalitycznego dopalania cząstek sadzy w zakresie niskotemperaturowym. Obejmował on kompleksowe badania aktywności wyselekcjonowanych układów katalitycznych w różnych warunkach prowadzenia procesu. Zwieńczeniem badań było wykonanie testów na układach monolitycznych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych (filtr SiC-CDPF ładowany sadzą rzeczywistą z układu wydechowego silnika Diesla), podczas których pokazano, że aktywność najlepszych układów ( $KMn_4O_8$ ,  $KFeO_2$ ) jest porównywalna z aktywnością standardowego katalizatora cerowego. Wynik ten ma ogromne znaczenie, gdyż oznacza, że jest możliwe utrzymanie wysokiej aktywności przy jednoczesnym znacznym obniżeniu ceny katalizatora.

## **Wnioski**

Na podstawie przeprowadzonych w niniejszej pracy badań można sformułować następujące wnioski:

- katalizatory typu  $K_xM_yO_z$  obniżają okno temperaturowe spalania sadzy o 100-300°C;
- promocja potasem powoduje znaczne zwiększenie aktywności spineli ( $Mn, Fe, Co$ ), przy czym:
  - efekt ten silnie zależy od stężenia promotora i jego lokalizacji (wnętrze i powierzchnia);

- promocja powierzchniowa powoduje zmniejszenie różnic pomiędzy aktywnością w różnych typach kontaktu;
  - promocja strukturalna zazwyczaj jest bardziej efektywna niż powierzchniowa;
  - układy promowane powierzchniowo można opisać modelem katalizatora aktywującego tlen, a strukturalnie katalizatora mobilnego przy czym wykazano, że za mobilność odpowiada potas.
- dodatek NO powoduje zniesienie różnicy pomiędzy kontaktem ścisłym i luźnym poprzez tworzenie NO<sub>2</sub>;
  - efektywność spalania poszczególnych frakcji sadzy silnie zależy od rodzaju fazy aktywnej, zatem katalizator docelowy powinien być układem złożonym;
  - najaktywniejsze fazy (KFeO<sub>2</sub>, KMn<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) naniesiono na monolit SiC-DPF i zbadano ich aktywność w spalaniu rzeczywistej sadzy silnikowej, uzyskano parametry pracy porównywalne ze standardowym katalizatorem CeO<sub>2</sub>.