

Abstrakt

Stabilizované kovové nanočástice jsou významnou skupinou katalyzátorů, díky jejich vysoké aktivitě v redoxních reakcích a širokému uplatnění v mnoha průmyslových procesech. Nanočástice nicméně často trpí deaktivací v důsledku shlukování za reakčních podmínek, tzv. sintrací. Jednou z uznávaných a účinných strategií pro prevenci sintrování je nanosení nanočástic na zeolitové matrice, čímž se zvyšuje jejich stabilita. Cílem mé doktorské práce bylo navrhnout a syntetizovat kovové nanočástice stabilizované zeolitem (příprava materiálů metal@zeolit). Základní experimentální metodou v této práci byla elektronová mikroskopie. Tuto metodu jsem použil k prozkoumání struktury, umístění a stability kovových částic. Syntetizované materiály typu metal@zeolit byly použity jako modelové systémy pro podrobné zkoumání interakcí mezi kovem a zeolitovými nosiči. Připravené materiály byly také zkoumány jako heterogenní katalyzátory při hydrogenaci benzonitrilu a suché reformaci metanu. Moje práce pokrývala následující aspekty:

- i) Rh nanočástice byly inkorporovány do hierarchických zeolitových materiálů (Rh@IPCs) prostřednictvím swellingu (bobtnání) vrstevnatého zeolitového prekurzoru IPC-1P. Morfologie a porozita připravených materiálů byly laděny změnou délky použitých surfaktantů. Překvapivě, použití surfaktantu s nejdelším uhlovodíkovým řetězcem (dokosyltrimethylamoniumhydroxid) vedlo k dosud neznámému materiálu označovanému jako Rh@IPC_C22. V tomto katalyzátoru byly vrstvy neuspořádaně naskládány, čímž tvořily mezopóry mezi vrstvami. Rh nanočástice v různých Rh@IPC mají vlastnosti vhodné pro katalytické využití, jako jsou malá velikost částic, homogenní distribuce a odolnost proti sintrování. In-situ zahříváním v STEM mikroskopu byla sledována tepelná stabilita Rh nanočástic v Rh@IPC_C22, včetně jejich umístění, mobility a růstu při zahřívání od pokojové teploty až na 750 °C po dobu 6 hodin. Průměrné velikosti Rh nanočástic se zvýšily po zahřívání pouze mírně (přibližně o 5%), což prokázalo jejich vynikající odolnost proti sintrování. Dále byly různé materiály Rh@IPC zkoumány při hydrogenaci benzonitrilu, přičemž velikosti Rh částic se během reakce nezvětšily významně, i po třech katalytických cyklech. Pro vysvětlení vynikající odolnosti proti sintrování nanočástic Rh zakotvených na vrstvách IPC jsme analyzovali

připravené materiály pomocí XPS a FT-IR spektroskopie (s molekulou CO jako testovací molekulou). Ty nám umožnily popsat oxidační stavy Rh v různých materiálech. Teoretické simulace (DFT) byly provedeny k popsání vazby Rh částic na vrstvách IPC-1P, zejména na jejich povrchových silanolech. Dospěli jsme k závěru, že povrchové silanoly vrstev IPC-1P stabilizovaly Rh nanočástice. Potvrdili jsme, že silanoly mohou silně ukotvit Rh částice a stabilizovat je i při vysokých teplotách.

ii) Komerčně dostupné zeolity USY byly dealuminovány k přípravě deAl-USY materiálů z vysokým obsahem silanolových skupin a použity jako nosič pro Pd nanočástice. Syntéza Pd@USY a Pd@deAl-USY byla provedena prostřednictvím jednoduchých impregnačních procesů. Analýza STEM ukázala, že Pd částice byly rovnoměrně rozmístěné v krystalech zeolitu. Byly provedeny in-situ zahřívací experimenty STEM k prozkoumání tepelné stability Pd nanočástic v různých materiálech. Průměrné velikosti Pd v Pd@USY se rychle zvětšovaly (od 1,55 nm na 4,03 nm) při zahřívání od pokojové teploty na 700 °C po dobu 4 hodin. Na rozdíl od Pd@USY vykazoval Pd@deAl-USY relativně nízký růst (od 2,49 nm na 3,28 nm) průměrných velikostí Pd při stejných experimentálních podmínkách. Tento „protisintrovací efekt“ u Pd@deAl-USY byl pozorován i při katalytické reformaci metanu. Během nepřetržitého 72-hodinového testu Pd@deAl-USY prokázal odolnost proti deaktivaci ve srovnání s Pd@USY. Na základě spektroskopických analýz (včetně NMR v pevné fázi, XANES a XPS) Pd@deAl-USY a Pd@USY v redukované a oxidované formě jsem potvrdil, že zlepšená tepelná stabilita Pd byla způsobena zvýšenou interakcí kovu se silanoly. Nosiče připravené demetalací zlepšily odolnost proti sintrování ukotvených kovových nanočástic.

iii) Bylo provedeno TEM studium ke zkoumání interakcí mezi kovem a zeolitem v materiálech skládajících se z bimetalických platina-cérium (Pt-Ce) slitinových částic zakotvených na degalovaných hierarchických zeolitech **MFI**. ADF-STEM mikroskopie spolu s EDS analýzou byly použity k analýze struktury a chemického složení těchto materiálů. Srovnání ADF-STEM obrazů čerstvých a použitých katalyzátorů potvrdilo vysokou stabilitu Pt-Ce nanočástic díky interakcím kovu se silanoly. Dále jsme zkoumali vliv obsahu hliníku a přítomnosti různých kationtů na velikosti Rh částic v aluminosilikátu ***BEA**. Analýzy ADF-STEM obrazů Rh@H-BEA a Rh@Na-BEA ukázaly, že

typ přítomných kationtů a Si/Al poměry zeolitů neměly významný vliv na velikosti a stabilitu ukotvených kovových nanočástic.

