



Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

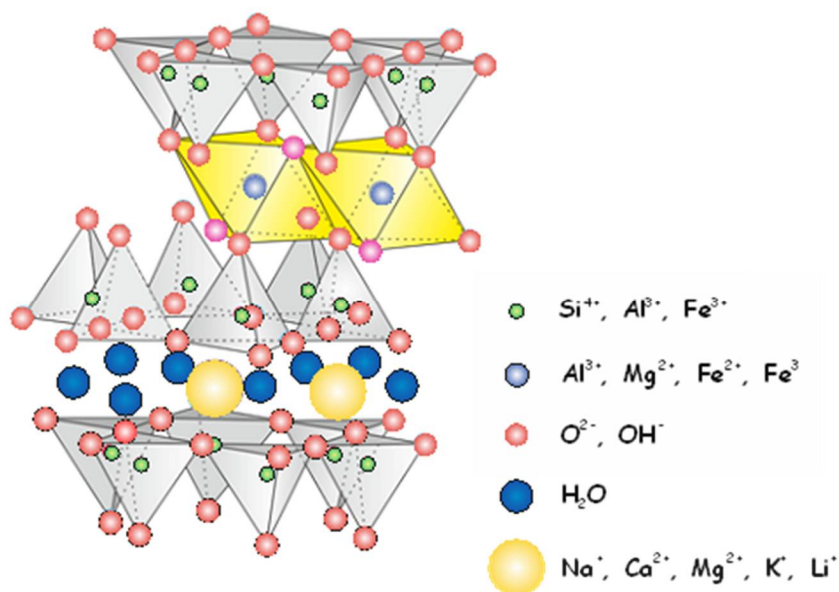
*Wspomagane hydrożelami podpórkowanie montmorylonitu
nanocząstkami Co_3O_4 do katalitycznego dopalania toluenu*

Anna Rokicińska

Promotor: prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski

Kraków 2017

Glinokrzemiany warstwowe stanowią bardzo atrakcyjną platformę do uzyskiwania katalizatorów wielu różnych reakcji chemicznych, wśród których wskazać można również całkowite utlenienie lotnych związków organicznych (LZO). Glinokrzemiany o strukturze smektytu (np. montmorylonit) są szeroko dostępnymi, tanimi i nietoksycznymi materiałami, których strukturę (Rys. 1) można modyfikować poprzez wprowadzenie różnorodnych prekursorów faz aktywnych katalitycznie.



Rys. 1. Struktura montmorylonitu

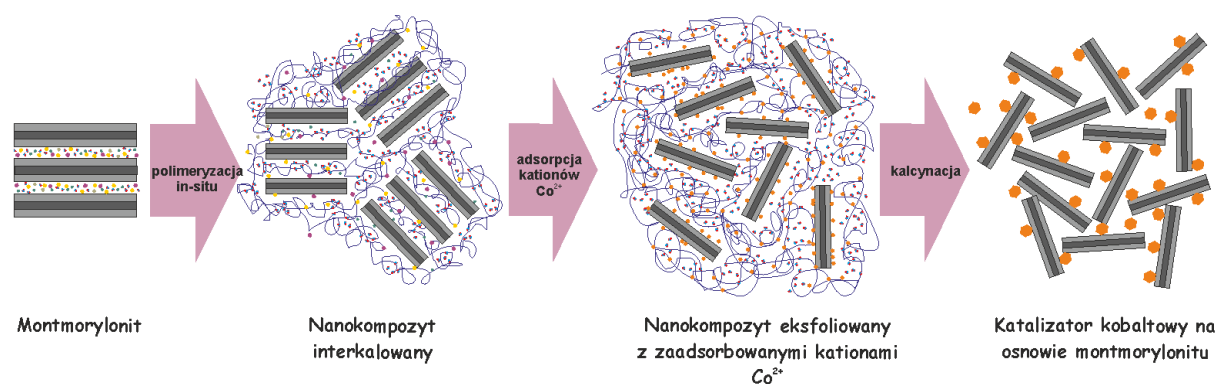
Ogólnie znany jest proces podpórkowania minerałów warstwowych prowadzący do generowania mezoporowatości, bardzo pożądanej z punktu widzenia dostępności powierzchniowych centrów aktywnych. Ograniczeniem tej ścieżki modyfikacji jest jednak niewielka liczba metali tworzących stabilne oligokationy, niezbędne jako prekursorzy w procesie podpierania. Jak pokazały badania podjęte w Zespole Technologii Organicznej UJ, możliwością wyeliminowania tych barier, a tym samym otwarciem struktury glinokrzemianowej na depozycję bardzo szerokiej palety różnych tlenków metali, jest wykorzystanie oryginalnej metody templatowania hydrożelami. W pierwszym etapie procesu tworzony jest kompozyt hydrożelowo-glinokrzemianowy o strukturze częściowo eksfoliowanej, który następnie poddany może zostać modyfikacji na drodze adsorpcji dowolnego typu kationów metali. W wyniku obróbki wysokotemperaturowej prowadzonej w atmosferze utleniającej w końcowej fazie syntezy, następuje eliminacja szablonu polimerowego i przekształcenie prekursora fazy aktywnej w stabilną termicznie postać tlenkową.

Katalityczne utlenianie LZO jest jedną z najefektywniejszych metod eliminacji tych toksycznych polutantów ze źródeł niskoemisyjnych, która obok technologii adsorpcyjnych może być na trwałe zaimplementowana w rozwiązaniach komercyjnych. Niemniej jednak do osiągnięcia właściwej skuteczności tego podejścia konieczne jest opracowanie odpowiednio aktywnych, selektywnych i stabilnych katalizatorów, które konwertowałyby cząsteczki LZO w stosunkowo niskich temperaturach, bez potrzeby energochłonnego podgrzewania układu. Większość prac badawczych skierowana jest w stronę rozwijania materiałów opartych na metalach szlachetnych, jednak ich cena i znaczna podatność na zatrucie w warunkach realnej pracy powodują, że coraz częściej testuje się tańsze i stabilniejsze katalizatory tlenkowe. Zaprezentowana praca wpisuje się w ten nurt poszukiwań oferując nową metodykę konstrukcji układów zawierających nanocząstki fazy Co_3O_4 zdyspergowane w strukturze częściowo eksfoliowanego glinokrzemianu warstwowego (montmorylonitu), których synteza oparta jest na przedstawionej powyżej technice templatowania hydrożelami.

Planując opracowanie optymalnej ścieżki syntezy katalizatorów kobaltowych na osnowie montmorylonitu w pierwszej kolejności zdefiniowano właściwości, jakimi powinna cechować się faza kobaltowa zdeponowana na podłożu glinokrzemianowym, aby efektywnie katalizować utlenienie toluenu. Węglowodór ten został wybrany jako molekula-sonda testowana w ramach pracy, która reprezentuje szeroką gamę różnych związków aromatycznych zaliczanych do LZO. Badania pilotowe wykonano w odniesieniu do układów modelowych, w których fazę aktywną osadzono na powierzchni zeolitu β o dobrze zdefiniowanej strukturze, teksturze oraz kwasowości. Zaproponowana metoda depozycji poskutkowała wygenerowaniem różnego typu form powierzchniowych. Obok kationów Co^{2+} wbudowanych w pozycje szkieletowe, otrzymano również klastery i krystality faz tlenkowych, w tym przede wszystkim nanocząstki Co_3O_4 . Badania poprowadzono w stronę kontroli kwasowości podłoża zeolitowego (różny moduł krzemowy stosowanego nośnika) oraz ilości/dyspersji fazy kobaltowej. Przy użyciu warsztatu komplementarnych metod charakterystyki fizykochemicznej stwierdzono, iż obecność centrów kwasowych pochodzących od kationów Al^{3+} obecnych w strukturze zeolitu prowadzi do promowania ścieżek ubocznych reakcji konwersji toluenu w kierunku jego dealkilacji, przez co obniżona zostaje selektywność procesu. Z drugiej strony, za aktywność układu odpowiedzialna jest faza spinelowa Co_3O_4 , która zdeponowana w odpowiedniej ilości uzyskuje właściwy stopień dyspersji determinujący łatwość redukcji, co jest warunkiem koniecznym do zapewnienia wysokiej efektywności działania tego typu katalizatorów.

Autorska metoda syntezy katalizatorów kobaltowych na osnowie glinokrzemianowej (Rys. 2), opracowana w ramach niniejszej pracy doktorskiej, oparta została na wykorzystaniu

naturalnego bentonitu zawierającego warstwy montmorylonit jako podłoża, które modyfikowane było w pierwszej kolejności przez wprowadzenie poli(kwasu akrylowego) z uformowaniem kompozytu glinokrzemianowo-hydrożelowego Mt-PAA.



Rys. 2. Schemat syntezy katalizatorów tlenkowych Co_3O_4/Mt

W odróżnieniu od szeroko opisywanych w literaturze układów kompozytowych, w tym szczególnym przypadku otrzymano materiał zawierający relatywnie dużą ilość części mineralnej (w założeniu 50 % mas.). Syntezę przeprowadzono na drodze polimeryzacji rodnikowej w wodnej zawieszynie cząstek glinokrzemianu zawierającej rozpuszczony monomer (kwas akrylowy – AA). Wykonane badania pozwoliły ustalić optymalny czas wstępnego kontaktu roztworu AA z zawieszonymi cząstkami montmorylonitu na 6 godzin, w trakcie którego dochodziło do efektywnej interkalacji polarnych molekuł monomeru do galerii międzywarstwowych glinokrzemianu. Z drugiej strony, dobrano również stężenie roztworu AA pozwalające na skuteczne wbudowanie cząsteczek monomeru do przestrzeni międzywarstwowych montmorylonitu. Badania metodami spektroskopowymi oraz analizy termicznej pokazały, iż AA jest interkalowany w formie niezdysonowanej wiążąc się z warstwami minerału przez mostki wodorowe. Polimeryzacja wprowadzonego do przestrzeni międzywarstwowych kwasu akrylowego prowadzi do częściowej eksfoliacji struktury. Proces ten najlepiej prowadzić w roztworze o stężeniu 6 % mas. AA.

Otrzymany kompozyt Mt-PAA poddano modyfikacji na drodze adsorpcji jonów Co^{2+} z wodnego roztworu azotanu(V) kobaltu(II). Proces prowadzono w kontrolowanych warunkach pH, którego poziom determinował obserwowany mechanizm depozycji. Największą efektywność adsorpcji odnotowano w zakresie relatywnie wysokich pH, przy czym w stosowanym stężeniu roztworu osiągnięcie poziomu 9,0 skutkowało wytrącaniem fazy wodorotlenkowej. Wykonane badania pokazały, że materiały przygotowane w oparciu o kontrolowany proces adsorpcji różnią się znacząco od tego zsyntetyzowanego z udziałem

procesu precypitacji. W trakcie adsorpcji dochodzi do oddziaływania jonów Co^{2+} ze zdysocjowanymi grupami karboksylowymi obecnymi w łańcuchach polimerowych. Taki przebieg depozycji gwarantuje wysoki stopień dyspersji prekursora fazy aktywnej w przeciwieństwie do strącania, w trakcie którego kumulowany jest on głównie na zewnętrznej powierzchni materiału glinokrzemianowego w postaci większych agregatów. Skutkiem różnic w dystrybucji jonów Co^{2+} w strukturze kompozytu Mt-PAA jest uzyskanie odmiennych wielkości krystalitów fazy Co_3O_4 uformowanej w wyniku obróbki termicznej. Odpowiednie właściwości redoksove nanocząstek spinelowych wpływają na ich aktywność katalityczną w reakcji dopalania toluenu, która jak pokazały przeprowadzone badania przebiega w myśl mechanizmu Marsa-van Krevelena.

Ważnym obszarem poszukiwań zrealizowanych w ramach przedstawionej pracy doktorskiej był dobór odpowiednich warunków osadzania jonów Co^{2+} w montmorylonie templatowanym hydrożelem (PAA). Oprócz wspomnianego powyżej poziomu pH w trakcie optymalizacji przebadano również wpływ objętości i stężenia roztworu azotanu(V) kobaltu(II) użytego do modyfikacji, jak również rodzaju czynnika kontrolującego odczyn roztworu. Ostatni z wymienionych czynników był o tyle istotny, iż prowadził do wbudowywania dodatkowych składników do tworzonego finalnie katalizatora w postaci jonów alkalicznych (sodowych lub potasowych). Zastąpienie NaOH i KOH przez wodny roztwór amoniaku na etapie kontroli pH procesu adsorpcji umożliwiło termiczny rozkład, podczas kalcynacji, jonów NH_4^+ wprowadzonych do struktury kompozytu. Niestety, jak stwierdzono na podstawie przeprowadzonych badań, użycie roztworu amoniaku skutkuje tworzeniem form kompleksowych, które prowadzą do uzyskania prekursora fazy kobaltowej nie gwarantującego odpowiednich właściwości redoksowych wykazywanych przez finalny produkt, co z kolei przekłada się negatywnie na aktywność katalityczną.

W końcowym etapie badań przeprowadzono próby dotowania układów $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Mt}$ promotorami strukturalnymi (Al) lub elektronowymi (Mn, Ce). Strategia depozycji opierała się na równoczesnej adsorpcji jonów Co^{2+} i $\text{Me}^{2+/3+}$ (Me = Al, Mn, Ce) z użyciem opracowanego kompozytu Mt-PAA. Wykazano, że promotor glinowy spełnia swoją rolę w efektywniejszym otwieraniu struktury porowatej modyfikowanych materiałów, jednak formując mieszane tlenki Co-Al o strukturze spinelowej obniża aktywność układu (zmniejsza się redukowalność fazy kobaltowej, której właściwy poziom jest konieczny przy transferze tlenu sieciowego). Z drugiej strony, zarówno Ce, jak i Mn wykazały znacząco większą aktywność w testowanej reakcji. Zauważono jednak, że zaproponowana metoda depozycji skutkuje zbyt dużą wydajnością adsorpcji jonów Ce^{3+} , które wygrywają z łatwością konkurencję w zajmowaniu centrów

adsorpcyjnych z kationami Co^{2+} . Skutkiem tego efektu jest zubożenie katalizatorów w aktywną formę tlenku kobaltu, którego nie rekompensuje aktywność uformowanego CeO_2 . Zdecydowanie najlepsze wyniki odnotowano dla układów zawierających mangan. Ten promotor wykazujący efekt synergiczny okazał się bardzo cennym dodatkiem pozwalającym przy zachowaniu porównywalnej aktywności obniżyć zawartość fazy aktywnej w katalizatorze.

Podsumowując przeprowadzone badania należy stwierdzić, iż opracowane materiały są bardzo atrakcyjnymi układami, które mogą znaleźć zastosowanie w komercyjnych technologiach stosowanych do eliminacji LZO. Na uwagę zasługuje wysoka selektywność i stabilność ich działania. Można je zawdzięczać niskiej kwasowości powierzchni nośnika oraz zabezpieczeniu nanocząstek fazy aktywnej przed spiekaniem przez wysoko zdyspergowane pakiety glinokrzemianowe. Obok katalizatorów czysto kobaltowych dalsze prace należy skoncentrować na preparatach dotowanych manganem, które stanowią poważną szansę na obniżenie kosztów produkcji katalizatorów do dopalania LZO opartych na częściowo eksfoliowanych glinokrzemianach warstwowych.

Dorobek naukowy

PUBLIKACJE ORYGINALNE

1. P. Natkański, P. Kuśtrowski, A. Białas, A. Wach, **A. Rokicińska**, M. Kozak, L. Lityńska-Dobrzyńska, „*Hydrogel template-assisted synthesis of nanometric Fe₂O₃ supported on exfoliated clay*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 221 (2016) 212-219, IF=3,615
2. A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, D. Macina, P. Kuśtrowski, **A. Rokicińska**, M. Michalik, L. Chmielarz, „*MCM-41 modified with iron by template ion-exchange method as effective catalyst for DeNO_x and NH₃-SCO processes*”, *Chemical Engineering Journal* 295 (2016) 167-180, IF=6,216
3. **A. Rokicińska**, P. Natkański, B. Dudek, M. Drozdek, L. Lityńska-Dobrzyńska, P. Kuśtrowski, „*Co₃O₄-pillared montmorillonite catalysts synthesized by hydrogel-assisted route for total oxidation of toluene*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 195 (2016) 59-68, IF=9,446
4. M. Reli, M. Kobielski, L. Matejová, S. Danis, W. Macyk, L. Obalová, P. Kuśtrowski, **A. Rokicińska**, K. Koci, „*TiO₂ Processed by pressurized hot solvents as a novel photocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide*”, *Applied Surface Science* 221 (2016) 212-219, IF=3,387
5. P. Natkański, **A. Rokicińska**, A. Wach, M. Drozdek, B. Dudek, L. Lityńska-Dobrzyńska, P. Kuśtrowski, „*Physicochemical properties of hydrogel template-synthesized copper(II) oxide-modified clay influencing its catalytic activity in toluene combustion*”, *RSC Advances* 6 (2016) 100373-100382, IF=3,108
6. **A. Rokicińska**, M. Drozdek, B. Dudek, B. Gil, P. Michorczyk, D. Brouri, S. Dzwigaj, P. Kuśtrowski, „*Cobalt-containing BEA zeolite for catalytic combustion of toluene*”, *Applied Catalysis B: Environmental* 212 (2017) 59-67, IF=9,446
7. M. Leżańska, A. Olejniczak, **A. Rokicińska**, P. Kuśtrowski, J. Lukaszewicz, „*Type A and B gelatin as precursors of silicatemplated porous carbon with a specified number of nitrogen-and oxygen-containing functionalities*”, *Materials Express* 7 (2017) 123-133, IF=2,062
8. M. Davi, G. Ogutu, F. Schrader, **A. Rokicińska**, P. Kuśtrowski, Adam Slabon, „*Enhancing Photoelectrochemical Water Oxidation Efficiency of WO₃/α-Fe₂O₃ Heterojunction Photoanodes by Surface Functionalization with CoPd Nanocrystals*”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, w druku, DOI: 10.1002/ejic.201700952, IF=2,444

ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH

1. P. Kuśtrowski, P. Natkański, **A. Rokicińska**, E. Witek, „*Polymer hydrogel-clay (nano)composites*”, oczekuje po akceptacji na druk w wydawnictwie Springer, współautorstwo rozdziału w monografii pt. „*Polymer Gels: Science and Fundamentals*”