



**Zakład Chemii Nieorganicznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

***Nanostrukturalne katalizatory na bazie spinelu kobaltowego:  
relacja pomiędzy strukturą a właściwościami redokсовymi  
i katalitycznymi w procesach z udziałem małych cząsteczek  
o znaczeniu środowiskowym***

**Camillo Hudy**

Promotorzy

prof. dr hab. Zbigniew Sojka

dr hab. Jakub Szlachetko, prof.

UJ

Kraków, 2023



---

## Podziękowania

Pragnę wyrazić moje szczerze Podziękowania dla promotora, profesora Zbigniewa Sojki, który wziął mnie pod swoje skrzydła, prowadził w trakcie realizacji badań jak i podczas redakcji niniejszej rozprawy. Dziękuję za motywację, cierpliwość, wiarę w moje zdolności, pokazanie, że nie ma rzeczy niemożliwych, a także liczne rozmowy na tematy naukowe oraz te mniej formalne, które zawsze inspirowały do pogłębiania wiedzy i szukania prawdy. Podziękowania składam również na ręce mojego drugiego promotora, profesora Jakuba Szlachetko, szczególnie za pomoc z pomiarami synchrotronowymi i interpretacją wyników.

Wielkie Dzięki kieruje do Współpracowników z obecnej i byłej grupy badawczej: Aneta, Bartosz, Joanna, Kamila, Leszek, Monika, Paulina, zarówno za pomoc w osiągnięciu biegłości w technikach badawczych jak również i pełne pasji i poświęcenia rozmowy. Szczególnie cenię czas, w którym, wspólnymi siłami zmagaliśmy się z przeciwnościami na tej samej płaszczyźnie. Przede wszystkim Bartoszowi i Leszkowi, którzy do samego końca walczyli, poszukując dzielnie kolejnych potknięć edytorskich. Podziękować chciałbym również byłym współlokatorom z biura, mieszającego się w najodleglejszych krańcach budynku: Anna, Ilona, Wojciech.

Dziękuję Grupie osób z zaprzyjaźnionego wydawnictwa, Paulinie, Oli, Annie i reszcie, szczególnie za receptę na troski dnia codziennego.

Dziękuję Zespołowi z obecnego miejsca pracy, za zapewnienie dogodnych warunków, w których mogłem dokończyć tak ważne dla mnie przedsięwzięcie.

Szczególnie Dziękuję moim najbliższym: Magdalenie, Oskarowi, Maciejowi, Dagmarze, Jasiowi, Tomaszowi, Barbarze, Pawłowi, za wspieranie mnie w kluczowych momentach, cierpliwość, słowa wsparcia i otuchy. Za wiarę, gdy wątpiłem najbardziej. Wasza troska i obecność była kluczowa, wobec tego z czym się mierzyłem i co udało mi się osiągnąć.

Podziękowania składam na ręce Pani Zofii Skurnóg, za rozbudzenie pasji, do tej pięknej nauki.

Największe wyrazy Szacunku i Podziękowania, należą się moim rodzicom. Mamo, Tato, Dziękuję, szczególnie za cierpliwość, za obecność, niekończące się wsparcie, wiarę, słowa otuchy i udzieloną mi możliwość nauki i rozwoju. Nieocenione jest uczucie, gdy wiem, że cel, który osiągnąłem napawa was dumą.

Dziękuję wszystkim którzy w jakikolwiek sposób zaznaczyli swoją obecność, a których nie wymieniłem z imienia. Wszystkim Osobom, których obecność kształtowała rzeczywistość, zarówno w życiu prywatnym jak i zawodowym, a które zawsze będą ciepło wspominać. Dziękuję wszystkim, gdyż wierzę, że tak naprawdę jesteśmy sumą wszystkich odbytych rozmów, doświadczeń, popełnionych błędów jak i wyciągniętych wniosków.

---



Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej. Doktorant był stypendystą Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich „*Fizyczne, Chemiczne i Biofizyczne Podstawy Nowoczesnych Technologii Inżynierii Materiałowej*” FCB.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Badania zawarte w niniejszej pracy doktorskiej stanowiły część projektu pt. „Wielowartościowe tlenki metali przejściowych jako katalizatory redoksowe - od badań podstawowych do projektowanych właściwości i reaktywności katalitycznej” dofinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu Opus, na podstawie decyzji nr UMO-2017/27/B/ST4/01155.

---

## Spis treści

<b>PODZIĘKOWANIA</b> .....	<b>3</b>
<b>STRUKTURA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ</b> .....	<b>8</b>
<b>CZĘŚĆ LITERATUROWA</b> .....	<b>10</b>
<b>1. GAZOWE ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA – MAŁE CZĄSTECZKI CIEPLARNIANE</b> .....	<b>10</b>
<b>2. CHEMIA KATALITYCZNA GAZÓW CIEPLARNIANYCH</b> .....	<b>11</b>
2.1. METAN, CH <sub>4</sub> .....	12
2.2. TLENEK AZOTU (I), N <sub>2</sub> O .....	15
<b>3. REAKCJA CO-PROX</b> .....	<b>18</b>
<b>4. PODSUMOWANIE</b> .....	<b>22</b>
<b>5. SPINELE JAKO MATERIAŁY AKTYWNE KATALITYCZNIE</b> .....	<b>23</b>
5.1. STRUKTURA SPINELI.....	24
5.2. SPINEL KOBALTOWY.....	28
5.2.1. <i>Morfologia spineli</i> .....	29
5.2.2. <i>Powierzchniowe reaktywne formy tlenu</i> .....	31
5.2.3. <i>Powstawanie wakancji tlenowych</i> .....	33
5.2.4. <i>Domieszkowany spinel kobaltowy</i> .....	35
<b>CEL PRACY</b> .....	<b>37</b>
<b>CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</b> .....	<b>39</b>
<b>6. METODYKA PRAC BADAWCZYCH</b> .....	<b>39</b>
6.1. MATERIAŁY.....	39
6.2. SYNTEZA KATALIZATORÓW SPINELOWYCH .....	39
6.2.1. <i>Metoda strąceniowa</i> .....	39
6.2.2. <i>Metoda hydrotermalna</i> .....	40
6.2.3. <i>Metoda spaleniowa</i> .....	40
6.2.4. <i>Impregnacja na sucho</i> .....	41
6.3. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA BADANYCH KATALIZATORÓW .....	42
6.4. ZASTOSOWANE METODY CHARAKTERYSTYKI FIZYKOCHEMICZNEJ .....	43
6.4.1. <i>Skład chemiczny</i> .....	43
6.4.2. <i>Skład fazowy</i> .....	45
6.4.3. <i>Charakterystyka morfologiczna</i> .....	46
6.4.4. <i>Pomiary przewodnictwa elektrycznego i pracy wyjścia</i> .....	47
6.4.5. <i>Badania metodami temperaturowo-programowanymi</i> .....	51
<b>7. NANOSTRUKTURALNY SPINEL KOBALTOWY O KONTROLOWANEJ MORFOLOGII: SYNTEZA I MECHANIZM WZROSTU KRYSZTAŁITÓW</b> .....	<b>53</b>
7.1. BADANIA PRZESIEWOWE .....	53
7.2. BADANIA MECHANISTYCZNE SYNTEZY SPINELU KOBALTOWEGO W WARUNKACH HYDROTERMALNYCH .....	57
7.2.1. <i>Morfologia heksaedryczna</i> .....	57
7.2.2. <i>Morfologia oktaedryczna</i> .....	61
7.3. MECHANIZM WZROSTU KRYSZTAŁÓW O MORFOLOGII HEKSAEDRYCZNEJ.....	65
7.4. MECHANIZM WZROSTU KRYSZTAŁÓW O MORFOLOGII OKTAEDRYCZNEJ .....	69

---

<b>8. BADANIE WPŁYWU MORFOLOGII NA WŁAŚCIWOŚCI REDOKSOWE I REAKTYWNOŚĆ KATALITYCZNĄ SPINELU KOBALTOWEGO .....</b>	<b>72</b>
8.1. WPŁYW KSZTAŁTU NANOKRYSTAŁÓW $Co_3O_4$ NA AKTYWNOŚĆ REDOKSOWĄ .....	72
8.2. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE EUHEDRYCZNYCH KATALIZATORÓW $Co_3O_4$ .....	76
8.3. PODSUMOWANIE.....	88
<b>9. SPINEL KOBALTOWY DOMIESZKOWANY JONAMI LITU I BORU .....</b>	<b>92</b>
9.1. BADANIA PRZESIEWOWE .....	92
9.1.1. <i>Synteza i charakterystyka domieszkowanych spineli</i> .....	92
9.1.2. <i>Aktywność katalityczna spineli domieszkowanych Li i B – testy przesiewowe</i> .....	99
9.1.3. <i>Selekcja układów do dalszych badań</i> .....	105
9.2. DOTOWANIE JONAMI LITU SPINELU KOBALTOWEGO O MORFOLOGII HEKSAEDRYCZNEJ. ....	108
9.2.1. <i>Synteza i charakterystyka katalizatorów</i> .....	108
9.2.2. <i>Mechanizm wbudowywania się jonów litu</i> .....	115
9.3. WPŁYW DOMIESZKOWANIA NA AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNĄ .....	117
9.3.1. <i>Kinetyka reakcji <math>deN_2O</math> – eksperymenty politermiczne i schodkowe</i> .....	117
9.3.2. <i>Kinetyka reakcji <math>deN_2O</math> – eksperymenty izotermiczne</i> .....	123
9.3.3. <i>Podwójne dotowanie heksaedrycznego <math>Co_3O_4</math> jonami litu i potasu</i> .....	126
9.3.4. <i>Dyskusja i podsumowanie wyników</i> .....	131
<b>10. SPINELE MIESZANE – CHARAKTERYSTYKA I WPŁYW DOMIESZKOWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI REDOKSOWE .....</b>	<b>136</b>
10.1. OTRZYMYWANIE MIESZANYCH KATALIZATORÓW SPINELOWYCH.....	136
10.2. CHARAKTERYSTYKA MIESZANYCH SPINELI .....	136
10.2.1. <i>Skład chemiczny</i> .....	136
10.2.2. <i>Skład fazowy</i> .....	142
10.3. DYSKUSJA WYNIKÓW .....	149
10.4. WŁAŚCIWOŚCI REDOKS – REDUKOWALNOŚĆ SPINELI MIESZANYCH.....	151
<b>11. PREFERENCYJNE UTLENIANIE CO W STRUMIENIU <math>H_2</math> NA MIESZANYCH KATALIZATORACH SPINELOWYCH – CZYNNIKI STERUJĄCE AKTYWNOŚCIĄ I ROZWAŻANIA MECHANISTYCZNE.....</b>	<b>157</b>
11.1. WPROWADZENIE .....	157
11.2. AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA .....	157
11.3. WPŁYW STRUKTURY ELEKTRONOWEJ MIESZANYCH SPINELI NA AKTYWNOŚĆ .....	164
11.4. BADANIA IZOTOPOWE .....	168
11.5. ROZWAŻANIA MECHANISTYCZNE .....	172
11.5.1. <i>Wprowadzenie</i> .....	172
11.5.2. <i>Badania mechanizmu reakcji CO-PROX – Pomiar referencyjne</i> .....	174
11.5.3. <i>Analiza mechanistyczna reakcji CO-PROX</i> .....	177
11.5.4. <i>Szczegółowa dyskusja wyników</i> .....	185
11.5.5. <i>Symulacja składu izotopowego – rozstrzygnięcie mechanizmu PROX</i> .....	191
11.5.6. <i>Podsumowanie mechanizmu reakcji CO-PROX</i> .....	195
<b>12. PODSUMOWANIE I NAJWAŻNIEJSZE WNIOSKI .....</b>	<b>198</b>
<b>ANEKS .....</b>	<b>204</b>
<b>DOROBEK NAUKOWY .....</b>	<b>227</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>229</b>

---

## Struktura Rozprawy Doktorskiej

Niniejsza rozprawa doktorska została zredagowana z podziałem na dwie główne części: część literaturową (Rozdziały 1–5) oraz część doświadczalną, która z kolei dzieli się na rozdział poświęcony metodyce badawczej (Rozdział 6) oraz część poświęconą przedstawieniu wyników eksperymentalnych wraz z ich dyskusją (Rozdziały 7–11).

W części literaturowej omówiono pokrótce małe cząsteczki o znaczeniu środowiskowym wpływające na efekt cieplarniany jak również związek z katalizą środowiskową. Przeprowadzono również przegląd środowiskowych procesów katalitycznych, układy katalityczne ze szczególnym opisem materiałów spinelowych, będących przedmiotem niniejszej rozprawy.

Część doświadczalną rozpoczyna Rozdział 6, w którym przedstawiono spis badanych materiałów, opis metod ich syntezy oraz opis technik fizykochemicznej charakterystyki.

Część wynikową otwiera Rozdział 7, dotyczący optymalizacji syntezy hydrotermalnej w kierunku otrzymania kryształów spinelu kobaltowego o kontrolowanej morfologii. Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały zawarte w artykule naukowym, zatytułowanym: *Hydrothermal Synthesis of Euhedral Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals via Nutrient-Assisted Topotactic Transformation of the Layered Co(OH)<sub>2</sub> Precursor under Anoxic Conditions: Insights into Intricate Routes Leading to Spinel Phase Development and Shape Perfection*, opublikowanym w czasopiśmie *Crystal Growth and Design*.

Katalizatory otrzymane metodą omówioną w poprzednim rozdziale zostały przebadane pod kątem własności redoksowych, a wyniki przedstawiono w Rozdziale 8. Przedstawiano zależność aktywności układów od fasetowania ze szczegółowym opisem utleniania metanu. Część wyników zostało opublikowanych w artykule *Total oxidation of lean methane over cobalt spinel nanocubes – Mechanistic vistas gained from DFT modeling and catalytic isotopic investigations* w czasopiśmie *Catalysis Today*.

W Rozdziale 9 zbadano wpływ domieszkowania spinelu kobaltowego jonami litu, boru oraz potasu co opisano. Matrycę spinelową stanowiły kryształy Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



morfologii rombikubooktaedrycznej oraz heksaedrycznej. Celem tej części pracy było zbadanie wpływu domieszkowania na zmiany właściwości elektrodonorowych i katalitycznych, w reakcji rozkładu  $N_2O$ , skorelowane z pracą wyjścia katalizatorów.

W Rozdziale 10, przedstawiono syntezę oraz charakterystykę fizykochemiczną mieszanych katalizatorów spinelowych, dotowanych kationami  $3d^n$ : Cr, Mn, Fe, Ni, Cu oraz Zn. Kontrolowana modyfikacja struktury pozwoliła na zbadanie właściwości strukturalnych i elektronowych związanych z redukowalnością katalizatorów oraz aktywnością i selektywnością w reakcji w procesie selektywnego utleniania tlenu węgla (II) w strumieniu wodoru (CO-PROX). Wyniki zostały opublikowane w artykule pt.: *Catalytic performance of mixed  $M_xCo_{3-x}O_4$  ( $M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn$ ) spinels obtained by combustion synthesis for preferential carbon monoxide oxidation (CO-PROX): insights into the factors controlling catalyst selectivity and activity* w czasopiśmie Catalysis Science and Technology.

Rozdział 11 poświęcono izotopowym badaniom mechanistycznym, które wieńczy opracowanie szczegółowego mechanizmu reakcji CO-PROX, wsparte modelowaniem ewolucji składu izotopowego w funkcji selektywności. Wyniki zostały opublikowane w artykule *Isotopic evidence for the tangled mechanism of the CO-PROX reaction over mixed and bare cobalt spinel catalysts* w czasopiśmie Catalysis Science and Technology.

Rozdziale 12 stanowi zbiorcze podsumowanie wyników przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej badań wraz z wyszczególnieniem najważniejszych wniosków.

Na końcu rozprawy zamieszczono Aneksie z informacjami uzupełniającymi, dorobek naukowy oraz bibliografię.

## CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 1. Gazowe zanieczyszczenia środowiska – małe cząsteczki cieplarniane

Zwiększona emisja gazów cieplarnianych (GHG, z ang. *greenhouse gasses*), spowodowana działalnością człowieka, jest odpowiedzialna za zmiany klimatu i odnotowywane anomalie pogodowe, w wyniku nadmiernej absorpcji promieniowania podczerwonego i zmiany w gospodarce energetycznej Ziemi<sup>[1]</sup>. Do głównych gazów cieplarnianych należy metan (CH<sub>4</sub>), podtlenek azotu (N<sub>2</sub>O) oraz dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>), będące przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej, jak również para wodna (H<sub>2</sub>O), ozon (O<sub>3</sub>) i inne gazy.

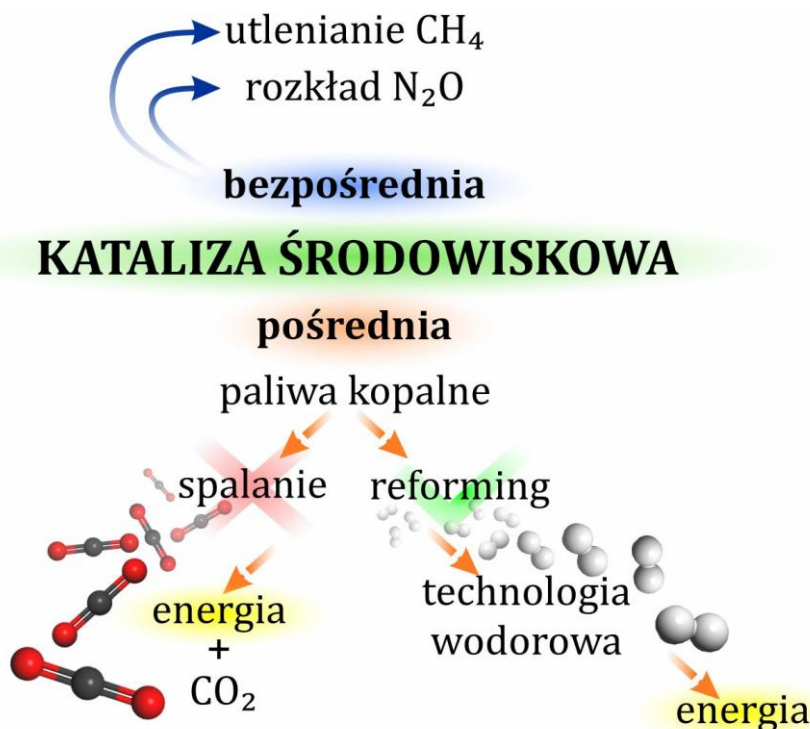
Pomimo iż jedynie ¼ globalnego efektu cieplarnianego przypisywana jest GHG, a pozostałe 75% efektu wynika z obecności w atmosferze pary wodnej, to gazy cieplarniane odpowiedzialne są za pogłębienie się niezrównoważenie bilansu energetycznego Ziemi, a co za tym idzie, podwyższenie temperatury i wynikających z tego faktu konsekwencji klimatycznych i gospodarczych. Porównując współczynnik potencjału cieplarnianego CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> (GWP z ang. *Global Warming Potential*), odpowiadający energii absorbowanej przez ekwiwalent masy dwutlenku węgla na przestrzeni 100 lat (GWP dla CO<sub>2</sub> = 1), 1 tona emitowanego do atmosfery CH<sub>4</sub> odpowiada 27.9 ton emitowanego CO<sub>2</sub> przy czym dla 1 tony N<sub>2</sub>O, ekwiwalent masowy CO<sub>2</sub> wynosi 273 tony<sup>[2]</sup>. Przez ostatnie dekady, odnotowuje się znaczny wzrost zawartości tych gazów w atmosferze<sup>[3]</sup>, co wpływa na postępujące globalne ocieplenie.

Celem ograniczenia emitowanych do środowiska wymienionych wyżej gazów cieplarnianych, niezbędne jest dokładne poznanie zarówno ich właściwości fizykochemicznych, jak również i mechanizmów dzięki którym w możliwie efektywny i ekonomiczny sposób możliwa jest skuteczna redukcja ich emisji. Spośród wielu metod, pozwalających zredukować emisję powstających GHG, najbardziej skutecznym sposobem jest wykorzystanie metod katalizy środowiskowej<sup>[4]</sup>. Zagadnienie to obejmuje zarówno nowe materiały jak i technologie, przy użyciu których możliwe jest przetworzenie cząsteczek GHG do postaci o obniżonej szkodliwości dla środowiska, przy równoczesnym zredukowaniu nakładów energetycznych<sup>[5]</sup>. Z punktu widzenia chemii katalitycznej N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> oraz CO<sub>2</sub>, wymagane jest indywidualne podejście,

wynikające z różnic w budowie cząsteczkowej oraz odmiennych uwarunkowań termodynamicznych i kinetycznych ich unieszkodliwiania.

## 2. Chemia katalityczna gazów cieplarnianych

Na Rys. 2.1, przedstawiono schematycznie metody katalizy środowiskowej służące do ograniczania efektu cieplarnianego.



**Rys. 2.1** Schemat przedstawiający możliwe wykorzystanie metod katalizy do ograniczenia efektu cieplarnianego w sposób bezpośredni i pośredni.

W przypadku tlenku azotu (I), gazu o największym potencjale cieplarnianym, oprócz obniżenia antropogenicznych źródeł rozproszonej (rolnictwo, motoryzacja) i skupionej (przemysł) emisji, rozwijane są katalityczne technologie rozkładu  $N_2O$  ze źródeł skupionych, na drodze bezpośredniego rozkładu tej cząsteczki, do  $N_2$  oraz  $O_2$ <sup>[6,7]</sup>. W przypadku cząsteczki metanu, jego niskie stężenie w przypadku emisji z głównych źródeł (gazy kopalniane, rolnictwo, wysypiska śmieci), z punktu widzenia ekonomicznego, istotnie ogranicza metody bazujące na pochłanianiu i zateżaniu w celu późniejszego wykorzystania jako paliwa. Rozwijane są zatem technologie, dzięki którym możliwe jest bezpośrednie utlenianie ubogiego metanu do dwutlenku węgla, co biorąc pod uwagę różnicę wartości ich współczynników GWP powoduje efektywną redukcję wkładu do efektu cieplarnianego<sup>[8-10]</sup>.

W przypadku cząsteczek CO<sub>2</sub>, zastosowanie metod katalitycznych ich bezpośredniej redukcji jest kosztowne, co wynika z wysokiej bierności chemicznej tej cząsteczki. Wobec tego, zastępczą metodą eliminacji emitowanego do środowiska dwutlenku węgla, stanowi zamiana paliw kopalnych, na przyjazną środowisku technologię wodorową, gdzie obecnie najwydajniej H<sub>2</sub> otrzymuje się na drodze reformingu parowego<sup>[11]</sup>.

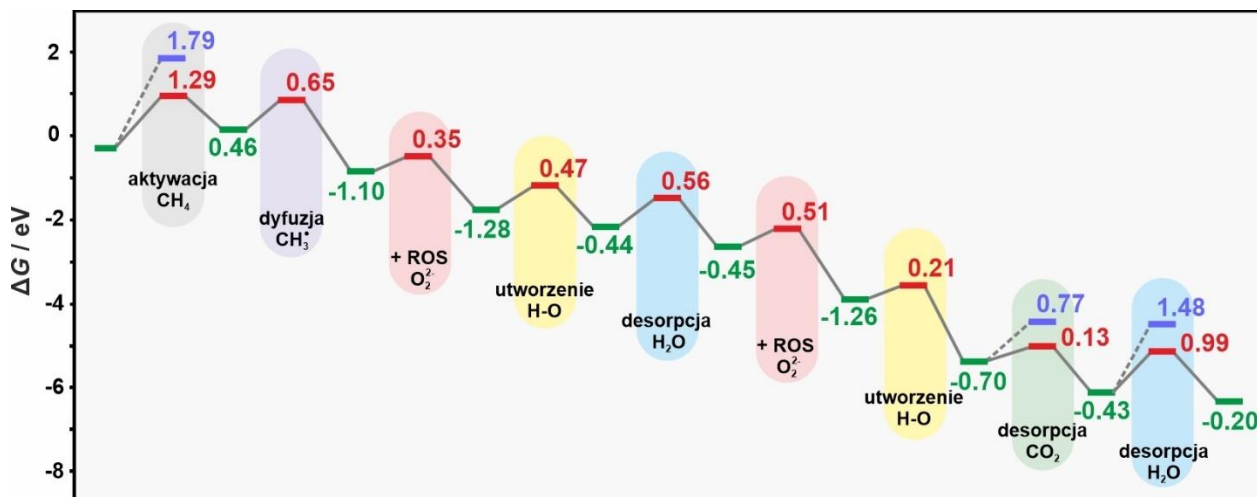
## 2.1. Metan, CH<sub>4</sub>

Jak wspomniano, jedną z metod efektywnego eliminacji metanu jest jego utlenianie do dwutlenku węgla. Spalanie metanu jest reakcją silnie egzoenergetyczną, w której w przypadku konwencjonalnego utleniania, temperatura płomienia sięga ponad 1400 °C. Obniża to żywotność urządzeń wykorzystywanych w tym celu, a także sprzyja uwalnianiu tlenków azotu (NO<sub>x</sub>), odpowiedzialnych za formowanie się fotochemicznego smogu oraz kwaśne deszcze<sup>[12,13]</sup>. Rozwiązaniem jest utlenianie katalityczne, gdyż użycie katalizatora pozwala obniżyć energię aktywacji utleniania z 100–200 kJ/mol (dla spalania konwencjonalnego) do 40–80 kJ/mol, przez co spada temperatura reakcji (<600 °C) oraz ilość emitowanych zanieczyszczeń z poziomu 150–200 ppm do ~5 ppm<sup>[14]</sup>.

W utlenianiu katalitycznym istotne jest wytworzenie takich warunków, by umożliwić najwyższą możliwą konwersję CH<sub>4</sub> przy autogenicznym podtrzymaniu reakcji produkowaną energią. Stanowi to wyzwanie w przypadku metanu uwalnianego ze źródeł niekontrolowanych, o małych stężeniach CH<sub>4</sub> (2–5%), dla których temperatura zapłonu jest najniższa<sup>[15]</sup>.

Ze względu na wysoką inertność cząsteczki metanu, jej aktywacja stanowi największy problem katalitycznego spalania. Na Rys. 2.2 przedstawiono profil energetyczny ścieżki utleniania metanu dla modelowego katalizatora Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Jak wynika z diagramu, najwolniejszym etapem reakcji jest aktywacja CH<sub>4</sub> z rozerwaniem wiązania węgiel–wodór przez co jest to etap determinujący szybkość całej reakcji (1.29 eV)<sup>[17-19]</sup>. Reakcja utleniania metanu może zachodzić zarówno na drodze procesów suprafacjalnych, jak i interfacjalnych, zależnie od temperatury, ciśnienia O<sub>2</sub>,

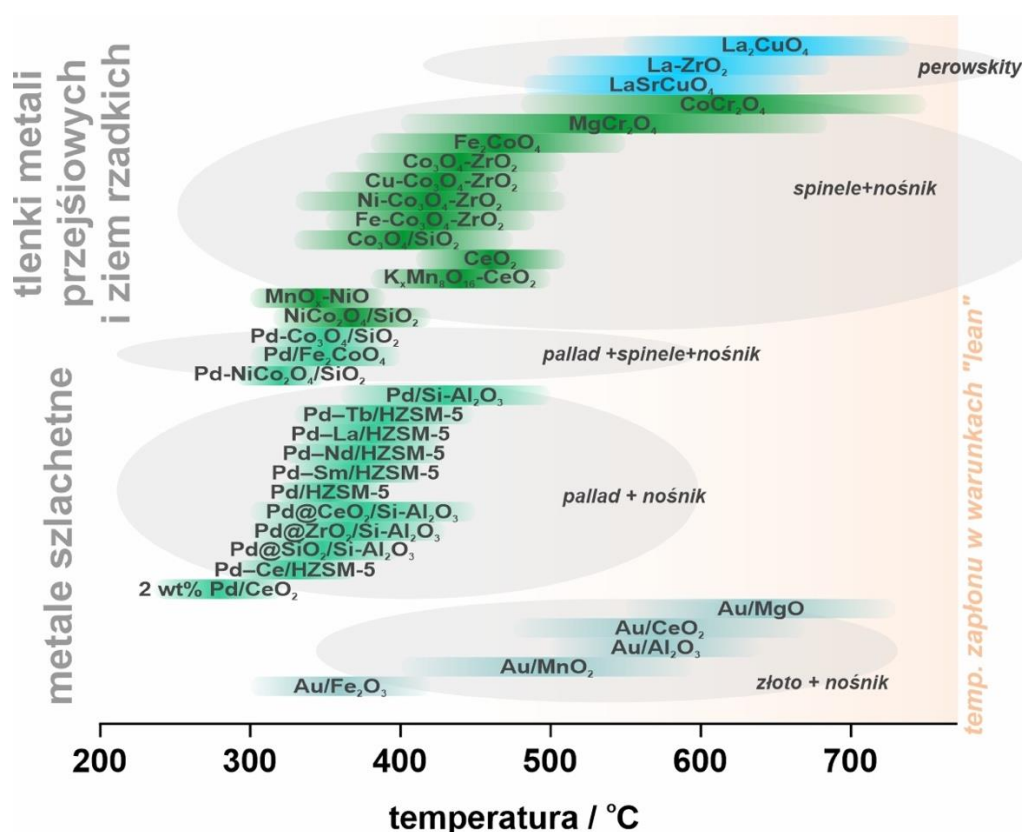
natury i dostępności reaktywnych form tlenowych a także samego katalizatora<sup>[16,20]</sup>. Obniżenie temperatury reakcji sprzyja stabilizacji cząsteczki H<sub>2</sub>O (autokontaminacja powierzchni katalizatora) w wyniku czego może dojść do zmiany etapu limitującego<sup>[16]</sup>.



**Rys. 2.2** Profil zmian entalpii swobodnej (w  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dla reakcji utleniania metanu na spinelu kobaltowym o fasetowaniu (100). Kolorem czerwonym zaznaczono etapy mechanizmu suprafacjalnego, natomiast fioletowym – interfacjalnego<sup>[16]</sup>.

Etap odrywania protonów od cząsteczek CH<sub>4</sub> wiąże się z przeniesieniem elektronów do katalizatora. Katalizator, by wykazywał aktywność w reakcji utleniania metanu, musi być w stanie utlenić powstające na kolejnych etapach formy przejściowe, odpowiednio –CH<sub>2</sub>O, –CHO oraz –COO<sup>[16]</sup>. Na Rys. 2.3, przedstawione zostały niektóre z powszechnie badanych materiałów katalitycznych w reakcji utleniania metanu.

Spośród katalizatorów do utleniania metanu, najbardziej aktywne są te oparte na metalach szlachetnych takich jak pallad, rod czy platyna<sup>[21]</sup>. Do dziś są one także używane w pojazdach w postaci katalizatora TWC (z ang. *Three-Way Catalyst*), gdzie stanowią fazę aktywną, rozproszoną na nośniku z tlenku cerowo-cyrkonowego<sup>[22,23]</sup>. Zapewnia on także wysoką mobilność tlenu powierzchniowego, co znacznie ułatwia procesy redoks metali szlachetnych<sup>[24]</sup>. Jednakże, poza wysoką ceną wspomnianych metali szlachetnych (Pt: 1,124.00 USD/oz, Pd: 1,534. USD/oz, 20.04.2023) istnieją inne ograniczenia takie jak: spiekanie i spadek aktywności w wysokich temperaturach (również poprzez redukcję np. PdO → PdO<sub>x</sub> → Pd)<sup>[25,26]</sup>, ścieranie (przez co dochodzi do emisji toksycznych zanieczyszczeń), wrażliwości na cząsteczki wody<sup>[27-31]</sup>.



**Rys. 2.3** Przegląd wybranych materiałów katalitycznych stosowanych w reakcji utleniania metanu w warunkach niskich stężeń.

Alternatywną dla metali szlachetnych są tlenki metali ziem rzadkich i przejściowych, dzięki znacznie niższym kosztom, większej dostępności oraz porównywalnej aktywności w reakcjach redoks. Szeroko badane są również fazy bimetaliczne, naniesione na podłoże np. spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , który dodatkowo zapewnia stabilizację nanocząstek<sup>[32]</sup>. Niemniej jednak, użycie spineli zawierających metale grupy 3d, może mieć również decydujący wpływ na polepszenie aktywności palladowego katalizatora. Depozycja cząstek PdO na powierzchni spinelu  $\text{Co}_2\text{NiO}_4$  ułatwia aktywowanie powierzchniowych anionów tlenu  $\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$ , zwiększając aktywność katalizatora w reakcji utleniania  $\text{CH}_4$ <sup>[33]</sup>. Alternatywę dla katalizatorów opartych na metalach szlachetnych stanowią układy spinelowe, które charakteryzuje porównywalna aktywność, lecz mniejsza cena<sup>[34]</sup>. Dodatkowo, zastosowanie nośników, pozwala uzyskać wysoce aktywne katalizatory (np.  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  osadzony na węglu krzemu, który jest odporny na zatrucie siarką, zawartą w paliwach, co również stanowi problem w kontekście utraty aktywności<sup>[35]</sup>.

Reprezentatywnym przedstawicielem grupy materiałów tlenkowych jest spinel kobaltowy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , będący zarazem przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej. Rzutując na aktywność właściwości redoksove zostały dokładniej omówione w Rozdziale 5.2. Obecność w strukturze kationów kobaltu o różnych stanach walencyjno-koordynacyjnych jako centrów aktywnych, dających się w łatwy sposób modyfikować, przez domieszkowanie umożliwia prowadzenie szeroko zakrojonych badań nad aktywacją cząsteczek  $\text{O}_2$ . Jak wykazały obliczenia, obecność suprafacjalnych aktywnych form tlenu na powierzchni katalizatora jest niezbędna dla niskotemperaturowej aktywacji  $\text{CH}_4$ <sup>[16]</sup>.

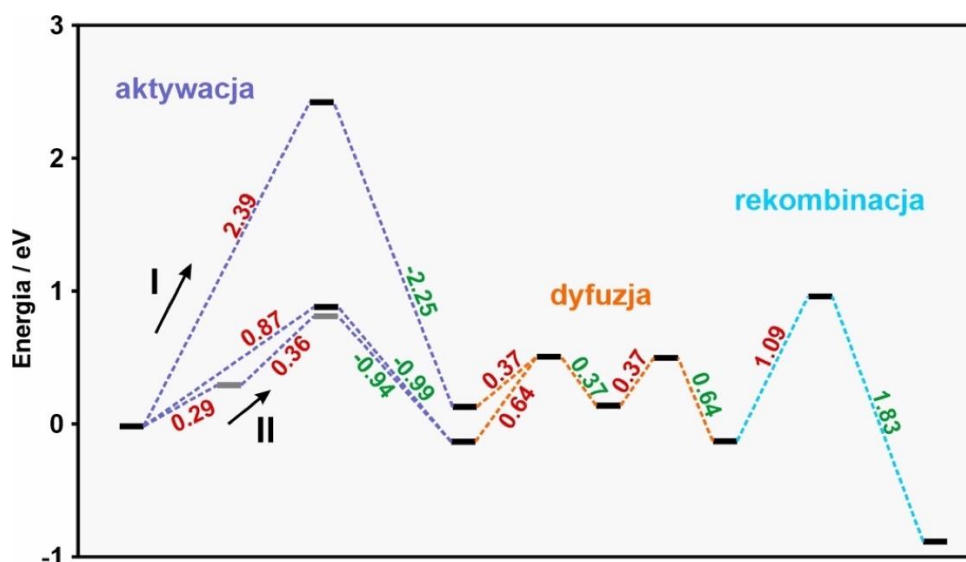
## 2.2. Tlenek azotu (I), $\text{N}_2\text{O}$

Metody katalityczne należą do najbardziej obiecujących sposobów ograniczenia emisji  $\text{N}_2\text{O}$  <sup>[36]</sup>. Na przestrzeni lat, mechanizm rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  na powierzchni katalizatorów był przedmiotem szczegółowych badań, niemniej jednak wciąż brak jest jego głębokiego zrozumienia.

Ogólnie przebieg dekompozycji podtlenku azotu można opisać następującymi procesami:

- dysocjatywna chemisorpcja z możliwymi dwoma ścieżkami aktywacji  $\text{N}_2\text{O}$ : anionową i kationową – kinetycznie uprzywilejowaną,
- migracja powierzchniowa aktywnych monoatomowych form tlenowych
- asocjatywnej rekombinacji połączona z desorpcją

przedstawionymi na Rys. 2.4. W zależności od właściwości elektrodonorowych oraz topologii powierzchni, etap dysocjacji lub etap rekombinacji tlenu określany jest jako etap limitujący<sup>[37]</sup>. Nieefektywna rekombinacja sprzyja zjawiskom autokontaminacji centrów aktywnych, przez co stają się one niedostępne do aktywacji kolejnej cząsteczki reagentu<sup>[38]</sup>. Etap I, związany z transferem elektronu na cząsteczkę  $\text{N}_2\text{O}$  wymaga jej wibracyjnej preaktywacji <sup>[39]</sup>. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że reakcja dekompozycji  $\text{N}_2\text{O}$  na powierzchni spinelu, zachodzi głównie poprzez mechanizm suprafacjalny <sup>[40]</sup>.



**Rys. 2.4** Profil energetyczny możliwych ścieżek rozkładu N<sub>2</sub>O na powierzchni spinelu kobaltowego o fasetowaniu (100). Ścieżki aktywacji: I – anionowa z utworzeniem form tlenu perokso, II – kationowa z utworzeniem metalokso<sup>[40]</sup>.

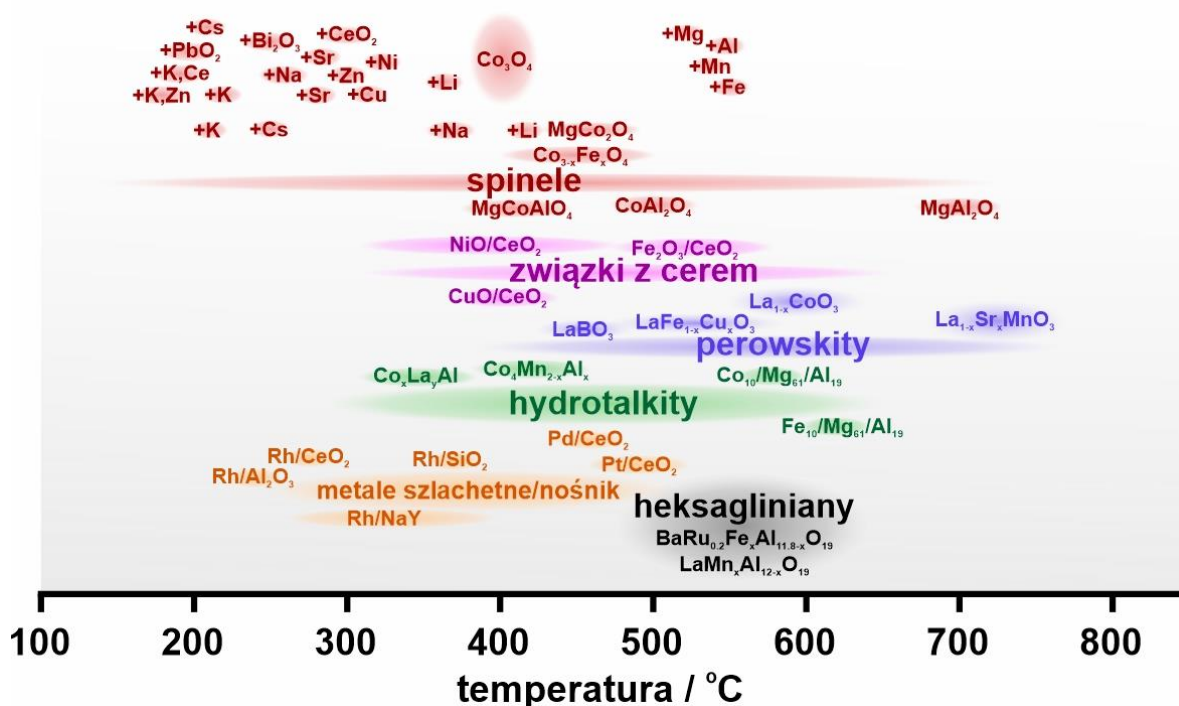
Odpowiedni do tej reakcji katalizator powinien wykazywać dobre właściwości elektrodonorowe by ułatwić interfacjalny transfer elektronów na cząsteczkę N<sub>2</sub>O<sup>[41]</sup>. Należy również zaznaczyć, iż w przeciwieństwie do mechanizmu utleniania CH<sub>4</sub>, gdzie ważne jest efektywne utlenianie półproduktów reakcji przez reaktywne formy tlenu, efektywny katalizator do rozkładu N<sub>2</sub>O powinien wykazywać dobre własności redukujące.

Stosowane katalizatory do rozkładu N<sub>2</sub>O oparte na metalach szlachetnych, pomimo swojej wysokiej aktywności, zostały na przestrzeni lat wyparte przez względnie nisko-kosztowe tlenki metali przejściowych takie jak, zeolity (do tej grupy należy obecnie używany, komercyjny katalizator EnviNO<sub>x</sub><sup>®</sup>, dotowany jonami żelaza)<sup>[42]</sup>, perowskity, tlenki chromu, manganu i magnezu, a także tlenki dotowane alkaliami, cerem, hydrotalkity a także spinele <sup>[36]</sup>. Na Rys. 2.5 przedstawiono zakresy temperaturowe wybranych katalizatorów w reakcjach rozkładu N<sub>2</sub>O.

Istnieje wiele doniesień literaturowych na temat rozkładu N<sub>2</sub>O na powierzchni litych oraz nośnikowych katalizatorów spinelowych, przez co jest to grupa materiałów należąca do najlepiej poznanych i opisanych pod względem własności katalitycznych<sup>[44]</sup>. Dotychczasowe badania obejmowały dotowanie matrycy spinelowej hetero-atomami metali zarówno przejściowych (Zn, Fe, Ni, Ru, Rh) alkalicznych (K, Cs, Na, Mg)<sup>[43]</sup>, szlachetnych (Pd, Pt) czy też Pb lub Ce. Testy prowadzono w różnych



warunkach temperatury, ciśnienia, czasu kontaktu, uwzględniając wpływ kontaminantów ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) na obniżenie aktywności (trwałe bądź nietrwałe)<sup>[45-47]</sup>.

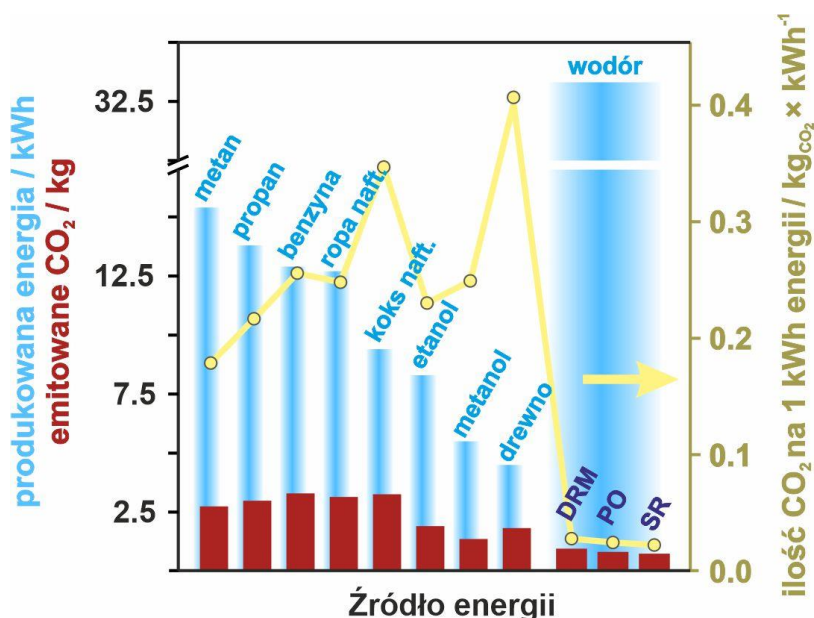


Rys. 2.5 Wybrane materiały katalityczne stosowane do rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  [36,43].

W literaturze nadal brakuje precyzyjnego opisu mikrokinetycznego zjawisk zachodzących się na powierzchni katalizatora spinelowego podczas rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ , mimo pozornie niskiego stopnia skomplikowania reakcji. Dotąd przeprowadzone badania na układach  $\text{MgO}$  oraz  $\text{Co/MgO}$ , wykazały diametralne różnice w wielkości bariery aktywacji w zależności od usytuowania centrum aktywnego znajdującego się w narożu, na krawędzi bądź ścianie kryształu  $\text{MgO}$ <sup>[48]</sup>. Domieszkowanie jonami  $\text{Co}^{2+}$  przekłada się na zmiany względnych szybkości reakcji adsorpcyjnej i procesu dyfuzji powierzchniowej, w wyniku czego ulega zmianie etap limitujący szybkość reakcji<sup>[49]</sup>. Opracowanie katalizatorów o największej aktywności w rozkładzie  $\text{N}_2\text{O}$  wymaga zatem optymalizacji składu i właściwości elektronowych, tak aby oba etapy mogły przebiegać w sposób współmierny.

### 3. Reakcja CO-PROX

Atrakcyjną alternatywą dla spalania paliw kopalnianych w celu wytworzenia energii jest wodór znajdujący się w wodzie oraz związkach organicznych. Istnieje wiele metod pozwalających wyodrębnić czysty wodór z dostępnych źródeł. Zalicza się do nich między innymi rozkład wody na sposób elektrochemiczny, fotokatalityczny, a także wysokotemperaturowy, co wymaga znacznych nakładów energii<sup>[50]</sup>. Z tego powodu, najwięcej wodoru jaki jest obecnie pozyskiwany pochodzi z węglowodorów (tzw. wodór szary)<sup>[51]</sup>. Otrzymywany produkt wymaga oczyszczania ze śladowego CO metodami katalitycznymi <sup>[52,53]</sup>. Reakcja reformingu wiąże się z emisją dwutlenku węgla, jednakże ilości te są znacznie niższe, szczególnie w zestawieniu z ilością energii jaką uzyskuje się w postaci paliwa wodorowego, co zostało pokazane na Rys. 3.1.



**Rys. 3.1** Porównanie źródeł energii pod względem ich energetyczności oraz ilości emitowanego CO<sub>2</sub> w przeliczeniu na jednostkę otrzymanej energii. Ilości produkowanej energii oraz emitowanego CO<sub>2</sub> odnoszą się do 1kg zużytego paliwa danego rodzaju<sup>[56,57]</sup>. Oznaczenia na rysunku: DRM – suchy reforming (z ang. *dry reforming*), PO – (częściowe utlenianie, z ang. *partial oxidation*), SR – reforming parowy (z ang. *steam reforming*).

Rozwijana technologia ogniów paliwowych z membraną protono-wymienną (PEMFC, z ang. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) stanowi atrakcyjną alternatywę pozyskiwania energii elektrycznej z wodoru. Jednakże, układy te wykazują wysoką czułość na zatrucie tlenkiem węgla (II)<sup>[54]</sup>, co wymaga obniżenia jego stężenia w strumieniu wodoru do poziomu ~100 ppm<sup>[55]</sup>. Naprzeciw tym wymaganiom,

wychodzi proces selektywnego utleniania tlenku węgla w strumieniu wodoru (CO-PROX, z ang. *Preferential Oxidation of Carbon Monoxide*).

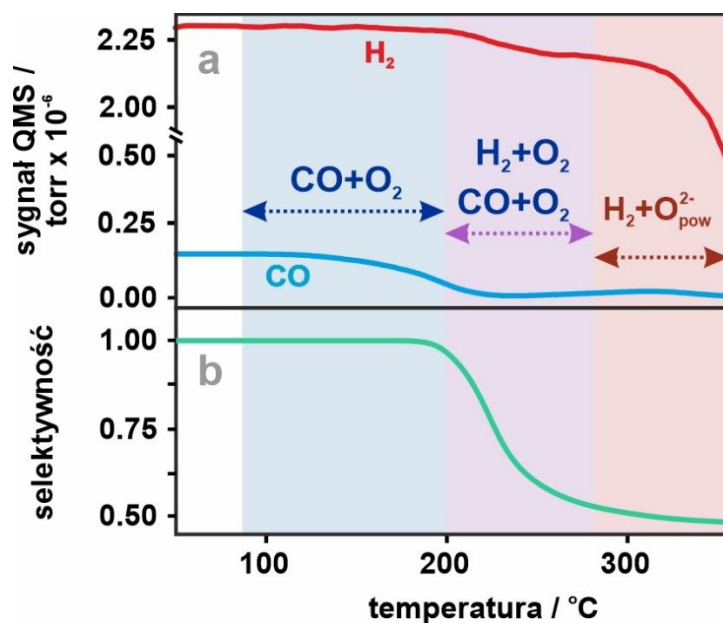
Utlenianie tlenku węgla stanowi dobrze przebadany w literaturze temat<sup>[58-60]</sup>. Zarówno nieskomplikowana, dwuatomowa budowa cząsteczki jak również i prostota reakcji utleniania CO sprawia, iż jest to jedna z najczęściej stosowanych reakcji sondujących własności redoksove badanych katalizatorów<sup>[58,61]</sup>. Niemniej warunki reakcji PROX znacząco różnią się od warunków utlenienia samego tlenku węgla, co zarówno może wpływać na przebieg reakcji oraz wymaga zastosowania katalizatora o odpowiednio wysokiej odporności na wysoce redukujące warunki. W związku z tym prowadzone są liczne badania nad zrozumieniem mechanizmu selektywnego utleniania CO<sup>[62]</sup>.

W badaniach reakcji PROX jednym z zasadniczych celów jest otrzymanie katalizatora, dzięki któremu możliwe będzie osiągnięcie jak najwyższej konwersji CO do CO<sub>2</sub> przy równoczesnym braku lub znikomej konsumpcji wodoru. Na Rys. 3.2a, (oraz na grafice przedstawionej w Aneksie VII.2) przedstawiony został schemat procesu PROX z wyszczególnieniem regionów temperaturowych, gdzie najistotniejszym jest obszar selektywnego utleniania CO, którego poszerzenie temperaturowe stanowi przedmiot dotychczasowych badań.

Przedstawiony na Rys. 3.2, przykładowy przebieg reakcji PROX ukazuje okno temperaturowe o wysokiej selektywności w temperaturach niskich (Rys. 3.2b), która ulega zmianie wraz z podgrzewaniem układu. Wynika to z wyższej bariery energetycznej utleniania H<sub>2</sub> niż CO. Przebieg reakcji PROX przedstawiany jest zazwyczaj jako selektywność w funkcji temperatury. Porównywanie konwersji CO i H<sub>2</sub> dla różnych katalizatorów daje pozorny obraz pożądanej wysokiej konwersji CO względem niskiej konwersji H<sub>2</sub>, choć w przeliczeniu na ilości bezwzględne może oznaczać większą konsumpcję wodoru niż tlenku węgla<sup>[63]</sup>.

W literaturze, znaczną grupę badanych katalizatorów stanowią metale szlachetne, rozproszone na nośnikach<sup>[64]</sup>. Zastosowanie podłoży najczęściej w postaci tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) lub cyrkonu (ZrO<sub>2</sub>), ma za zadanie przede wszystkim zwiększenie powierzchni a przez to ilości centrów aktywnych katalitycznie, obniżenie kosztów związanych z ilością użytego metalu, jak również zapobiega wzrostowi nanocząstek

metalu szlachetnego w wyniku spiekania, szczególnie w warunkach wysokotemperaturowej pracy katalizatora<sup>[65]</sup>. Spośród zbadanych układów opartych na metalach szlachetnych, najwyższą aktywnością wykazały się katalizatory zawierające ruten bądź rod<sup>[66]</sup>.



**Rys. 3.2** Typowy przebieg procesu CO-PROX (a) wraz z profilem selektywności (b). Kolorami zaznaczono okna temperaturowe, dla następujących reakcji: niebieskie – utlenianie tlenku węgla (II), fioletowe – utlenianie zarówno wodoru jak i tlenku węgla (II) oraz czerwone – redukcja materiału katalitycznego – wiąże się ze zużyciem dostępnego w przepływie tlenu.

Niemniej jednak, laboratoryjne warunki testowe często odbiegają od warunków rzeczywistych, gdzie mogą pojawiać się kontaminanty w postaci  $\text{SO}_2$  lub  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[67]</sup>. Ponadto, badania pokazują znaczny wpływ m.in. czasu kontaktu na obniżenie selektywności w związku z zachodzeniem równoległej i niepożądanego reakcji metanacji, zużywającej wodór<sup>[68]</sup> zgodnie z Równaniami 3.1 i 3.2.



Zauważono również, iż mimo wysokiej aktywności nanocząstek złota oraz srebra w utlenianiu tlenku węgla (II), w wysoce redukujących warunkach reakcji PROX wykazują one niższą aktywność, co świadczy o zmianie mechanizmu wspomnianych reakcji<sup>[69]</sup>.

Alternatywą dla metali szlachetnych są katalizatory, których faza aktywna oparta jest na związkach metali przejściowych, nie tylko z punktu widzenia aktywności, ale również i ceny oraz dostępności. Najbardziej intensywnie badano układy na bazie tlenków cerowo-miedziowych, z powodu dobrej dostępności tlenu uwalnianego przez tlenek ceru<sup>[70]</sup>. Inną interesująca z punktu widzenia ich dużej aktywności są układy należące do perowskitów oraz spineli. Te ostatnie wykazują się dużą łatwością kontrolowania morfologii i dostępności centrów aktywnych, co zostało udokumentowane w badaniach utleniania CO<sup>[71]</sup>. Ponadto łatwość w kontrolowaniu składu chemicznego poprzez wymianę atomów metali w odpowiednich pozycjach sieci krystalicznej spineli i perowskitów pozwala w łatwy sposób dostrajać strukturę walencyjną a przez to i własności elektro-donorowe do danej reakcji katalitycznej<sup>[20]</sup>. W przypadku spinelu kobaltowego, istnieją doniesienia o niewielkiej kontaminacji cząsteczkami CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, przez co uważa się, że cząsteczki te nie będą miały znacznego udziału w utrudnianiu przebiegu reakcji<sup>[72,73]</sup>.

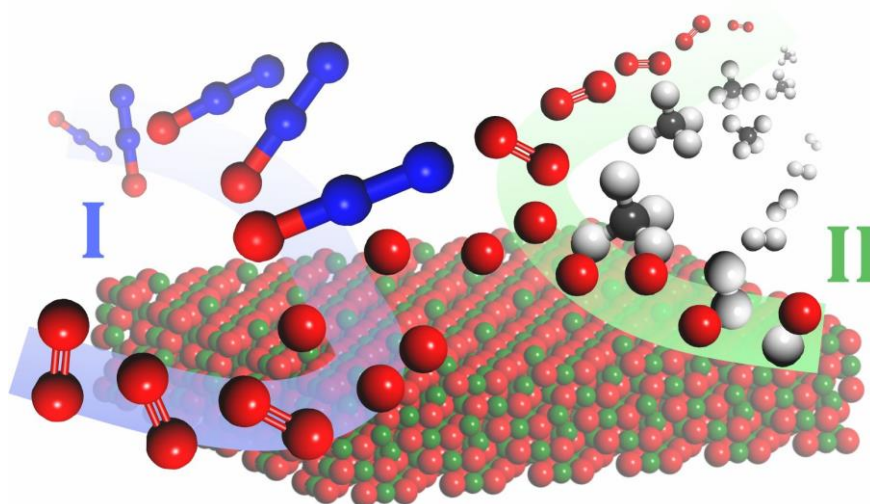
Dotychczasowa literatura przedmiotu wskazuje na mechanizm Marsa van Krevelena jako główną ścieżkę selektywnego utleniania CO <sup>[53,74]</sup>. Aby taki mechanizm mógł skutecznie działać, potrzebna jest optymalizacja właściwości redoksowych katalizatora, by umożliwić ekstrakcję powierzchniowych anionów tlenowych  $O_{pow}^{2-}$  <sup>[53,65]</sup>. Optymalizacja właściwości powierzchni pod tym kątem jest istotna, gdyż niekontrolowana redukcja i pojawienie się wakancji sprzyja niepożądanym reakcjom metanacji <sup>[65,75]</sup>. Jak dotąd brak jest szczegółowych badań o charakterze mechanistycznym, mających na celu określenie głównej ścieżki reakcji PROX na spinelu kobaltowym i pochodnych spinelach mieszanych, a postulowany udział  $O_{pow}^{2-}$  w utlenianiu CO jest nieoczywisty z punktu widzenia zarówno energii tworzenia powierzchniowych wakancji tlenowych, jak i niskich temperatur reakcji w których pracują takie katalizatory.

## 4. Podsumowanie

Omówiona powyżej procesy katalityczne cząsteczek  $N_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$   $CH_4$  wykazują redoksywny charakter, gdzie kluczową rolę odgrywają trzy typy procesów, w których dochodzi do:

- 1) aktywacji cząsteczek utleniaczy oraz zrywania bądź tworzenia wiązań O–O (podczas suprafacjalnej rekombinacji cząsteczek tlenu) oraz N–O jako etapów kluczowych podczas reakcji rozkładu  $N_2O$ <sup>[40]</sup>
- 2) interfacjalnego przeniesienia elektronu na cząsteczki tlenu połączonego z konkurencyjnością tworzenia wiązań C–O oraz O–O, podczas utleniania  $CO$ <sup>[76]</sup>
- 3) elektroprotocznego mechanizmu interfacjalnego transferu elektronu połączonego z przeniesieniem protonu ( $H^+$ ) oraz konkurencyjności tworzenia wiązań O–O i H–O podczas utleniania  $H_2$  (również w procesie selektywnego utleniania  $CO$ –PROX), jak również i  $CH_4$ <sup>[77]</sup>

Jak przedstawiono na Rys. 4.1, we wszystkich wspomnianych procesach, reaktywne formy tlenu (ROS, z ang. *Reactive Oxygen Species*) odgrywają fundamentalną rolę katalityczną.



**Rys. 4.1** Aktywacja tlenu w rozważanych reakcjach katalitycznych zachodząca przez ścieżkę I (rekombinację i desorpcję) oraz ścieżkę II (adsorpcję i dysocjację).

Wymienione reakcje katalityczne zachodzą poprzez różne ścieżki i mechanizmy, przez co rola reaktywnych form tlenu może się różnić, stanowiąc o rzeczywistym przebiegu danej reakcji (Rys. 4.1). Mowa tu przede wszystkim

o procesach związanych z rekombinacją cząsteczek tlenu. W przypadku, gdy końcowym produktem reakcji są formy  $O_{ads}^-$ , ważne jest by szybkość reakcji asocjatywnej desorpcji była większa niż reakcja odwrotna (dysocjatywnej adsorpcji), co umożliwi szybką rekombinację i oczyszczanie czynnej katalitycznie powierzchni z cząsteczek tlenu (ścieżka I na Rys. 4.1)<sup>[78,79]</sup>. Natomiast, w przypadku, gdy reaktywne formy  $O_{ads}^-$  pełnią rolę półproduktu (transduktu), biorącego udział w reakcji poprzez np. aktywację cząsteczek reagentów, ważne jest by rekombinacja była wolna, co pozwoli zwiększyć prawdopodobieństwo reakcji pomiędzy reaktywnymi formami tlenu a np. cząsteczkami  $CH_4$ <sup>[80]</sup> (ścieżka II na Rys. 4.1).

## 5. Spinele jako materiały aktywne katalitycznie

W chemii, tlenkowymi spinelami określa się grupę związków o wzorze ogólnym  $AB_2O_4$ , wykazujących tę samą strukturę krystaliczną jak minerał  $MgAl_2O_4$  o tej samej nazwie<sup>[81]</sup>. Z powodu szerokiej gamy własności magnetycznych, optycznych, elektrycznych czy też aktywności katalitycznej, dających się w łatwy sposób sterować poprzez zmiany składu chemicznego i morfologii, spinele  $AB_2O_4$  odgrywają znaczącą rolę jako fazy aktywne katalitycznie<sup>[82]</sup>. W szczególności spinel kobaltowy ( $Co_3O_4$ ), będący bazowym układem w niniejszej rozprawie, został jak dotąd przebadany (w formie zarówno czystej, nośnikowej oraz jako składnik fazy aktywnej dotowany heteroatomami) w wielu reakcjach katalitycznych takich jak:

- a) niskotemperaturowe utlenianie tlenku węgla (II)<sup>[71,76,83]</sup>
- b) elektrochemiczne utlenianie i rekombinacja tlenu oraz wodoru jako reakcje zaangażowane w procesie rozpadu wody (z ang. *water splitting*) (reakcje OER, ORR, HER i HRR)<sup>[84–86]</sup>
- c) utlenianie VOC w tym metanu<sup>[10,87,88]</sup>
- d) niskotemperaturowej dekompozycji podtlenku azotu<sup>[89–91]</sup>
- e) redukcja tlenków azotu  $NO_x$  w obecności amoniaku<sup>[92,93]</sup>

Z racji specyficznej struktury spinelu kobaltowego występuje łatwość w manipulacji kształtem kryształitów  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[94]</sup>. Bezpośrednią konsekwencją wynikającą z różnego fasetowania powierzchni, są różnice w stężeniu oraz koordynacji centrów aktywnych, a tym samym i aktywności katalitycznej<sup>[95]</sup>. Dysponując dobrze scharakteryzowanym materiałem katalitycznym, o euhedrycznych i jednorodnych pod względem rozmiaru ziarnach, możliwe jest uzyskanie informacji na temat relacji pomiędzy strukturą i właściwościami powierzchni a reaktywnością katalityczną i prowadzenie zaawansowanych badań mechanistycznych. Dla spinelu kobaltowego ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) dominują trzy podstawowe typy fasetowania: (100) – morfologia heksaedryczna, (111) – oktaedryczna oraz mniej eksponowane (ze względu na wyższą energię powierzchniową) fasetowanie (110), prowadzące do morfologii rombikubooktaedrycznej kryształów. Ze względu na występowanie na wysokie stężenie centrów  $\text{Co}^{3+}$ , ta ostatnia wyróżnia się wyższą aktywnością katalityczną niż pozostałe dwie morfologie (fasetowanie (100) i (111)) w reakcjach np. utleniania  $\text{CO}$ <sup>[71,96]</sup>.

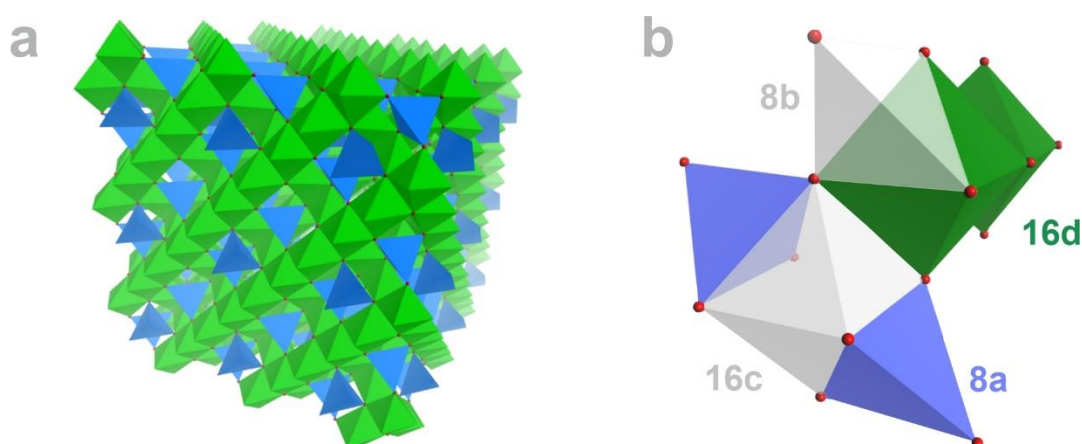
## 5.1. Struktura spineli

Na początku XX wieku, prowadząc badania niezależnie od siebie, Bragg i Nishnikawa opisali strukturę krystaliczną spineli, określając ich grupę przestrzenną jako  $\text{O}_h$ <sup>[97]</sup>. Sieć kryształu zbudowana jest z regularnej sieci anionów  $\text{O}^{2-}$  o najgęstszym upakowaniu (fcc z ang. *face-center cubic*), opisanej przez grupę przestrzenną  $Fd\bar{3}m$ . Sieć tlenowa tworzy dwa typy luk, o koordynacjach: czterokrotnej (luki tetraedryczne) oraz sześciokrotnej (luki oktaedryczne), z czego 1/8 luk tetraedrycznych oraz 1/2 luk oktaedrycznych (w notacji Wyckoffa odpowiednio pozycje 8a oraz 16d) obsadzona jest kationami, równoważącymi ładunek sieci wytworzony przez aniony tlenowe, których położenie określa parametr  $u$ . Dla idealnej sieci spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , parametr  $u = 0.250$ , definiując pozycje 8a (o koordynatach 0.125, 0.125, 0.125) oraz 16d (0.5, 0.5, 0.5), przy czym luki te charakteryzują się symetrią odpowiednio  $43m$  oraz  $m3m$ <sup>[98,99]</sup>. Struktura krystaliczna spinelu została przedstawiona na Rys. 5.1.

Komórka elementarna spinelu składa się z 8 oktantów ( $8 \times \text{AB}_2\text{O}_4$ ). W zależności od tego jakie kationy występują w sieci krystalicznej spinelu, rozróżnia się następujące



typy spineli:  $(A^{2+}_{8a}-B^{3+}_{16d})$ ,  $(A^{4+}_{8a}-B^{2+}_{16d})$  oraz  $(A^{6+}_{8a}-B^{+}_{16d})$ <sup>[100]</sup>. To, jaki rozkład kationów występuje w sieci będzie określało czy dana struktura wykryła w układzie normalnym – wszystkie kationy  $A^{2+}$  (lub  $A^{4+}$  oraz  $A^{6+}$  w zależności od typu) występują w pozycjach 8a, a  $B^{3+}$  (lub  $B^{2+}$  oraz  $B^+$ ) w pozycjach 16d dając strukturę  $(A^{2+})_{8a}[B^{3+}_2]_{16d}O^{2-}_4$ , czy odwróconym, gdzie wszystkie kationy  $A^{2+}$  (oraz kationy odpowiadające danemu typowi) znajdują się w lukach 16d, natomiast  $B^{3+}$  rozłożone są między lukami 8a i 16d po połowie dając w rezultacie  $(B^{3+})_{8a}[A^{2+}B^{3+}]_{16d}O^{2-}_4$ . Możliwe jest także utworzenie struktury pośredniej  $(A^{2+i} B^{3+i})_{8a}[A^{2+i}B^{3+2-i}]_{16d}O^{2-}_4$ , w której parametr  $i$  określa stopień inwersji<sup>[101]</sup>.



**Rys. 5.1** Struktura krystaliczna spinelu (a) wraz z przestrzennym ułożeniem luk oktaedrycznych i tetraedrycznych (b).

Preferencyjne obsadzenie sieci spinelu przez kationy oraz ich dystrybucja wynika z wielu czynników: temperatury, rozmiaru kationów i ich ładunku, potencjału elektrostatycznego sieci (stałej Madelunga), parametru  $u$  oraz energii stabilizacji kationów w polu krystalicznym, przez co oszacowanie wpływu konkretnego czynnika jest utrudnione<sup>[102,103]</sup>. Zróżnicowanie stopnia inwersji w przypadku mieszanych spineli wynika z konkurencyjności dwóch zjawisk związanych z kompensacją ładunków i tworzeniem się wiązań w kryształach. Jedną z zasad Paulinga mówi, iż wraz ze wzrostem wartościowości kationu, bardziej preferowane stają się nisko-koordynacyjne, małe luki sieci krystalicznej<sup>[104]</sup>. W przypadku stabilizacji kationów w sieci spinelowej określony stosunek promieni  $r_K/r_X$ , gdzie  $r_K$  to promień kationu a  $r_X$  – anionu wynosi między 0.23–0.44 (dla 8a) i 0.41–0.73 (dla 16d). Wartości stosunku poniżej wymienionych będą powodować, iż dany kation w danej pozycji będzie niestabilny. Naprzeciw tej zasadzie staje reguła Verwaya-Heilmanna mówiąca

o maksymalnej neutralizacji ładunku kationu poprzez aniony pierwszej sfery koordynacyjnej, co może zostać osiągnięte w przypadku, gdy kation o wysokiej wartościowości będzie obsadzony w pozycji o wysokiej koordynacji<sup>[105]</sup>.

Kolejnym parametrem, określającym strukturę krystaliczną spinelu, obok parametru  $u$  jako pozycji atomów tlenu w sieci oraz parametru  $i$  mówiącym o dystrybucji kationów, jest parametr sieciowy  $a$ , (rozmiar komórki elementarnej). W związku z tym, iż spinel krystalizuje w układzie regularnym (najczęściej), zarówno długości określające wielkość komórki we wszystkich kierunkach są takie same (dla spineli z anionową podsiecią  $O^{2-}$ , od 8.04 do 9.26 Å), jak również wszystkie kąty pomiędzy kierunkami komórki wynoszą  $90^\circ$ . Na podstawie powyższych stałych możliwe jest wstępne oszacowanie stabilności związków o strukturze spinelu, a także częściowe przewidywanie ich własności chemicznych<sup>[106]</sup>. Korzystając z zależności geometrycznych, możliwe jest obliczenie szeregu parametrów strukturalnych, posługując się równaniami przedstawionymi w Tab. A I.1 w Aneksie I<sup>[99,107]</sup>.

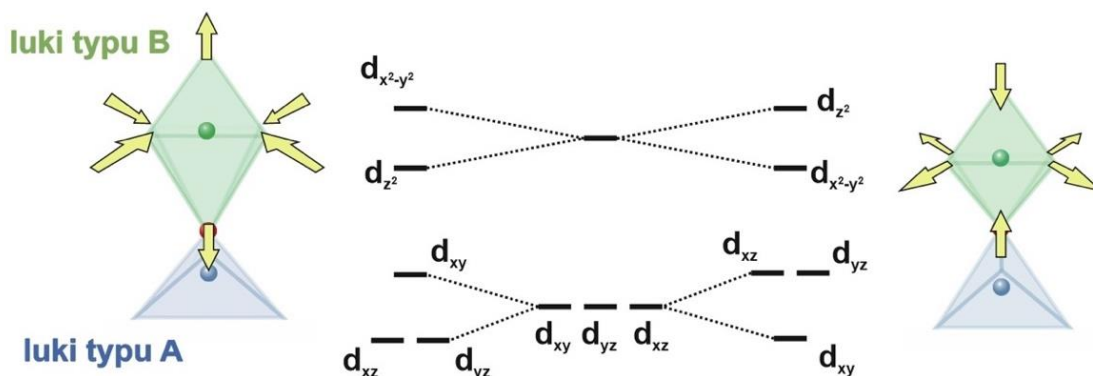
Analizując zawarte w tabeli równania, widać, iż odległości pomiędzy kationami znajdującymi się w lukach tetraedrycznych są o wiele większe niż pomiędzy kationami koordynowanymi w lukach oktaedrycznych. Wynika to z faktu, że w sieci spinelowej pozycje 16d stanowią centra oktaedrów połączonych ze sobą krawędzią, tworzących charakterystyczne wstęgi (Rys. 5.1), podczas gdy izolowane tetraedry (pozycje 8a) są rozdzielone pustymi lukami 16c, przy czym dzielą one wspólny anion  $O^{2-}$  z oktaedrami 16d<sup>[107]</sup>.

Połączenie luk 8a i 16c ścianą, pozwala w pewnych warunkach na migrację małych jonów<sup>[108]</sup>. Przykładowo, insercja atomów takich jak Mg bądź Li, do struktury spinelowej w pozycje interstycjalne 16c, poprzez odpychanie elektrostatyczne, wymusza migrację jonów zlokalizowanych w pozycjach 8a do przylegających 16c, a tym samym struktura spinelu przekształca się w strukturę halitu (NaCl)<sup>[109]</sup>.

W zależności od charakteru kationów wprowadzonych w sieć, odległości te z mogą być modyfikowane<sup>[101,110]</sup>. Przykładowo, odległość  $M_{8a}-O$  wynika nie tylko z promienia jonowego kationu w samej pozycji 8a, lecz również pośrednio z charakteru jonu w pozycji 16d, który z kolei ma wpływ na kąt  $O-M_{16d}-O$ <sup>[99]</sup>. Ma to również wpływ na dystrybucję gęstości elektronowej w pobliżu anionu tlenowego, łączącego kationy

różnych luk, co wynika z konkurencji nakładania ich orbitali 3d z orbitalami 2p anionu  $O^{2-}$ [111].

Regularna struktura spinelu może zostać zaburzona poprzez działanie czynników zarówno zewnętrznych i wewnętrznych. Do pierwszych zaliczyć można oddziaływanie z fazą gazową jak i temperaturą (zmiana stopienia inwersji  $i$ ) [112,113]. Istotne są również czynniki wewnętrzne, a przede wszystkim skład chemiczny spinelu, gdyż będzie on rzutował na zmiany powodowane wpływem czynników zewnętrznych. Wprowadzenie do struktury kationów metali, o nierównomiernie zapełnionych orbitalach 3d, skutkuje obniżeniem symetrii luki o danej liczbie koordynacyjnej. Zjawisko to nosi nazwę efektu Jahn-Tellera i występuje szczególnie dla jonów o konfiguracjach  $3d^4$  (HS),  $3d^7$  (LS) oraz  $3d^9$ , obsadzających pozycje oktaedryczne. Wspomniana kontrakcja będzie skutkować w wydłużaniu się bądź skracaniu wiązań  $M_{16d}-O$  w kierunku (111), a w rezultacie odpowiednio rozciąganiu lub spłaszczaniu oktaedrów oraz zmianie struktury kubicznej ( $Fd-3m$ ) na tetragonalną  $I4_1/amd$ . Zmiana symetrii wpłynie z kolei na zniesienie degeneracji poziomów  $e_g$ . Na Rys. 5.2 przedstawiono możliwe zmiany kształtu pozycji oktaedrycznych i tetraedrycznych wraz ze zmianą poziomów energetycznych 3d.



**Rys. 5.2** Wpływ efektu Jahn-Tellera na kształt luk w sieci krystalicznej spinelu oraz rozszczepienie poziomów energetycznych 3d.

Dla kationów w lukach tetraedrycznych efekt J-T został również zaobserwowany, jednakże z uwagi na kształt orbitali 3d kationy, nie nakładają się wystarczająco efektywnie z orbitalami 2p anionów tlenowych, przez co efekt nie jest tak silny.[114]. Ponadto, potencjał elektrostatyczny sieci (określonego poprzez energię Madelunga), istotnie wpływa na wielkość parametru  $u$  [115]. Dzięki temu możliwe jest

(w pewnym przybliżeniu) określenie dominującego fasetowania kryształów spinelowych, a w konsekwencji właściwości powierzchniowych i aktywności w reakcjach redoks, biegnących na styku faz ciało stałe-gaz [116,117].

## 5.2. Spinel kobaltowy

Spinel kobaltowy jako podwójny tlenek kobaltu (II, III) o wzorze chemicznym  $\text{Co}[\text{Co}_2]\text{O}_4$ , wykazuje strukturę spinelu normalnego ( $i = 0$ ), w którego sieci kationy  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) oraz  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) zajmują odpowiednio pozycje 8a i 16d. Dane krystalograficzne spinelu kobaltowego zostały przedstawione w Tab. 5.1.

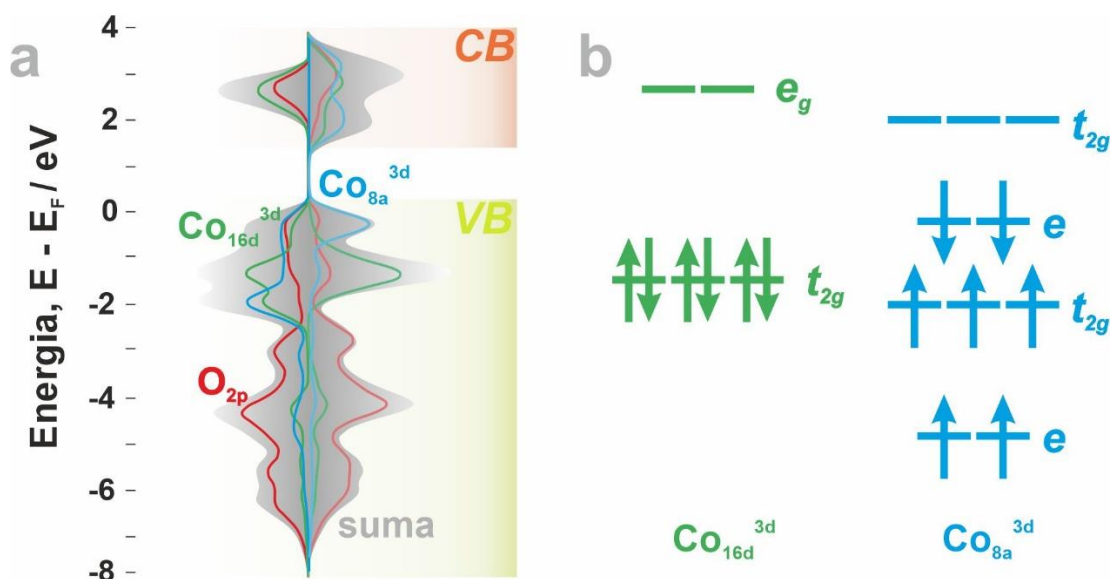
**Tab. 5.1** Parametry sieci krystalicznej  $\text{Co}_3\text{O}_4$ [118].

Parametr strukturalny	Wartości obliczone*	Wartości eksperymentalne
$a / \text{Å}$	8.060	8.082
$u$	0.263	0.264
$V_{\text{komórki elementarnej}} / \text{Å}^3$	523.64	528.29
$\text{Co}_{8a}-\text{O} / \text{Å}$	1.924	1.935
$\text{Co}_{16d}-\text{O} / \text{Å}$	1.917	1.920

\*metodą DFT (z ang. *Density Functional Theory*)

W celu zrozumienia związku pomiędzy fizycznymi właściwościami  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a aktywnością katalityczną na Rys. 5.3, przedstawiono wykresy gęstości stanów elektronowych (DOS, z ang. *density of states*) wraz z konfiguracjami elektronowymi obu kationów. Należy zaznaczyć, iż przedstawione wykresy DOS spinelu kobaltowego odnoszą się do całej jego objętości.

Spinel kobaltowy należy do grupy półprzewodników charakteryzujących się znaczną przerwą wzbronioną. Analizując wykresy DOS, wyróżnić można podział na pasmo walencyjne (VB, z ang. *valence band*) i pasmo przewodnictwa (CB, z ang. *conduction band*). Na pasmo VB składają się stany elektronowe  $e$  ( $\sim -5$  eV) oraz  $t_{2g}$  ( $\sim -2$  eV) kationów  $\text{Co}^{2+}$  w pozycjach tetraedrycznych jak również i obsadzające orbitale  $e$  stany elektronowe o przeciwnym spinie, znajdujące się zaraz przy powierzchni pasma walencyjnego ( $\sim -0.2$  eV). W kontekście wkładu jonów  $\text{Co}^{3+}$  do pasma VB, widać skupienie stanów elektronowych w górnej części pasma ( $\sim -1.3$  eV).



**Rys. 5.3.** Struktura DOS (a) wraz z rozmieszczeniem elektronów na poszczególnych orbitalach 3d obu kationów kobaltu (b)<sup>[119]</sup>.

Pasmo przewodnictwa zbudowane jest z niezapełnionych stanów  $t_{2g}$  ( $\sim 2$  eV) pochodzących od tetraedrycznych kationów  $\text{Co}^{2+}$ , których rozszczepienie sugeruje sprzężenie ze stanami  $e_g$  pochodzącymi od oktaedrycznych jonów  $\text{Co}^{3+}$  ( $\sim 2.7$  eV). W przypadku orbitali 2p tlenu zaobserwować można hybrydyzację zarówno z orbitalami  $\text{Co}^{2+}$  jak i  $\text{Co}^{3+}$  w całym zakresie VB, szczególnie w górnej jego części <sup>[119]</sup>.

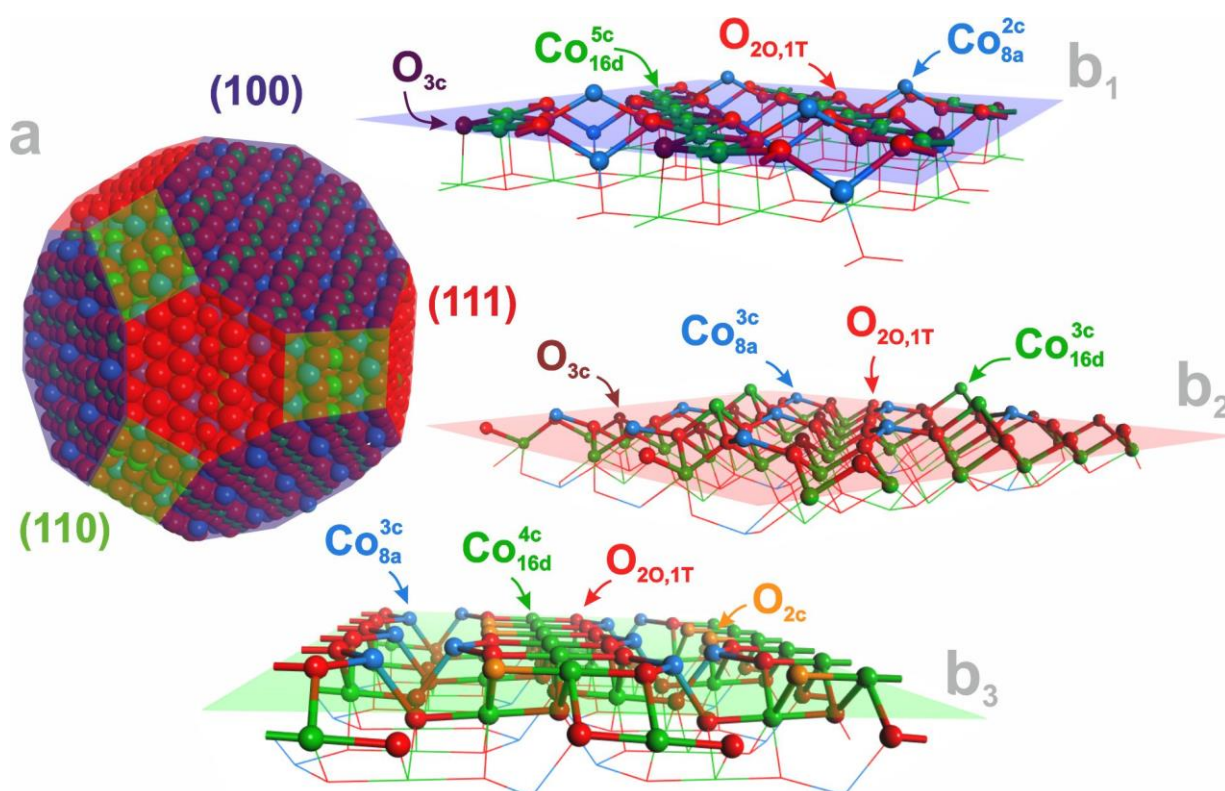
Jak wynika z doniesień literaturowych struktura DOS spinelu, epitomizowana z położeniem centrum pasma 2p tlenu i 3d metalu powiązana jest silnie z reaktywnością katalityczną<sup>[120]</sup>.

### 5.2.1. Morfologia spineli

W zależności od warunków syntezy, morfologia spinelu kobaltowego może być stosunkowo łatwo kształtowana <sup>[121]</sup>. Jak wspomniano powyżej, szczególnie stabilne energetycznie są eksponowane płaszczyzny (100), (110) jak (111). Względna energia stabilizacji płaszczyzn o danych wskaźnikach (h,k,l), ma wpływ na populację eksponowanych ścian, przez co najczęściej spotykane są te, z największą ilością wysyconych wiązań<sup>[72]</sup>. Możliwe są również formy złożone, w których w równowadze występują ściany o różnych wskaźnikach (h,k,l)<sup>[118]</sup>. Struktura powierzchni (100), (110) jak (111) została przedstawiona na Rys. 5.4<sup>[122]</sup>. Z racji tego, iż w niniejszej

rozprawie skoncentrowano się głównie na fasetowaniu (100) oraz (111), to one zostaną scharakteryzowane bardziej szczegółowo.

Powierzchnia (100) charakteryzuje się składem najbardziej zbliżonym do stechiometrycznego:  $\{1\text{Co}_{8a}^{2c}, 4\text{Co}_{16d}^{5c}, 2\text{Co}_{8a}^{4c}, 6\text{O}^{3c}, 2\text{O}^{4c}\}$ . Wyróżniają się tutaj łańcuchy ściętych oktaedrów, w których jony kobaltu  $\text{Co}^{3+}$ , koordynowane są przez 5 sieciowych anionów  $\text{O}^{2-}$ . Podłużne łańcuchy  $\text{Co}_{16d}$ , wyznaczające warstwę płaszczyzny, rozdzielane są przez tetraedry  $\text{Co}^{2+}$ .



**Rys. 5.4** Ziarno  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii rombikubooktaedrycznej (a), wraz z strukturą eksponowanych powierzchni (100)- $b_1$ , (111)- $b_2$  oraz (110)- $b_3$

Poniżej płaszczyzny (100) znajdują się w pełni skoordynowane kationy  $\text{Co}_{8a}^{4c}$ , natomiast ponad płaszczyznę wystają podwójnie skoordynowane  $\text{Co}_{8a}^{2c}$ . Dystans pomiędzy najbliższymi kationami  $\text{Co}_{16d}$  wynosi  $2.89 \text{ \AA}$ , przy czym odległość między dwoma kationami  $\text{Co}_{8a}$  jest znacznie większa –  $8.051 \text{ \AA}$ <sup>[118]</sup>. Dystans pomiędzy kationami  $\text{Co}_{16d}$  a  $\text{Co}_{8a}$  wynosi około  $3.5 \text{ \AA}$ . Odnośnie powierzchniowych anionów tlenowych, wyróżnić można ich dwa typy: 4-krotnie skoordynowane  $\text{O}^{4c}$  oraz 3-krotnie skoordynowane  $\text{O}^{3c}$  z brakującym jednym wiązaniem do  $\text{Co}_{8a}$ <sup>[118,123]</sup>.

W przypadku eksponowanej ściany (111) wyróżnić można 6 nierównoważnych terminacji, z których najbardziej stabilną opisuje się jako  $\{4\text{Co}_{8a}^{3c}, 2\text{Co}_{16d}^{3c}, 100^{3c}, 60^{4c}\}$ [72,124]. Kationy  $\text{Co}_{16d}^{3c}$  (centra o szczególnie silnej kwasowości Lewisa [72]) oraz  $\text{Co}_{8a}$  odległe są o około 3.41 Å[72]. W Tab. 5.2 podsumowana zostały struktura omawianych faset, wraz z energią powierzchniową oraz stężeniami poszczególnych centrów kationowych.

**Tab. 5.2** Skład eksponowanych płaszczyzn wraz z energią powierzchniową i stężeniem poszczególnych centrów metalicznych [72].

Eksponowana płaszczyzna (hkl)	Energia powierzchniowa $\gamma / \text{J} \times \text{m}^{-2}$	Skład	Typ centrum metalicznego	[Co]/ $\text{at}_{\text{Co}} \times \text{nm}^{-2}$ $\text{Co}_3\text{O}_4$
(100)	1.38	$1\text{Co}_{8a}^{2c}, 4\text{Co}_{16d}^{5c},$ $2\text{Co}_{8a}^{4c},$ $60^{3c}, 20^{4c}$	$\text{Co}_{8a}^{2c}$	0.0154
			$\text{Co}_{8a}^{4c}$	0.0309
			$\text{Co}_{16d}^{5c}$	0.0617
(111)	1.47	$4\text{Co}_{8a}^{3c}, 2\text{Co}_{16d}^{3c},$ $100^{3c}, 60^{4c}$	$\text{Co}_{8a}^{3c}$	0.0356
			$\text{Co}_{16d}^{3c}$	0.0178

Płaszczyzna (110) nie objęta dalszymi rozważaniami wykazuje energię powierzchniową  $\gamma = 1.65 \text{ J} \times \text{m}^{-2}$ .

### 5.2.2. Powierzchniowe reaktywne formy tlenu

Eksponowane płaszczyzny  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wykazują różną strukturę, co ma istotny wpływ na rozlokowanie oraz stan walencyjny i koordynacyjny centrów aktywnych, a przez to na aktywność chemiczną[125]. Spinel cechuje zatem duża uniwersalność katalityczna, przez możliwość stabilizowania szerokiej gamy reaktywnych form tlenu, jak również zróżnicowanie energii tworzenia wakancji tlenowych, biorących udział w wielu reakcjach katalitycznych[77][123].

Na eksponowanej ścianie (100) i (111) stabilizowane mogą być następujące rodzaje reaktywnych form tlenowych: diatomowe perokso  $\text{O}_2^{2-}$  i superokso  $\text{O}_2^-$ , monoatomowe formy  $\text{O}_{ads}^-$ , które mogą występować pod postacią różnych konfiguracji: łącząc się jednym wiązaniem z kationem kobaltu (ligandy monodentne -  $\eta^1$ ), dwoma (ligandy bidentne -  $\eta^2$ ), lub tworzyć formy mostkowe między dwoma centrami aktywnymi Co ( $\mu$ ). Różnorodność form tlenu, wynika z powierzchniowej gęstości stanów, koordynacji centrum adsorpcji (kationu metalu), oraz liczby

elektronów przenoszonych z centrum na reaktywne formy tlenu<sup>[126]</sup>. Zidentyfikowane formy aktywne tlenu, stabilizowane na ścianach o wskaźnikach (h,k,l) zostały zestawione w Tab. 5.3.

**Tab. 5.3** Typy możliwych reaktywnych form tlenowych, występujące na poszczególnych eksponowanych płaszczyznach (h,k,l).

Powierzchnia eksponowana	(100)	(111)
<b>diatomowe</b>		
	$\mu\text{-Co}_{16d}^{5c}\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{5c}$	$\mu\text{-Co}_{8a}^{3c}\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{3c}$
superokso	$\eta^1\text{-O}_2\text{-Co}_{8a}^{2c}$	$\eta^1\text{-O}_2\text{-Co}_{8a}^{3c}$
	$\eta^2\text{-O}_2\text{-Co}_{8a}^{2c}$	$\eta^2\text{-O}_2\text{-Co}_{8a}^{3c}$
	$\eta^1\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{5c}$	$\eta^1\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{3c}$
	$\eta^2\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{5c}$	$\eta^2\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{3c}$
perokso	$\mu\text{-Co}_{8a}^{2c}\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{5c}$	—
<b>monoatomowe</b>		
metalokso	$\text{Co}_{8a}^{2c}\text{-O}$	$\text{Co}_{8a}^{3c}\text{-O}$
	$\text{Co}_{16d}^{5c}\text{-O}$	$\text{Co}_{16d}^{3c}\text{-O}$
perokso	$(\text{O}_{20,1T}\text{-O})^{2-}$	
	$(\text{O}_{30}\text{-O})^{2-}$	

Względy geometryczne i elektrostatyczne powodują, iż w przypadku eksponowanych ścian (100) jak i (111), formy perokso stabilizowane na anionach  $\text{O}_{20,1T}$  wykazują się wyższą stabilnością niż na anionach  $\text{O}_{30}$  w całym zakresie temperatur i ciśnień parcjalnych  $\text{O}_2$ . Ponadto, na podstawie obliczeń DFT popartych eksperymentami z udziałem izotopowo znaczonego tlenu, wykazano, iż w układzie perokso  $(\text{O}_{pow}\text{-O}_{ads})^{2-}$  dochodzi do wymiany pozycji atomów tlenu (z ang. *flip*), w którym suprafacjalny atom tlenu wymienia się z atom powierzchniowy (interfacjalnym), z niską energią aktywacji ( $E_{akt} = 0.39$  eV)<sup>[77]</sup>.

Na powierzchniach (100) i (111), odpowiednio  $\mu\text{-Co}_{16d}^{5c}\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{5c}$  oraz  $\mu\text{-Co}_{8a}^{3c}\text{-O}_2\text{-Co}_{16d}^{3c}$   $\mu\text{-O}_2$  wykazują największą trwałość spośród form superokso desorbując w temperaturach  $T < 100$  °C dla (100) oraz w  $T < 200$  °C dla (111)<sup>[38,127]</sup>. W przypadku fasetowania (100) możliwa jest również mostkowa forma peroksy stabilizowana pomiędzy centrami 8a oraz 16d, która cechuje się znacznie wyższą stabilnością, pokrywając powierzchnię w  $T < 300$  °C. Wymienione formy odgrywają duże znaczenie w reakcjach zachodzących w niskich temperaturach, jak np. utlenianie



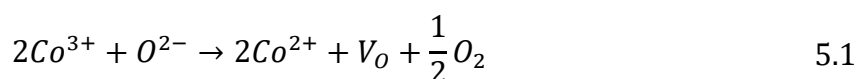
CO, które zachodzi z udziałem suprafacjalnych form tlenowych<sup>[128]</sup>. Addukty  $\eta^1\text{-O}_2$  oraz  $\eta^2\text{-O}_2$ , są niestabilne na powierzchni spinelu w przypadku obu fasetowań, przez co przechodzą w stabilniejszą formę  $\mu$ , a następnie dysocjują z utworzeniem monoatomowych form metalokso wiązanych do kationów 8a i 16d, z których stabilniejszą formą jest  $\text{Co}_{8a}^{2c}\text{-O}$ , pokrywająca powierzchnię nawet do 410 °C <sup>[129]</sup>.

W przypadku płaszczyzny (111), formami stabilniejszymi są te lokalizowane na centrach 16d, przy czym obserwuje się analogiczny jak dla (100) proces transformacji  $\eta^1 \rightarrow \eta^2$ , z końcową formą mostkowego adduktu  $\mu\text{-Co}_{16d}^{3c}\text{-O}_2\text{-Co}_{8a}^{3c}$ . Najstabilniejsze termodynamicznie są addukty  $\text{Co}_{16d}^{3c}\text{-O}$ <sup>[126]</sup>. Formy te, wraz z anionami  $\text{O}_{pow}^{2-}$  biorą udział w utlenianiu metanu w wyższych temperaturach (> 450 °C). W łagodniejszych warunkach temperaturowych są natomiast spektatorami dla suprafacjalnej rekombinacji tlenu, zachodzącej przy udziale adduktów  $\text{Co}_{16d}^{5c}\text{-O}$  i  $\text{Co}_{8a}^{3c}\text{-O}$  na powierzchniach odpowiednio (100) oraz (111)<sup>[38]</sup>.

### 5.2.3. Powstawanie wakancji tlenowych

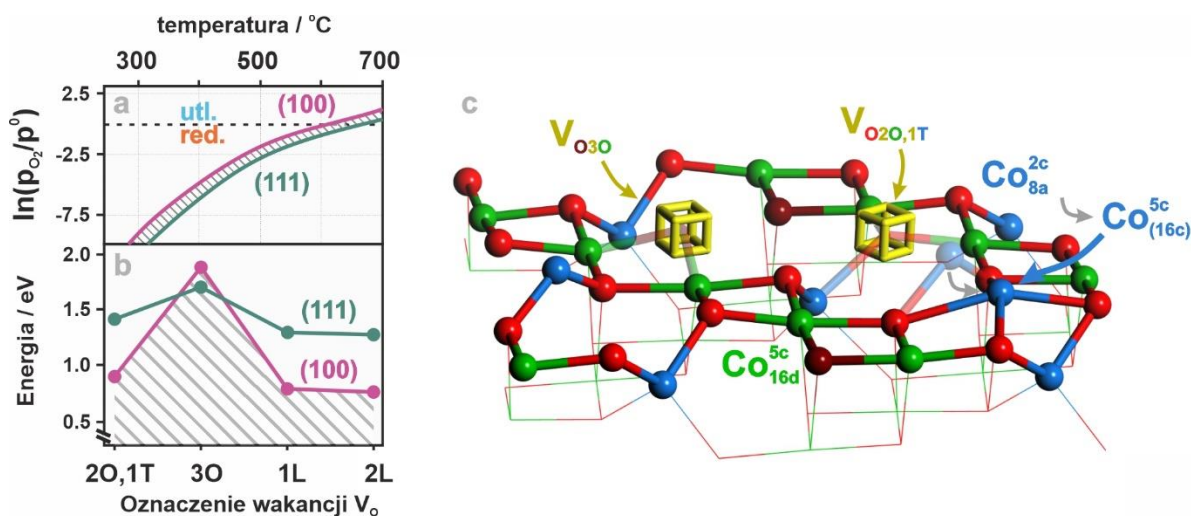
Koordinacja i siła wiązania powierzchniowych anionów  $\text{O}_{pow}^{2-}$  ma szczególne znaczenie w reakcjach, których główny mechanizm opiera się na tworzeniu wakancji tlenowych. Mowa tutaj o utlenianiu za pomocą mechanizmu Marsa-van-Krevelena, w którym anion tlenowy wiąże się trwale z reagentem, po czym powstałą wakancję, wypełnia tlen z fazy gazowej.

Dotychczasowe badania wykazują, iż w temperaturze około 500 °C, możliwa jest częściowa redukcja spinelu kobaltowego, co ma miejsce nawet w warunkach utleniających<sup>[79]</sup>. W tym przypadku tworzenie wakancji może zostać wyrażone Równaniem 5.1<sup>[123]</sup>:



W przypadku powierzchni (100) oraz (111), widoczne są znaczne różnice w energiach tworzenia wakancji  $V_o$ , co wynika przede wszystkim z odmiennego

otoczenia chemicznego wyrwanego z sieci atomu tlenu. Na Rys. 5.5a przedstawiono warunki termodynamiczne ( $p, T$ ) tworzenia wakancji tlenowych.



**Rys. 5.5** Warunki termodynamiczne (a) (b) i energia powstawania wakancji tlenowych na przykładzie eksponowanej powierzchni (100)(c) [123,124].

Najbardziej wymagające energetycznie (Rys. 5.5b) są wakancje typu  $V_{O3O}$ , powstające w wyniku usunięcia  $O^{2-}$  skoordynowanego przez 3 kationy osadzone w pozycjach 16d. Dla obu fasetowań energia powstawania tego typu wakancji jest największa spośród wymienionych, przy czym na powierzchni (100) jest ona o około 0.2 eV wyższa niż dla (111) [123,124]. Wynika to z transferu pozostałych po ekstrakcji anionu elektronów na sąsiednie jony  $Co_{5c}^{3+}$ . W przypadku powierzchni (100) elektrony redukują podpowierzchniowe  $Co_{16d}^{6c}$ , gdzie stabilizacja ładunku jest łatwiejsza.

Powstawanie wakancji typu  $V_{O2O,1T}$  jest o wiele bardziej wymagające energetycznie na powierzchni (111) w porównaniu do (100). Jak przedstawiono na Rys. 5.5c, w wyniku wyrwania atomu tlenu, spada koordynacja proksymalnych kationów  $Co_{8a}$ , przez co struktura staje się mniej stabilna. Prowadzi to do silnych zmian strukturalnych czego nie obserwuje się w przypadku powierzchni (111). Niska energia tworzenia wakancji na powierzchni (100) wiąże się z relaksacją strukturalną, stabilizującą sieć. Oprócz redukcji dwóch jonów  $Co_{16d}^{4c}$ , następuje również migracja zlokalizowanego wcześniej w pozycji tetraedrycznej kationu  $Co_{8a}^{2c}$  do sąsiedniej interstycjalnej luki oktaedrycznej 16c przez co dochodzi do częściowej inwersji spinelu [123]. W przypadku obu fasetowań, energie tworzenia wakancji w pierwszej i drugiej warstwie podpowierzchniowej są znacznie niższe w porównaniu do wakancji

zlokalizowanych na powierzchni, co sugeruje, iż występuje tutaj tendencja migracji wakancji tlenowych do wnętrza ziarna, co sprzyja redukowalności w całej sieci krystalicznej<sup>[124]</sup>.

#### 5.2.4. Domieszkowany spinel kobaltowy

Struktura spinelowa uważana jest za uniwersalną matrycę pod względem możliwości koordynowania szerokiej gamy kationów metali na różnych stopniach utlenienia <sup>[130]</sup>. Poprzez celowane domieszkowanie, z uwzględnieniem wpływu promienia jonowego, elektroujemności oraz natury chemicznej <sup>[106]</sup>, możliwa jest modyfikacja właściwości redoksowych, morfologii a przez to i aktywności katalitycznej mieszanych spineli<sup>[131,132]</sup>. W przypadku spinelu kobaltowego domieszkowanie przeprowadza użyciem kationów metali bloku d, f, p, alkalicznych, jak i poprzez tworzenie heterozłączy z tlenkami np. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub CeO<sub>2</sub><sup>[43,133]</sup>. Domieszka heterokationami wpływa na zmiany struktury i właściwości elektryczne <sup>[134]</sup>, a także reaktywność na zarówno zaadsorbowanych jak i powierzchniowych form tlenu <sup>[43]</sup>.

Domieszkowanie spinelu kobaltowego metalami bloku 3d, pozwoliły ustalić wpływ heterojonu na jego morfologię <sup>[116]</sup>. Skorelowana zależność energii powierzchniowej z parametrem strukturalnym *u*, modyfikowanym przez obecność heterojonów umożliwia przewidywanie kształtu ziaren spinelu, a w konsekwencji projektowanie układów tlenkowych o kontrolowanej morfologii. W przypadku domieszkowania jonami manganu, stwierdzono różne ich zachowanie podczas inkorporacji do matrycy Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[135]</sup>. W przypadku ziaren oktaedrycznych jony Mn segregują na powierzchni, natomiast fasetowanie (100) umożliwia ich penetrację wnętrza. W rezultacie ulegają zmianie własności powierzchniowe poprzez osłabienie wiązania M<sub>8a</sub>-O ułatwiając tym samym dyfuzję powierzchniową.

Ponadto, indukowany wprowadzeniem domieszki cykl redoksy  $Co^{3+} + Mn^{3+} \leftrightarrow Co^{2+} + Mn^{4+}$ , powoduje, iż poprawie ulegają własności katalityczne związane z mechanizmem wakancyjnym <sup>[136]</sup>. Podobną aktywność zaobserwowano poprzez domieszkowanie jonami indu, których wprowadzenie do spinelu kobaltowego, powoduje zwiększenie mobilności anionów tlenowych przez zwiększanie parametru *a* jak i obniżenie energii centrum pasma d, czego wynikiem jest osłabienie wiązania na powierzchni reagentów np. CO<sup>[137,138]</sup>. Z kolei, domieszkowanie

jonami  $\text{Fe}^{3+}$  może powodować podwyższenie energii centrum pasma O 2p<sup>[139]</sup>. W wyniku tego obserwuje się obniżenie entalpi tworzenia wakancji tlenowych  $V_{\text{O}}^{\bullet}$ <sup>[139]</sup>. Niemniej jednak w przypadku terminacji (100) obserwuje się pogorszenie dyfuzji powierzchniowej wraz z domieszkowaniem jonami żelaza<sup>[140]</sup>. Podwyższenie energii centrum pasma O 2p obserwuje się również podczas domieszkowania kationami Ni, Cu, Zn, Mg w pozycjach 8a, co w rezultacie skutkuje wzrastającą ilością  $\text{O}_2$  uwalnianego z powierzchni<sup>[141]</sup>. W rezultacie odnotowano wzrastającą aktywność w reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[141,142]</sup>. Odnośnie domieszkowania jonami Ni, zaobserwowano, iż podstawienie w pozycjach 16d zmniejsza przerwę wzbronioną, podwyższając tym samym przewodnictwo układu, co z kolei ułatwia procesy związane z reakcją ewolucją cząsteczki tlenu (ORR) na powierzchni<sup>[143]</sup>.

## **CEL PRACY**

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie związku pomiędzy strukturą i właściwościami elektronowymi układów katalitycznych, opartych na domieszkowanym spinelu kobaltowym, a aktywnością katalityczną w reakcjach z udziałem małych cząsteczek utleniaczy ( $N_2O$  i  $O_2$ ) oraz reduktorów ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ). Chemia katalityczna tych cząsteczek odgrywa istotną rolę z punktu widzenia ochrony środowiska. Katalityczny rozkład podtlenku azotu i całkowitego utleniania metanu do  $CO_2$ , stanowią podstawę wielu technologii bezpośredniej redukcji ich wpływu na efekt cieplarniany. Reakcja selektywnego usuwania  $CO$  w obecności nadmiaru  $H_2$  (CO-PROX), pozwala na produkcję wysokiej jakości wodoru do zastosowań w ogniwach paliwowych, przyczyniając się tym samym, pośrednio do redukcji emisji  $CO_2$  z paliw kopalnych.

Ze względu na dobrze określoną strukturę krystaliczną, szeroki wachlarz możliwości kształtowania morfologii oraz elastyczność modyfikacji własności elektronowych przez domieszkowanie, przy zachowaniu struktury, spinele stanowią dogodny modelowy układ redoksowy do takich badań.

Osiągnięcie ogólnego celu pracy było możliwe poprzez zdefiniowanie celów szczegółowych, które obejmowały:

- syntezę katalizatorów spinelowych o kontrolowanej morfologii i właściwościach elektronowych modyfikowanych na drodze domieszkowania jonami alio- i izowalencyjnymi o charakterze nieredoksowym (Li, B, K) oraz redoksowym (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn),
- szczegółową charakterystykę otrzymanych układów katalitycznych metodami spektroskopowymi (XRF, XPS, XAS, RS, IR, XRD), mikroskopowymi (SEM, HR-TEM/STEM/EDX/SAD/), pomiarami TGA i TPD, przewodnictwa elektrycznego i pracy wyjścia oraz powierzchni właściwej.
- badania własności redoks (TPR, TPO) oraz reaktywności katalitycznej w trybach politermicznym (TPSR) i izotermicznym, w tym z zastosowaniem reagentów znaczonych izotopowo.

- zrozumienie przebiegu badanych reakcji katalitycznych w oparciu o kryteria strukturalne (kluczowe parametry komórki elementarnej spinelu  $a$  i  $u$ , lokalizacja i charakter redoksowy domieszek), morfologiczne (rodzaj eksponowanej powierzchni) i elektronowe (modyfikacja pary redoks, gęstość stanów elektronowych, praca wyjścia, średnia elektroujemność) wraz z opracowaniem deskryptorów aktywności katalitycznej i mechanizmów reakcji.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 6. Metodyka prac badawczych

W niniejszym rozdziale opisana została metodyka syntezy katalizatorów oraz ich charakterystyki fizykochemicznej przy wykorzystaniu szeregu technik eksperymentalnych. Wyszczególnione zostały metody i warunki pomiarów, którymi posłużono się w celu określenia składu chemicznego badanych katalizatorów, składu fazowego, morfologii kryształów, właściwości elektronowych i redokсовых. Przedstawiono również opis badań reaktywności katalitycznej wraz z omówieniem zastosowanej aparatury oraz typowych parametrów prowadzonych testów.

#### 6.1. Materiały

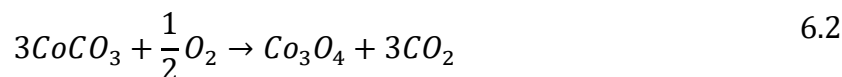
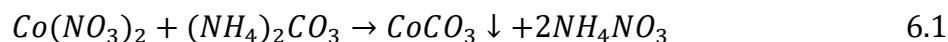
Podczas badań, otrzymano szereg układów spinelowych na bazie czystego i domieszkowanego  $\text{Co}_3\text{O}_4$  za pomocą heterojonów redokсовых ( $3d^n$ ) i nieredokсовых (Li, B). Do syntez i późniejszych testów katalitycznych, posłużono się substratami oraz mieszkami reagentów, których charakterystykę przedstawiono odpowiednio w Tab. A II.1 i Tab. A II.2 w Aneksie II.

#### 6.2. Synteza katalizatorów spinelowych

##### 6.2.1. Metoda strąceniowa

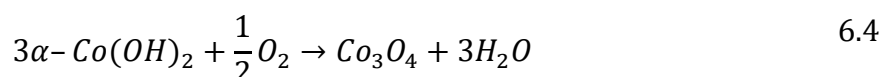
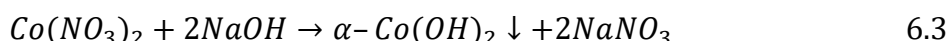
Do otrzymania serii spinelowej metodą strąceniową wykorzystano azotan(V) kobaltu (II), węglan amonu jako czynnik strącający oraz wodę destylowaną. Na mieszadle magnetycznym, do roztworu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $\sim 2\text{M}$ , przy pomocy biurety dodawano kroplami ( $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 10% roztwór  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , do momentu osiągnięcia  $\text{pH} \sim 9$ , (Równanie 6.1). Otrzymany, różowy osad, sączono na lejku Buchnera, przemywając go do momentu uzyskania przesączu o  $\text{pH} \sim 7$  (około 5–6×, po 30ml wody destylowanej), a następnie suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez około 12h. Tak wysuszony prekursor poddano kalcynowaniu w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  przez 4 godziny

(Równanie 6.2), w atmosferze powietrza (szybkość grzania  $4\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , schładzanie naturalne).



### 6.2.2. Metoda hydrotermalna

W celu otrzymania układu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej (sześciiany), 0.023 mol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  zostało rozpuszczone w  $\sim 12$  ml  $\text{H}_2\text{O}$ , a następnie wkraplano do niego roztwór NaOH powstały przez rozpuszczenie 0.086 mol NaOH w  $\sim 6$  ml wody destylowanej, po czym obserwowano wytrącanie zielonego osadu (Równanie 6.3). Strącanie prowadzono pod ciągłym mieszaniem i grzaniem do temperatury ok.  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tak przygotowaną mieszaninę przeniesiono ilościowo do 20 ml wkładu teflonowego, a następnie umieszczono w autoklawie i ogrzewano w temperaturze  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 5 godzin. Otrzymany po reakcji osad oddzielono od macierzystego roztworu poprzez kilkukrotne wirowanie ( $3000\text{ RPM} \times 5\text{ min}$ ) z wodą destylowaną do osiągnięcia obojętnego pH przesącza. Na koniec preparat suszono w temperaturze  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a następnie kalcynowano w temperaturze  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 4h (Równanie 6.4).



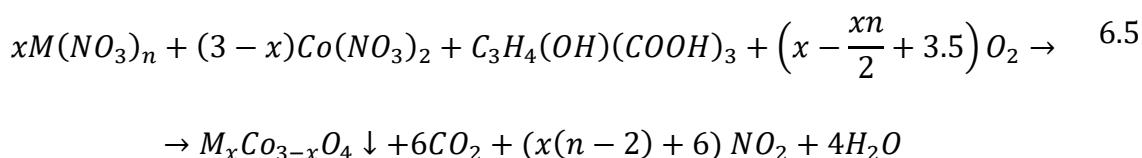
Szczegółowy opis oraz optymalizacja syntezy serii kobaltowych katalizatorów spinelowych o kontrolowanej morfologii metodą hydrotermalną zostały przedstawione w Rozdziale 7.

### 6.2.3. Metoda spaleniowa

Do syntezy mieszanych spineli metodą spaleniową, wykorzystano wystandaryzowane sole azotowe metali przejściowych, zmieszanych w różnych



stosunkach molowych oraz kwas cytrynowy (CA) i wodę destylowaną. W tym celu, sole odpowiednich metali przejściowych  $M(NO_3)_x \cdot nH_2O$ , w odpowiednim stosunku molowym, rozpuszczono w 15 ml wody destylowanej do otrzymania sumarycznego stężenia  $M^{n+} \sim 1.3$  M. Następnie do otrzymanego klarownego roztworu, ciągle mieszając, dodawano małymi porcjami, stały kwas cytrynowy w ilości  $nCA/nM \sim 0.88$ . Układ następnie zatężano przez podgrzewanie na mieszadle magnetycznym do utworzenia koloidalnego zolu. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną umieszczono w nagrzanym do temperatury 400 °C piecu na 5–10 minut. Otrzymany produkt, utarto w moździerzu a następnie kalcynowano w 700 °C przez 4h (start: 400 °C, szybkość grzania 4 °C · min<sup>-1</sup>, schładzanie naturalne). Zachodzącą reakcję można opisać sumarycznie Równanie 6.5<sup>[144]</sup>.



#### 6.2.4. Impregnacja na sucho

Metoda impregnacji na sucho IWI (z ang. *Incipient Wetness Impregnation*), posłużyła przede wszystkim do powierzchniowego dotowania otrzymanych wcześniej serii bazowych katalizatorów  $Co_3O_4$ , heterojonami (Li i K oraz B). W tym celu wyznaczona została pojemność sorpcyjna  $Co_3O_4$ , otrzymanego metodą strąceniową bądź hydrotermalną (kalcynowanych w 600 °C w powietrzu). Ściśle określoną masę  $Co_3O_4$  poddano wstępnemu suszeniu w naczynku wagowym w temperaturze 100 °C, po czym zwilżano przy użyciu pipety Pasteura wodą destylowaną. Chłonność wodną spinelu wyznaczono zgodnie z Równaniem 6.6 z pięcioprocentowym nadmiarem:

$$m_{H_2O} = (m_{fin} - m_{nacz.} - m_p) \cdot 0.05 \quad 6.6$$

gdzie:  $m_{H_2O}$  – masa użytej wody / g

$m_{fin}$  – masa preparatu po nasączeniu wodą / g

$m_{nacz.}$  – masa naczynka wagowego / g

$m_p$  – masa wysuszonego preparatu / g

Pomiary masy H<sub>2</sub>O prowadzone były w temperaturze 21 °C. Następnie, przygotowano roztwór impregnacyjny poprzez rozpuszczenie prekursora (LiNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> lub KNO<sub>3</sub>), w ilości odpowiadającej zakładanemu stężeniu na powierzchni katalizatora, w wodzie o objętości 20 cm<sup>3</sup> w kolbie miarowej. Tak przygotowanym roztworem soli, zwilżano bazowy spinel, po czym całość suszono w 70 °C, a następnie kalcynowano w 600 °C (w przypadku dotowania litem i borem) lub 400 °C (podczas domieszkowania potasem).

### 6.3. Charakterystyka fizykochemiczna badanych katalizatorów

W celu dokładnego poznania zjawisk biegnących w układzie powierzchnia katalizatora–reagenty, zsyntezowano szereg materiałów katalitycznych na bazie spinelu kobaltowego o zróżnicowanej składzie chemicznym (kontrolowane domieszkowanie) oraz eksponowanej powierzchni (kontrolowana morfologia). Dysponowanie dobrze zdefiniowanymi katalizatorami pozwala bowiem wyciągać daleko idące wnioski na temat zachodzących na danej powierzchni eksponowanej procesów chemicznych, począwszy od zbadania własności związanych z redukowalnością, dynamiką zjawisk powierzchniowych związanych z mechanizmem reakcji katalitycznej, aż do wyznaczenia stałych kinetycznych takich jak energia aktywacji czy stałe szybkości. W Tab. 6.1 zestawione zostały katalizatory spinelowe zsyntezowane na potrzeby badań związków pomiędzy strukturą a reaktywnością w modelowych reakcjach rozkładu N<sub>2</sub>O, utleniania CH<sub>4</sub> oraz CO-PROX.

**Tab. 6.1** Lista zsyntezowanych materiałów katalitycznych wraz z numeracją Rozdziałów, w których wyniki z ich docelowym wykorzystaniem zostały opisane.

Układ	Skład chemiczny	Komentarz	Metoda otrzymywania	Rozdział
heksaedry	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	morfologia heksaedryczna, (100)	hydrotermalna	7, 8, 9
kubokataedry	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	morfologia kubooktaedryczna, (100) + (111)	hydrotermalna	7
oktaedry	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	morfologia oktaedryczna (111)	hydrotermalna	7, 8,

Kontynuacja **Tab. 6.1.**

Układ	Skład chemiczny	Komentarz	Metoda otrzymywania	Rozdział
0	$\text{Co}_3\text{O}_4$	morfologia subrombikubooktaedryczna	strąceniowa	8, 10,
$\text{Li}_x$	$\text{Li}_{\text{surf}} - \text{Co}_3\text{O}_4$	układ 0 dotowany różną ilością jonów litu, $x \in \langle 1; 14 \rangle$	strąceniowa + impregnacja IWI	9
$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiCoO}_2$	-	sucha	9
$\text{B}_y$	$\text{B}_{\text{surf}} - \text{Co}_3\text{O}_4$	układ 0 dotowany różną ilością jonów boru, $y \in \langle 1; 10 \rangle$	strąceniowa + impregnacja IWI	9
i-Lix	$\text{Li}/\text{Co}_3\text{O}_4$	układ o morfologii heksaedrycznej, powierzchniowo dotowana jonami litu, $x \in \langle 1; 14 \rangle$	hydrotermalna + impregnacja IWI	9
h-Lix	$\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	morfologia heksaedryczna, dotowanie objętościowe jonami litu	hydrotermalna	9
i-Ky/i-Lix	$\text{K}/\text{Li}/\text{Co}_3\text{O}_4$	morfologia heksaedryczna, dotowana powierzchniowo jonami litu i potasu, $x \in \langle 1; 9 \rangle$	hydrotermalna + IWI ( $\text{Li}^+$ ) + IWI ( $\text{K}^+$ )	9
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	morfologia rombikubooktaedryczna	spaleniowa	10, 11
X-Co	$\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	spinele mieszane, $\text{M}=(\text{Cr}/\text{Mn}/\text{Fe}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Zn})$ , $\text{M}/\text{Co} \sim 0.5$	spaleniowa	10, 11

## 6.4. Zastosowane metody charakterystyki fizykochemicznej

W niniejszym rozdziale wymienione zostały wszystkie techniki badawcze (wraz z krótkim opisem warunków eksperymentu), którymi posłużono się podczas prac zarówno do charakterystyki otrzymanych układów, jak również do badań ich aktywności katalitycznej. Dokładniejszy opis oraz zarys podstaw teoretycznych stosowanych technik badawczych zawarto w Aneksie III.

### 6.4.1. Skład chemiczny

W celu określenia składu chemicznego oraz struktury otrzymanych katalizatorów, w niniejszej pracy posłużono się szeregiem technik eksperymentalnych, takich jak:

- rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF, z ang. *X-Ray Fluorescence*)

Pomiary metodą XRF zostały przeprowadzone na spektrometrze ThermoScientific ARL QUANT'X, w którym do wytworzenia promieniowania rentgenowskiego (zakres 4-50 kV) stosowana była lampa z anodą rodową. Zastosowano kolimator wiązki o średnicy 1mm, a widma rejestrowane były przez półprzewodnikowy detektor krzemowy domieszkowany litem Si(Li) z chłodzeniem Peltiera. Do typowego pomiaru próbki przygotowywano w formie pastylek ( $\phi=11\text{mm}$ ) o masie 85 mg, otrzymanych poprzez sprasowanie pod ciśnieniem 6MPa. Wyniki analizowano przy użyciu dedykowanego oprogramowania UniQuant.

- rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS, z ang. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

Pomiary techniką XPS przeprowadzone zostały przy użyciu spektrometru firmy Prevac, wyposażonego w hemisferyczny analizator elektronów – VG SCIENTA R3000, z monochromatycznym źródłem promieniowania – lampa z anodą glinową (Al K $\alpha$ , E = 1486.6 eV). Ciśnienie robocze w komorze pomiarowej wynosiło  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Interpretacji otrzymanych widm dokonano przy wykorzystaniu oprogramowania CasaXPS (wersja 2.3.25)<sup>[145]</sup>. Kalibrację widm przeprowadzono względem położenia linii referencyjnej pochodzącej od węgla C1s (BE = 248.8 eV).

- rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (XAS, z ang. *X-Ray Absorption Spectroscopy*)

Pomiary XAS przeprowadzono na laboratoryjnym układzie wyposażonym w źródło promieniowania rentgenowskiego XOS X-Beam Superflux PF z anodą molibdenową ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$ ) o maksymalnym roboczym napięciu 50 kV i natężeniu 1 mA. Promieniowanie rejestrowane było przez detektor Andor Newton D0920P, z oknem berylowym o grubości 250  $\mu\text{m}$  i matrycą CCD. W celu przeprowadzenia badań, przygotowano sprasowaną pod ciśnieniem 20MPa pastylkę ( $\phi = 13\text{mm}$ ) o łącznej masie 150 mg: 6% wag. materiału właściwego + matryca celulozowa. Celulozę zastosowano w celu uniknięcia zmian na widmie wynikających z niejednorodności próbki. Badania XAS przeprowadzone były również przy użyciu promieniowania synchrotronowego (Bessy II Light Source – Helmholtz-Zentrum Berlin).

### 6.4.2. Skład fazowy

Obok ustalenia składu chemicznego, równie ważne jest ustalenie struktury krystalicznej i składu fazowego otrzymanych materiałów. Struktura krystaliczna została zbadana metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz pomocniczo za pomocą spektroskopii ramanowskiej i w podczerwieni. Na zasadzie komplementarności dostarczyły one informacji zarówno o obecności postsyntetycznych zanieczyszczeń w postaci nieprzereagowanych substratów bądź produktów ubocznych syntezy. Poniżej wymieniono metody, którymi posłużono się w celu określenia składu fazowego otrzymanych materiałów:

- dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD, z ang. *X-Ray Diffraction*)

W celu wykonania pomiarów metodą dyfraktometrii proszkowej, wykorzystano dyfraktometr firmy Rigaku MiniFlex, w którym źródło promieniowania rentgenowskiego stanowi lampa z anodą miedziowa ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15406$  nm oraz  $\lambda_{\text{CuK}\beta} = 0.15444$  nm). Pomiary prowadzono w zakresie kątowym dla wartości  $2\theta$  od 10 do 70°, z krokiem 0.02° i szybkością 1.2° · min<sup>-1</sup>.

Dokładniejsza analiza składu fazowego spineli mieszanych (użytych do badań opisanych w Rozdziałach 10 i 11) przeprowadzona została metodą Rietvelda, przy użyciu oprogramowania Match! z zainstalowanym dodatkiem FullProf<sup>[146]</sup>.

- spektroskopia ramanowska (RS, z ang. *Raman Spectroscopy*)

Pomiary metodą spektroskopii ramanowskiej zostały wykonane przy użyciu spektrometru Renishaw InVia, zaopatrzonego w mikroskop konfokalny Leica DMLM, detektor CCD oraz obiektyw o przybliżeniu 50×. Do badań zastosowano lasery o długości fali wzbudzającej 785 nm (moc robocza - 0.5% mocy całkowitej 1.5 mW) oraz 514 nm (moc robocza 0.5% mocy całkowitej 1 mW). Widma rejestrowane były w zakresie 100–900 cm<sup>-1</sup> z rozdzielczością 2 cm<sup>-1</sup>. W celu zmaksymalizowania stosunku sygnał/szum, a tym samym poprawieniu jakości widma, zarejestrowano 9 pojedynczych skanów.

- spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR, z ang. *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy*)

Badania metodą IR prowadzono wykorzystując spektrometr Nicolet 6700 z detektorem MCT chłodzonym ciekłym azotem, zarówno w trybie transmisyjnym jak ATR. Próbki przygotowywano przez utarcie badanego materiału z bromkiem potasu w stosunku masowym 1:10, a następnie sprasowanie do pastylki o średnicy 13 mm. Pomiary w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym przeprowadzono w zakresie  $550\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ , z rozdzielczością  $0.2\text{ cm}^{-1}$ , rejestrując każdorazowo 64 skany.

### 6.4.3. Charakterystyka morfologiczna

W kontekście zrozumienia zjawisk i reakcji chemicznych, odbywających się na powierzchni katalizatora, niezbędne jest przeprowadzenie dokładnej charakterystyki morfologicznej badanych katalizatorów, która obejmowała ustalenie rozmiaru i kształtu krystalitów metodami mikroskopii elektronowej oraz powierzchni właściwej metodą BET przy użyciu adsorpcji azotu. W tym celu posłużono się następującymi technikami:

- skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, z ang. *Scanning Electron Microscopy*)

Zdjęcia SEM zostały zarejestrowane we współpracy z dr Michałem Pacią, przy użyciu mikroskopu Tescan VEGA 3, ze źródłem elektronów  $\text{LaB}_6$ , napięciem przyspieszającym z zakresu 5 – 30 kV i przybliżeniem do 40k. W celu wykonania pomiaru, próbka w formie proszku została umieszczona na taśmie węglowej, a następnie pokryta warstwą złota o grubości 5 nm (czas napyłania: 120 s, próżnia  $10^{-3}\text{ Pa}$ ), w celu poprawienia rozdzielczości.

- transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, z ang. *Transmission Electron Microscopy*)

Badania otrzymanych preparatów metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej w współpracy z dr Joanną Gryboś, przy użyciu mikroskopu Tecnai Osiris

(FEI), wyposażonego w działo elektronowe X-FEG z emiterem Schottky'ego generujące wiązkę elektronów z napięciem przyspieszającym 200 kV. Przeznaczone do tych badań próbki zostały wcześniej odpowiednio przygotowane poprzez ultradźwiękową dyspersję w etanolu i następnie naniesienie otrzymanej zawiesiny na siateczkę miedzianą pokrytą filmem węglowym (Agar Scientific, gęstość 300).

- Pomiary powierzchni właściwej metodą adsorpcji N<sub>2</sub> z analizą BET (Brunauer - Emmet - Teller)

Pomiary powierzchni właściwej wykonano przy użyciu aparatu ChemBET TPR/TPD firmy Quantachrome Instruments wyposażonego w detektor TCD. Przed pomiarem właściwym, próbkę poddawano kondycjonowaniu w przepływie helu, w temperaturze 350°C przez 3h. Następnie adsorpcji azotu wykonano w temperaturze 77 K, a desorpcji w temperaturze pokojowej. Do pomiarów zastosowano wysokiej czystości gazy, wymienione w Aneksie III.

#### 6.4.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego i pracy wyjścia

Aktywacja reagentów zachodzi poprzez przeniesienie elektronów z powierzchni katalizatora na zaadsorbowane na jego powierzchni cząsteczki, dlatego ważnym jest by w kontekście ewaluacji aktywności katalitycznych układów spinelowych określić również ich właściwości elektrodonorowe oraz związane z transportem elektronów. W związku z tym, otrzymane materiały katalityczne zostały zbadane następującymi metodami:

- Pomiary bezkontaktowego przewodnictwa elektrycznego wykorzystując metodą MCPT (z ang. *Microwave Cavity Perturbation Technique*) – zestaw pomiarowy opisany został poniżej

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż do pomiarów aktywności katalitycznych zarówno w niniejszej rozprawie jak również literaturze, wykorzystywane są materiały polikrystaliczne, których przewodnictwo elektryczne, jak to wynika z Równania 6.7, składa się zarówno z przewodnictwa objętościowego jak i międzyziarnowego, charakteryzującego się odmiennym mechanizmem transportu ładunku

elektrycznego<sup>[147,148]</sup>. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego, o odpowiednio wysokiej częstotliwości, pozwala zniwelować efekt izolujący granic międzyziarnowych.

$$\sigma = \sigma_{DC} + A_{\sigma} \cdot \omega^S \quad 6.7$$

gdzie:  $\sigma_{DC}$  – parametr przewodnictwa zależny od granic międzyziarnowych

$A_{\sigma}\omega^S$  – składowa charakterystyczna dla danego materiału h, zależna od temperatury oraz częstości mikrofal  $\omega$

Metoda bezkontaktowych pomiarów przewodnictwa MCPT polega na pomiarze zmian współczynnika dobroci ( $Q$ ) wnęki rezonansowej, wywołanych poprzez wprowadzenie do wnętrza komory rezonansowej próbki, wykazującej przewodnictwo elektryczne. Zmiana ta opisana jest poprzez Równanie 6.8:

$$\Delta Q^{-1} = \frac{1}{Q_S} - \frac{1}{Q_0} = \frac{FWHM_S}{\nu_S} - \frac{FWHM_0}{\nu_0} \quad 6.8$$

gdzie:  $\Delta Q^{-1}$  – zmiana współczynnika dobroci wnęki rezonansowej

$Q_0$  oraz  $Q_S$  – zmierzony współczynnik dobroci dla pustej wnęki rezonansowej oraz z wprowadzoną do wnętrza próbką

$FWHM_S$  oraz  $FWHM_0$  – zmierzona całkowita szerokość w połowie wysokości pasma absorpcyjnego dla pustej wnęki rezonansowej oraz z wprowadzoną do niej próbką

Zmiana współczynnika dobroci wnęki rezonansowej może być bezpośrednio związana z przenikalnością elektryczną badanego materiału poprzez Równanie 6.9.

$$\frac{1}{Q_S} - \frac{1}{Q_0} = 2 \cdot S \cdot \epsilon_i \cdot \frac{V_S}{V_C} \quad 6.9$$

gdzie:  $S$  – stała rezonansowa, zależna m.in. od geometrii wnęki rezonansowej oraz próbki,

$V_C$  oraz  $V_S$  – objętość odpowiednio wnęki rezonansowej oraz próbki,

$\epsilon_i$  – urojona część przenikalności elektrycznej próbki ( $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_i$ )



Dla półprzewodnikowych materiałów, całkowite przewodnictwo elektryczne  $\sigma_{AC}$ , uwzględniające zarówno jonowy jak i elektronowy transfer ładunku, jest wprost proporcjonalne do przenikalności elektrycznej  $\epsilon_i$ , zgodnie z Równaniem 6.10 [149]:

$$\sigma_{AC} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_i \quad 6.10$$

gdzie:  $\epsilon_0$  - przenikalność elektryczna próżni

Zestawiając ze sobą Równania 6.8, 6.9 oraz 6.10 otrzymujemy odwrotnie proporcjonalną zależność współczynnika dobroci wnęki względem przewodnictwa elektrycznego badanego materiału:

$$\Delta Q^{-1} \sim \sigma_{AC} \quad 6.11$$

Możliwe jest również przeprowadzenie pomiarów przewodnictwa w funkcji temperatury, w celu wyznaczenia energii aktywacji przewodnictwa zgodnie z Równaniem 6.12:

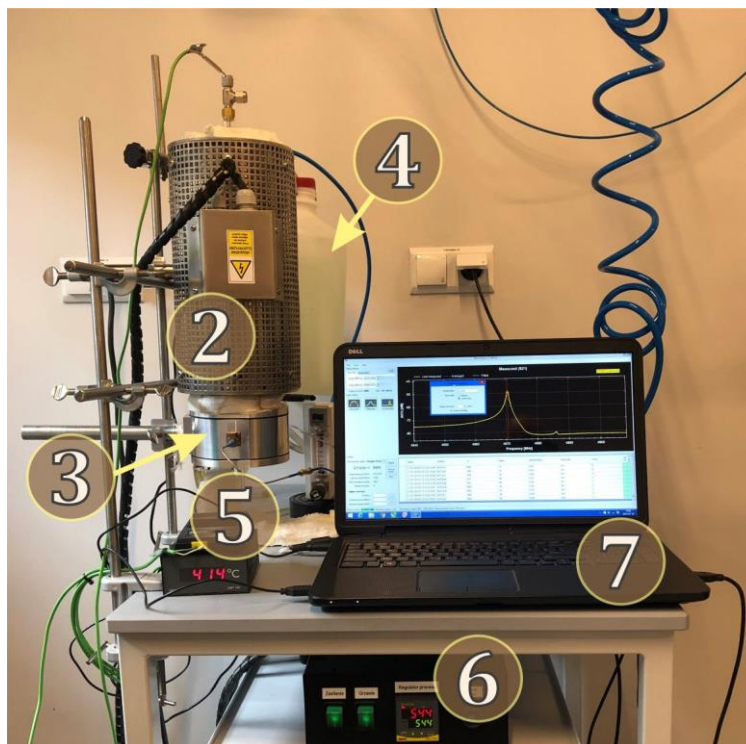
$$\ln(\Delta Q^{-1}) = \ln(Ak) - \frac{-E_{AKT}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 6.12$$

gdzie: A - czynnik przedeksponencjalny,  
k - stała szybkości transportu ładunku,  
E - energia aktywacji przeniesienia ładunku/J·mol<sup>-1</sup>,  
R - stała gazowa/J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, T - temperatura/K

Zestaw do wykonywania pomiarów przewodnictwa metodą MCPT został przedstawiony na Rys. 6.1.

Typowy pomiar polegał na umieszczeniu wewnątrz wnęki rezonansowej pustej rurki kwarcowej o średnicy wewnętrznej  $\phi_{in} = 4$  mm oraz wyznaczeniu wartości współczynnika Q bez katalizatora i z katalizatorem (po stabilizacji około 2 minuty). Dla uzyskania lepszej statystyki, procedurę tę powtarzano przynajmniej 4 razy. Do pomiarów użyto 100 mg badanego preparatu (frakcja 0,2 – 0,3 mm), osadzonego na wacie kwarcowej wprowadzonej do wnętrza kwarcowej rurki umieszczonej w rezonatorze. Badania w trybie temperaturowym prowadzono przez ogrzewanie z szybkością 10 °C/min próbki umieszczonej w rezonatorze do zadanej temperatury.

Po stabilizacji sygnału w danej temperaturze przez około 10 minut wykonywano pomiar wartości  $Q$  z częstotliwością co 2 sekundy.



**Rys. 6.1** Zestaw do pomiarów przewodnictwa metodą bezkontaktową MCPT: 1) – zamocowana rurka kwarcowa z termoparą, 2) – piec, 3) – wnęka rezonansowa, 4) – układ chłodzący, 5) – pomiar temperatury wewnątrz rurki kwarcowej, 6) – sterowanie piecem, 7) – komputer.

- Pomiar pracy wyjścia metodą Kelvina (KP, z ang. *Kelvin Probe*)

Pomiary pracy wyjścia metodą wibrującego kondensatora wykonano przy użyciu sondy Kelvina (McAllister Technical Services). Do pomiarów, przygotowano pastylki o masie 150 mg i średnicy 11 mm, sprasowane pod ciśnieniem 8 MPa. Każdorazowo przed pomiarem, pastylkę wygrzewano w próżni ( $p = 6 \cdot 10^{-6}$ ) w temperaturze 400 °C przez 30 minut, po czym schładzano do 150 °C i wykonywano pomiary (150 niezależnych odczytów) wartości różnicowego potencjału kontaktowego (CPD, z ang. *Contact Potential Difference*). Wartości pracy wyjścia badanego katalizatora obliczano zgodnie z Równaniem 6.13<sup>[150]</sup>:

$$\Phi_s = \Phi_{ref} - V_{CPD} \quad 6.13$$

gdzie:  $\Phi_s$  – praca wyjścia próbki / eV  
 $\Phi_{ref}$  – praca wyjścia elektrody referencyjnej / eV  
 $V_{CPD}$  – różnicowy potencjał kontaktowy / eV

Do pomiarów zastosowano drgającą elektrodę referencyjną o wartości pracy wyjścia wynoszącej 4.3 eV.

#### 6.4.5. Badania metodami temperaturowo-programowanymi

Wykorzystywane w niniejszej pracy doktorskiej badania w wykorzystaniem termoprogramowanych metod obejmowały:

- Pomiar termogravimetryczny (TGA, z ang. *Thermal Gravimetry Analysis*)

Pomiary TGA wykorzystywano w celu określenia rzeczywistej zawartości wody hydratacyjnej w odczynnikach używanych do syntez oraz do ustalenia stabilności termicznej katalizatorów w zakresie temperaturowym poszczególnych reakcji katalitycznych. Pomiary zostały wykonane za pomocą aparatury Mettler Toledo TGA. Próbkę o masie ok. 5 mg, umieszczoną w tyglu wykonanym z  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w atmosferze argonu z przepływem 60 ml/min. Wartości masy i temperatury rejestrowano co 1 sekundę.

- Pomiar redukowalności (H<sub>2</sub>-TPR, z ang. *H<sub>2</sub> - Temperature Programmed Reduction*)

Pomiary zostały przeprowadzone na aparaturze Quantachrome ChemBET Pulsar TPR/TPD wyposażonej w detektor TCD (z ang. *Thermal Conductivity Detector*). W celu zmierzenia profilu TPR, preparat o masie około 11 mg, umieszczono w przepływowym reaktorze kwarcowym, a następnie kondycjonowano w 300 °C w przepływie He przez 3h. Pomiar TPR prowadzono w mieszanke redukującej o stężeniu 5% H<sub>2</sub> w He o przepływie 37 ml/min, z szybkością grzania 8 °C/min. Powstającą w czasie redukcji wodę usuwano z układu poprzez wymrożenie w ciekłym azocie (temperatura -77 °C).

- Pomiary metodą termoprogramowanej reakcji powierzchniowej z podwójną detekcją gazów wylotowych (TPSR-QMS-FTIR, z ang. *Temperature Programmed Surface Reaction coupled with Quadrupole Mass Spectrometer and Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*)

Główną techniką pomiarową, którą posłużono się w celu określenia aktywności katalitycznej badanych katalizatorów spinelowych była temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa z analizą składu metodami kwadрупolowej spektrometrii masowej oraz spektroskopii w podczerwieni.

Przedstawiony w Aneksie III, wykorzystany do badań układ katalityczny, umożliwił prowadzenie skomplikowanych badań aktywności w reakcjach rozkładu tlenku azotu(I), wymiany izotopowej  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ , utleniania wodoru, metanu, selektywnego utleniania CO w strumieniu wodoru w trybie TPSR i stacjonarnym. Warunki prowadzonych reakcji katalitycznych, z podziałem na Rozdziały, w których wyniki zostały opisane, przedstawiono w Aneksie III.

## 7. Nanostrukturalny spinel kobaltowy o kontrolowanej morfologii: synteza i mechanizm wzrostu kryształitów

Przedmiotem niniejszego rozdziału jest synteza nanokryształitów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o kontrolowanej morfologii ziaren (nanokryształy euhedryczne) oraz zrozumienie mechanizmu ich powstawania i czynników wpływających w decydujący sposób na rodzaj eksponowanych płaszczyzn krystalograficznych (h,k,l) na powierzchni. Część związana z opracowaniem mechanizmu wzrostu kryształów spinelu została poparta badaniami TEM przeprowadzanych przy współpracy z dr Joanną Gryboś. Grafika w Aneksie VII (okładka w czasopiśmie *Crystal Growth and Desing* gdzie opublikowano wyniki tych badań), w sposób obrazowy przedstawia procesy prowadzące do powstawania różniących się morfologicznie kryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 7.1. Badania przesiewowe

W celu otrzymania euhedrycznych nanokryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  przeprowadzono serię syntez metodą hydrotermalną, opisaną w Rozdziale 6.2.2. Syntezę przeprowadzono przy użyciu możliwie najmniejszej ilości reagentów:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ , NaOH oraz wody destylowanej. Zabieg ten miał na celu minimalizację czynników wpływających na przebieg syntezy, co ułatwiło walidację proponowanego mechanizmu.

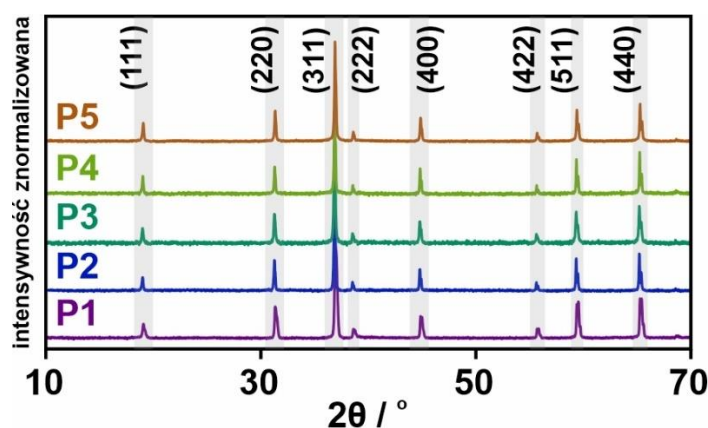
W celu otrzymania nanokryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o preferowanej morfologii, wstępnie przeprowadzono 5 syntez, w których przetestowano wpływ stężenia poszczególnych reagentów, przy zachowaniu stałego stosunku molowego  $\text{Co}^{2+}/\text{OH}^-$  na poziomie  $\sim 2.7$ . W Tab. 7.1, przedstawione zostały ilości użytych substratów.

**Tab. 7.1** Ilości molowe jonów, użyte w reakcji hydrotermalnej syntezy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

układ	ilość $\text{Co}^{2+}$ / mol	Ilość $\text{OH}^-$ / mol	Stosunek $\text{Co}^{2+}/\text{OH}^-$
P1	0.023	0.0086	2.67
P2	0.035	0.0131	2.67
P3	0.047	0.0177	2.67
P4	0.060	0.0225	2.67
P5	0.072	0.0267	2.70

Objętości użytej wody destylowanej, procedura rozpuszczania, stopień wypełnienia autoklawu oraz czas wygrzewania pozostały niezmiennie względem metody opisanej w Rozdziale 6.2.2. Z powodu rozbieżności pomiędzy doniesieniami literaturowymi odnoszących się do ilościowego stosunku kationów kobaltu (II) do sodu, przyjęty stosunek jonów został wybrany na podstawie wcześniej przeprowadzonych w Zespole badań [94,151,152]. Spośród testowanych wartości  $\text{Co}^{2+}/\text{OH}^-$  wynoszących 2, 2.7, 3, 3.5 oraz 4, stosunek 2.7 dał najbardziej satysfakcjonujące wyniki pod względem jednorodności fazowej i morfologii otrzymanego spinelu.

Otrzymane materiały spinelowe zostały przetestowane pod kątem czystości fazowej metodą XRD (Rys. 7.1), oraz dla zobrazowania ich morfologii metodą SEM (Rys. 7.2 i Rys. 7.3).

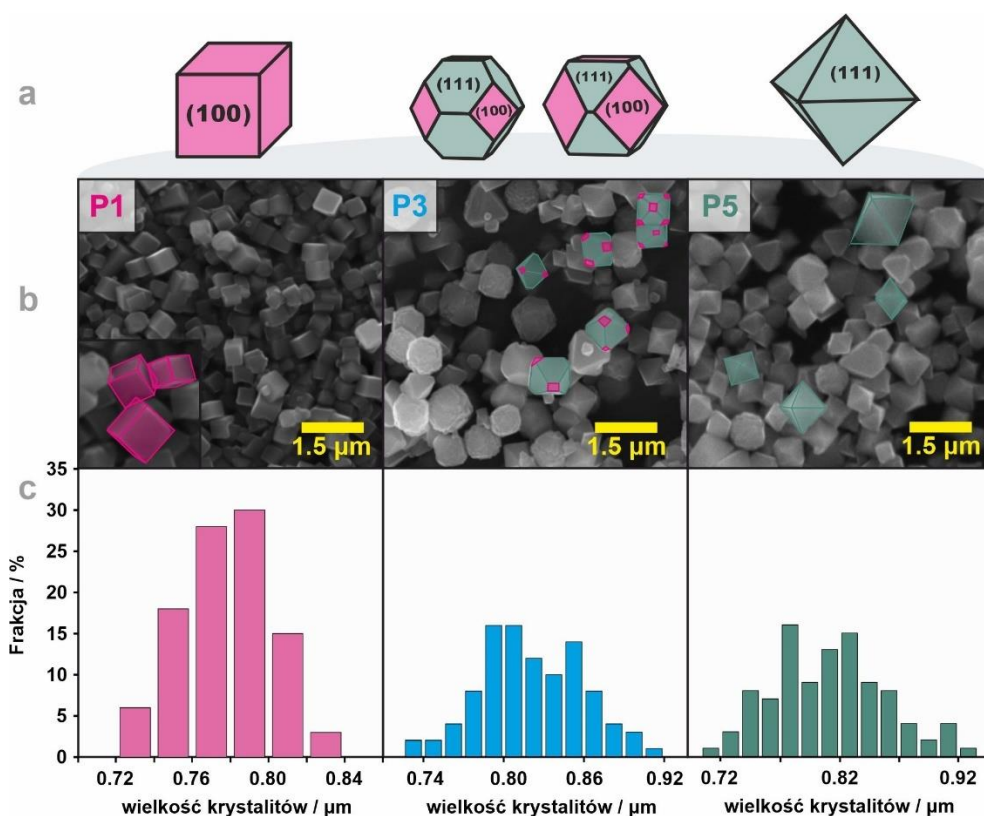


**Rys. 7.1** Dyfraktogramy proszkowe materiałów otrzymanych metodą hydrotermalną. Oznaczenia materiałów: P1 - morfologia heksaedryczna, P2, P3 i P4 - morfologia mieszana – kuboooktaedryczna oraz P5 - morfologia oktaedryczna.

Wyniki otrzymane metodą XRD potwierdziły, iż w każdym przypadku otrzymana została czysta faza  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . W każdym przypadku zarejestrowano taki sam zestaw refleksów jak w dyfraktogramie referencyjnym (JCPDS: #43-1003)<sup>[153]</sup>, zindeksowanych w grupie przestrzennej  $Fd\bar{3}m$  spinelu:  $19.01^\circ$  (111),  $31.29^\circ$  (220),  $36.86^\circ$  (311) – refleks o największej intensywności –  $38.57^\circ$  (222),  $44.83^\circ$  (400),  $55.68^\circ$  (422),  $59.38^\circ$  (511) oraz  $65.26^\circ$  (440).

Na Rys. 7.2, przedstawiono zdjęcia SEM otrzymanych materiałów wraz z odtworzeniem kształtu krystalitów z przypisanymi wskaźnikami Millera eksponowanych ścian. W obrębie jednego rodzaju warunków syntezy, każdy

z otrzymanych spineli charakteryzował się jednorodnością zarówno pod względem kształtu jak i wielkości krystalitów, wykazując niewielką aglomerację. Zastosowanie skrajnych stężeń (próbki P1 oraz P5) dało zdecydowanie najlepsze rezultaty w postaci euhedrycznych krystalitów z dobrze zdefiniowanymi eksponowanymi ścianami o wskaźnikach odpowiednio (100) – morfologia heksaedryczna oraz (111) morfologia oktaedryczna.

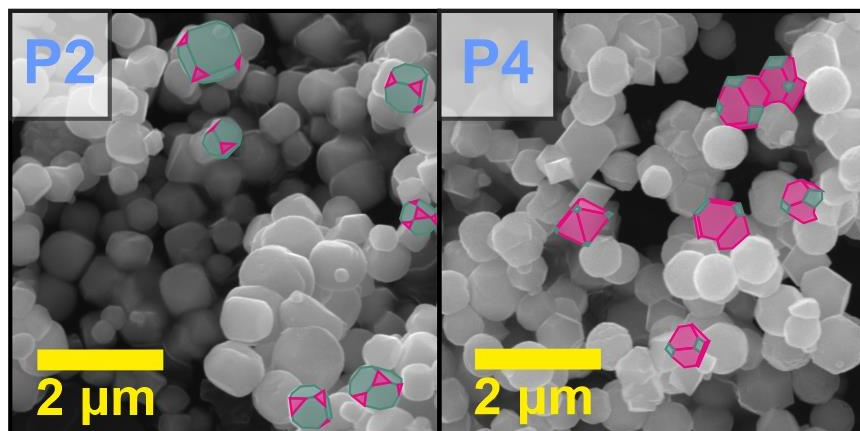


**Rys. 7.2** Modele poliedryczne kryształów (a) na podstawie wykonanych zdjęć SEM dla układu P1 (morfologia heksaedryczna), P3 (morfologia mieszana – kbooktaedryczna) oraz P5 (morfologia oktaedryczna) (b) wraz z rozkładem wielkości krystalitów (c).

Próbki P2, P3 oraz P4 wykazywały kbooktaedryczny kształt krystalitów o różnych proporcjach ścian (100) i (111), co zostało przedstawione na Rys. 7.2 oraz Rys. 7.3.

Nanokryształy spinelu P2 mają kształt sześcienny ze ściętymi narożami, natomiast w przypadku spinelu P4 przyjmują one kształt ściętych na narożach oktaedrów. Spinel P3 charakteryzuje się morfologią najbardziej zbliżoną do kbooktaedru, wykazując w przybliżeniu równe udziały ścian (100) i (111).

Zaobserwowano również występowanie ścian o wskaźnikach (110), niemniej z powodu ich małej populacji, wykluczono je z dalszych rozważań.



**Rys. 7.3** Zdjęcia SEM materiałów P2 i P4 o morfologii kubooktaedrycznej.

Na Rys. 7.2c, ukazano rozkład wielkości krystalitów. Analizę wielkości przeprowadzono dla wyselekcjonowanych na podstawie zdjęć SEM materiałów: o jednorodnym fasetowaniu (P1 oraz P5) oraz jednej próbki kubooktaedrycznej (P3). W przypadku spinelu P1 (morfologia heksaedryczna) średni rozmiar ziaren zawiera się w przedziale 720–840 nm, dla spinelu P3 (morfologia kubooktaedryczna) w zakresie 730–930 nm, natomiast dla P5 (morfologia oktaedryczna) w przedziale 720–920 nm. Wyznaczono również pole powierzchni właściwej metodą BET dla preparatów P1, P3 oraz P5, której wielkość wynosiła odpowiednio 2.26, 1.97, oraz 1.90 m<sup>2</sup>/g.

Wstępna analiza kształtu kryształów spinelu kobaltowego, wykazała silny wpływ stężenia zawartych w mieszaninie reagentów Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz NaOH na morfologię finalnego produktu. Wynika z tego, iż stężenie reagentów odgrywa równie istotną rolę w kontrolowaniu morfologii ziaren, jak stosunek reagentów pomiędzy którymi zachodzi reakcja<sup>[154]</sup>. Zachowanie stałego stosunku molowego Co<sup>2+</sup>/OH<sup>-</sup> na poziomie ~2.7, przy znacznym nadmiarze jonów kobaltu (II) względem jonów wodorotlenowych (Równanie 6.3). Miało to również wpływ na pH środowiska reakcji, które po dodaniu NaOH i wytrąceniu Co(OH)<sub>2</sub>, w każdym z przypadków wahało się w przedziale 6.2–6.5, wynikającym z hydrolizy nadmiarowego azotanu kobaltu. Na potrzeby dalszej analizy morfologii ziaren, wybrano spinele P1 (morfologia heksaedryczna) i P5 (morfologia oktaedryczna) jako układy dobrze zdefiniowane.

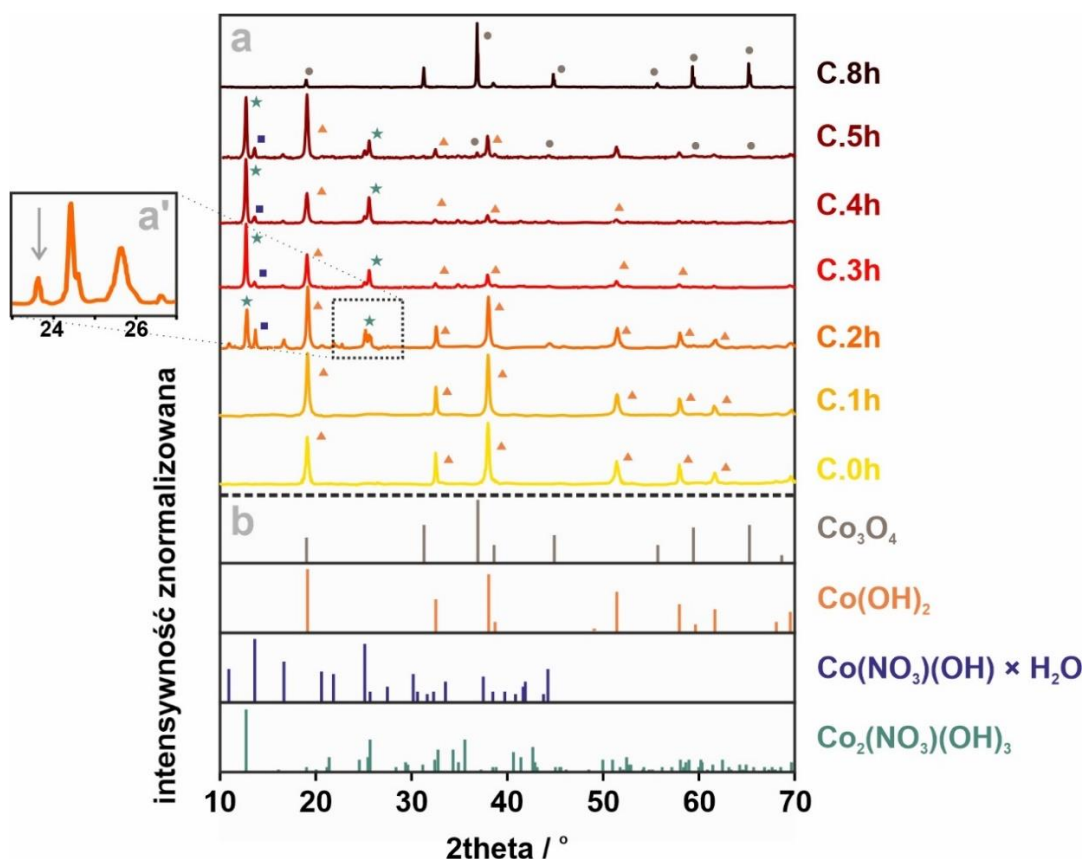


## 7.2. Badania mechanistyczne syntezy spinelu kobaltowego w warunkach hydrotermalnych

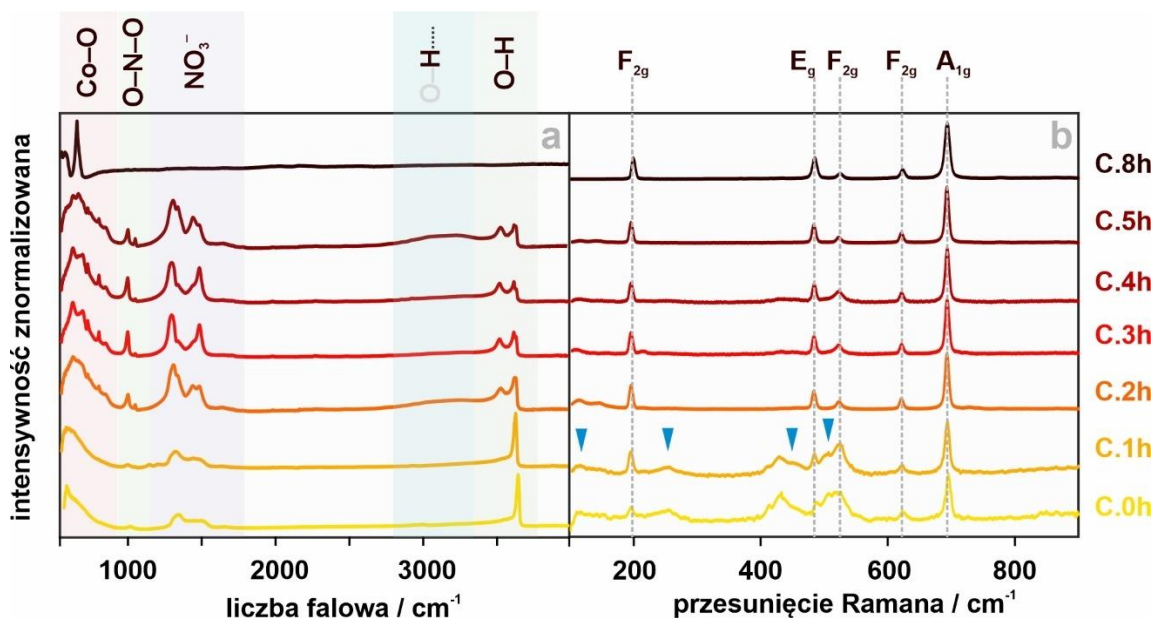
Poznanie mechanizmu, na drodze którego dochodzi do powstawania euhedrycznych kryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o jednorodnym rozmiarze, lecz różnych eksponowanych ścianach, w zależności od warunków syntezy, możliwe było na drodze syntezy etapowej. Otrzymane w określonych interwałach czasowych produkty pośrednie, poddawano szczegółowej analizie metodami XRD, IR, RS oraz TEM. W przypadku spinelu o morfologii heksaedrycznej czasu, po których przerywano syntezę, wynosiły 0h (co oznacza jedynie dogrzanie do temperatury docelowej  $\sim 180^\circ\text{C}$ ), 1h, 2h, 3h 4h, 5h oraz 8h. Natomiast w przypadku spinelu o morfologii oktaedrycznej: 0h, 7.5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1h oraz 3h. Po upływie 8h w przypadku heksaedrów i 3h dla oktaedrów, nie obserwowano zmian zarówno morfologicznych jak również składu fazowego.

### 7.2.1. Morfologia heksaedryczna

Na Rys. 7.4, przedstawione zostały wyniki analizy metodą dyfrakcji proszkowej faz pośrednich i końcowych ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), których obecność wykryto na poszczególnych etapach syntezy. Obserwowane na dyfraktogramach refleksy zostały przypisane, zgodnie z danymi literaturowymi, do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (PDF 01-074-1057),  $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (00-048-0091),  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  (04-008-9467),  $\text{CoOOH}$  (04-012-5033) oraz  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (04-005-4386). Pojawiający się podczas strącania zielony osad wynikał z tworzenia się niestabilnej formy  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ , wykazującego strukturę zbliżoną do hydrotalkitu – warstwowego materiału złożonego z brucytowo-podobnych warstw  $\text{Co}(\text{OH})_{2-x}$ , pomiędzy którymi umieszczone są aniony  $\text{NO}_3^-$ <sup>[155]</sup>. Jeszcze podczas mieszania zawiesiny z wytrąconego osadu, faza ta spontanicznie zmienia kolor na różowy świadczący o obecności stabilniejszej formy  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , której obecność została potwierdzona na dyfraktogramach próbek c.0h, c.1h oraz c.2h. Na widmach w podczerwieni (Rys. 7.5), obserwuje się również charakterystyczne dla tej fazy pasma przy  $628\text{cm}^{-1}$  oraz  $3642\text{cm}^{-1}$ , przypisane odpowiednio do drgań Co–O oraz drgań rozciągających O–H<sup>[156]</sup>.



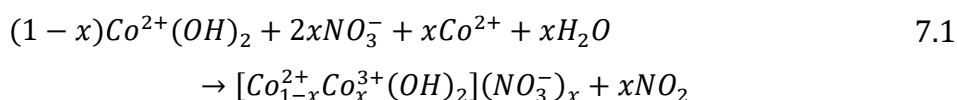
**Rys. 7.4** Synteza krystalitów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej – dyfraktogramy XRD zarejestrowane na poszczególnych etapach syntezy (a) wraz z powiększonym fragmentem dyfraktogramu dla próbki C.2h (a'), wraz z dyfraktogramami referencyjnymi możliwych produktów pośrednich (b).



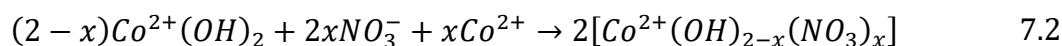
**Rys. 7.5** Widma FTIR (a) oraz Ramana (b) zarejestrowane na kolejnych etapach syntezy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej.

Pasma przy 1045 cm<sup>-1</sup>, 1322 cm<sup>-1</sup> oraz 1442 cm<sup>-1</sup> wykazały również obecność jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, zarówno w przestrzeniach międzywarstwowych jak i skoordynowanych z jonami kobaltu<sup>[157]</sup>.

Okluzja jonów azotanowych w strukturze Co(OH)<sub>2</sub>, możliwa jest na drodze utworzenia podwójnego wodorotlenku warstwowego (LDH, z ang. *layered double hydroxide*), będącego formą przejściową. W wyniku częściowego utlenienia Co<sup>2+</sup> jonami azotanowymi, odgrywającymi rolę utleniacza w warunkach zbliżonych do beztlenowych, zachodzi reakcja opisana Równaniem 7.1:



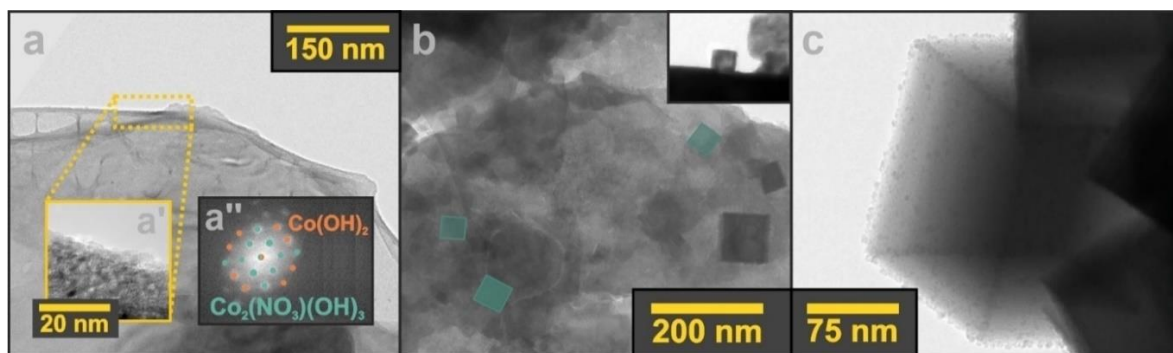
Ponadto, na drodze nieredoksowej ścieżki wymiany ligandów, w warstwach brucytopodobnych jony hydroksylowe zostają częściowo zastąpione przez jony azotanowe, (Równanie 7.2):



Stężenie jonów Co<sup>2+</sup> występujące w znacznym nadmiarze, stanowi rezerwuuar Co<sup>2+</sup> dla rozwoju tych faz pośrednich na drodze do otrzymania końcowego spinelu, poprzez ich wbudowywanie do struktury LDH. Pełen dyfraktogram próbki C.2h (Rys. 7.4), wskazuje jasno na obecność Co(OH)(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oraz Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), co świadczy o dominacji ścieżki nieredoksowej (Równanie 7.2) nad redoksową (Równanie 7.1). Obecność międzywarstwowych jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> prowadzi do przesunięcia refleksu przy około 19.5°, odpowiedzialnego za zmiany odległości w kierunku prostopadłym (001) do powstających warstw, co nie zostało zaobserwowane ze względu na nakładanie się dużej ilości pasm dyfrakcyjnych w tym obszarze<sup>[157]</sup>. Niemniej jednak w przeciwieństwie do położenia refleksu (001), dyfraktogram zarejestrowany dla próbki C.2h w zakresie 23–27° 2θ (Rys. 7.4a'), pozwolił wykryć istotny refleks przy 23.53°, pochodzącego od fazy [Co<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Co<sub>x</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>x</sub> ze skoordynowanymi w zewnętrznej sferze kobaltu anionami NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Wyniki otrzymane metodą spektroskopii Ramana (Rys. 7.5b) potwierdziły obecność wodorotlenku kobaltu  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, na podstawie obecności w widmach próbek C.0h i C.1h pasm przy przesunięciach 255 cm<sup>-1</sup>(E<sub>g</sub>), 429 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 507 cm<sup>-1</sup> (A<sub>2u</sub>) oraz 146 cm<sup>-1</sup>, 280 cm<sup>-1</sup>, 457 cm<sup>-1</sup> oraz 523 cm<sup>-1</sup>[122]. Ponadto, analiza widm wykazała również obecność charakterystycznych dla spinelu kobaltowego pasm przy 194 cm<sup>-1</sup> (F<sub>2g</sub>), 484 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 622 cm<sup>-1</sup> (F<sub>2g</sub>) oraz 693 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>). Z racji tego, iż spektroskopia Ramana jest niezwykle czuła na obecność niewielkich ilości spinelu kobaltowego, pasma te charakteryzują się dużą intensywnością[158]. Pomiary RS powtórzone w 3 różnych miejscach próbki, dały takie same wyniki.

Występowanie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zostało potwierdzone również przy użyciu techniki TEM, połączonej z analizą dyfrakcyjną metodą FFT (szybka transformata Fouriera), a wyniki przedstawiono na Rys. 7.6. Na zamieszczonych zdjęciach TEM próbek wygrzewanych w reaktorze hydrotermalnym przez 1h, można zauważyć sub-mikrometryczne, płytkowe kryształy  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (Rys. 7.6a). Obecna jest także faza Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>) wraz z niewielkimi krystalitami Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o rozmiarach 2–3 nm (Rys. 7.6b).



**Rys. 7.6** Zdjęcia wykonane metodą mikroskopii transmisyjnej na kolejnych etapach syntezy spinelu o morfologii sześciątów: po 1h (a) oraz 5h (b) i (c) czasu reakcji, wraz z powiększeniem fragmentu ze zdjęcia (a') i jego analizą metodą FFT(a''). Rys. opracowano na podstawie publikacji[159].

W 3 i 4 godzinie reakcji następuje ewolucja wykrystalizowanych wcześniej faz. W wyniku wymiany ligandów wodorotlenkowych przez aniony azotanowe, zanika faza  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, a powstaje Co<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH), będąca molekularną matrycą do nukleacji kryształów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Na dyfraktogramach próbki C.5h (Rys. 7.4a), zaobserwowano refleksy pochodzące od Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jak również w dalszym ciągu reakcji  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)(NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O oraz Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>). Na widmach IR (Rys. 7.5a), zaobserwować

można pasma pochodzące od ligandów azotanowych, szczególnie przy  $999\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1306\text{ cm}^{-1}$ ,  $1338\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1482\text{ cm}^{-1}$ , co potwierdza postępującą wymianę ligandów w sferze koordynacyjnej jonów kobaltu. Ponadto rozszczepienie pasma pochodzącego od rozciągających drgań w OH na trzy składowe:  $3523\text{ cm}^{-1}$ ,  $3614\text{ cm}^{-1}$  oraz  $3626\text{ cm}^{-1}$ , wskazuje na współistnienie faz  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{NO}_3)_x$  oraz  $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ , o różnej koordynacji grup wodorotlenowych. Pojawia się również charakterystyczne, szerokie pasmo przy  $3200\text{ cm}^{-1}$ , wynikające z tworzenia się wiązań wodorowych między cząsteczkami wody, zokludowanymi w przestrzeniach międzywarstwowych faz azotano-wodorotlenkowych.

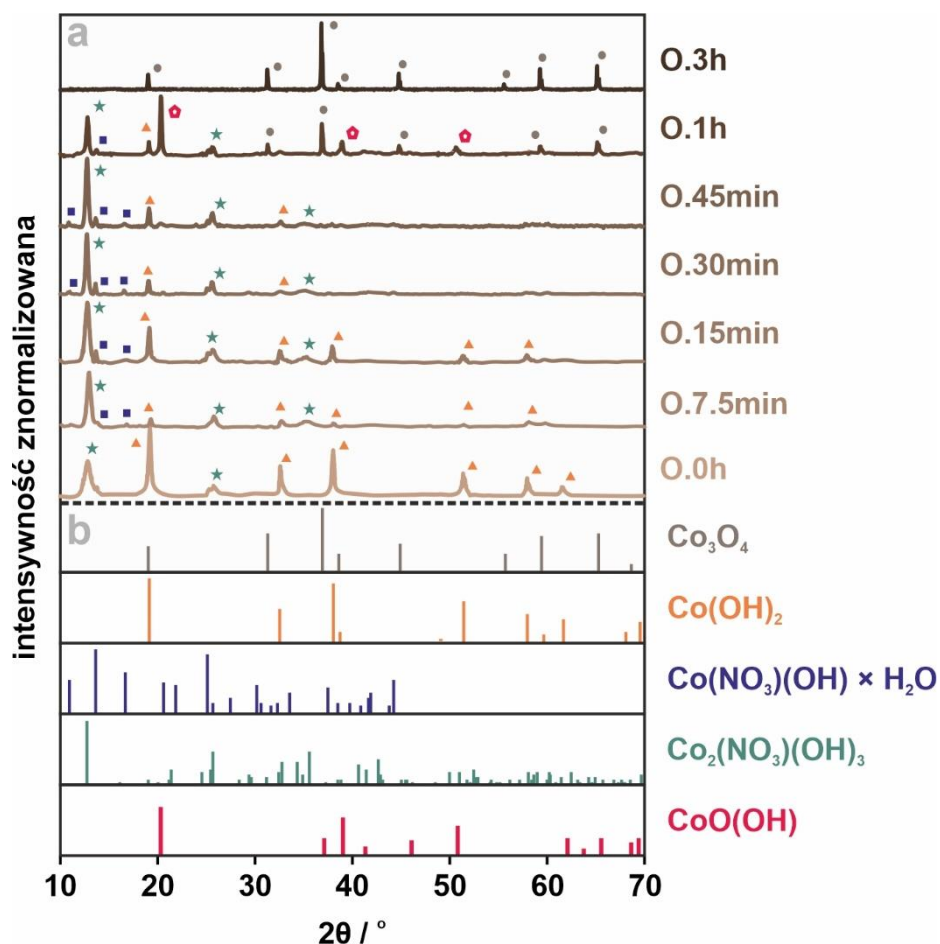
Widma ramanowskie (Rys. 7.5b) dla próbek wygrzewanych przez 2h i dłużej, zostały zdominowane przez pasma pochodzące od wysoce krystalicznej struktury spinelu kobaltowego. Zdjęcia TEM próbki C.5h (Rys. 7.6b) wykazały obecność krystalitów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej i rozmiarach 10–70 nm. Zastosowanie 2× większego przybliżenia (Rys. 7.6c) pokazało szczegóły dotyczące procesu wzrostu kryształów. Obecność niewielkich krystalitów spinelu, otaczających kryształ, wskazuje na to, iż wzrost zachodzi poprzez przyłączenie wydzielonych zarodków spinelu na powierzchni rozwiniętego kryształu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 7.2.2. Morfologia oktaedryczna

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku spineli o morfologii heksaedrycznej, przeprowadzono szczegółową charakterystykę produktów reakcji na poszczególnych etapach prowadzonej syntezy – wyniki otrzymane metodą XRD przedstawiono na Rys. 7.7. Szczególnie uwidacznia się tutaj zjawisko znacznego przyśpieszenia syntezy w porównaniu do syntezy kryształów o morfologii heksaedrycznej, co widać po krótszych interwałach czasowych postępu reakcji, wynikających z przyśpieszenia zachodzących procesów. W rezultacie czysto fazowo spinel kobaltowy powstaje w krótszym czasie.

Zarówno po osiągnięciu temperatury docelowej (próbka 0.0h), jak i po 1 godzinie trwania syntezy, można wyróżnić współistniejące fazy  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ , przy czym, przez pierwsze 45 minut trwania

syntezy, fazą dominującą jest  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ . Po około 1h hydrotermalnej syntezy, zarejestrowany dyfraktogram jest zdominowany przez refleksy  $\text{CoOOH}$ , fazy nieobecnej w przypadku morfologii heksaedrycznej. Intensywność pików dyfrakcyjnych wskazuje na większą populację krystalitów  $\text{CoOOH}$  w porównaniu do  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ , przy czym można zauważyć również powstawanie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

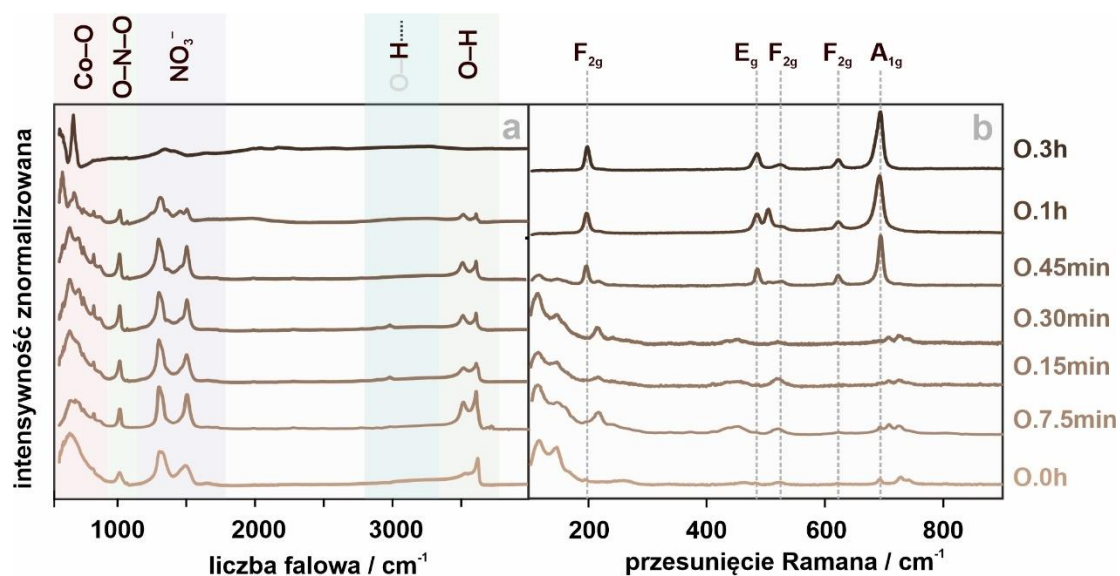


**Rys. 7.7** Synteza hydrotermalna  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii oktaedrycznej – wyniki analizy XRD na poszczególnych etapach syntezy (a) wraz z dyfraktogramami referencyjnymi zidentyfikowanych faz pośrednich (b).

Przedstawione na Rys. 7.8 wyniki otrzymane za pomocą spektroskopii oscylacyjnej są spójne z wynikami XRD, przy czym dzięki ich komplementarności, widma IR ukazały inny aspekt zachodzącej reakcji niż widma ramanowskie.

Jak można zauważyć na widmach IR próbki 0.1h (Rys. 7.8a), po godzinie reakcji, spada intensywność pasm pochodzących od reszt azotanowych (w zakresie częstości  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ), lecz są one jednak nadal widoczne po 3 godzinach reakcji. Ponadto, intensywność pasm pochodzących od grup hydroksylowych (przy  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ), jest

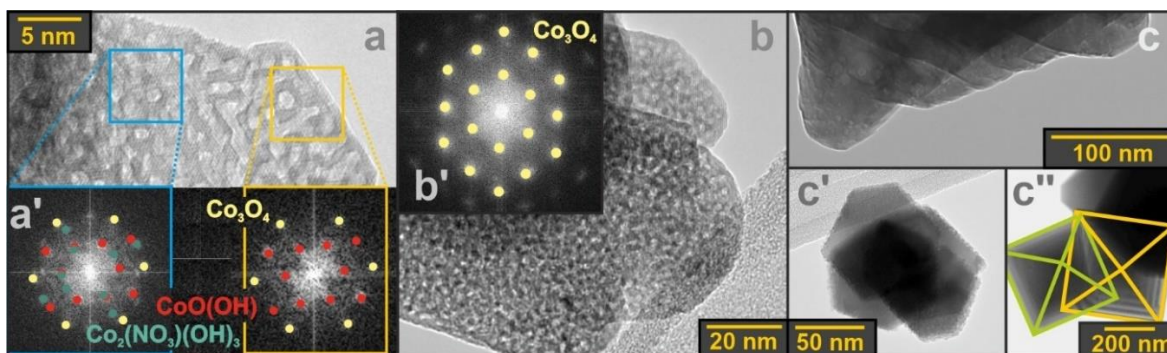
mniejsza w stosunku do azotanowych przy  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ , co w przypadku morfologii heksaedrycznej nie było aż tak wyraźne. Obserwowane są również drgania  $\text{Co}^{8a}\text{-O}$  przy  $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ [156]. Z kolei na widmach Ramana (Rys. 7.8b), pasma pochodzące od  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $F_{2g}$  oraz  $A_{1g}$ ) pojawiają się już po 45 minutach reakcji, przy czym po 1h spinel kobaltowy staje się fazą dominującą.



**Rys. 7.8** Analiza metodami spektroskopii oscylacyjnej: FTIR (a) oraz spektroskopii Ramana (b), kolejnych etapów syntezy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii oktaedrycznej.

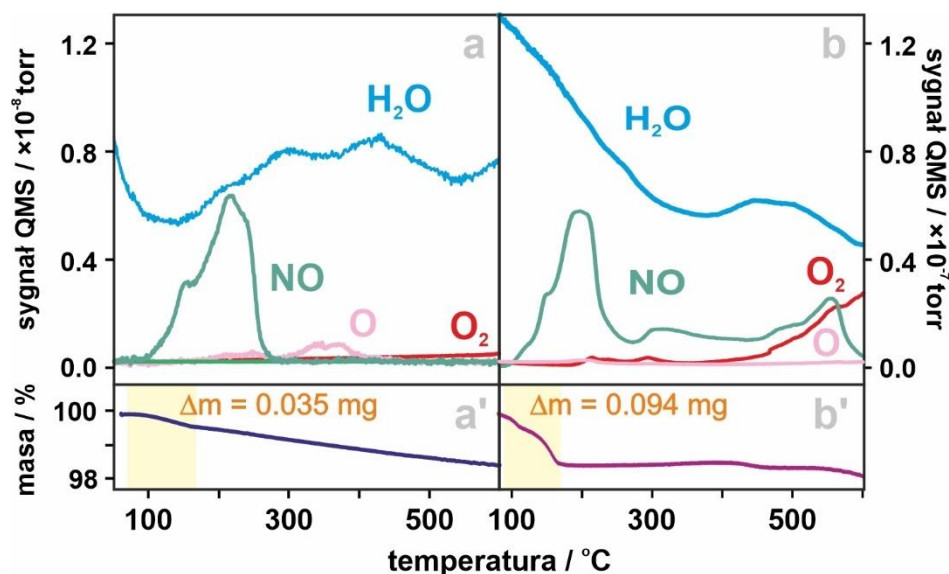
Obrazowanie metodą TEM potwierdziło obecność spinelu kobaltowego. Na Rys. 7.9a, przedstawiającym stan układu po 30 minutach reakcji, poza obecnością submikrometrycznych płytkowych kryształów, zaobserwowano małe krystality  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o rozmiarach 3–5 nm. Analiza FFT (Rys. 7.9a') wykazała współistnienie zarówno  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , jak i  $\text{CoOOH}$ . Należy zaznaczyć, iż wszystkie wymienione fazy zostały wykryte w centralnej części wykrystalizowanych płytek, przy czym na krawędziach wykryto obecność jedynie  $\text{CoOOH}$  oraz  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Zdjęcia TEM na Rys. 7.9b, przedstawiają obecność płytkowych krystalitów o rozmiarach  $\sim 100\text{ nm}$ , gęsto pokrytych małymi kryształami. Analiza FFT (Rys. 7.9b'), oraz wyniki spektroskopowe wykazały obecność poliedrycznych krystalitów spinelowych. Rys. 7.9c, c' oraz c'' przedstawia zdjęcia ziaren  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , uformowanych w wyniku spontanicznego hydrotermalnego wytrawiania początkowo szorstkich powierzchni, w wyniku czego tworzą się nanokryształy spinelowe o przejściowo subhedrycznych kształtach, które następnie przekształcają się w oktaedry (Rys. 7.9c'').



**Rys. 7.9** Zdjęcia TEM na kolejnych etapach syntezy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o kształcie oktaedrów: po 30 min (a) 1h (b) oraz 3h (c, c', c'') reakcji, wraz z analizą FFT fragmentów (a' i b') pokazanych na zdjęciach (a) i (b). Rys. opracowano na podstawie publikacji<sup>[159]</sup>.

Otrzymane spiniele o heksa- i oktaedrycznym kształcie krystalitów zbadano na koniec metodą termograwimetryczną połączoną ze spektroskopią masową pod kątem kontaminacji powierzchni resztkowymi azotanami oraz stopnia hydroksylacji powierzchni, a wyniki przedstawiono na Rys. 7.10.



**Rys. 7.10** Analiza za pomocą spektroskopii QMS (a, b) połączonej z techniką termograwimetryczną *ex situ* (a', b') spineli o morfologii sześcienniej (a, a') oraz oktaedrycznej (b, b').

Na ich podstawie, można zauważyć, iż morfologia oktaedryczna wykazuje znacznie wyższe powinowactwo do kontaminacji powierzchni anionami  $\text{NO}_3^-$  oraz  $\text{OH}^-$ . W zakresie badanych temperatur (20–500 °C), spadek masy próbki wyniósł około 0.61% oraz 1.81% odpowiednio dla morfologii heksaedrycznej (Rys. 7.10a) i oktaedrycznej (Rys. 7.10b). Jak przedstawiono na Rys. 7.10a' i b', spadek masy spowodowany jest pozbyciem się pozostałych na powierzchni jonów azotanowych

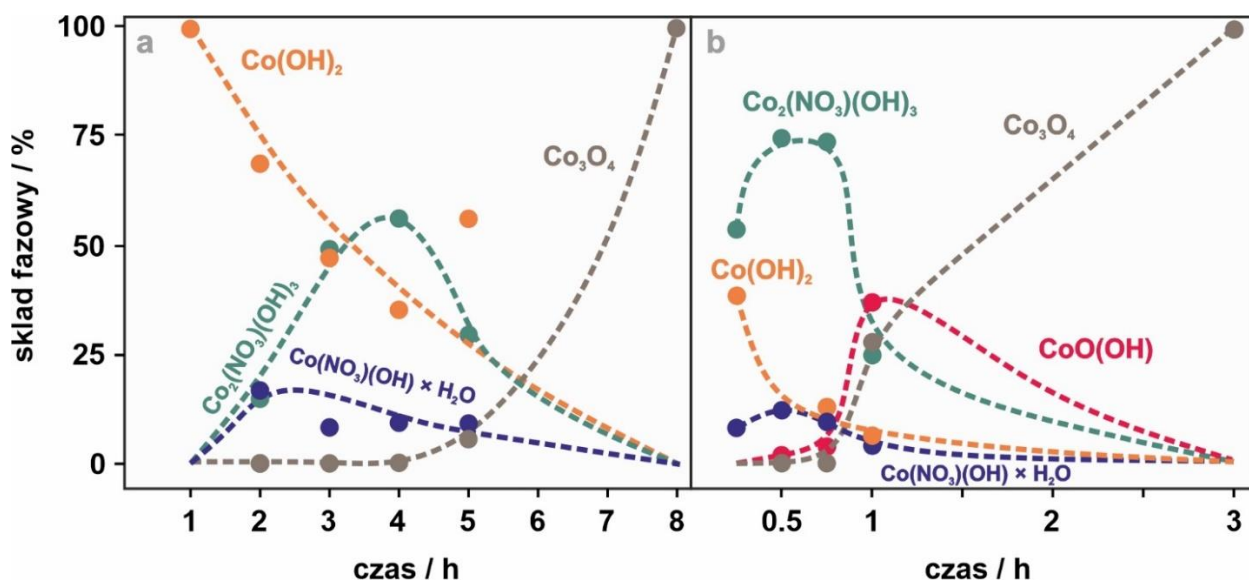


i hydroksylowych, których ilości są znacznie większe w przypadku spinelu z eksponowaną ścianą (111) niż ma to miejsce dla ściany (100).

### 7.3. Mechanizm wzrostu kryształów o morfologii heksaedrycznej

Analiza przedstawionych w poprzednich rozdziałach wyników potwierdziła, iż synteza nanokryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o różnych morfologiach zachodzi przez ścieżki charakteryzujące się różnymi fazami przejściowymi i czasami trwania reakcji.

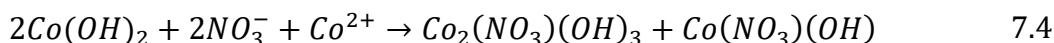
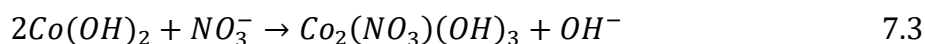
Na podstawie przeprowadzonych analiz składu metodą XRD (omówionych w Rozdziale 7.2), wyznaczono zawartości poszczególnych faz pojawiających się w trakcie trwania reakcji hydrotermalnej (Rys. 7.11), co w połączeniu z analizą zdjęć mikroskopowych TEM, pozwoliło opracować zasadnicze etapy mechanizmu powstawania kryształów o danej morfologii.



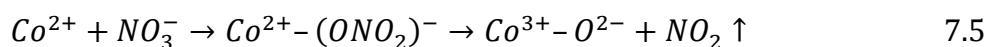
**Rys. 7.11** Zmiany składu fazowego układu w funkcji czasu syntezy hydrotermalnej prowadzącej do otrzymania kryształitów o morfologii heksaedrycznej (b) i oktaedrycznej (a).

Analizy procentowych zawartości faz pośrednich i końcowego  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zostały przeprowadzone przy użyciu programu Match! z wykorzystaniem dyfraktogramów referencyjnych uzyskanych z bazy PDF. W przypadku morfologii heksaedrycznej, prekursor  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , zanika w wyniku podstawiania ligandów hydroksylowych anionami azotanowymi zawartymi w roztworze macierzystym, dając dominującą fazę  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  (maksymalne stężenie w 3-4h reakcji) oraz w mniejszej ilości

Co(NO<sub>3</sub>)(OH)·H<sub>2</sub>O (maksymalne stężenie – około 2-3h reakcji), co przedstawiają odpowiednio Równania 7.3 oraz 7.4:

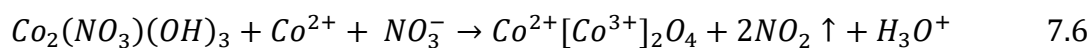


Wzajemne ilości otrzymywanych faz pośrednich wskazują, iż prosta reakcja wymiany ligandów w pierwotnym Co(OH)<sub>2</sub> jest bardziej preferowana niż inkorporacja anionów NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, połączona z utlenianiem kobaltu, wynikiem czego powstałaby faza warstwowego, podwójnego wodorotlenku [Co<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Co<sub>x</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>x</sub>. Wymaga to obecności utleniacza w postaci O<sub>2</sub> lub H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[160]</sup>. Niemniej jednak, skład chemiczny końcowego produktu Co<sup>2+</sup>Co<sup>3+</sup>2O<sub>4</sub> wskazuje, iż część jonów Co<sup>2+</sup> została utleniona do Co<sup>3+</sup>. Zawarte w układzie reakcyjnym ilości tlenu w postaci gazowej (około 4% objętościowych autoklawu są niewystarczające na potrzeby takiego utleniania (około 10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup> przy wymaganej ilości 10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>). Jednakże, obecny w układzie tlen może być odpowiedzialny za pojawienie się szczątkowych ilości [Co<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Co<sub>x</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>x</sub>, gdzie większość jonów kobaltu pozostaje na niezmiennym stopniu utlenienia +2. Na późniejszych etapach syntezy, stopniowe utleniania kationów kobaltowych możliwe jest dzięki obecności nadmiaru jonów azotanowych NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, które wymieniając ligandy hydroksylowe, działają jako utleniacz, zgodnie z Równaniem 7.5, redukując się tym samym do NO<sub>2</sub>, który obserwowano po zakończeniu syntezy:



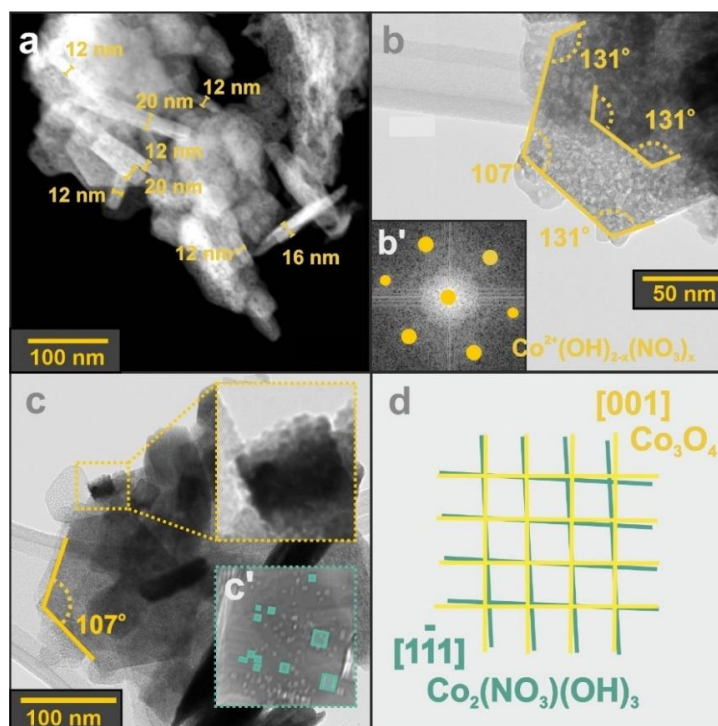
Połączenie reszty azotanowej bezpośrednio do kationów kobaltowych zostało potwierdzone na widmie IR w postaci drgania przy częstościach 1050 cm<sup>-1</sup> (Rys. 7.5a), zakazanego dla drgania o symetrii D<sub>3h</sub> dla wolnego anionu.

W przypadku faz przejściowych Co<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> oraz Co(NO<sub>3</sub>)(OH)·H<sub>2</sub>O, przy wykorzystaniu zawartych w roztworze macierzystym jonów Co<sup>2+</sup>, pozostałych po dysocjacji azotanu (V) kobaltu (II), możliwe jest zaproponowanie następujących reakcji:



w wyniku, których otrzymuje się końcowy spinel kobaltowy. Na potrzeby dalszych rozważań hydroksyazotany, będące substratami reakcji 7.6 i 7.7, oznaczone zostały skumulowanym wzorem  $\text{Co}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3)_x$ , gdzie  $x$  wynosi odpowiednio 0.5 oraz 1. Dla potwierdzenia słuszności Reakcji 7.6 oraz 7.7, wykonane zostały pomiary pH, którego wartość w trakcie trwania reakcji spadła z 6.5 do 2.1, potwierdzając tym samym przewidywane powstawanie jonów hydroniowych.

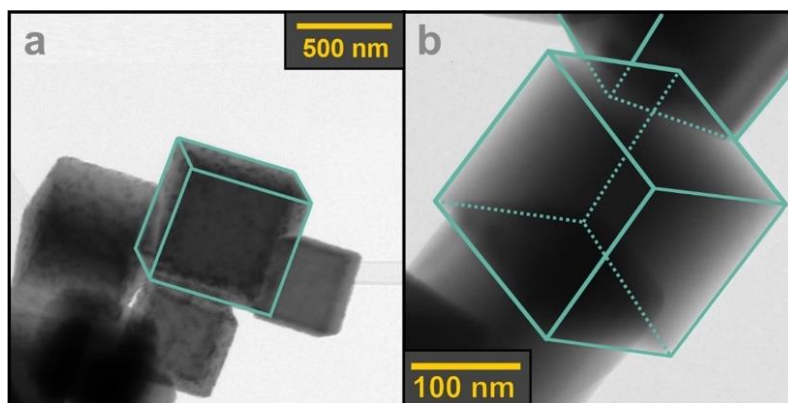
Bardziej dokładny wgląd w zachodzące procesy krystalizacji oraz wzrostu ziaren spinelu umożliwiła analiza wykonanych zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopii TEM, przedstawionych na Rys. 7.12.



**Rys. 7.12** Zdjęcia TEM krystalitów o morfologii płytkowej z perspektywy bocznej(a) oraz z góry (b) wraz z analizą FFT wzdłuż kierunku [1-11] (b'). Nukleacja spinelu kobaltowego na podłożu szablonu (c oraz c') wraz z przedstawionym wzrostem zachodzącym poprzez kierunkowe przyłączanie – fragment powiększony. Zestawienie sieci krystalicznych podłoża –  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  oraz produktu końcowego –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (d). Rys. opracowany na podstawie publikacji<sup>[159]</sup>.

Przeprowadzone przy współpracy z dr Gryboś badania TEM<sup>[159]</sup> wykazały, że kluczową dla ustalenia mechanizmu syntezy krystalitów o morfologii sześcienniej, jest

obecność wydłużonych, heksagonalnych płytek  $\text{Co}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3)_x$  (Rys. 7.12a i b). Domeny spinelowe wzrastające na tych płytkach, dziedziczą orientację przestrzenną na podstawie topotaktycznej relacji  $[100](\text{Co}_3\text{O}_4) \parallel [1\bar{1}1](\text{Co}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3))$  – Rys. 7.12d. Podczas tej topotaktycznej transformacji, jony kobaltu w lukach oktaedrycznych warstw brucytowych, ulegają częściowemu utlenieniu, tak aby osiągnąć stechiometrię  $\text{Co}^{3+}:\text{Co}^{2+} = 2:1$  po dopasowaniu do nowej sieci krystalicznej spinelu w pozycjach Wyckoffa 16d i 8a. Procesowi temu towarzyszy inkorporacja do sieci spinelowej anionów  $\text{O}^{2-}$ , pochodzących z rozkładu azotanów. Powstające na powierzchni krystality  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o rozmiarach 5–10 nm, łączą się ze sobą na zasadzie zorientowanego przyłączania tworząc submikrometryczne mezokryształy, co można zaobserwować w postaci nieregularności na powierzchni kryształu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Rys. 7.12c i Rys. 7.13a).

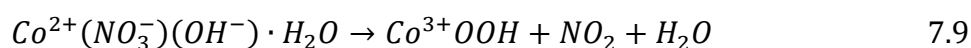
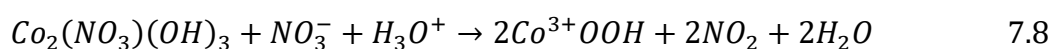


**Rys. 7.13** Zdjęcia TEM spinelu kobaltowego o morfologii sześciennej na dwóch etapach syntezy. Na rysunku (a) widać niedoskonałości po 6h reakcji wynikające z niedoskonałego dopasowania krystalitów tworzących mezokryształ, natomiast po 8h syntezy otrzymuje się dobrze wykształcone krystaliczne nanosześciany  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b).

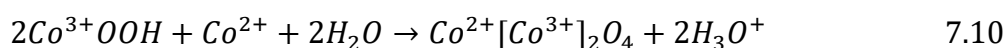
Zawarte w roztworze cząstki prekursora jak również i te uwieszone pomiędzy złączonymi krystalitami, w dalszych etapach syntezy hydrotermalnej, na zasadzie rekrytalizacji wspomagają konsolidację mezokryształu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dając w rezultacie dobrze wykształcone, gładkie, submikrometryczne heksaedry, przedstawione na Rys. 7.13b [161,162].

#### 7.4. Mechanizm wzrostu kryształów o morfologii oktaedrycznej

W przypadku morfologii oktaedrycznej, wysokie stężenie azotanu (V) kobaltu (II), powoduje, iż wymiana ligandów we wstępnie wytrąconej fazie  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, zachodzi zdecydowanie szybciej, niż miało to miejsce w przypadku syntezy nanosześcianów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Jak zaznaczono na Rys. 7.11, po czasie reakcji trwającym ~30 minut, fazą dominującą była Co<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>. W kolejnym etapie syntezy (po 1 godzinie), jony Co<sup>2+</sup> obecne w strukturach warstwowych Co<sup>2+</sup>(OH)<sub>2-x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, ulegają utlenieniu dzięki przyłączonym anionom NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, na drodze reakcji:



Reakcja 7.8 jest dominująca co wynika z przeważającej ilości Co<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> nad Co<sup>2+</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)(OH<sup>-</sup>)·H<sub>2</sub>O. Następnie, powstały z matrycy Co<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>2-x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, hydroksytlenek kobaltu (III), przy udziale nadmiarowych jonów Co<sup>2+</sup> znajdujących się w roztworze, przekształca się w spinel kobaltowy:

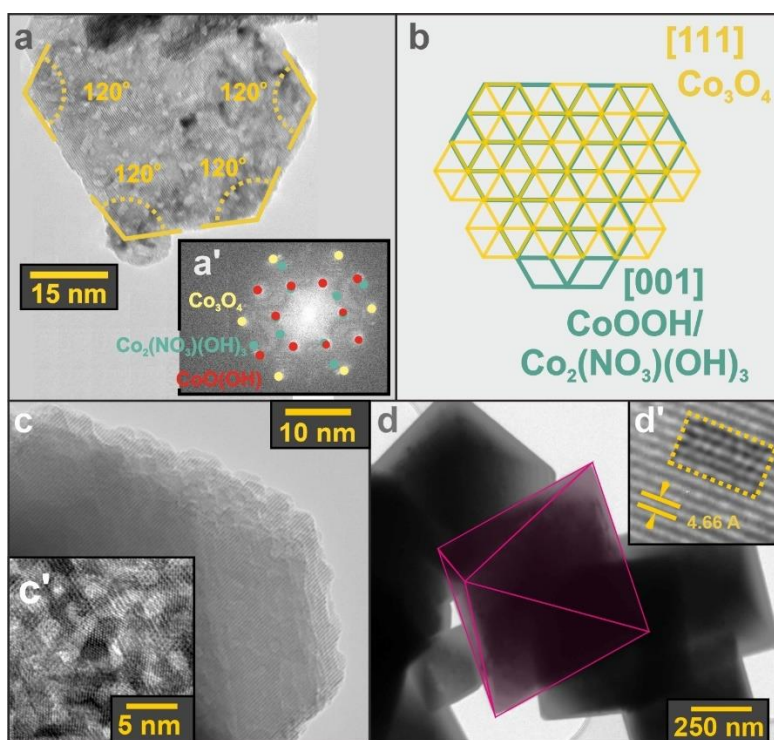


W wyniku tej reakcji, wzrasta kwasowość roztworu (pH ~3.7), jednakże nie tak znacznie jak miało to miejsce w przypadku syntezy spinelu o morfologii sześciennej. Powstające, jony hydroniowe są bowiem konsumowane podczas tworzenia CoOOH (reakcji 7.8). Dzięki nadmiarowi anionów azotanowych w układzie reakcyjnym, procesy utleniania kationów kobaltu oraz zarodkowania fazy spinelowej ulegają znacznemu przyspieszeniu, w porównaniu do otrzymywania kryształów o morfologii heksaedrycznej. W rezultacie synteza oktaedrycznego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, zachodząca przy równoczesnym udziale hydroksytlenku oraz hydroksyazotanów zostaje skrócona z 8 do 3 godzin.

Ustalenie szczegółów mechanistycznych formowania się kryształów o morfologii oktaedrycznej, było możliwe dzięki analizie zdjęć mikroskopowych TEM przedstawionych na Rys. 7.9 oraz Rys. 7.14. W początkowych etapach syntezy, zaobserwowano heksagonalne płytki (Rys. 7.14a), które na podstawie FFT przypisano

obecności przerośniętych faz  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ,  $\text{CoOOH}$  do powstających na powierzchni zarodków  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Rys. 7.14a'). Przeprowadzona przy współpracy z dr Gryboś analiza pozwoliła na ustalenie następującej relacji topotaktycznej  $[\text{111}]\text{Co}_3\text{O}_4||[\text{001}]\text{CoOOH}/\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  (Rys. 7.14b).

Zaobserwowana kompatybilność struktur sprzyja topotaktycznej reakcji powstawania nanokrystalitów spinelowych o preferencyjnie eksponowanej ścianie (111) (Rys. 7.9). Wraz z postępem reakcji, kryształki spinelu zaczynają tworzyć zwarte struktury mezo-kryształiczne. Na zdjęciu TEM (Rys. 7.14c), objawia się to przez zmiany kontrastu wynikające z przestrzennego niedopasowania kryształitów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  w trakcie ich przybliżonego zorientowanego przyłączania.

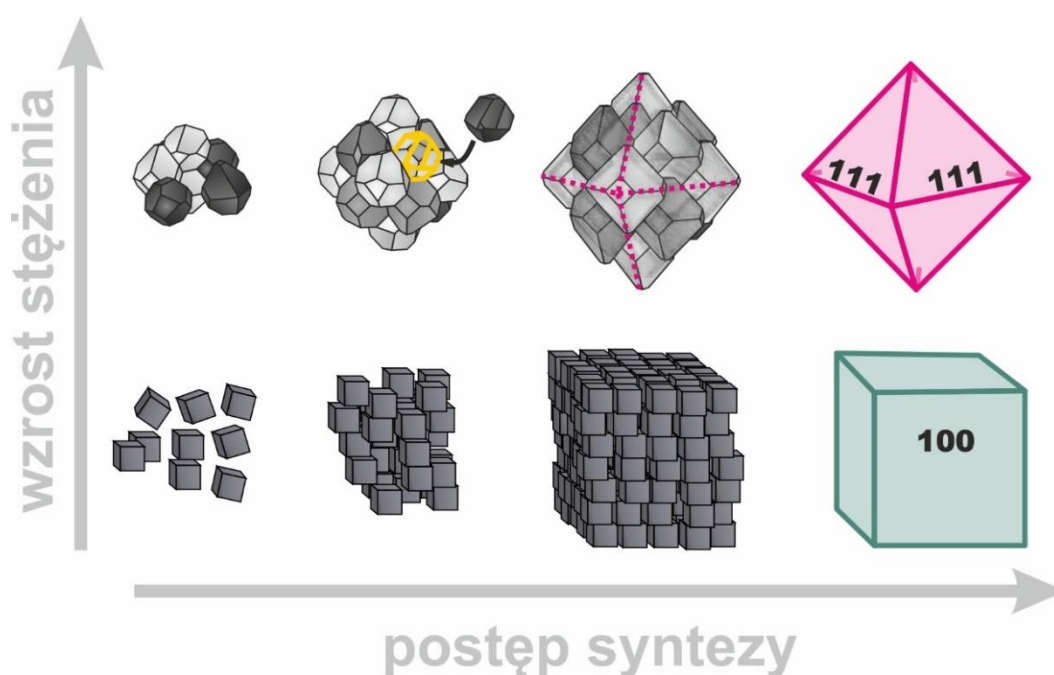


**Rys. 7.14** Zdjęcie TEM heksagonalnej płytki substratu (faz pośrednich) z którego wykryalizowuje spinel z zaznaczonymi kątami (a) wraz z analizą FFT (a'). Zestawienie sieci krystalicznych faz pośrednich –  $\text{CoOOH}/\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  oraz produktu końcowego –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b). Zdjęcia TEM kryształitów po 2h reakcji (c i c') i po zakończeniu syntezy trwającej 3h (d i d'). Rys. opracowany na podstawie publikacji<sup>[159]</sup>.

Biorąc pod uwagę wysokie stężenie roztworu macierzystego, jak również i niską energię adsorpcji  $\text{NO}_3^-$  (dla  $E_{\text{ads}} \text{NO}_3^-/(\text{111})\text{Co}_3\text{O}_4 = -3.73 \text{ eV}$  jak również i  $E_{\text{ads}}(\text{NO}_3^-/\text{OH}^-)/(\text{111})\text{Co}_3\text{O}_4 = -5.09 \text{ eV}$ )<sup>[159]</sup>, powierzchnia kryształitów na wczesnym etapie wzrostu, jest dekorowana zaadsorbowanymi anionami  $\text{NO}_3^-$ , co sprzyja także

formowaniu się krystalitów o kubooktaedrycznej morfologii (z eksponowanymi ścianami (100) oraz (111)). Podczas jednej z ostatnich faz reakcji (Rys. 7.14d), zaobserwować można bardzo dobrze rozwinięte pojedyncze kryształy o morfologii oktaedrycznej, dla których możliwe było wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowej (111) wynoszącej 4.66 Å, (Rys. 7.14d' wraz z zamieszczoną symulacją komputerową obrazu TEM tej terminacji)<sup>[95]</sup>.

Na Rys. 7.15 przedstawiono schematycznie mechanistyczne ścieżki hydrotermalnej syntezy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej i oktaedrycznej, będące podsumowaniem omówionych badań.



**Rys. 7.15** Schemat podsumowujący wpływ stężenia i czasu syntezy na poszczególne etapy i morfologię końcowych produktów.

## 8. Badanie wpływu morfologii na właściwości redoksove i reaktywność katalityczną spinelu kobaltowego

Otrzymane i scharakteryzowane katalizatory  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o kontrolowanej morfologii (heksaedrycznej i oktaedrycznej) zostały następnie poddane systematycznym badaniom katalitycznym w celu określenia wpływu struktury eksponowanej powierzchni i właściwościach redoksowych na przebieg reakcji wymiany izotopowej tlenu i rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  (cząsteczki utleniacze) oraz nisko-temperaturowego utleniania modelowych cząsteczek reduktorów ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO-PROX}$ ) oraz utleniania  $\text{CH}_4$  w zakresie wyższych temperatur (przejście z mechanizmu Langmuira–Hinshelwooda do Marsa van Krevelena).

### 8.1. Wpływ kształtu nanokryształów $\text{Co}_3\text{O}_4$ na aktywność redoksową

Badania właściwości redoksowych (redukowalności) przeprowadzono dla serii katalizatorów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o zróżnicowanej morfologii, przedstawionej w Tab. 8.1.

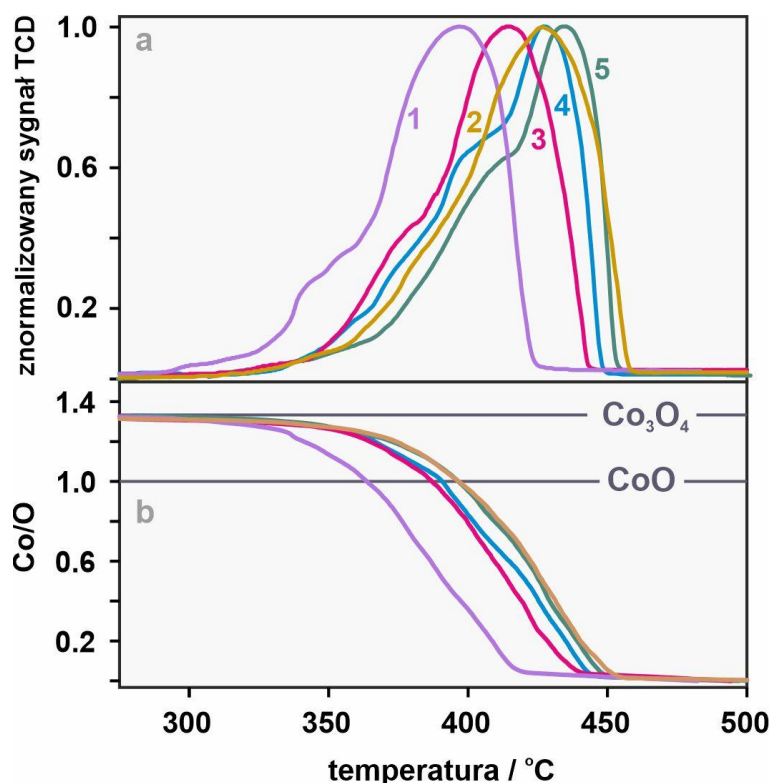
**Tab. 8.1** Katalizatory do badań właściwości redoksowych. Oznaczenia P1, P3 oraz P5 odnoszą się do układów opisanych w Rozdziale 7.

		Metoda syntezy	Morfologia
Numer katalizatora	1	strąceniowa	sub-rombikubooktaedryczna
	2	spaleniowa	sub-rombikubooktaedryczna
	3	hydrotermalna	heksaedryczna (P1)
	4	hydrotermalna	kubooktaedryczna (P3)
	5	hydrotermalna	oktaedryczna (P5)

Badania te pozwoliły określić wpływ morfologii nanokryształów na aktywność oraz stabilność otrzymanych układów. W tym celu przeprowadzono badania redukowalności przy użyciu techniki  $\text{H}_2$ -TPR, a otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 8.1. Przed eksperymentem TPR, katalizatory poddawano standaryzacji, wygrzewając je w przepływie helu, w temperaturze  $350\text{ }^\circ\text{C}$  przez 2 godziny, co miało



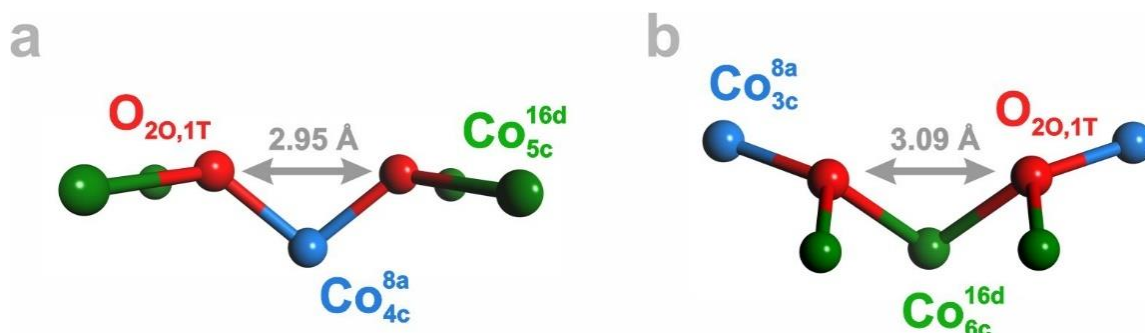
na celu pozbycie się powierzchniowych zanieczyszczeń ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ), mogących wpłynąć na wynik eksperymentu.



**Rys. 8.1** Profile  $H_2$ -TPR katalizatorów  $Co_3O_4$  (a) wraz z profilami zależności stosunku Co/O od temperatury (b). Oznaczenia katalizatorów: 1 – synteza strąceniowa, morfologia subrombikubooktaedryczna, 2 – synteza spaleniowa, morfologia niekontrolowana, 3 – synteza hydrotermalna, morfologia heksaedryczna, 4 – synteza hydrotermalna, morfologia kubooktaedryczna, 5 – synteza hydrotermalna, morfologia oktaedryczna.

Pomimo takiego samego składu chemicznego ( $Co_3O_4$ ), można zauważyć znaczne różnice zarówno między metodami syntetycznymi (hydrotermalna/strąceniowa/spaleniowa) jak również i w obrębie jednej metody (hydrotermalnej), gdzie zmiennym czynnikiem była morfologia nanokryształów. Jak można zaobserwować na Rys. 8.1a, w każdym przypadku obserwuje się dwuetapową ścieżkę redukcji z wyraźnym, zaznaczonym przesunięciem położenia maksimum redukcji w zależności od rodzaju materiału. Pierwsze maksimum pochodzi od redukcji jonów  $Co^{3+}$  do  $Co^{2+}$  (początkowo również w części od sorpcji wodoru i hydroksylacji powierzchni<sup>[163]</sup>). Drugie bardziej intensywne maksimum pochodzi od redukcji  $Co^{2+}$  do  $Co^0$ <sup>[79]</sup>. Stopień zredukowania przedstawiono na Rys. 8.1b w postaci zmiany stosunku Co/O w funkcji temperatury. Pierwsze maksimum na profilu TPR dla każdego z badanych układów pokrywa się ze stechiometryczną redukcją  $Co_3O_4$  do  $CoO$ .

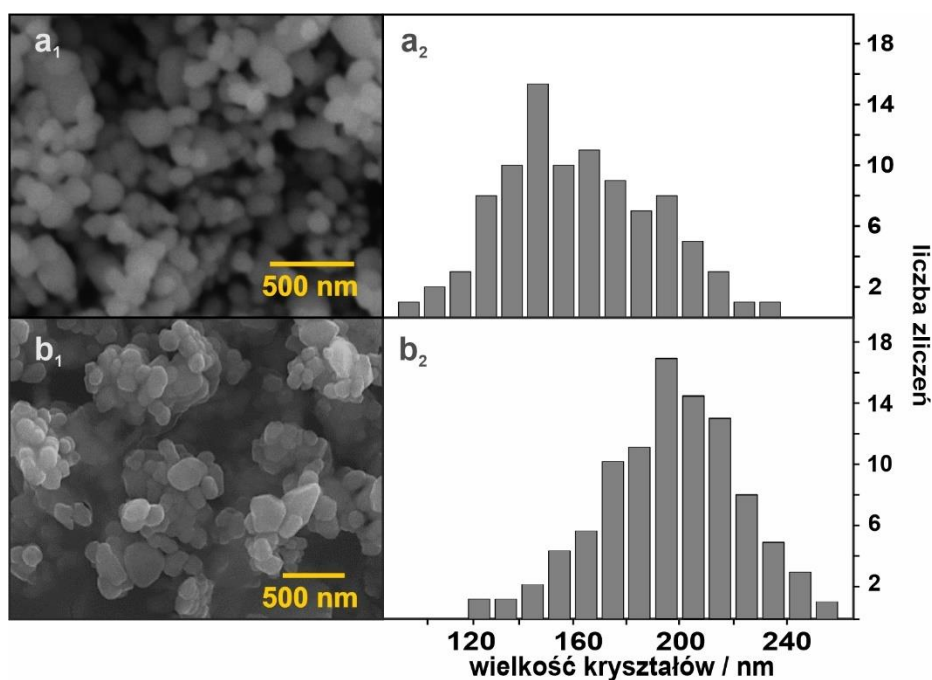
Różnice w położeniach pików mogą wynikać z zróżnicowania wielkości i kształtu krystalitów otrzymanych daną metodą. W przypadku spineli otrzymanych metodą hydrotermalną widać przesunięcie maksimum redukcji w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem udziału eksponowanej płaszczyzny (111). Obserwacja ta jest zgodna z omówionymi w Rozdziale 5.2.3, różnicami w energii tworzenia wakancji tlenowych. Powstawanie wakancji  $V_{O_{20,1T}}$  na powierzchni (100) jest bowiem łatwiejsze ( $\Delta E = 0.91$  eV) w porównaniu do wakancji  $V_{O_{20,1T}}$  ( $\Delta E = 1.43$  eV) na płaszczyznach (111)<sup>[123,124]</sup>. Ekspozycja powierzchniowych anionów  $O_{20,1T}$  pozwala na efektywne nakładanie się orbitali 1s cząsteczki  $H_2$  z orbitalami 2p  $O^{2-}$ <sup>[123,124]</sup>. Z racji tego, iż pierwszym etapem redukcji wodorem jest dysocjatywna adsorpcja cząsteczek  $H_2$  na powierzchni spinelu, czynnikiem istotnie wpływającym na energetykę tworzenia wakancji  $V_{O_{20,1T}}$ , jest odległość między kolejnymi anionami tlenu  $O_{20,1T}$  (Rys. 8.2a), na których mogą aktywować się cząsteczki wodoru tworząc grupy hydroksylowe.



**Rys. 8.2** Odległości między sąsiednimi 3-krotnie skoordynowanymi anionami tlenu na powierzchni 100 (a) oraz 111 (b).

Początkowa długość wiązania H–H w cząsteczce wodoru wynosi  $\sim 0.75$  Å. Wraz ze zbliżaniem się cząsteczki  $H_2$  do powierzchni spinelu, wiązanie to ulega wydłużeniu w celu utworzenia formy mostkowej. Dla eksponowanej płaszczyzny (100), gdzie odległość pomiędzy dwoma  $O_{20,1T}$  wynosi  $\sim 2.95$  Å, utworzenie tej formy wymaga znacznego nakładu energii (1.11 eV)<sup>[77]</sup>. W przypadku powierzchni (111) odległość ta jest znacznie większa (3.09 Å), co znacznie utrudnia aktywację cząsteczki  $H_2$ <sup>[124]</sup>. Dla kryształów o morfologii kubooktaedrycznej, wykazującej współistnienie ścian (100) oraz (111), obserwuje się wypadkową redukowalność wynikającą z obecności obu płaszczyzn. Wynik ten, pokrywa się również z profilem TPR dla układu otrzymanego metodą spaleniwą. Jak przedstawiono na Rys. A VI.2 w Aneksie VI, analiza kształtu kryształów otrzymanych metodą spaleniwą wykazała obecność mieszanego

fasetowania (100) i (111). Szczególnie niską temperaturą redukcji charakteryzują się układy otrzymane metodą strąceniową (morfologia sub-rombikubooktaedryczna). Wynika to zarówno z faktu obecności płaszczyzn (100), (110) oraz (111), jak również znacznie mniejszych rozmiarów kryształów w porównaniu do preparatów otrzymanych metodami syntezy spaleniowej i hydrotermalnej, co zostało przedstawione na Rys. 8.3.



**Rys. 8.3** Mikrofotografie spineli otrzymanych metodą strąceniową ( $a_1$ ) oraz spaleniową ( $b_1$ ) wraz z wyznaczoną na ich podstawie dystrybucją rozmiarów kryształitów odpowiednio ( $a_2$ ) oraz ( $b_2$ )

Jak przedstawiono na Rys. 8.3 dla katalizatorów otrzymanych metodą spaleniową i strąceniową, oraz na Rys. 7.2 w Rozdziale 7 dla układów otrzymanych metoda hydrotermalną, można zaobserwować szczególny wpływ metody syntezy na wielkość otrzymanych kryształitów, co uwidacznia się w badaniach metodą TPR. W najniższych temperaturach redukcji ulega katalizator otrzymany metodą strąceniową, cechujący się najmniejszymi spośród badanych układów kryształitami o rozmiarze z zakresu 100–220 nm (najwięcej ~140 nm). Niewielki rozmiar sprzyja pojawianiu się silnie eksponowanych fragmentów kryształów (krawędzi, naroży), które szczególnie łatwo ulegają redukcji. Zwiększenie rozmiarów kryształów do zakresu 140–260 nm (najwięcej ~200 nm) w przypadku układu otrzymanego syntezą spaleniową, powoduje znaczne przesunięcie profilu redukcji w kierunku wyższych

temperatur, gdzie występują również maksima redukcji dla układów otrzymanych hydrotermalnie, których rozmiary kryształów są znacznie większe i sięgają nawet 900nm (heksaedry: 720–840nm; kuboooktaedry: 730–930 nm; oktaedry 720–920 nm). W przypadku dużych kryształitów, o redukowalności świadczyć będą różnice wynikające z łatwości tworzenia się wakancji na eksponowanych płaszczyznach. Należy również zaznaczyć, iż w tym przypadku wpływ wielkości powierzchni właściwej, która dla układu otrzymanego metodą spaleniwą ( $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) jest wyraźnie większa niż dla katalizatorów otrzymanych metodą hydrotermalną ( $\sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ), jest najwyraźniej mniej istotny, gdyż profile redukcji pojawiają się w tym samym zakresie temperatur.

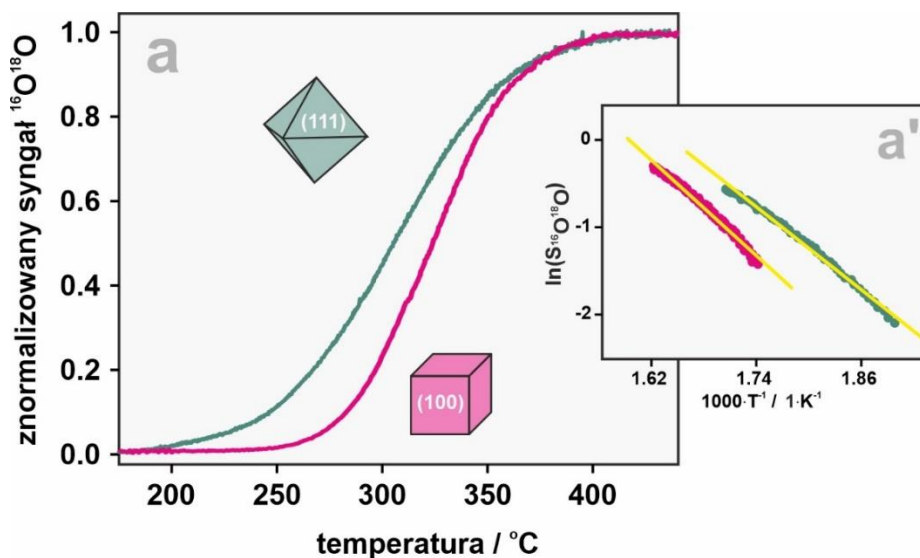
Przeprowadzona analiza wyników badań temperaturowo-programowanej redukcji, ukazała, że obserwowany kształt profilu jak również i zakres temperaturowy w którym dochodzi do redukcji, nie wynika jedynie z prostej sekwencji redukcji  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ . Jak wykazano, znaczący wpływ na redukowalność ma przede wszystkim wielkość kryształitów, która może powodować przesunięcie się maksimum redukcji nawet o  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (różnica pomiędzy katalizatorami otrzymanymi metodami strąceniową i hydrotermalną). Dysponując spinelem kobaltowym o porównywalnych i jednorodnych rozmiarach, lecz o różnej morfologii ziaren, możliwe jest wyodrębnienie znaczących różnic w temperaturach redukowalności wynikających z różnego fasetowania, wynoszących około  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  (różnica między morfologią heksaedryczną a oktaedryczną). Dlatego też porównywanie wpływu domieszkowania heterojonami na redukowalność badanych kryształitów, powinno być przeprowadzane na układach o zbliżonych rozmiarach i kształtach ziaren. Badania wpływu domieszkowania kationami 3d na właściwości redoksove spinelu kobaltowego zostały omówione w Rozdziale 10.

## 8.2. Właściwości katalityczne euhedrycznych katalizatorów $\text{Co}_3\text{O}_4$

Celem zbadania wpływu morfologii na reaktywność katalityczną, otrzymane metodą hydrotermalną katalizatory spinelowe o dobrze zdefiniowanych (euhedrycznych) kształtach kryształitów (heksaedry i oktaedry) zostały przetestowane

w modelowych reakcjach redokswych wymiany izotopowej  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ , rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  i utleniania  $\text{CO}$  i  $\text{CH}_4$ .

Wyniki uzyskane dla wymiany izotopowej między  $^{18}\text{O}_2$  oraz  $^{16}\text{O}_2$  przedstawiono na Rys. 8.4.



**Rys. 8.4** Porównanie profili izotopomeru  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  powstającego w trakcie temperaturowo-programowanej wymiany izotopowej  $^{16}\text{O}_2$  i  $^{18}\text{O}_2$  na euhedrycznych katalizatorach  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o heksa- i oktaedrycznym kształcie krystalitów (a) wraz z wyznaczonymi szybkościami konwersji (a') oraz obliczonymi na ich podstawie pozornymi energiami aktywacji (a').  $E_{akt}^{100} = 0.78 \text{ eV}$ ,  $E_{akt}^{111} = 0.69 \text{ eV}$ <sup>[77]</sup>. Obliczone szybkości konwersji zamieszczono w Aneksie IV.

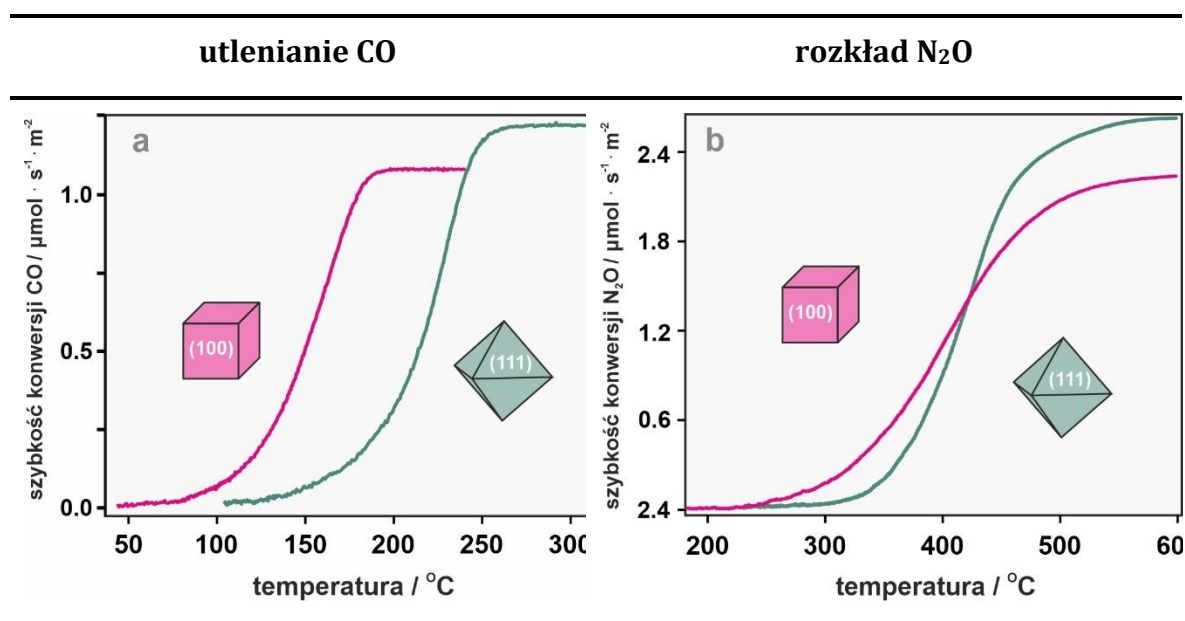
Analiza profili temperaturowo-programowanej wymiany izotopowej wykazała znaczne różnice w aktywności między spinelami o eksponowanych ścianach (100) i (111). W przypadku krystalitów heksaedrycznych, temperatura początku wymiany izotopowej pokrywa się z regionem temperaturowym, w którym na powierzchni występują monoatomowe, reaktywne formy tlenu  $\text{Co}_{8a}\text{-O}$ , powstałe po dysocjacji zaadsorbowanych cząsteczek tlenu<sup>[127]</sup>. W przypadku, morfologii oktaedrycznej, wymiana zaczyna się w niższej temperaturze,  $\sim 205 \text{ }^\circ\text{C}$ , przy czym główny udział w wymianie przypisuje się obecności wysoce nienasyconych centrów  $\text{Co}_{16d}^{3c}$ , które koordynują dwucząsteczkowe formy tlenu. W obu przypadkach cały proces przebiega zgodnie z mechanizmem suprafacjalnym, poprzez rekombinację powierzchniowych form tlenu, bez partycypacji sieciowych anionów  $\text{O}_{pow}^{2-}$ <sup>[127]</sup>. Analiza diagramów energetycznych stabilności form tlenowych, zaadsorbowanych na powierzchni (111)<sup>[126]</sup> (Rys. 8.11), w danych warunkach termodynamicznych sugeruje, iż

niskotemperaturowa wymiana izotopowa może zaczynać się poprzez oddziaływanie ze sobą dwuatomowych cząsteczek tlenu zaadsorbowanych pomiędzy dwoma centrami metalicznymi w formie mostkowej  $\mu - Co_{16d}^{3c} - O_2 - Co_{8a}^{3c}$  lub bidentnych form  $\mu^2 - O_2 - Co_{16d}^{3c}$  [126], co wraz ze wzrostem temperatury przechodzi w mechanizm dysocjacyjny, a powstający mieszany  $^{16}O^{18}O$  desorbuje w następstwie asocjacji  $^{16}O_{ads}^-$  z  $^{18}O_{ads}^-$ .

W okolicach 310 °C, można zauważyć, iż profil wymiany na kryształach heksaedrycznych „dogania” reakcję biegnącą na katalizatorze o kryształach oktaedrycznych, co wynika z nieco większej energii aktywacji wymiany tlenu na powierzchni (100) w porównaniu z powierzchnią (111) odpowiednio 0.78 eV i 0.69 eV (Rys. 8.4a’), co zgodne jest z tym, że reakcja z większą energią aktywacji ulega większemu przyśpieszeniu wraz z temperaturą, co z kolei obserwuje się w postaci wyrównywania konwersji w wyższych temperaturach.

Celem zbadania różnic w reaktywności supra- i interfacjalnych form tlenu w zależności od eksponowanej powierzchni, przeprowadzono reakcje utleniania CO i CH<sub>4</sub> oraz rozkładu N<sub>2</sub>O, których wyniki omówiono poniżej.

**Tab. 8.2** Porównanie aktywności katalitycznej heksaedrów i oktaedrów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w reakcjach utleniania tlenku węgla (II) i rozkładu podtlenku azotu



Porównując aktywność spinelu kobaltowego w reakcjach utleniania CO oraz rozkładu N<sub>2</sub>O można zaobserwować znaczny wpływ morfologii na aktywność

katalityczną. W przypadku utleniania tlenku węgla (II),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej wykazuje o wiele wyższą aktywnością w porównaniu ze spinelem o kształcie oktaedrycznym krystalitów. Początek utleniania w przypadku sześciianów następuje w okolicach 80 °C, czyli około 40 °C wcześniej w stosunku do oktaedrów ( $\Delta T_{50\%} = 70$  °C), przy czym nachylenia przebiegu krzywych konwersji w zakresie wyższych temperatur są bardzo zbliżone.

Niskotemperaturowe utlenianie CO zachodzi przy udziale dwuatomowych form tlenu, zaadsorbowanymi w postaci monodentnych bądź bidentnych kompleksów powierzchniowych<sup>[38]</sup>. W rezultacie, zgodnie z mechanizmem Langmuira-Hinshelwooda (lub Eleya-Rideala) powstają zaadsorbowane kompleksy węglanowe, których powstawanie, a następnie dysocjacja z uwolnieniem  $\text{CO}_2$ , wynikają z natury chemicznej reaktywnych form tlenu na powierzchni katalizatora<sup>[164,165]</sup>. Obserwowane przesunięcie aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO można powiązać z różnicami w reaktywności form perokso  $\text{Co}_{8a}^{2c}-\text{O}_2^{2-}-\text{Co}_{16d}^{5c}$  na powierzchni (100), a formami superokso  $\text{Co}_{8a}^{3c}-\text{O}_2^{-}-\text{Co}_{16d}^{3c}$  na powierzchni (111) oraz stabilności powierzchniowych węglanów, gdzie w przypadku morfologii oktaedrycznej szczególną rolę odgrywają silnie nienasycone koordynacyjnie kationy kobaltu w pozycjach oktaedrycznych<sup>[38]</sup>. Mechanizm utleniania CO zostanie szczegółowo omówiony w Rozdziale 11.

W przypadku rozkładu podtlenku azotu, szczególnie uwidacznia się znaczna różnica w temperaturze początku reakcji dla różnych morfologii spinelu kobaltowego (heksaedry w 230 °C, oktaedry w 320 °C), przy czym powyżej 415 °C następuje inwersja profili szybkości wskazując na większą aktywność morfologii oktaedrycznej. Dwuetapowy mechanizm reakcji (omówiony w Rozdziale 2.2), rozpoczyna się poprzez aktywację cząsteczki  $\text{N}_2\text{O}$  na centrum aktywnym  $\text{Co}^{3+}$ . Z punktu widzenia termodynamiki powierzchni (100), start reakcji w okolicach 250 °C odpowiada stanowi, gdzie powierzchnia katalizatora pokryta jest głównie formami  $\text{Co}_{8a}^{2c}-\text{O}$ , odsłaniając centra  $\text{Co}_{16d}^{5c}$ , na których dochodzi do dysocjacji  $\text{N}_2\text{O}$ , z wydzielaniem gazowego  $\text{N}_2$  i produktu pośredniego w postaci monoatomowego  $\text{O}^-$ , stabilizowanego w postaci kompleksu powierzchniowego metalokso. W następnym kroku, poprzez dyfuzję na przemian pomiędzy centrami anionowymi i kationowymi, dochodzi do suprafacjalnej rekombinacji form pośrednich tlenu z utworzenia dwuatomowej

cząsteczki  $O_2$  i oddanie  $2e^-$  do katalizatora, co zamyka cykl katalityczny<sup>[40,129]</sup>. Rekombinacja transduktów  $O^-$  połączona z desorpcją cząsteczki  $O_2$ , jest niekiedy uważana za etap limitujący szybkość całego procesu<sup>[166]</sup>, jakkolwiek nie istnieje w tym zakresie powszechnie akceptowany konsensus, gdyż etap limitujący może zależeć od rodzaju eksponowanej powierzchni. W przypadku morfologii oktaedrycznej główną rolę aktywacji cząsteczki  $N_2O$  przejmują silnie niewysyczone koordynacyjnie centra  $Co_{16d}^{3c}$ <sup>[126]</sup>. Jednakże, ograniczenia dyfuzyjne wynikające z dużych odległości między kationami kobaltu (powyżej 4.5 Å), powodują, iż reakcja rozkładu  $N_2O$  na powierzchni (111), limitowana powierzchniową dyfuzją transduktów  $O^-$  i w niższych temperaturach przebiega wolniej.

Należy również odnotować zaobserwowaną inwersję w aktywności badanych katalizatorów porównując reakcję wymiany izotopowej (Rys. 8.4) oraz rozkładu  $N_2O$  (Tab. 8.2b). Pomimo podobieństwa w przebiegu obu reakcji (dwuetapowa ścieżka, w którą wlicza się etap aktywacji cząsteczki poprzez przeniesienie gęstości elektronowej oraz rekombinacja powierzchniowa transduktów), obserwuje się odwrócenie aktywności – wymiana izotopowa na oktaedrach zachodzi w niższej temperaturze niż na sześciangach w momencie, gdy start rozkładu  $N_2O$  znacznie lepiej zachodzi na powierzchni (100). Efekt ten został przebadany poprzez celowe wywołanie perturbacji elektronowej domieszkowaniem aliowalentnymi, nieredoksoowymi jonami  $Li^+$ , co zostało omówione w Rozdziale 9.

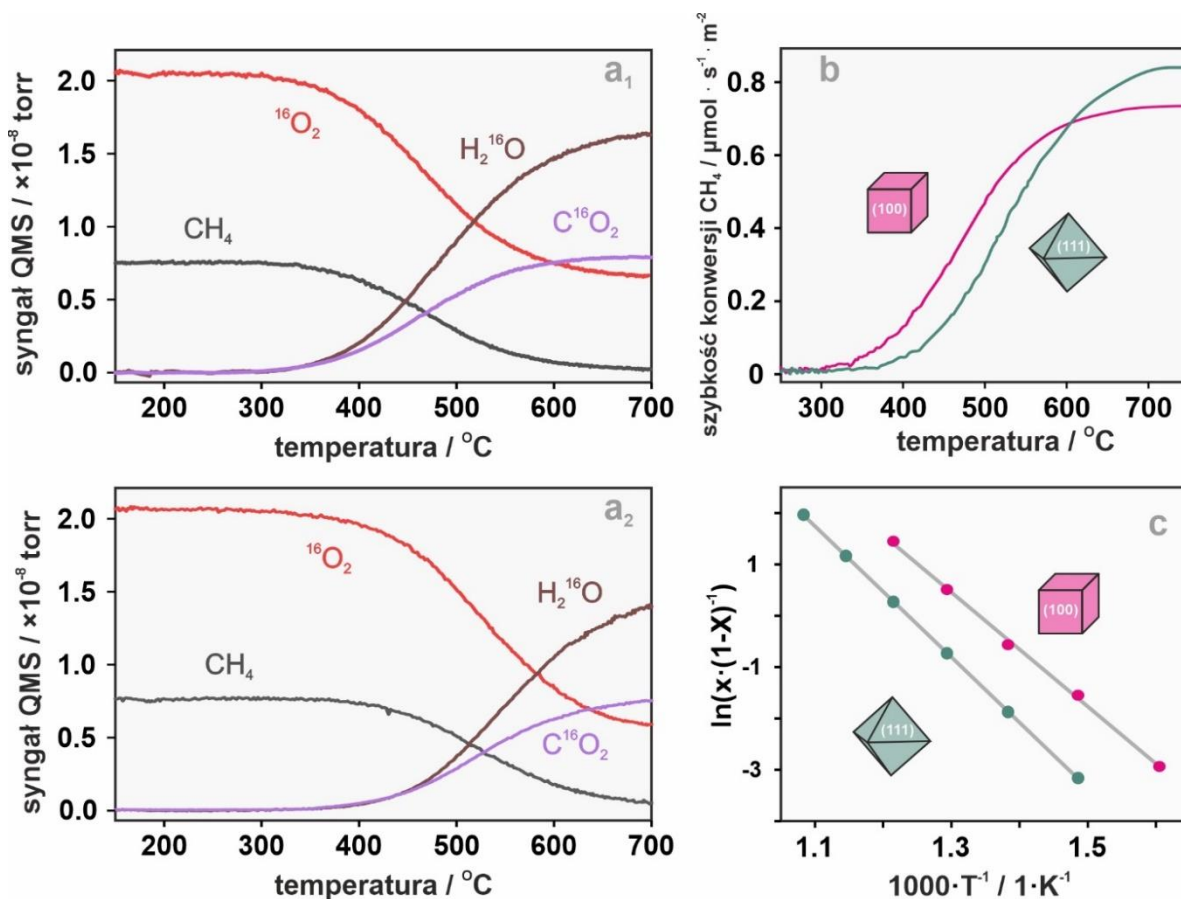
Na euhedrycznych katalizatorach spinelowych, przeprowadzono również badania w reakcji utleniania metanu o niskim stężeniu, a wyniki przedstawiono na Rys. 8.5.

Analizując przebieg reakcji dla katalizatorów o morfologii heksaedrycznej (Rys. 8.5a1) oraz oktaedrycznej (Rys. 8.5a2) oraz profile konwersji (Rys. 8.5b), obserwuje się znaczące różnice w aktywności utleniania  $CH_4$ . Na katalizatorach o fasetowaniu (100), utlenianie  $CH_4$  rozpoczyna się około 300 °C, w przypadku (111) rozpoczyna się zaś w temperaturze ok. 370 °C. Korzystając z zależności Arrheniusa opisanej równaniem III.8 (Aneksie III) oraz przyjmując, że reakcja utleniania metanu o niskich stężeniach, zachodzi na drodze reakcji pseudo-



pierwszego rzędu, dla reaktora typu CSTR<sup>[167]</sup> konwersja ( $X$ ) zmienia się w funkcji odwrotności temperatury zgodnie z zależnością<sup>[168]</sup>:

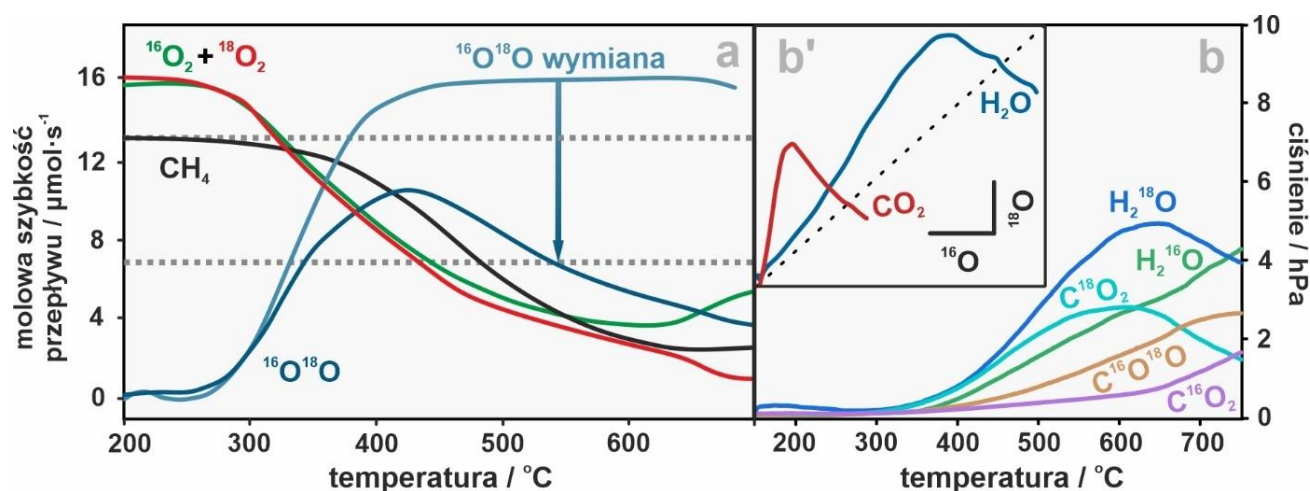
$$\ln\left(\frac{X}{1-X}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad 8.1$$



**Rys. 8.5** Przebieg reakcji utleniania metanu na katalizatorze Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o heksaedrycznej (a<sub>1</sub>) i oktaedrycznej (a<sub>2</sub>) morfologii, profile konwersji CH<sub>4</sub> (b) oraz wykresy Arrheniusa na podstawie których obliczono pozorne energie aktywacji(c).

Na tej podstawie wyznaczono pozorną energię aktywacji dla reakcji utleniania metanu dla spineli o morfologii heksa- i oktaedrycznej, która wyniosła odpowiednio 0.96 eV oraz 1.10 eV. Obliczona metodami DFT energia aktywacji C–H na powierzchni (100) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wynosi 0.95 eV<sup>[16]</sup>, co w pełni pokrywa się z wartością otrzymaną eksperymentalnie dla badanego układu.

Bardziej szczegółową informację na temat utleniania metanu na powierzchni heksaedrycznego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> otrzymano poprzez zastosowanie równo-molowej mieszanki izotopomerów <sup>16</sup>O<sub>2</sub> i <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, a uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 8.6.



**Rys. 8.6** Profile substratów (a) i produktów (b) temperaturowo-programowanego utleniania  $\text{CH}_4$  na heksaedrycznym  $\text{Co}_3\text{O}_4$  w obecności równo-molowej mieszanki  $^{16}\text{O}_2$  i  $^{18}\text{O}_2$  wraz z przebiegiem zależności produktów reakcji znaczonego izotopowo od produktów zawierających izotop  $^{16}\text{O}$  (b'). Na rysunku (a), referencyjna linia –  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (wymiana) oznacza wynik wymiany izotopowej podczas reakcji bez dodatku metanu.

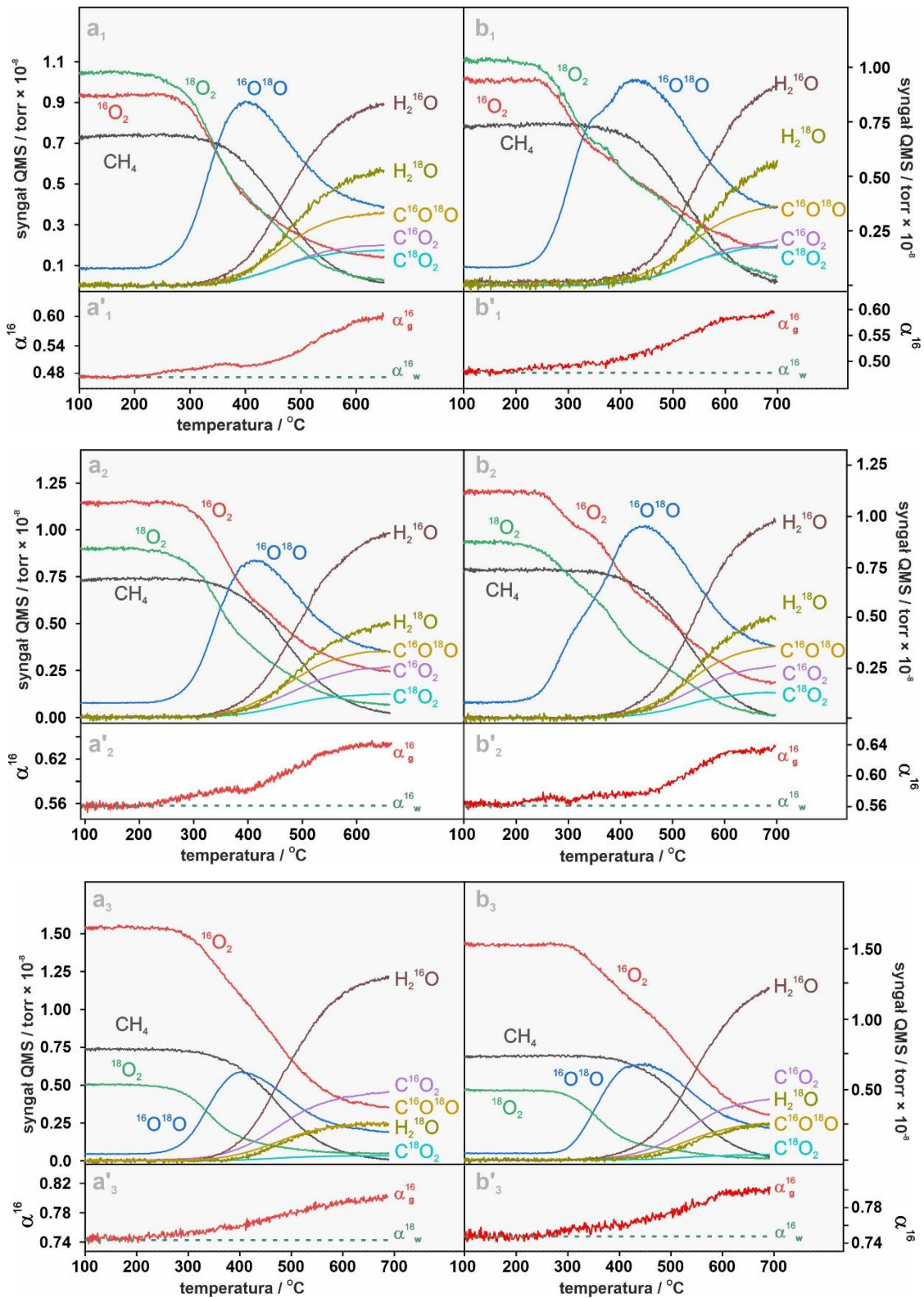
Analiza przebiegu profili substratów i tlenu  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (Rys. 8.6a) ujawnia różnicę w aktywacji cząsteczek tlenu oraz wiązania C–H. Pojawiający się już w temperaturze 255 °C, sygnał od tlenu mieszanego wykazuje ciągły wzrost, aż do temperatury 440 °C, wskazując, iż aktywacja cząsteczki w wyniku adsorpcji dysocjatywnej znacznie poprzedza aktywację cząsteczki metanu, której utlenianie rozpoczyna się w okolicach 320 °C. Ponadto, zestawianie tego wyniku z profilem  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (wymiana) otrzymanym podczas referencyjnej wymiany izotopowej (prowadzonym w takich samych warunkach czasu kontaktu i ciśnienia parcjalego reagentów tlenowych lecz bez udziału  $\text{CH}_4$ ), ukazuje zarówno temperaturę, w której wymiana izotopowa zostaje zaburzona obecnością metanu, jak również jaka część powstających w wyniku dysocjacji powierzchniowych form tlenu jest konsumowana na potrzeby aktywacji wiązania C–H. Osiągnięcie stanu równowagi dla reakcji wymiany izotopowej w temperaturze 440 °C powoduje, iż utlenianie  $\text{CH}_4$  zużywa wszystkie 3 możliwe w tej reakcji izotopomery tlenu, na co wskazuje równomierne obniżenie ich ilości, przy czym w temperaturze powyżej 600 °C, wzrost sygnału od  $^{16}\text{O}_2$  oraz ubytek  $^{18}\text{O}_2$  wskazuje na wymianę izotopową zachodzącą z udziałem anionów powierzchniowych  $^{16}\text{O}^{2-}$ . Uzyskane wyniki ujawniają zatem stopniową ewolucję mechanizmu reakcji z suprafacjalnego na mieszany z udziałem interfacjalnego mechanizmu Marsa van Krevelena. Izotopowy skład molowy produktów utleniania (Rys. 8.6b) pozwala ocenić pochodzenie reaktywnych form tlenu biorących udział w ich tworzeniu.

W najniższych temperaturach reakcji zauważa się wzrost sygnału  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  i  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ , który przeważa znacznie nad  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  oraz  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , aż do temperatury około 600 °C, gdzie dochodzi do odwrócenia charakteru ewolucji izotopomerów. W regionie temperaturowym między 450–600 °C, liniowy wzrost obu izotopomerów wody, wskazuje na przeważający suprafacjalny mechanizm reakcji, w którym cząsteczki metanu aktywowane są poprzez interakcję z powierzchniowymi reaktywnymi formami tlenu (mechanizm Langmuira Hinshelwooda/Eley–Rideala), któremu towarzyszy narastający stopniowo interfacjalny proces związany z udziałem sieciowych anionów tlenu, szczególnie w wyższych temperaturach. Sytuacja ulega wówczas znacznej zmianie, co wynika z gwałtownego przyrostu produktów zawierających  $^{16}\text{O}$  względem produktów z  $^{18}\text{O}$ , co widać zarówno powyżej 650°C, jak również na porównawczym wykresie na Rys. 8.6b'.

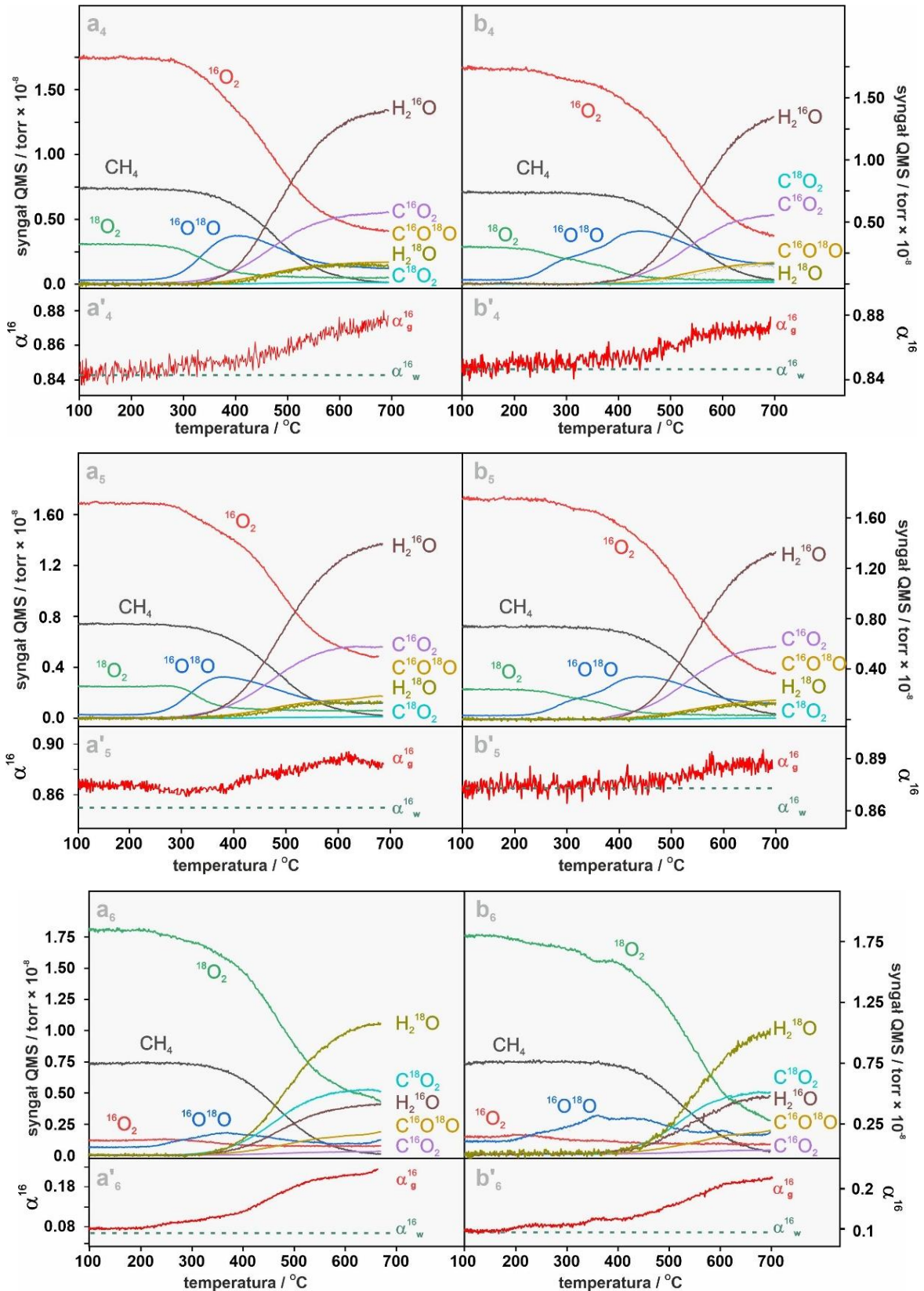
W celu dokładniejszego zbadania mechanizmu utleniania metanu, przeprowadzono katalityczne w mieszance o zmieniającym się stosunku  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ : 0.07, 0.89, 1.28, 3.04, 5.61, 6.76. Wyniki przedstawiono na Rys. 8.7.

Przebieg reakcji całkowitego utleniania  $\text{CH}_4$  prowadzonej na heksaedrach i oktaedrach różni się w zależności od morfologii krystalitów spinelu. Przede wszystkim zaznacza się różnica w aktywacji tlenu cząsteczkowego, który jak omówiono powyżej, w przypadku kryształów oktaedrycznych startuje w niższych temperaturach w porównaniu do kryształów heksaedrycznych, co objawia się szybszym spadkiem izotopomerów  $^{16}\text{O}_2$  i  $^{18}\text{O}_2$  oraz pojawianiem się tlenu mieszanego  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (heksaedry ~240°C, oktaedry ~205°C). Niemniej jednak w obu przypadkach, powstałe reaktywne formy powierzchniowego tlenu nie są w tej temperaturze w stanie aktywować wiązania C–H w metanie w celu zainicjowania reakcji utleniania.

Większa ilość tworzącego się  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  w przypadku kryształów oktaedrycznych, wynika wprost z faktu rozpoczęcia wymiany w niższej temperaturze oraz przesunięcia reakcji utleniania metanu w kierunku wyższych temperatur.



**Rys. 8.7** Przebieg reakcji utleniania metanu na spinelu kobaltowym o morfologii heksaedrycznej (a) i oktaedrycznej (b) mieszaniną izotopomerów tlenu o stosunku  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2 \sim 0.89$  (a<sub>1</sub> i b<sub>1</sub>), 1.28 (a<sub>2</sub> i b<sub>2</sub>), 3.04 (a<sub>3</sub> i b<sub>3</sub>), wraz z obliczonymi na podstawie Równania 8.2, wartością globalną  $\alpha^{16}_g$  (a'\_{1-6} i b'\_{1-6}) oraz wyjściową wartością  $\alpha^{16}_w$ .



Kontynuacja **Rys. 8.7**: stosunek  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2 \sim 5.61(a_4 i b_4)$ ,  $6.76(a_5 i b_5)$ ,  $0.07(a_6 i b_6)$ .

Należy zaznaczyć, iż podniesiony poziom „zerowy” tlenu  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  wynika z 97% zawartości  $^{18}\text{O}_2$  w butli. Na podstawie otrzymanych wyników przebiegu reakcji w całym zakresie temperatur, obliczony został globalny współczynnik  $\alpha_g^{16}$ , zgodnie z Równaniem 8.2:

$$\alpha_g^{16} = \frac{\sum S_{^{16}\text{O}} + 0.5 \cdot \sum S_{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}}{\sum S_{\text{O}}} \quad 8.2$$

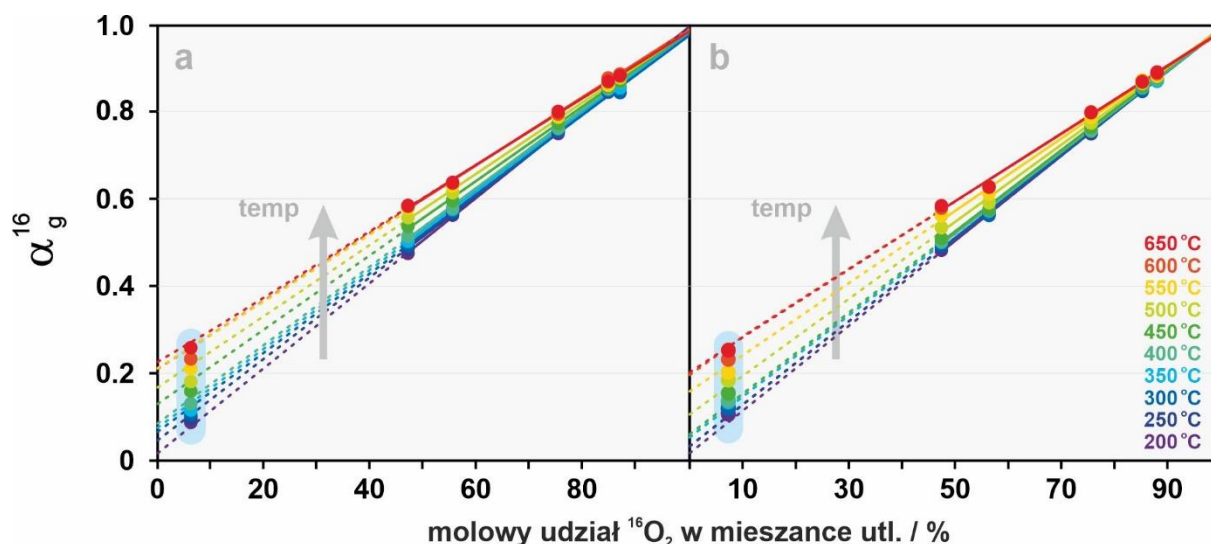
gdzie:  $S_{^{16}\text{O}}$  – sygnały reagentów, w których skład wchodzi jedynie izotop  $^{16}\text{O}$ :  $^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$

$S_{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}$  – sygnały reagentów, w których skład wchodzi równocześnie izotop  $^{16}\text{O}$  jak i  $^{18}\text{O}$ :  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

$S_{\text{O}}$  – sygnały reagentów, w których skład wchodzi atomy tlenu

Zależność współczynnika  $\alpha_g^{16}$  w funkcji temperatury została przedstawiona na Rys. 8.7a'1-6 oraz b'1-6. W przypadku, gdy izotop tlenu  $^{16}\text{O}$ , biorący udział w utlenianiu pochodziłby jedynie z przepływu reagentów, wówczas,  $\alpha_g^{16}$  miałaby stałą początkową wartość wynoszącą  $\alpha_p^{16}$ . Otrzymane wyniki ukazują wzrost wartości  $\alpha_g^{16}$  już w okolicach 220 °C oraz 205 °C odpowiednio dla heksa- i oktaedrów. Sugeruje to, iż do reagentów dostają się atomy tlenu  $^{16}\text{O}$ , których źródłem jest powierzchnia katalizatora. Wzrost  $\alpha_g^{16}$  w temperaturach znacznie poniżej odpowiednich temperatur aktywacji wymiany izotopowej sugeruje, iż do „wzbogacenia” mieszanki tlenu w izotop  $^{16}\text{O}$ , może zachodzić na drodze interfacjalnej wymiany suprafacjalnego tlenu cząsteczkowego z tlenem strukturalnym  $^{16}\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$  na podstawie mechanizmu interfacjalnej rotacji atomów tlenu (oxygen *flipping*)<sup>[77]</sup>.

W celu kwantyfikacji wkładu tlenu sieciowego do reakcji utleniania  $\text{CH}_4$ , a przez to udziału interfacjalnego mechanizmu Marsa van Krevelena, wykreślono zależność globalnej wartości  $\alpha_g^{16}$  w funkcji procentowego udziału  $^{16}\text{O}_2$  w mieszaninie izotopowej tlenu użytego w reakcji w warunkach izotermicznych, a wyniki przedstawiono na Rys. 8.8<sup>[169]</sup>.

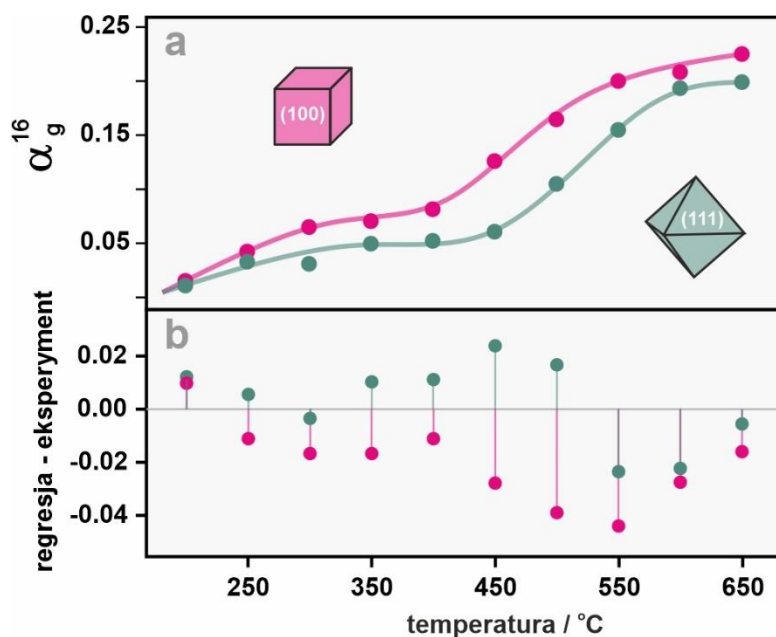


**Rys. 8.8** Zależność wartości  $\alpha^{16}$  od molowego udziału izotopu  $^{16}\text{O}_2$  w mieszanke utleniającej metan dla spinelu o morfologii heksaedrycznej (a) i oktaedrycznej (b).

Zarówno spinele o krystalitach heksaedrycznych (Rys. 8.8a) jak i oktaedrycznych (Rys. 8.8b) wykazują analogiczne liniowe zmiany  $\alpha^{16}$  ze zmianą względnego udziału tlenu O-16 w mieszanke reagentów. Linie przerywane otrzymane zostały poprzez ekstrapolacje liniowej zależności otrzymanej dla punktów z zakresu 50–90% molowego udziału  $^{16}\text{O}_2$ . Przecięcie wyznaczonych metodą regresji linii z osią Y (ekstrapolacja do procentowego udziału  $^{16}\text{O}_2 \sim 0$ ), wskazuje na partycypację sieciowych anionów  $^{16}\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$  w reakcji spalania metanu, pozwalając ustalić ułamek udziału mechanizmów suprafacjalnego i interfacjalnego w danej temperaturze reakcji. Otrzymane wartości w funkcji temperatury przedstawiono na Rys. 8.9.

W niskich temperaturach,  $T < 250\text{ }^\circ\text{C}$ , ekstrapolacja prowadzi do wartości  $\alpha^{16}$  bliskiej 0, co oznacza, że udział  $^{16}\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$  w reakcji jest praktycznie zaniedbywalny, a utlenianie metanu i procesy stowarzyszone przebiegają zgodnie z mechanizmami suprafacjalnymi (Langmuir-Hinshelwood/Eley-Riedel). Wraz ze zwiększaniem temperatury, wartość  $\alpha^{16}$  wzrasta znacząco, sugerując istotny udział mechanizmu interfacjalnego (Marsa van Krevelena).

Ponadto, w całym zakresie temperatur, udział mechanizmu Marsa van Krevelena jest większy przypadku kryształów o morfologii heksaedrycznej niż oktaedrycznej, co jest zgodne z różnicami w redukowalności spinelu kobaltowego o takim fasetowaniu powierzchni. Powstawanie wakancji tlenowych jest bowiem energetycznie mniej wymagające w przypadku powierzchni (100) niż (111) [123,124].



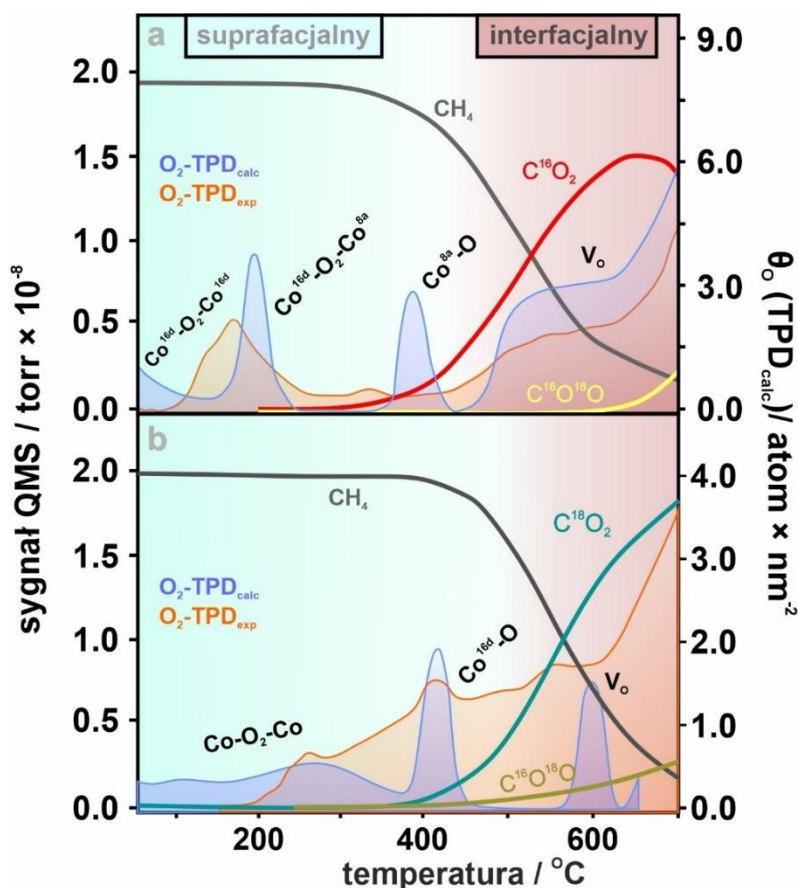
**Rys. 8.9** Zależność wartości  $\alpha^{16}$  (po ekstrapolacji  $^{16}\text{O}_2$  do 0) od temperatury reakcji utleniania metanu (a) na spinelach heksaedrycznych i oktaedrycznych wraz z różnicą między wartościami wyznaczonymi na podstawie regresji liniowej oraz eksperymentu dla mieszaniny  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2 \sim 0.07$  (b).

### 8.3. Podsumowanie

Jak przedstawiono w powyższej dyskusji, aktywacja cząsteczki tlenu zachodzi o wiele wcześniej niż aktywacja wiązania C–H. Początek utleniania  $\text{CH}_4$  uwarunkowany jest obecnością monoatomowych reaktywnych form tlenowych na powierzchni katalizatora, bez względu na eksponowaną powierzchnię. W niskotemperaturowym obszarze dominuje mechanizm interfacjalny (Langmuira-Hinshelwooda/Eleya-Riedela, LH/ER), a ze wzrostem temperatury, wraz ze spadkiem pokrycia powierzchni formami ROS, rośnie zaś udział mechanizmu suprafacjalnego (Marsa van Krevelena, MvK).

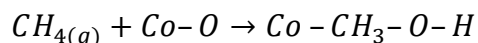
Na podstawie diagramu stabilności powierzchniowej opracowanego wcześniej w Zespole<sup>[127]</sup>, można określić zakresy temperatur, w których poszczególne formy tlenowe są odpowiedzialne za utlenianie metanu. Wyniki przedstawiono na Rys. 8.10.





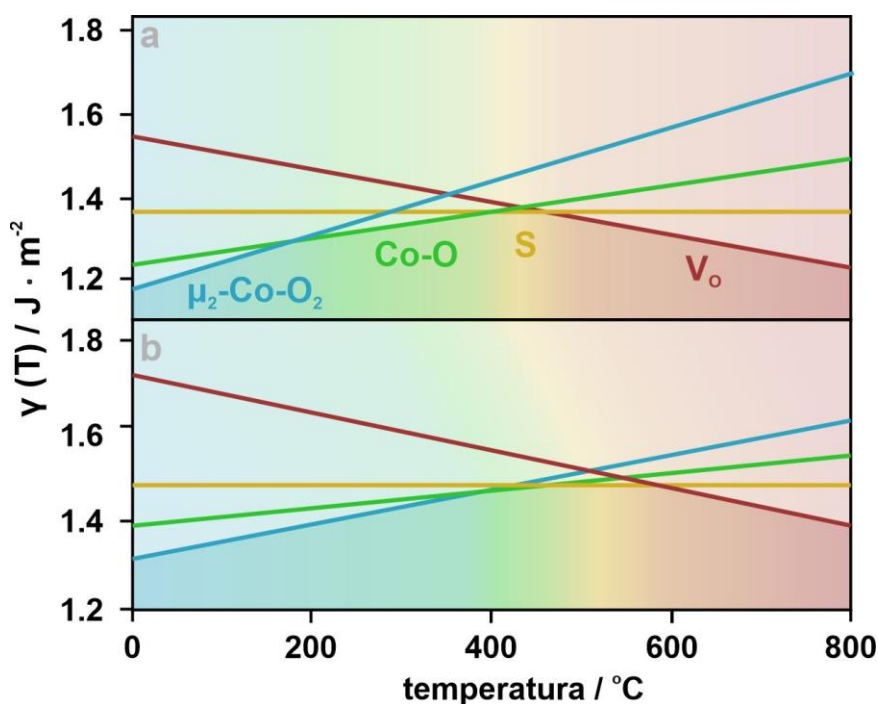
**Rys. 8.10** Przebieg reakcji utleniania CH<sub>4</sub> z <sup>16</sup>O<sub>2</sub> na znaczonej izotopowo Co<sub>3</sub><sup>18</sup>O<sub>4</sub> o morfologii heksaedrycznej (a) oraz <sup>18</sup>O<sub>2</sub> na Co<sub>3</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub> o morfologii oktaedrycznej (b). Przezroczyste piki – piki desorpcyjne O<sub>2</sub>[127]. Wyników eksperymentów obliczeniowych uzyskano przy ciśnieniu parcjnym  $\frac{p^{O_2}}{p_0} = 10^{-2}$ . Na rysunku intencjonalnie nie zaznaczono pozostałych reagentów w postaci tlenu oraz wody.

Na przedstawionych zależnościach, nie obserwuje się niskotemperaturowej konwersji metanu wynikającej z obecności na powierzchni suprafacjalnych form superokso  $Co_{16d}-(^{18}O^{18}O)^--Co_{16d}$  i perokso  $Co_{8a}-(^{18}O^{18}O)^{2--}Co_{16d}$ , co sugeruje, iż dwuatomowe formy tlenu nie są w stanie aktywować wiązania C–H. Właściwa reakcja utleniania CH<sub>4</sub> rozpoczyna się w okolicach 300 °C, gdzie główną rolę centrum aktywnego odgrywają monoatomowe formy  $[Co_{8a}-O]$  utworzone na tetraedrycznych kationach Co<sup>2+</sup> [77]. W tym zakresie temperaturowym, nie dochodzi do znaczącego udziału powierzchniowych anionów tlenu, gdyż reakcja przebiega pomiędzy reagentami z fazy gazowej a suprafacjalnymi formami tlenu, zgodnie z mechanizmem Eleya-Rideala i/lub Langmuira-Hinshelwooda<sup>[20,170]</sup>. Cząsteczki CH<sub>4</sub> z fazy gazowej reagują z zaadsorbowanymi monoatomowymi formami tlenu, według Równania 8.3<sup>[20]</sup>:



8.3

Dysocjacja wiązania C-H jest etapem limitującym reakcji, w którym tworzą się wiązania C-O oraz O-H, po czym następuje desorpcja produktów  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  z powierzchni katalizatora<sup>[20]</sup>. Powyżej temperatury 600 °C, udział znaczonego izotopowo tlenu-18 w produktach, gdy reakcja zachodzi na spinelu  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$ , a gazowy  $^{16}\text{O}_2$  jest użyty jako utleniacz, ilustruje wkład mechanizmu Marsa van Krevelen w reakcji spalania metanu<sup>[127]</sup>. W przypadku spinelu o morfologii oktaedrycznej, zaobserwować można analogiczną sytuację, w której do suprafacjalnej aktywacji cząsteczki metanu dochodzi w momencie, gdy powierzchnia pokryta jest monoatomowymi formami tlenu, stabilizowanymi na koordynacyjnie niewysyconych centrach  $\text{Co}_{16d}^{3c}$  <sup>[38]</sup>, co potwierdza kluczową rolę monoatomowych form tlenu w aktywacji wiązania C-H. Dodatkowo potwierdza ten fakt pokrywanie się okna temperaturowego początku reakcji utleniania metanu z oknem temperaturowym występowania monoatomowych reaktywnych form tlenu.



**Rys. 8.11** Wykresy stabilizacji powierzchniowych form tlenowych w zależności od temperatury oraz rodzaju powierzchni (100) (a) oraz (111) (b), dla ciśnienia parcjalnego tlenu  $p_{\text{O}_2}/p^0 = 10^{-2}$  <sup>[126,127]</sup>.

W porównaniu do spineli o morfologii heksaedrycznej,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o kształcie ziaren w formie oktaedrów, wykazuje większą wartość energii aktywacji reakcji

utleniania CH<sub>4</sub>. Fakt ten można powiązać ze wzrostem stabilności reaktywnych form tlenu, zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora, co zilustrowano na Rys. 8.11, opracowanym na podstawie wcześniejszych wyników modelowania DFT<sup>[126,127]</sup>.

Zarówno w przypadku spineli o morfologii heksaedrycznej (Rys. 8.11a), jak i oktaedrycznej (Rys. 8.11b), możliwe jest wyróżnienie korespondujących regionów temperaturowych, w których daną powierzchnię charakteryzują cztery stany redoksowe, określone przez występowanie odpowiednio: dwuatomowych form tlenu superokso ( $O_2^-$ ) i perokso ( $O_2^{2-}$ ), monoatomowych form metalokso Co<sub>8a</sub>-O (100) oraz Co<sub>16d</sub>-O (111) ( $[O]/[Co] > 4/3$ ), powierzchnię stechiometryczną ( $[O]/[Co] = 4/3$ ), oraz powierzchnię zdefektowaną przez wakancje tlenowe ( $[O]/[Co] < 4/3$ ). W przypadku spineli o morfologii oktaedrycznej, zauważa się znaczne przesunięcie całej sekwencji stanów redoksowych w kierunku wyższych temperatur, co znajduje odzwierciedlenie w aktywności katalitycznej utleniania metanu.

## 9. Spinel kobaltowy domieszkowany jonami litu i boru

W niniejszym rozdziale opisane zostały badania nad wpływem domieszkowania o charakterze nieredokсовym jonami litu oraz boru na właściwości redokсовe  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Katalizatory otrzymane metodą strąceniową, poddano wstępnym badaniom przesiewowym, prowadzącym zarówno do optymalizacji syntezy jak również oszacowania wpływu domieszek na ich aktywność katalityczną. Metoda ta zapewnia otrzymanie dobrze rozwiniętych, jednorodnych kryształów spinelowych względnie prostym sposobem z dużą wydajnością. Tak otrzymany spinel został następnie poddany dotowaniu heterojonami metodą impregnacji. Badania przesiewowe stanowiły wstęp do badań szczegółowych (na katalizatorach o heksaedrycznej morfologii kryształów), dostarczając informacji na temat zachowania się otrzymanych układów w modelowych reakcjach rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ , utleniania  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  oraz  $\text{H}_2$ . Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na wyselekcjonowanie najbardziej obiecujących układów do syntezy bardziej żmudną metodą hydrotermalną celem otrzymania katalizatorów o kontrolowanej morfologii, dokonania ich charakterystyki fizykochemicznej oraz przeprowadzenia pogłębionych badań katalitycznych.

### 9.1. Badania przesiewowe

#### 9.1.1. Synteza i charakterystyka domieszkowanych spineli

W celu modyfikacji właściwości redokсовych  $\text{Co}_3\text{O}_4$  i zbadania jej wpływu na właściwości katalityczne wybrano domieszkowanie jonami litu oraz boru. Podczas doboru heterojonów kierowano się przede wszystkim dwoma argumentami: małym promieniem jonowym w stosunku do kationów kobaltu oraz nieredokсовym charakterem obu domieszek. Zarówno  $\text{Li}^+$  jak i  $\text{B}^{3+}$ , wykazują niewielkie promienie jonowe, odpowiednio  $0.59 \text{ \AA}$  i  $0.27 \text{ \AA}$ <sup>[171]</sup>, co pozwala sądzić, iż będą one z łatwością wnikać do wnętrza sieci krystalicznej pozwalając uniknąć ewentualnej aglomeracji na powierzchni matrycy spinelowej. Ponadto, w związku z tym, iż oba jony charakteryzują się nieredokсовymi właściwościami elektronowymi, ich inkorporacja do struktury spinelu pozwoli na przeprowadzenie selektywnej modyfikacji właściwości redoks układu poprzez zmianę stopnia utlenienia kationów kobaltu w zależności od miejsca

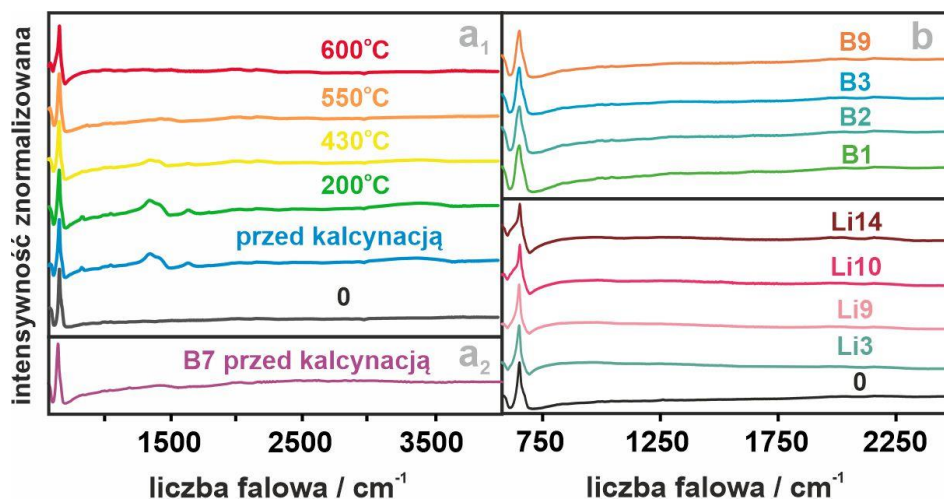
lokalizacji domieszek. W przypadku obsadzenia pozycji 8a (tetraedrycznych) kationy litu działać będą jako domieszki hypowalencyjne, a kationy boru jako hiperwalencyjne, co z kolei wpłynie na podniesienie lub obniżenie stopnia utlenienia kationów kobaltu w pozycjach 16d (oktaedrycznych). W przypadku lokalizacji domieszek w pozycjach 16d jony  $\text{Li}^+$  spowodują zwiększenie stopnia utlenienia oktaedrycznych kationów  $\text{Co}^{3+}$  na  $\text{Co}^{4+}$ , natomiast jony  $\text{B}^{3+}$  jako izowalencyjne nie wpłyną na zmianę stanu redokсового kobaltu.

Wstępne badania przesiewowe przeprowadzono przy użyciu spinelu kobaltowego otrzymanego prostszą metodą syntezy strąceniowej (opis syntezy – Rozdział 6.2.1). Otrzymany spinel dotowano poprzez impregnację na sucho (Rozdział 6.2.4) kationami litu oraz boru przy użyciu roztworów  $\text{LiNO}_3$  oraz  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , o odpowiednio dobranych stężeniach i stałej objętości równej wyznaczonej uprzednio chłonności wodnej spinelu ( $0.7 \text{ ml H}_2\text{O/g}$ ). W Tab. 9.1 zawarte zostały informacje na temat otrzymanych katalizatorów, w tym również nominalnego stosunku heterojonów do jonów kobaltu oraz obliczonego stężenia domieszek na jednostkę powierzchni.

**Tab. 9.1** Zestawienie katalizatorów dotowanych litem oraz borem wraz z nominalnym stosunkiem molowym względem kobaltu oraz stężeniem powierzchniowym domieszek.

katalizator	$[\text{Li}]/[\text{Co}]$	$[\text{Li}]/\text{at}_{\text{Li}} \times \text{nm}^{-2}$ $\text{Co}_3\text{O}_4^*$	katalizator	$[\text{B}]/[\text{Co}]$	$[\text{B}]/\text{at}_{\text{B}} \times \text{nm}^{-2}$ $\text{Co}_3\text{O}_4^*$
<b>Li 1</b>	$6.59 \times 10^{-4}$	0.99	<b>B1</b>	$9.3 \times 10^{-3}$	14
<b>Li 2</b>	$1.98 \times 10^{-3}$	3.0	<b>B2</b>	$1.9 \times 10^{-2}$	23
<b>Li 3</b>	$3.29 \times 10^{-3}$	4.9	<b>B3</b>	$2.8 \times 10^{-2}$	42
<b>Li 4</b>	$4.61 \times 10^{-3}$	6.9	<b>B4</b>	$3.7 \times 10^{-2}$	56
<b>Li 5</b>	$9.23 \times 10^{-3}$	14	<b>B5</b>	$4.7 \times 10^{-2}$	70
<b>Li 6</b>	$1.38 \times 10^{-2}$	21	<b>B6</b>	$5.6 \times 10^{-2}$	84
<b>Li 7</b>	$1.85 \times 10^{-2}$	28	<b>B7</b>	$6.5 \times 10^{-2}$	98
<b>Li 8</b>	$2.77 \times 10^{-2}$	41	<b>B8</b>	$7.5 \times 10^{-2}$	112
<b>Li 9</b>	$3.69 \times 10^{-2}$	55	<b>B9</b>	$1.2 \times 10^{-1}$	175
<b>Li 10</b>	$4.61 \times 10^{-2}$	69	<b>B10</b>	$2.3 \times 10^{-1}$	350
<b>Li 11</b>	$9.23 \times 10^{-2}$	138	* wielkość powierzchni właściwej wyznaczono metodą BET ( $4.99 \text{ m}^2/\text{g}$ )		
<b>Li 12</b>	$1.38 \times 10^{-1}$	207			
<b>Li 13</b>	$1.85 \times 10^{-1}$	277			
<b>Li 14</b>	$2.31 \times 10^{-1}$	346			

W przypadku domieszkowania jonami litu, produkty po powtórnej kalcynacji przemywano, a przesącz poddawano próbie płomieniowej. Jedynie w próbce układu Li14 zaobserwowano śladowe ilości jonów  $\text{Li}^+$ , barwiące płomień na kolor czerwony. Warunki kalcynacji zaimpregnowanego i wysuszonego spinelu zoptymalizowano poprzez wygrzewanie preparatu Li8 w czterech różnych temperaturach z zakresu 200–600 °C, po czym wykonywano każdorazowo pomiar FTIR/ATR, a uzyskane widma przedstawione zostały na Rys. 9.1.

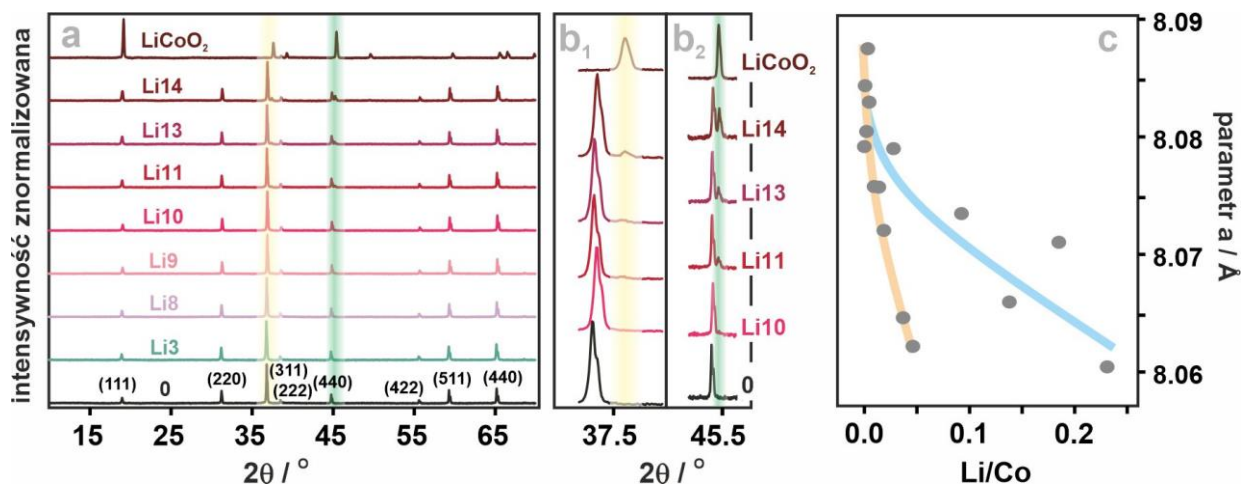


**Rys. 9.1** Widma FTIR dla katalizatora Li8 ( $a_1$ ) kalcynowanego w różnych temperaturach i B7 przed kalcynacją ( $a_2$ ) wraz z widmami serii katalizatorów dotowanych różnymi ilościami litu i boru po kalcynacji w 600 °C (b). Układy niekalcynowane oznaczono jako „przed kalcynacją”. Pasma przy  $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$  odpowiada tetraedrycznym i oktaedrycznym kationom kobaltu.

Pojawiające się na widmach przedstawionych na Rys. 9.1a<sub>1</sub> pasma przy 1200–1600  $\text{cm}^{-1}$  pochodzą od anionu  $\text{NO}_3^-$ , pozostałego po impregnacji roztworem  $\text{LiNO}_3$ . Wraz ze wzrastającą temperaturą maleje ich intensywność, a w temperaturze 600 °C, następuje całkowity rozkład azotanów. W przypadku spinelu B7 dotowanego borem (Rys. 9.1a<sub>2</sub>) nie zaobserwowano zmian na widmie w porównaniu do katalizatora niedotowanego. Stąd, w przypadku impregnacji borem, zastosowana została zatem taka sama temperatura kalcynacji jak dla domieszkowania litem.

W celu zbadania składu fazowego katalizatorów domieszkowanych litem i borem przeprowadzono pomiary dyfrakcyjne, a otrzymane wyniki przedstawiano na Rys. 9.2. Do analizy otrzymanych dyfraktogramów, wykorzystano referencyjne dane dla  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS: #43-1003) i  $\text{LiCoO}_2$  (JCPDS: #82-0330). Na Rys. 9.2a widać przede wszystkim, charakterystyczne refleksy, pochodzące od struktury spinelowej. Dokładna

analiza kątów odbicia  $2\theta$ , ujawniła już dla układu Li11, pojawienie się dodatkowych refleksów podchodzących od  $\text{LiCoO}_2$  przy  $2\theta$  ok.  $38^\circ$  (Rys. 9.2b<sub>1</sub>) oraz  $45^\circ$  (Rys. 9.2b<sub>2</sub>), o wskaźnikach odpowiednio (102) oraz (104)<sup>[172,173]</sup>.

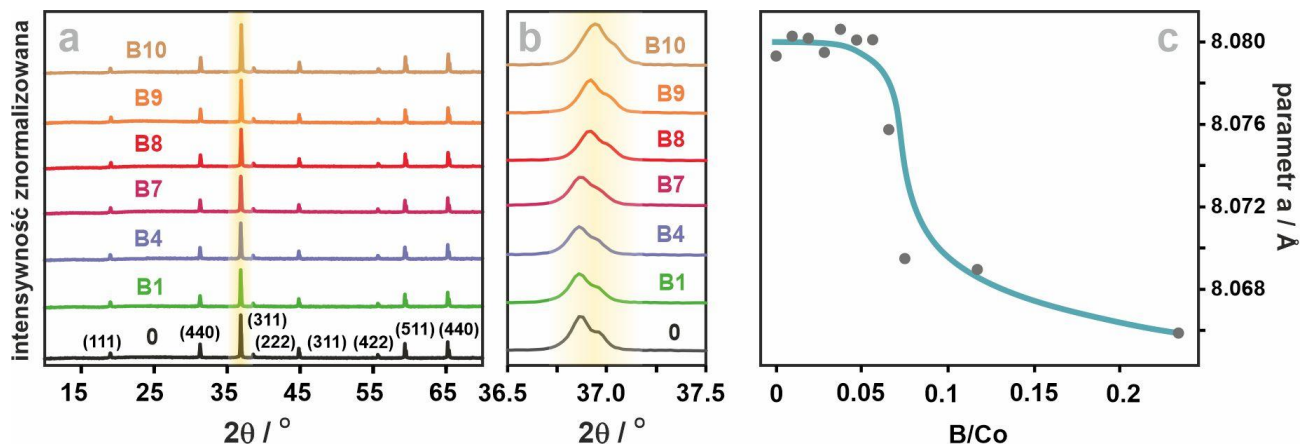


**Rys. 9.2** Profile XRD dla katalizatorów spinelowych dotowanych  $\text{Li}^+$  oraz dla referencyjnego układu  $\text{LiCoO}_2$  (a), wraz z powiększonymi fragmentami dyfraktogramów w okolicach refleksów (311)–(b<sub>1</sub>) i (400)–(b<sub>2</sub>) dla katalizatorów Li10–Li14. Zależność parametru sieciowego  $a$  od ilości wprowadzonych jonów  $\text{Li}^+$  (c). Linia beżową oznaczono wartości dla fazy spinelowej natomiast niebieską dla spinelu z wysegregowanym powierzchniowo  $\text{LiCoO}_2$ .

Na podstawie zmian położenia najbardziej intensywnego refleksu (311), wyznaczone zostały wielkości parametru sieciowego  $a$  fazy spinelowej (Rys. 9.2c)<sup>[174]</sup>. Przedstawiony wykres ukazał spadek wielkości parametru  $a$ , wraz ze wzrastającą ilością wprowadzanych do struktury spinelu jonów  $\text{Li}^+$ . Zmniejszanie rozmiarów komórki sieciowej spinelu pod wpływem wzrostu stężenia Li (krzywa beżowa) wynika z różnic w wartościach promieni jonowych litu i kobaltu ( $r_{\text{Li}^+} \ll r_{\text{Co}^{2+}}$ )<sup>[175]</sup>. Występowanie dwóch krzywych na Rys. 9.2c związane jest z częściową segregacją fazy  $\text{LiCoO}_2$  na powierzchni spinelu<sup>[176]</sup>. Wprowadzanie kolejnych porcji  $\text{Li}^+$  (dla  $\text{Li}/\text{Co} > 0.1$ ) powoduje stopniowe powstawanie powierzchniowego kobaltanu litu, przy czym jednocześnie jony  $\text{Li}^+$  nadal wbudowują się w sieć spinelową (krzywa niebieska).

Analogiczną analizę przeprowadzono dla katalizatorów dotowanych jonami boru (Rys. 9.3). Otrzymane dyfraktogramy nie ukazały obecności innych oprócz fazy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , wysegregowanych faz krystalicznych. Niemniej jednak, na Rys. 9.3b, można zauważyć ewolucję położenia i kształtu refleksu (311). Wraz ze zwiększaniem się ilości

wprowadzonego boru, refleks ten ulega poszerzeniu i przesunięciu w kierunku wyższych wartości kąta  $2\theta$ , co odzwierciedla się w zmianach parametru strukturalnego  $a$  (Rys. 9.3c).



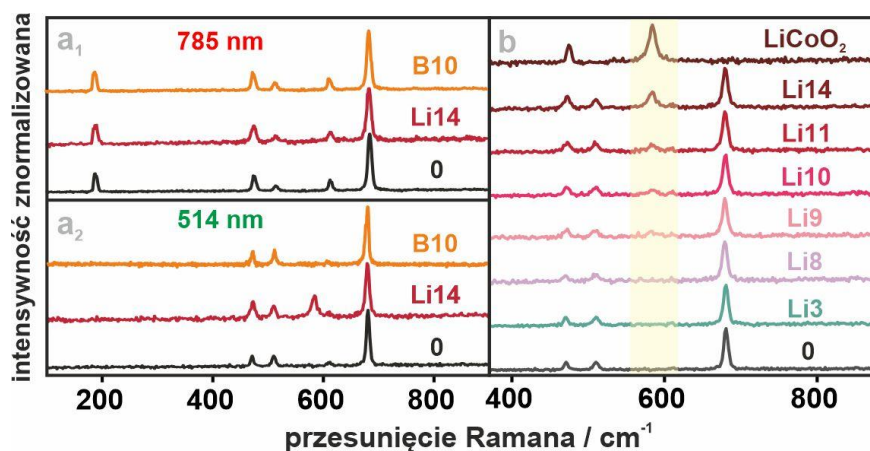
**Rys. 9.3** Profile XRD dla serii katalizatorów spinelowych dotowanych jonami boru (a) wraz z powiększonym obszarem refleksu (311) (b). Zależność parametru sieciowego od zawartości jonów boru (c).

Podobny efekt został zaobserwowany dla układów spinelowych zawierających kationy o konfiguracji  $d < 7$ , w których wbudowywane jony boru, zajmowały pozycje o koordynacji 6-krotnej<sup>[177]</sup>.

W przypadku katalizatorów domieszkowanych jonami Li pojawienie się powierzchniowej fazy  $\text{LiCoO}_2$  zostało również potwierdzone metodą spektroskopii Ramana (Rys. 9.4). Pomiary przy użyciu lasera o długości fali 785 nm nie ukazały różnic między widmami układów niedotowanego i dotowanego jonami litu (Rys. 9.4a<sub>1</sub>), które z kolei uwidaczniały się przy użyciu lasera o długości fali 514 nm (Rys. 9.4a<sub>2</sub>). Użycie źródła 514 nm spowodowało pojawienie się pasm przy około 490 oraz 595  $\text{cm}^{-1}$ , które przypisać można odpowiednio drganiom zginającym O–Co–O ( $E_g$ ) oraz rozciągającym Co–O ( $A_{1g}$ ), charakterystycznym dla warstwowej struktury  $\text{LiCoO}_2$  o grupie przestrzennej  $R\bar{3}m$ <sup>[178,179]</sup>. Zastosowanie lasera 514 nm spowodowało jednak zanik pasm  $F_{2g}$  dla spinelu przy 190 oraz 610  $\text{cm}^{-1}$ . Otrzymane widma RS potwierdzają tworzenie się powierzchniowej struktury  $\text{LiCoO}_2$  już dla układów Li9–Li10 (Rys. 9.4b<sub>1</sub>), podczas gdy technika XRD, pozwoliła wykryć dodatkową fazę dopiero przy 2.5 razy większym stężeniu jonów  $\text{Li}^+$ .



W przypadku układu dotowanego jonami boru nie zaobserwowano zmian na widmach, niezależnie od użytego źródła promieniowania (Rys. 9.4a<sub>1</sub> i Rys. 9.4a<sub>2</sub>).

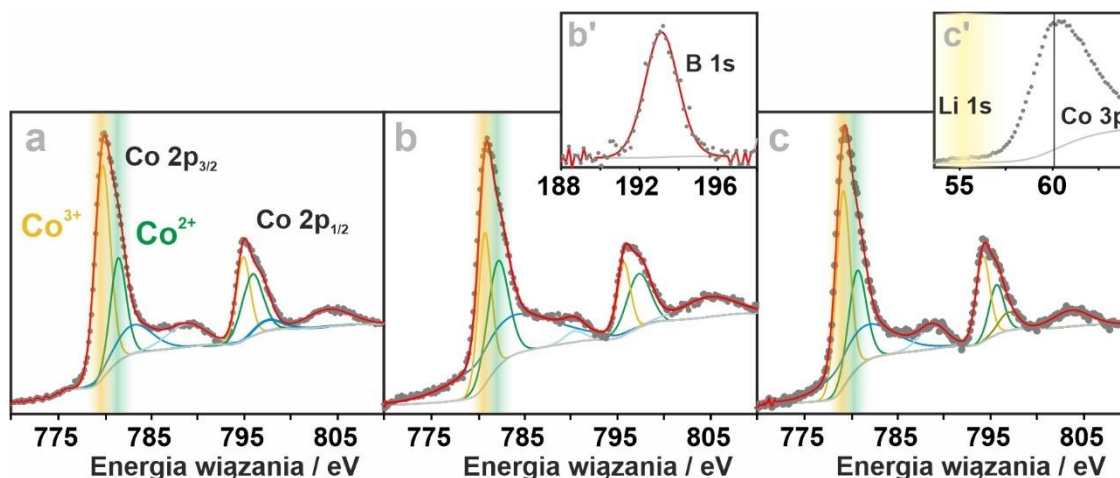
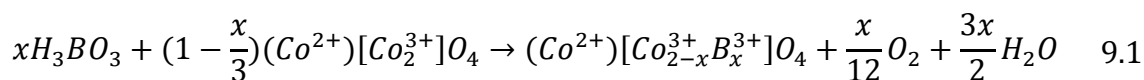


**Rys. 9.4** Widma ramanowskie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dotowanego litem (Li14) oraz borem (B10), zmierzone przy użyciu lasera o długości fali 785 nm ( $a_1$ ) oraz 514 nm ( $a_2$ ), wraz z widmami dla serii katalizatorów dotowanych jonami litu (b), zmierzonych laserem 514 nm.

Przedstawione powyżej wyniki (zmniejszenie rozmiarów komórki elementarnej zgodne z różnicą promieni jonowych domieszek i kobaltu), stanowią jedynie pośredni dowód na wbudowywanie heterojonów do struktury spinelu. Zważywszy na ograniczenia wynikające z niskiej liczby atomowej zarówno atomów litu jak i boru, ich detekcja metodami rentgenowskimi, takimi jak XRF czy EDX jest niemożliwa. Celem potwierdzenia obecności domieszek w badanych układach przeprowadzono zatem pomiary metodą XPS, a wyniki przedstawiono na Rys. 9.5.

Dla wszystkich trzech układów zaobserwowano charakterystyczny, wynikający z rozszczepienia spinowo-orbitalnego, sygnał Co 2p, przy czym separacja między pasmami Co  $2p^{3/2}$  a Co  $2p^{1/2}$  wynosi  $\sim 15.1$  eV. Korzystając z przedstawionej w Rozdziale 10.2.1 analizy obszaru Co 2p możliwe było przypisanie poszczególnych składowych pasm, wyizolowanych po dekonwolucji sygnału, do konkretnych centrów kobaltowych. Na podstawie optymalnych dopasowań widm XPS obliczono stosunek  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  dla niedotowanego  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.99$ ) oraz dla domieszkowanych katalizatorów B10 ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.21$ ) i Li10 ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.78$ ).

Położenie pasma B 1s (193 eV)<sup>[180]</sup> wskazuje na występowanie boru w postaci kationów  $\text{B}^{3+}$ , co wobec braku innych faz krystalicznych, jak również biorąc pod uwagę ewolucję refleksu (311) na dyfraktogramach, wskazuje, że jony boru wbudowują się substytucyjnie do sieci krystalicznej spinelu zgodnie z Równaniem 9.1:



**Rys. 9.5** Widma XPS regionów  $Co_{2p}$  dla katalizatorów  $Co_3O_4$  (a),  $B_{10}-Co_3O_4$  (b) oraz  $Li_{10}-Co_3O_4$  (c), wraz z regionami energii B 1s (b') oraz Li 1s (c'), nakładającego się z obszarem Co 3p.

Charakter walencyjny wbudowanych jonów  $B^{3+}$  jak również obniżenie stosunku  $Co^{3+}/Co^{2+}$  w porównaniu do czystego  $Co_3O_4$ , sugeruje, iż wbudowanie przebiegła głównie w pozycjach oktaedrycznych. Stosunek przypowierzchniowych atomów boru do kobaltu obliczony na podstawie widm XPS wynosi 0.3 i jest bliski stosunkowi nominalnemu.

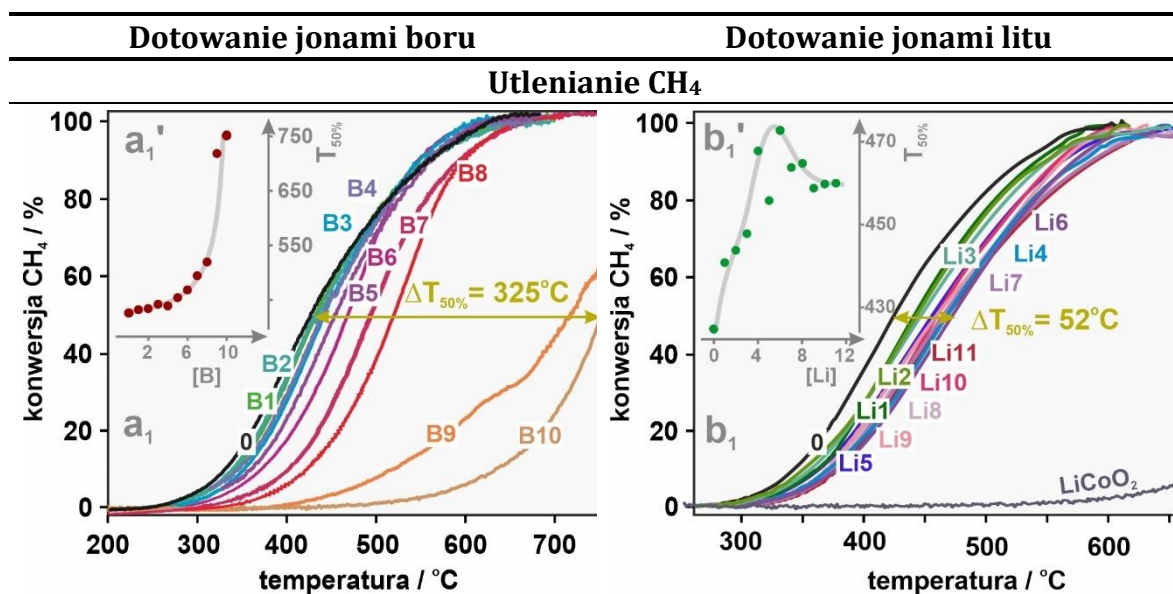
Na podstawie widm XPS niemożliwe jest wiarygodne oszacowanie ilości jonów litu w katalizatorze. Pasma Li 1s występują bowiem w tym samym zakresie energii wiązań, co pasma pochodzące od Co 3p, przez co częściowo pokrywają się. Ponadto detekcja i kwantyfikacja litu utrudniona jest również przez fakt niskiego współczynnika czułości dla  $Li^{+}$ <sup>[181]</sup>. Obniżenie stosunku  $Co^{3+}/Co^{2+}$  sugeruje wbudowywanie jonów litu w sieć krystaliczną, czego wynikiem jest spadek stopnia utleniania jonów kobaltu w lukach oktaedrycznych. Rozważania dotyczące ścieżek możliwego wbudowywania się jonów litu w pozycje tetraedryczne (8a) lub/i oktaedryczne (16d) zostaną omówione w dalszej części Rozdziału, na podstawie badań spineli o euhedrycznej morfologii.

### 9.1.2. Aktywność katalityczna spineli domieszkowanych Li i B – testy przesiewowe

W celu zbadania wpływu wprowadzanych do matrycy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  heterojonów na aktywność katalityczną przeprowadzono przesiewowe testy dla reakcji z użyciem małych cząsteczek ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ). Otrzymane wyniki eksperymentów katalitycznych zostały przedstawione w Tab. 9.2.

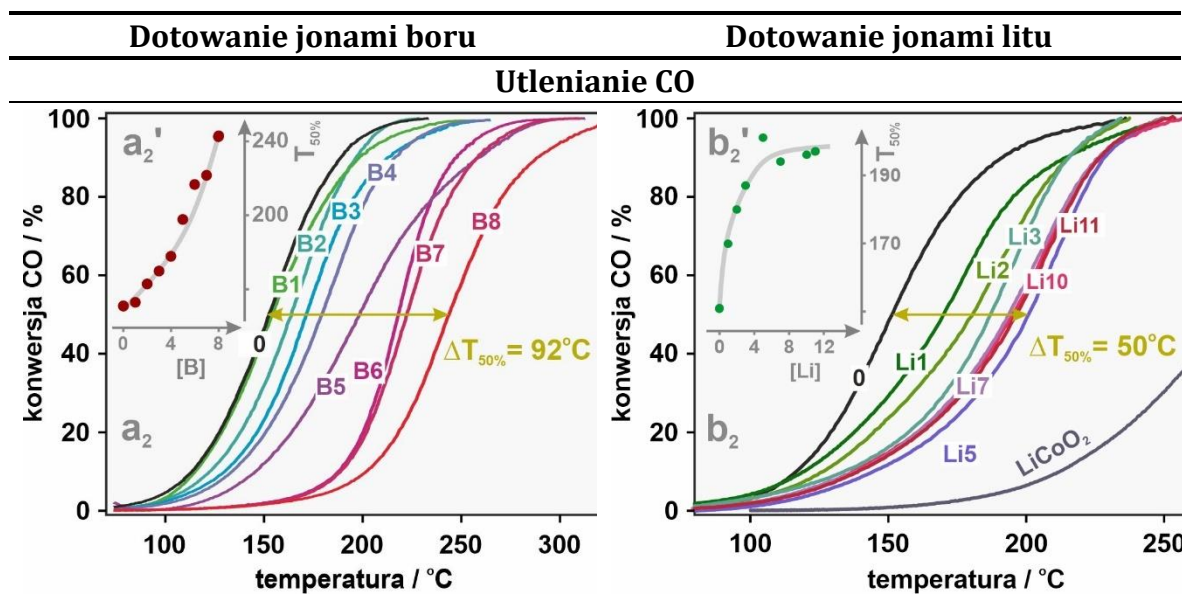
Na podstawie badań przeprowadzonych na katalizatorach  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o kontrolowanej morfologii (omówionych w Rozdziale 8), utlenianie metanu jest związane z obecnością na powierzchni monoatomowych reaktywnych form tlenu metalokso  $\text{Co}_{8a}-\text{O}$  (dla  $T < 400\text{ }^\circ\text{C}$ ), będących odpowiedzialnymi za rozpoczęcie reakcji poprzez suprafacjalną aktywację wiązania C-H<sup>[38]</sup>.

**Tab. 9.2** Porównanie aktywności spinelowych katalizatorów dotowanych jonami boru oraz litu w reakcjach utleniania metanu, utleniania tlenku węgla (II) oraz rozkładu podtlenku azotu. Kontynuacja tabeli na następnej stronie.

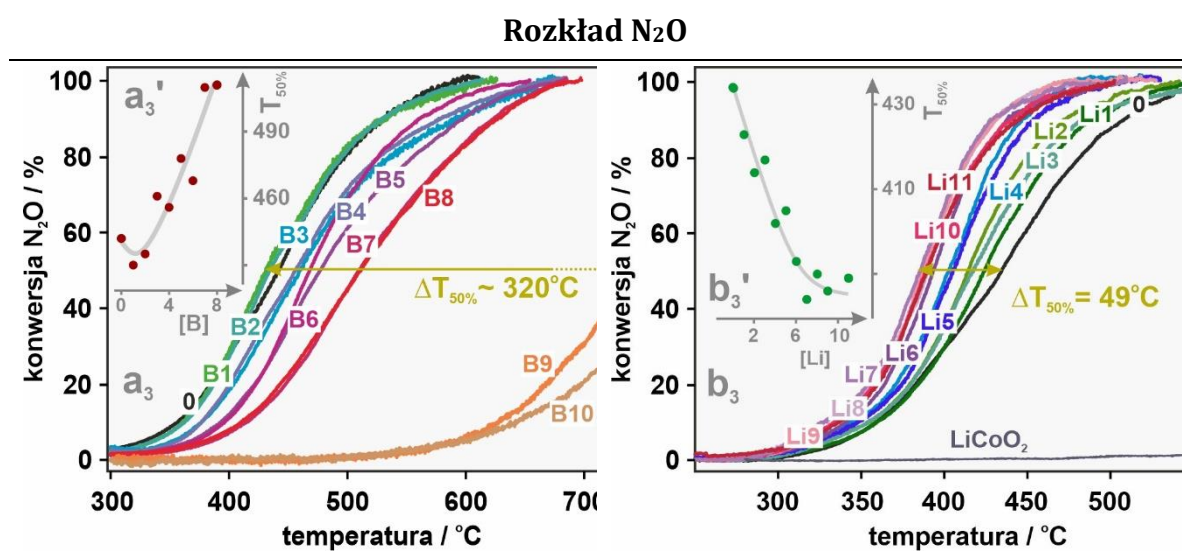


Domieszkowanie małymi porcjami boru nie powoduje większych zmian w aktywności. Jednakże dalsze zwiększanie ilości domieszki obniża dramatycznie aktywność. Zmiany temperatury 50% konwersji w funkcji stężenia boru są monotoniczne, a ich rozstęp temperaturowy sięga  $\Delta T_{50\%} = 325\text{ }^\circ\text{C}$ . W przypadku dotowania jonami litu, obserwuje się zależność odwrotną - początkowo znaczniejsze obniżenie aktywności od najmniejszych stężeń Li, które nie pogłębia się istotnie wraz ze wzrostem stężenia Li, po czym aktywność nieznacznie wzrasta. Najmniej aktywny jest katalizator Li7, a temperaturowy przedział  $\Delta T_{50\%}$  wynosi  $52\text{ }^\circ\text{C}$ . Referencyjny układ  $\text{LiCoO}_2$  nie wykazuje praktycznie aktywności w utlenianiu  $\text{CH}_4$  w badanym przedziale temperaturowym.

Kontynuacja Tab. 9.2.



Dotowanie borem, podobnie jak w przypadku utleniania metanu, powoduje monotoniczne obniżenie aktywności spinelu kobaltowego ( $\Delta T_{50\%} = 92\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Analogiczna zależność ma miejsce w przypadku domieszkowania jonami litu, przy czym negatywny efekt domieszkowania jest znacząco mniejszy ( $\Delta T_{50\%} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i jest silniej zaznaczony przy niższych stężeniach domieszki. Referencyjny układ  $\text{LiCoO}_2$  wykazuje dużo mniejszą aktywność w reakcji utleniania CO.



Dodatek boru generalnie obniża aktywność w reakcji rozkładu podtlenku azotu. Wzrost konwersji  $\text{N}_2\text{O}$  występujący jedynie przy najmniejszym poziomie domieszkowania (katalizator B1 i B2) jest niewielki. Szczególnie dramatyczny spadek aktywności występuje dla katalizatorów o największym stężeniu domieszki ( $\Delta T_{50\%} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Zależność konwersji od stężenia boru ma w przybliżeniu charakter liniowy (pomijając niedotowany  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Domieszkowanie jonami litu w odróżnieniu do boru ma wyraźnie pozytywny wpływ na konwersję  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\Delta T_{50\%} = 49\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dodatek litu w każdym przypadku powoduje podwyższenie aktywności katalizatora. Dla małych stężeń  $T_{50\%}$  gwałtownie spada, przy czym dla stężeń wyższych ( $> \text{Li}6$ ), obniżanie  $T_{50\%}$  nie jest już tak wyraźne. Referencyjny układ  $\text{LiCoO}_2$  nie wykazuje aktywności w rozkładzie  $\text{N}_2\text{O}$ .

Ze wzrostem temperatury reakcji obserwuje się ewolucję mechanizmu, w wyniku której w wyższych temperaturach ( $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) utlenianie  $\text{CH}_4$  zachodzi według mechanizmu Marsa van Krevelena, przy udziale powierzchniowych anionów tlenu ( $\text{O}_{3c}^{2-}$ ). Przesunięcie konwersji metanu w kierunku wyższych temperatur w przypadku dotowania litem (Tab. 9.2b<sub>1</sub>) jest zatem spowodowane stopniowym ubytkiem tetraedrycznych kationów  $\text{Co}^{2+}$  w wyniku zastępowania ich jonami  $\text{Li}^+$  (dla  $\text{Li/Co} < 4.6 \cdot 10^{-2}$ ), co ogranicza populację aktywnych form tlenu  $\text{Co}_{8a}-\text{O}$  na powierzchni katalizatora, odpowiedzialnych za aktywację wiązania C–H w niższych temperaturach reakcji. Jednakże właściwymi centrami redoks są kationy oktaedryczne, gdyż dziury elektronowe generowane na tetraedrycznych centrach  $\text{Co}^{2+}$  wpływają na oktaedryczne kationy kobaltu  $\text{Co}^{3+}$ [127]. Dla większych stężeń litu ( $\text{Li/Co} > 4.6 \cdot 10^{-2}$ ), niewielki wzrost aktywności można powiązać z powstawaniem powierzchniowego  $\text{LiCoO}_2$ , co potwierdza, iż centrami redoksowo-aktywnymi w mechanizmie MvK są oktaedryczne jony  $\text{Co}^{3+}$ , obecne zarówno w fazie spinelowej jak również i w warstwowym  $\text{LiCoO}_2$ . Argumentem wzmacniającym tę hipotezę są wyniki otrzymane na katalizatorach dotowanych jonami boru (Tab. 9.2a<sub>1</sub>). W tym przypadku, redoksowo aktywne centra  $\text{Co}^{3+}$  w lukach oktaedrycznych są zastępowane heterojonami  $\text{B}^{3+}$ , co utrudnia nie tylko redoksową aktywację tlenu, lecz także, poprzez stabilizację potrójnie skoordynowanych anionów sieciowego tlenu  $\text{O}_{2O,1T}^{2-}$ , utrudnia mechanizm interfacjalny. Postępujące pogorszenie aktywności wynika zatem z faktu, iż coraz więcej kobaltowych centrów aktywnych zostaje zastąpione przez kationy boru, które nie biorą udziału w reakcji utleniania metanu, co wskazuje na istotną rolę zarówno tetra- jak i oktaedrycznych jonów kobaltu w reakcji utleniania  $\text{CH}_4$ .

W przypadku utleniania tlenku węgla (II), dochodzi do przesunięcia temperaturowego zakresu reakcji względem utleniania metanu w stronę temperatur znacznie niższych. W tym obszarze stabilizowane są zarówno dwuatomowe (superokso  $\text{Co}-\text{O}_2^- - \text{Co}$  oraz perokso  $\text{Co}-\text{O}_2^{2-} - \text{Co}$ ) jak i monoatomowe reaktywne formy powierzchniowego tlenu ( $\text{Co}_{8a}-\text{O}$ ) na (100) oraz ( $\text{Co}_{16d}-\text{O}$ ) na (111). Rozważając wpływ heterojonów na aktywność katalizatora należy rozważyć dwie, możliwe ścieżki utleniania CO (przedstawione w Tab. 9.3, a omówione dokładniej

w Rozdziale 11), z wytworzeniem węglanów jako produktów pośrednich, oraz przez bezpośrednie utlenianie CO do CO<sub>2</sub>.

**Tab. 9.3** Możliwe ścieżki reakcji CO na powierzchni katalizatora.

Ścieżka z wytworzeniem powierzchniowych węglanów	Ścieżka bezpośrednia
$CO + O_2^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$	
$CO + O_{ads} + O_{pow}^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$	$CO + O_{ads} \rightarrow CO_{2(ads)}$
$CO + 2O_{pow}^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$	

Tworzenie przejściowych form węglanowych w warunkach utleniania CO zachodzi głównie dzięki dwuatomowym formom tlenu, podczas gdy w reakcji bezpośredniej wymagana jest obecność form monoatomowych. Biorąc pod uwagę zakres temperatur reakcji utleniania CO oraz zakresy stabilności powierzchniowych form dwu i monoatomowych tlenu (Rozdział 8.3 i Rys. 8.11), inkorporacja obu heterojonów ma szczególnie silny wpływ na ścieżkę węglanową.

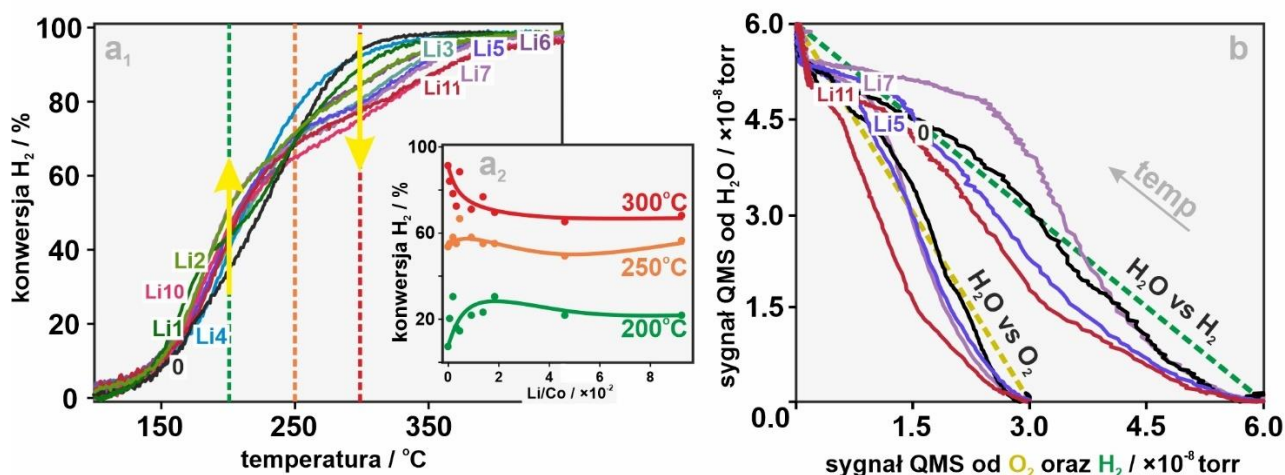
W przypadku dotowania niskimi stężeniami jonów Li<sup>+</sup> (Li1–Li5), obserwuje się znaczne przesunięcie krzywych konwersji CO w kierunku wyższych temperatur, przy czym dalsze zwiększenie stężenia litu (Li7–Li11) nie wpływa już istotnie na pogorszenie aktywności, gdyż na wykresie temperatury 50% konwersji tlenku węgla od [Li] pojawia się *plateau* (Tab. 9.2b<sub>2</sub>). Inkorporacja jonów litu powoduje zarówno zanik tetraedrycznych kationów Co<sup>2+</sup>, jak również co ważniejsze w tym przypadku, obniżenie stopnia utlenienia jonów kobaltu w lukach oktaedrycznych (*vide infra*). W związku z tym dochodzi do silniejszej stabilizacji form mostkowych tlenu Co<sup>8a</sup>-O<sub>2</sub>-Co<sup>16d</sup> stanowiących centra aktywne reakcji, co ogranicza labilność i utrudnia wytworzenie węglanowych form przejściowych<sup>[182]</sup>. Dalsza impregnacja jonami litu powoduje wytworzenie powierzchniowej fazy LiCoO<sub>2</sub>. Jak wykazały eksperymenty na czystym LiCoO<sub>2</sub>, nie wykazuje on istotnej aktywności.

Domieszkowanie jonami boru ma silny, negatywny wpływ na aktywność katalizatora (Tab. 9.2a<sub>2</sub>). Obserwowany wzrost T<sub>50%</sub> konwersji w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem stężenia B<sup>3+</sup> wynika zarówno z postępującego zaniku centrów elektrodonorowych Co<sup>3+<sub>16d</sub></sup>, jak również ze spadku zasadowości powierzchniowych anionów tlenowych O<sub>pow</sub><sup>2-</sup>. Synergiczne działanie obu efektów nie

sprzyja powstawaniu powierzchniowych węglanów, będących kluczowym produktem pośrednim reakcji<sup>[182]</sup>.

W przypadku reakcji rozkładu podtlenku azotu obserwuje się dwa odmienne scenariusze w zależności od wprowadzanego do struktury heterojonu. Domieszkowanie borem powoduje pogorszenie się aktywności, znacznie przesuując profile konwersji  $N_2O$  w kierunku wyższych temperatur (Tab. 9.2b<sub>3</sub>). Domieszkowanie jonami litu prowadzi natomiast do poprawy aktywności z około 35% konwersji  $N_2O$  w temperaturze 400 °C (katalizator niedotowany) do ~80% konwersji dla układów Li7, Li10 oraz Li11 (Tab. 9.2a<sub>3</sub>). Odmienne charakter wpływu domieszki wynika z efektów jakie powoduje ich inkorporacja do struktury spinelu. Jony boru, wbudowując się w pozycje oktaedryczne, ograniczają ilość centrów aktywnych  $Co_{16d}$  w reakcji rozkładu  $N_2O$ , będących właściwymi donorami elektronów w pierwszym etapie reakcji ( $N_2O + e^- \rightarrow N_{2(g)} + O_{ads}^-$ ) oraz akceptorami elektronów podczas drugiego etapu, w którym dochodzi do rekombinacji suprafacjalnych transduktów  $O^-$  i desorpcji  $O_2$  ( $2O_{ads}^- \rightarrow O_{2(g)} + 2e^-$ ). Z kolei dotowanie jonami litu przyczynia się do podwyższenia poziomu Fermiego (obniżenia pracy wyjścia, jak to wykazały szczegółowe badania opisane poniżej), co znacząco ułatwia interfacjalny transfer elektronu prowadzący do dysocjacji  $N_2O$  z utworzeniem  $N_{2(gaz)}$  i  $O_{ads}^-$  <sup>[48,183]</sup>.

Nietypowe zachowanie katalizatorów dotowanych jonami litu zaobserwowano podczas utleniania  $H_2$  (Rys. 9.6a<sub>1</sub>). Analizując profile konwersji wodoru można zaobserwować trzy regiony temperaturowe o zmieniającym się charakterze: poniżej 250 °C obserwuje się znaczny wpływ dotowania jonami litu na przebieg reakcji utleniania; w okolicach 250 °C, gdzie dochodzi do pozornego wyrównania konwersji wodoru oraz powyżej 250 °C, gdzie obserwowana jest inwersja krzywych konwersji. Dla dalszej analizy wyników arbitralnie wybrano 3 temperatury: 200 °C, 250 °C oraz 300 °C dla których wykreślono zależności konwersji  $H_2$  od stopnia dotowania litem (Rys. 9.6a<sub>2</sub>).



**Rys. 9.6** Przebieg reakcji utleniania  $H_2$  na katalizatorach dotowanych jonami litu w funkcji temperatury ( $a_1$ ) oraz zależność konwersji od stężenia inkorporowanego litu w trzech temperaturach ( $a_2$ ). Wykres porównawczy wzajemnych zmian sygnałów QMS:  $H_2O$  od  $O_2$  i  $H_2$  ( $b$ ). Na rysunku ( $a_1$ ) żółtymi strzałkami zaznaczono wypadkowy kierunek zwiększania stężenia jonów Li na konwersję  $H_2$ .

Jak wynika z analizy profili reakcji przedstawionych na Rys. 9.6a<sub>2</sub>, w niskich temperaturach (~200 °C) dotowanie spinelu kobaltowego jonami litu prowadzi do polepszenia aktywności. Już niewielka ilość litu powoduje wzrost konwersji  $H_2$ , która wraz ze wzrostem zawartości  $Li^+$  nadal utrzymuje się na względnie wysokim poziomie. Dalszy wzrost temperatury powoduje obserwowanie w okolicach temperatury 250 °C, wyrównanie konwersji (Rys. 9.6a<sub>1</sub>), czyli przecięcie większości krzywych konwersji w niewielkim obszarze. W temperaturze 300 °C, zależność konwersji od ilości wprowadzonego  $Li^+$ , wykazuje odwrócenie trendu – najbardziej aktywnym układem staje się dotychczas najmniej aktywny niedotowany spinel kobaltowy, a domieszkowanie jonami litu powoduje spadek konwersji nawet o 20%. Obserwowane zjawisko wynika z retencji powstałych w wyniku reakcji cząsteczek wody na powierzchni katalizatora. Z związku z tym obserwowane w niskich temperaturach różnice w aktywnościach ukazują jedynie pozorny obraz aktywności. Najaktywniejszym układem w całym zakresie temperaturowym pozostaje bowiem w rzeczywistości niedotowany  $Co_3O_4$  (podobnie jak w utlenianiu  $CO$ ). Poniżej 250 °C charakteryzuje się on największą konwersją  $H_2$  oraz  $O_2$ , jednakże powstające cząsteczki  $H_2O$  nie desorbują aż do około 250 °C, blokując centra aktywne<sup>[72]</sup>. W temperaturach powyżej desorpcji  $H_2O$  obserwowany trend konwersji wynika zatem wprost z rzeczywistej aktywności katalizatorów. W zakresie niższych temperatur



dochodzi do samo-blokowania centrów aktywnych przez produkt reakcji ( $H_2O$ ), stąd istotnie najaktywniejsze układy stają się pozornie najmniej aktywne. Celem dokładniejszego zobrazowania zjawisk zachodzących na powierzchni katalizatora, wykreślono zależności sygnału powstającego  $H_2O$  od sygnałów wodoru i tlenu (Rys. 9.6b). W obu przypadkach można zauważyć wyraźne odchylenia sygnału  $H_2O$  od sygnałów  $O_2$  i  $H_2$  w stosunku do stechiometrii reakcji (linie przerywane). Ujemne odchylenia w niższych temperaturach, przechodzące w dodatnie w wyższych, wskazują jednoznacznie, że przebieg reakcji utleniania  $H_2$  za pomocą  $O_2$  jest zaburzany przez towarzyszące mu procesy adsorpcji i desorpcji wody.

### 9.1.3. Selekcja układów do dalszych badań

Podsumowując, przeprowadzone badania przesiewowe pozwoliły wstępnie określić wpływ domieszkowania na właściwości redoksove i wynikającą z nich aktywność katalityczną. Na podstawie zebranych danych eksperymentalnych i przedstawionej ramowej dyskusji otrzymanych wyników, dokonano selekcji układów katalitycznych do dalszych badań.

W przypadku inkorporacji do struktury spinelowej jonów boru, w każdym przypadku obserwuje się pogorszenie aktywności, pogłębiającą się wraz ze zwiększaniem stężenia kationów  $B^{3+}$ . Jak wspomniano we wstępie, niemożliwe jest kontrolowanie *a priori* miejsca lokowania się wprowadzanych heterojonów, z tego względu istniała możliwość, iż jony boru, o niewielkim promieniu jonowym ( $0.27 \text{ \AA}$ ), mogą lokować się zarówno w lukach tetraedrycznych jak i oktaedrycznych. Oba warianty powodują obniżenie się efektywnego średniego stopnia utlenienia kobaltu (co obserwowano na widmach XPS), z powodu wprowadzania nadmiarowego ładunku dodatniego (lokalizacja w miejscach 8a) lub zastępowania  $Co^{3+}$  (lokalizacja w 16d). Otrzymane układy zostały zbadane w reakcjach utleniania  $CO$  i  $CH_4$  oraz rozkładu  $N_2O$ . Przebieg tych reakcji, związany jest z obecnością i rekombinacją powierzchniowych reaktywnych form. W zakresie temperaturowym utleniania  $CO$ , sonduje się dynamikę suprafacjalnych form tlenu dwuatomowego i monoatomowego<sup>[38]</sup>. Utlenianie metanu z kolei pozwala monitorować udział ścieżki interfacjalnej, w związku z wyrywaniem tlenu powierzchniowego, zgodnie z mechanizmem Marsa van Krevelena. Przesłanką

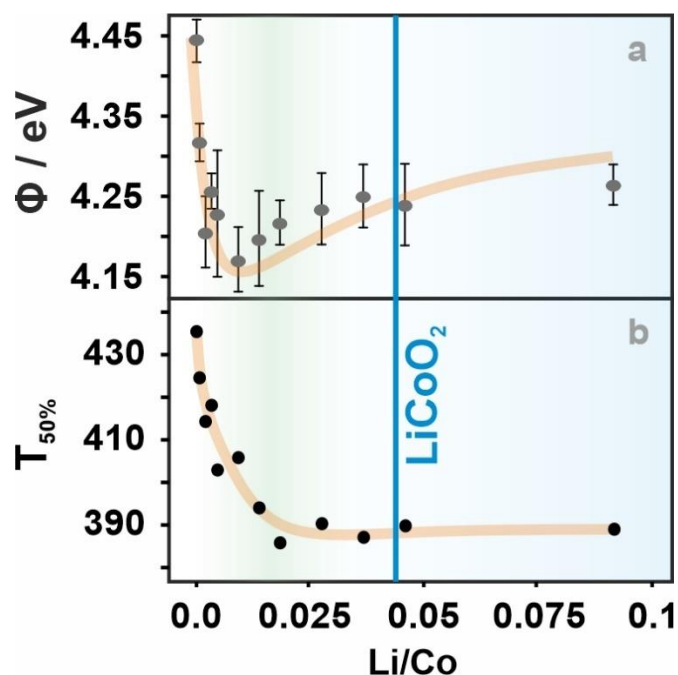
dla lokowania  $B^{3+}$  w lukach oktaedrycznych, jest fakt, iż już niewielkie stężenie wprowadzanych jonów boru powoduje znaczącą stratę aktywności w reakcjach utleniania CO i  $CH_4$  oraz rozkładu  $N_2O$ , co sugeruje utratę redokso-aktywnych oktaedrycznych centrów kobaltowych oraz objawia się spadkiem zasadowości powierzchniowych anionów tlenu  $O_{3c}^{2-}$ .

W przypadku dotowania jonami litu aktywność katalityczna jest nieco bardziej skomplikowana. W reakcji utleniania tlenku węgla (II) i metanu, obserwuje się silny, negatywny efekt dotowania, prowadzący do pogorszenia się aktywności wraz ze zwiększaniem ilości wprowadzanych jonów litu. Przeciwną sytuację obserwuje się dla rozkładu  $N_2O$ , gdzie już niewielki dodatek jonów litu powoduje obniżenie temperatury  $T_{50\%}$  konwersji. Pojawiające się wraz ze zwiększaniem stężenia *plateau* związane jest z tworzeniem powierzchniowej fazy kobaltanu litu. Domieszkowanie spinelu kobaltowego litem ma zatem charakter bardziej złożony i charakteryzuje się zróżnicowanym wpływem na przebieg badanych reakcji katalitycznych.

Ze względu na substytucyjny charakter domieszkowania borem i wynikający z tego faktu brak modyfikacji stanu walencyjnego oktaedrycznych jonów  $Co^{3+}$  oraz jednoznacznie negatywny wpływ domieszkowania we wszystkich badanych reakcjach, do dalszych badań wybrano zatem układy domieszkowanie litem. Takie domieszkowanie wykazywało znacznie szerszy wachlarz możliwości modyfikacji aktywności katalitycznej poprzez strojenie własności redoks wynikające z aliowalencyjnego charakteru tej domieszki.

Celem wyjaśnienia obserwowanych zmian w aktywności katalitycznej spineli domieszkowane jonami litu zostały zbadane pod kątem własności elektrodonorowych (pomiar pracy wyjścia metodą Kelvina), a otrzymane wyniki skorelowane z aktywnością w katalityczną w rozkładzie  $N_2O$  (modelowa reakcja sondująca właściwości redoks) przedstawiono na Rys. 9.7. Analizując wyniki przedstawione na Rys. 9.7a, można zauważyć niemonotonicznie zmieniające się wartości pracy wyjścia w zależności od ilości wprowadzonych jonów  $Li^+$ . Najniższą wartość  $\Phi$  zaobserwowano dla katalizatora o stężeniu powierzchniowym około 13 atomów/ $nm^2$ , po czym nastąpił ponowny wzrost pracy wyjścia. Początkowy spadek wartości  $\Phi$  wynika z inkorporacji jonów  $Li^+$  do struktury spinelowej, co z kolei

modyfikuje stopień utlenienia kobaltu. Jak wynika z badań XPS (Rys. 9.5), obecne w strukturze spinelu jony litu powodują zwiększenie stosunku  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , podwyższając poziom Fermiego, co prowadzi do obniżenia pracy wyjścia<sup>[184,185]</sup>. Uzyskane wyniki potwierdzają zatem redukcję  $\text{Co}^{3+}$  do  $\text{Co}^{2+}$  w wyniku domieszkowania.



**Rys. 9.7** Zależność pracy wyjścia od ilości litu wprowadzanego do matrycy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a), wraz z temperaturą 50% konwersji w reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  (b). Niebieską przerywaną linią zaznaczono zawartość litu, przy której odnotowano powierzchniową segregację fazy  $\text{LiCoO}_2$ .

Wzrost pracy wyjścia ze wzrostem stężenia Li można powiązać z powstawaniem załączków powierzchniowej fazy  $\text{LiCoO}_2$ , której obecność została potwierdzona finalnie za pomocą spektroskopii RS, po przekroczeniu krytycznego stężenia litu

Zmniejszenie pracy wyjścia ułatwia interfacjalne przeniesienie elektronów między katalizatorem a zaadsorbowanymi cząsteczkami utleniaczy ( $\text{O}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$ ), co jest szczególnie istotne dla pierwszego etapu reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ . Dysocjacyjna aktywacja tej cząsteczki zachodzi poprzez przeniesienie  $e^-$  z katalizatora na orbitale  $3\pi$   $\text{N}_2\text{O}$ . W rezultacie, jak przedstawiono na Rys. 9.7b, dla katalizatora o najniższej wartości pracy wyjścia  $\Phi$ , obserwuje się największe obniżenie temperatury 50% konwersji  $\text{N}_2\text{O}$ .

## 9.2. Dotowanie jonami litu spinelu kobaltowego o morfologii heksaedrycznej.

Jak już wcześniej wspomniano, spośród badanych przesiewowo układów, do dalszej części badań wybrano dotowanie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  jonami litu, ze względu na większe możliwości modyfikacji właściwości redoks matrycy spinelowej. W dalszych etapach badań, celem eliminacji wpływu morfologii na właściwości katalityczne, przeprowadzono metodą hydrotermalną (Rozdziałach 6.2.2 i 7) syntezę  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o euhedrycznych nanokryształach o kontrolowanym fasetowaniu (100) i jednorodnym rozmiarze. Dotowanie jonami litu realizowano na dwa sposoby:

- metodą suchej impregnacji heksaedrycznych kryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (analogicznie jak podczas badań przesiewowych),
- metodą domieszkowania objętościowego, w trakcie syntezy hydrotermalnej z użyciem roztworów  $\text{NaOH}:\text{LiOH}$  o odpowiednio dobranych stężeniach.

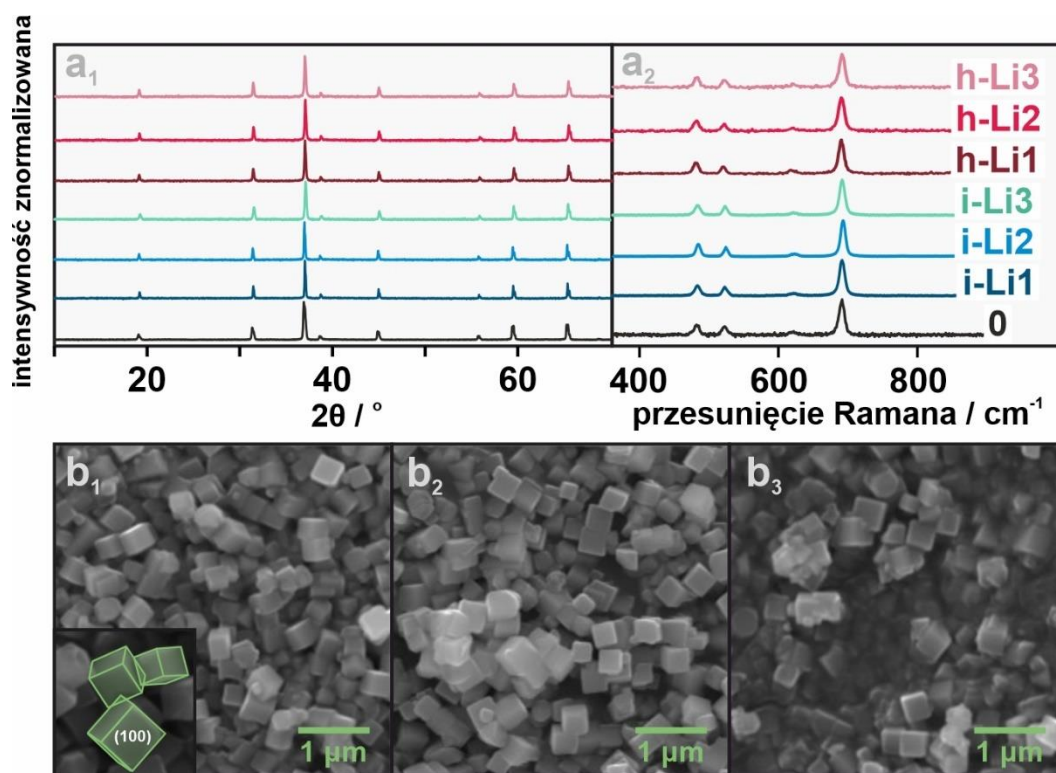
Zastosowanie dwóch rodzajów preparatyki, miało na celu syntezę katalizatorów o różnej lokalizacji heterojonów w strukturze spinelu, a przez to generowanie różnych par redoks:  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  i  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ .

### 9.2.1. Synteza i charakterystyka katalizatorów

Celem otrzymania katalizatorów dotowanych powierzchniowo, na wcześniej otrzymanych nanosześcianach  $\text{Co}_3\text{O}_4$  przeprowadzono suchą impregnację, przy użyciu trzech, dobranych na podstawie badań przesiewowych, stężeń jonów litu. W dalszej części rozdziału katalizatory tej serii oznaczono jako i-Lix ( $x = 1, 2$  lub  $3$ ). Dotowanie objętościowe polegało na modyfikacji syntezy hydrotermalnej poprzez zastosowanie mieszaniny wodorotlenków  $\text{NaOH}$  i  $\text{LiOH}$  w stosunku molowym 2:1, 1:1 oraz 1:2, otrzymując odpowiednio katalizatory h-Li1, h-Li2 oraz h-Li3. Produkty końcowe syntezy monitorowano metodami XRD oraz spektroskopii Ramana, a wyniki przedstawiono na Rys. 9.8.

W żadnym z syntezowanych katalizatorów nie odnotowano za pomocą XRD i RS obecności obcych faz. W celu kontroli morfologii otrzymane układy zbadano

za pomocą mikroskopii SEM, otrzymane wyniki przedstawiono zaś na Rys. 9.8b<sub>1-3</sub>. Każdy z badanych katalizatorów wykazał obecność dobrze zdefiniowanych heksaedrycznych kryształów o eksponowanych ścianach (100) z homogenicznym rozkładem wielkości mikrometrycznych ziaren.



**Rys. 9.8** Proszkowe dyfraktogramy rentgenowskie (a<sub>1</sub>), widma Ramana (linia 514 nm - a<sub>2</sub>) i zdjęcia mikroskopowe czystego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b<sub>1</sub>), oraz katalizatorów spinelowych dotowanych jonami litu dwoma sposobami: powierzchniowo poprzez impregnację (i-Li2 – b<sub>2</sub>) oraz objętościowo (h-Li2 – b<sub>3</sub>).

Otrzymane katalizatory litowe zostały poddane analizie pierwiastkowej metodą spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS). Próbkę do pomiarów roztworzono z wykorzystaniem wody królewskiej. Na podstawie otrzymanych wyników metodą ICP-MS wyznaczony został stosunek ilościowy jonów Li/Co, który następnie przemnożono przez ilość jonów kobaltu przypadających na nm<sup>2</sup> powierzchni (100) spinelu kobaltowego (10.8 atom. Co/nm<sup>2</sup>)<sup>[72]</sup>, zakładając brak segregacji litu. Otrzymane wyniki, zestawione w Tab. 9.4, potwierdzają obecność jonów litu. Ponadto użycie coraz większych ilości Li<sup>+</sup> podczas impregnacji powoduje narastające odchylenia stężenia od wartości nominalnej, na co wpływ mogą mieć efekty takie jak ograniczona rozpuszczalność prekursora litu w warunkach impregnacji lub nieefektywne wbudowanie się jonów do matrycy spinelowej, które na

późniejszych etapach syntezy zostały wypłukane z powierzchni. W przypadku katalizatorów dotowanych objętościowo różnica między stosunkiem nominalnym a rzeczywistym wskazuje, iż średnio około 10% zawartych jonów litu w użytej mieszance NaOH:LiOH zostało wbudowanych w trakcie syntezy do struktury powstającego spinelu.

**Tab. 9.4** Zestawienie katalizatorów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o morfologii heksaedrycznej (otrzymanych metodą hydrotermalną) dotowanych litem powierzchniowo (seria i-Li) oraz objętościowo (seria h-Li).

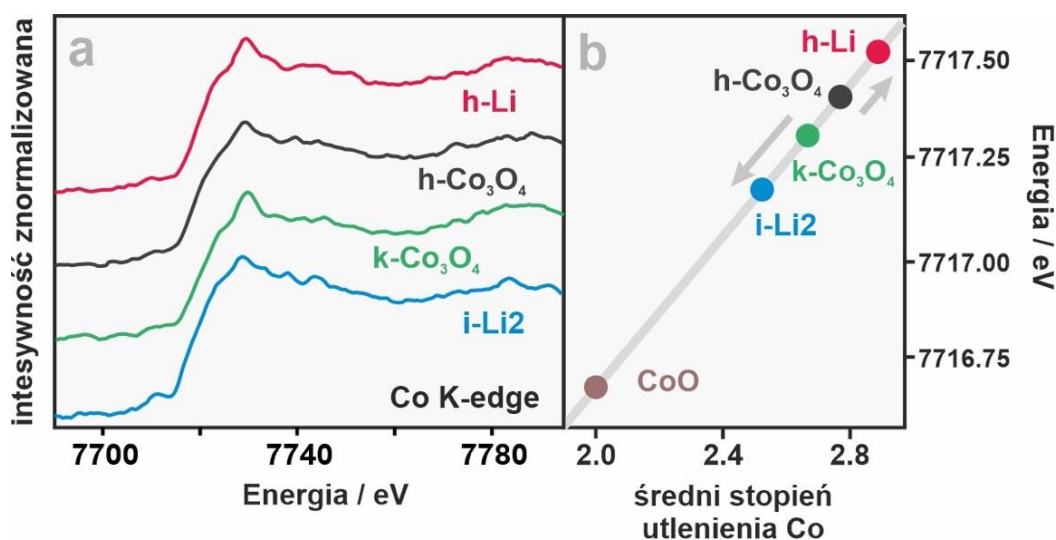
oznaczenie katalizatora	Li/Co nominalne	Li/Co rzeczywiste	[Li]/atom×nm <sup>-2</sup> *
i-Li1	0.01	0.0113	0.12 (5.6 ± 0.8)
i-Li2	0.02	0.0154	0.17 (7.6 ± 1.1)
i-Li3	0.03	0.0197	0.21 (9.7 ± 1.4)
h-Li1	0.17	0.0126	0.14
h-Li2	0.25	0.0275	0.30
h-Li3	0.33	0.0316	0.34

\*wartości stężeń w nawiasie zostały obliczone dzieląc otrzymane z ICP-MS ilości litu przez powierzchnię właściwą katalizatora (4.442 m<sup>2</sup>/g), zakładając penetrację jonów Li, sięgającą 3–4 warstwy

Wyznaczanie stężenia powierzchniowego litu jest znacznie bardziej złożone i obarczone niepewnością. Obliczenie stężenia powierzchniowego jako iloczynu stosunku Li/Co oraz stężenia powierzchniowego jonów kobaltu zakłada jednorodną dyspersję litu w całej objętości kryształu co ma miejsce w przypadku syntezy hydrotermalnej. Wprowadzenie Li metodą impregnacji prowadzi jedynie do bardzo przybliżonego oszacowania dolnej granicy stężenia, gdyż wprowadzane jony Li<sup>+</sup> lokują się głównie w warstwach przypowierzchniowych. Wyznaczenie stężenia jonów w oparciu o zmierzoną wielkość powierzchni właściwej (BET) daje z kolei wartości zawyżone, gdyż zakłada lokalizację jonów litu wyłącznie na powierzchni katalizatora. Ze względu na mały promień jonowy Li<sup>+</sup> (0.59 Å) oraz obecność nieobsadzonych luk w strukturze spinelu (8b, 16c), kationy litu mogą dyfundować do głębszych warstw spinelu<sup>[186]</sup>. Przykładowo, zakładając arbitralnie dyfuzję do 3–4 warstw w głąb kryształu, dla układu i-Li1 bardziej realną wartością stężenia byłoby prawdopodobnie ~ 5.6 ± 0.8 atom. Li/nm<sup>2</sup>. Ze względu na małą intensywność sygnału XPS dla litu oraz nakładanie się sygnału Li 1s z Co 3s, niemożliwe było definitywne

ustalenie dokładniejszego powierzchniowego stężenia jonów  $\text{Li}^+$  jak również i głębokości wnikania ich do wnętrza spinelu.

W celu dokładnego wyznaczenia wpływu zawartych w strukturze spinelu jonów litu na stopnie utlenienia jonów kobaltu otrzymane katalizatory zostały zbadane za pomocą spektroskopii XAS z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Otrzymane wyniki zostały przedstawione na Rys. 9.9.



**Rys. 9.9** Widma XAS wyselekcjonowanych układów spinelowych (a) wraz z wynikami średniego stopnia utlenienia wyznaczonymi na podstawie przesunięć maksimum pierwszej pochodnej widma (b).

Rys. 9.9a przedstawia zmierzone profile krawędzi  $\text{K}_{\text{Co}}$ , których przebieg uwidacznia różnice w chemicznym charakterze kationów kobaltu. Ponieważ analiza widm XAS ma charakter porównawczy, zmierzone zostały również widma referencyjne tlenku kobaltu (II), tlenku kobaltu (III) oraz komercyjnego spinelu kobaltowego (Alfa-Aesar). Niemniej jednak do dalszego opracowania wyników nie wykorzystano wyniku otrzymanego dla  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , gdyż wartość stopnia utlenienia jonów kobaltu w tej próbce była zbyt niska w stosunku do wartości wynikającej ze stechiometrii, co wskazuje na domieszkę  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . W Tab. 9.5 zestawiono wyniki pomiarów XAS dla katalizatorów przygotowanych w różny sposób. Średni stopień utlenienia (Rys. 9.9b) został obliczony na podstawie położenia punktu maksimum pierwszej pochodnej (lub punktu zerowego drugiej pochodnej) na widmie XAS. Następnie poprzez porównanie z widmami referencyjnymi ( $\text{CoO}$ :  $\overline{\text{st. utł}} = 2.0$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ :  $\overline{\text{st. utł}} = 2.67$ ), metodą kombinacji liniowej wyznaczone

zostały wirtualne udziały poszczególnych stopni utlenienia i na tej podstawie obliczono wartość średnią (Tab. 9.5).

**Tab. 9.5** Opis układów badanych metodą XAS wraz z wyznaczonymi średnimi stopniami utlenienia badanych katalizatorów: czystych (h-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz k-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) jak również i dotowanych litem powierzchniowo (i-Li2) oraz objętościowo (h-Li2).

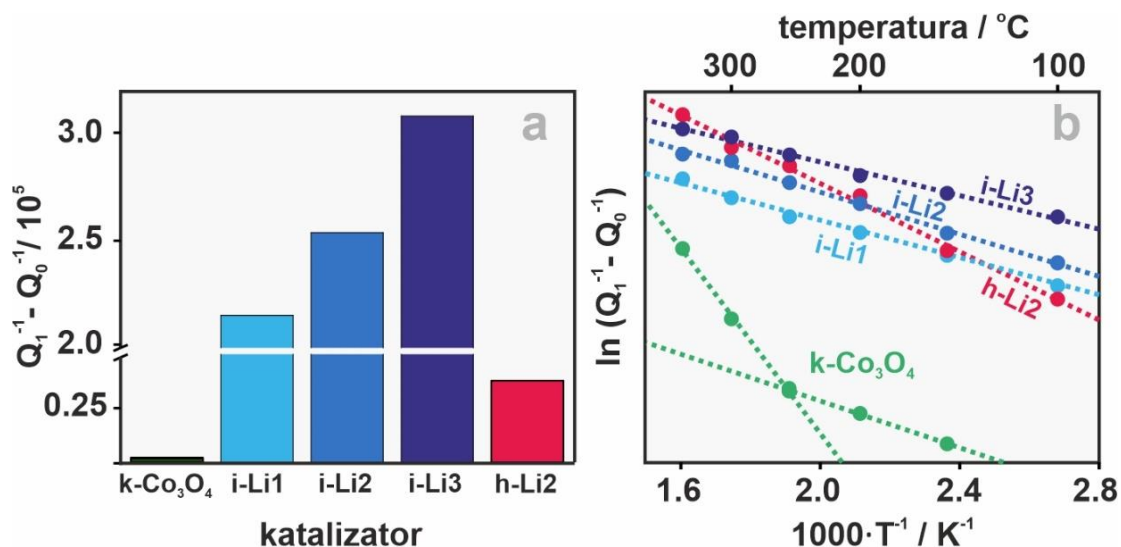
oznaczenie katalizatora	preparatyka	wyznaczony średni stopień utlenienia kobaltu
h-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	heksaedryczny spinel otrzymany hydrotermalnie, niekalcynowany	2.76
k-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	spinel otrzymany hydrotermalnie, a następnie kalcynowany w 600 °C	2.67
i-Li2 (Li-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	układ i-Li2; otrzymany hydrotermalnie, kalcynowany w 600 °C, impregnowany LiNO <sub>3</sub> ;	2.55
h-Li2 (Li <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> )	układ h-Li2, otrzymany hydrotermalnie, domieszkowany objętościowo, bez dodatkowej kalcynacji	2.89

Należy zaznaczyć jednak, iż użycie jako wzorca próbki spinelowej otrzymanej poprzez kalcynowanie w 600 °C, może generować nieznaczne zawyżenie wyników. Dla układu k-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> średni stopień utlenienia jonów kobaltu wynosi 2.67, a w przypadku h-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2.76. Różnica ta może wynikać z niewielkiej redukcji w wyniku powstałych podczas kalcynacji wakancji tlenowych<sup>[79]</sup>. Impregnacja powierzchniowa jonami litu, obniża stopień utlenienia jonów kobaltu (do wartości 2.55), zgodnie z pomiarami metodą XPS (Rys. 9.5). Niemniej jednak sytuację odwrotną obserwuje się dla dotowania objętościowego, co prowadzi do wzrostu średniego stopnia utlenienia do wartości 2.89. W tym przypadku możliwe jest wygenerowanie centrów kobaltu Co<sup>4+</sup> poprzez utlenienie oktaedrycznych jonów Co<sup>3+</sup>.

Metodą bezkontaktowych pomiarów przewodnictwa (Rozdział 6.4.4), przeprowadzono pomiary na kryształach o morfologii heksaedrycznej dotowanych jonami litu zarówno powierzchniowo jak i objętościowo, a uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 9.10. Należy zaznaczyć, iż pomiary przewodnictwa były wykonywane w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym. Na Rys. 9.10a, przedstawiono względne różnice parametru  $(1/Q_1)-(1/Q_0)$ , proporcjonalnego do przewodnictwa elektrycznego zgodnie z zależnością opisaną równaniem 6.11. Spinel kobaltowy niedotowany wykazuje bardzo słabe przewodnictwo. Wynika to z faktu, że Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jest materiałem półprzewodzącym typu p, co oznacza, iż w jego strukturze



stężenie „dziur” przeważa nad stężeniem elektronów, czego wypadkowym efektem jest obniżenie poziomu Fermiego<sup>[187]</sup>.



**Rys. 9.10** Wyniki pomiarów przewodnictwa metodą bezkontaktową katalizatorów k-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (czysty), serii katalizatorów domieszkowanych powierzchniowo (i-Li) oraz katalizatora domieszkowanego objętościowo (h-Li2) (a) wraz z wyznaczonymi wykresami Arrheniusa dla przewodnictwa w funkcji odwrotności temperatury (b).

Poprzez wprowadzenie do struktury heterojonów zauważa się postępujący wraz ze stężeniem wzrost przewodnictwa elektrycznego, przy czym dla układu dotowanego objętościowo (h-Li2) wzrost jest nieznaczny, mimo znacznie wyższej zawartości jonów litu. Bardziej szczegółowych informacji dostarczyły pomiary temperaturowe przedstawione na Rys. 9.10b. Wykres logarytmu przewodnictwa elektrycznego w funkcji odwrotności temperatury pozwolił na wyznaczenie metodą regresji liniowej energii aktywacji ( $E_{akt}$ ), a uzyskane wyniki zebrano w Tab. 9.6<sup>[188]</sup>.

**Tab. 9.6** Wyznaczone na podstawie wykresów Arrheniusa (Rys. 9.10b) wartości energii aktywacji przewodnictwa dla katalizatorów dotowanych litem.

katalizator	$E_{akt} / eV$
k-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.12 ( $T < 250 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) $\rightarrow$ 0.46 ( $T > 250 \text{ } ^\circ\text{C}$ )
i-Li1	0.13
i-Li2	0.11
i-Li3	0.08
h-Li2	0.17

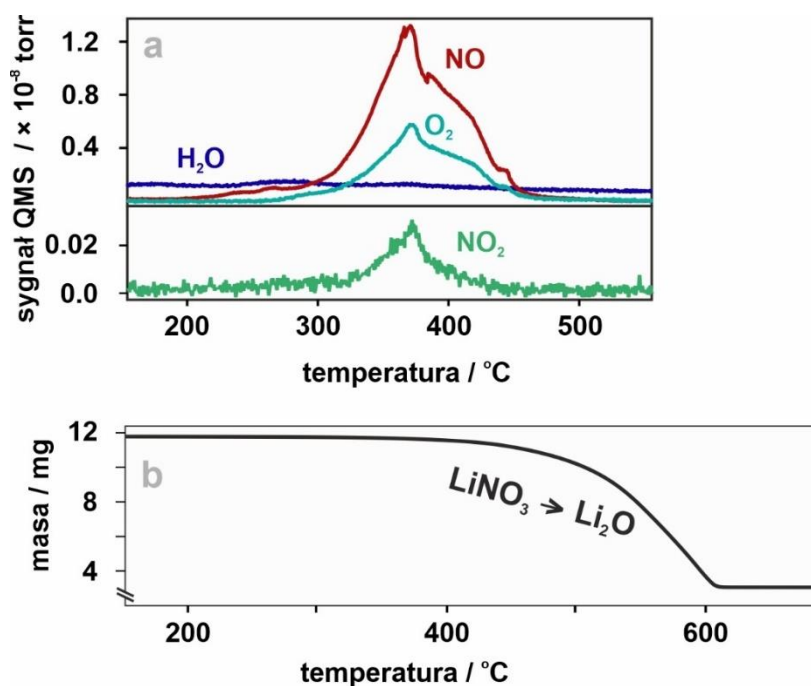
Obserwowany trend zmian stopnia utlenienia kobaltu w katalizatorach otrzymywanych w analogicznych warunkach jasno wskazuje, że zaistniałe zmiany

spowodowane są wbudowaniem się jonów litu do struktury spinelu. Dla wszystkich katalizatorów otrzymano typowe wartości energii aktywacji przewodnictwa dziurowego (0.1–0.2 eV)<sup>[189]</sup> w badanym zakresie temperatur między 150–250 °C. Jedyne w przypadku niedotowanego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zaobserwować można dwa regiony o różnym nachyleniu w zależności od temperatury.

Wyznaczona energia aktywacji dla Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w niskich temperaturach (poniżej 250 °C) wyniosła 0.12 eV, w porównaniu z wartościami literaturowymi 0.17 eV<sup>[188,190]</sup>. Taka wartość  $E_{akt}$  odpowiada dominującemu mechanizmowi przewodnictwa dziurowego, związanego częściowym utlenianiem jonów oktaedrycznego kobaltu przez zaadsorbowany na powierzchni tlen<sup>[191]</sup>. Wówczas za przewodnictwo elektryczne odpowiada polaronowy mechanizm transportu ładunku, na zasadzie przeskoków (z ang. *hoppingu*) elektronu pomiędzy kationami Co<sup>3+</sup> a Co<sup>4+</sup>. Mechanizmowi temu sprzyja fakt współdzielenia krawędzi oktaedrów utworzonych pomiędzy dwoma sąsiednimi anionami O<sup>2-</sup>, które poprzez odpychanie kulombowskie tworzą tunel energii potencjalnej, ułatwiając przeskok nośnika ładunku<sup>[192]</sup>. Wraz ze wzrostem temperatury powyżej 250 °C, następuje częściowe oczyszczenie powierzchni spinelu z zaadsorbowanych jonów tlenu czemu towarzyszy redukcja Co<sup>4+</sup> do Co<sup>3+</sup>. Wówczas, obserwuje się wzrost energii aktywacji do wartości 0.46 eV, charakterystycznej do przewodnictwa elektronowego (przeskoki między Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup>). Katalizatory dotowane litem, wykazują wartości energii aktywacji, odpowiadające jedynie przewodnictwu dziurowemu (~0.2 eV). W przypadku dotowania objętościowego dziury są generowane przez wprowadzenie litu w miejsca węzłowe (Równanie 9.5). Jednakże, taka wartość energii aktywacji dla katalizatorów domieszkowanych powierzchniowo, które prowadzi do wzrostu stężenia Co<sup>2+</sup> jest na pierwszy rzut oka jest nieoczekiwana. Najprawdopodobniej wynika ono z łatwiejszej aktywacji powierzchniowego tlenu, które prowadzi do reoksydacji kationów kobaltu. Ponieważ energia aktywacji przewodnictwa dziurowego jest znacznie mniejsza niż elektronowego, przewodnictwo spinelu jest kontrolowane przez mechanizm dziurowy nawet w przypadku, gdy te defekty są mniejszościowymi (w pewnym zakresie stężeń).

### 9.2.2. Mechanizm wbudowywania się jonów litu

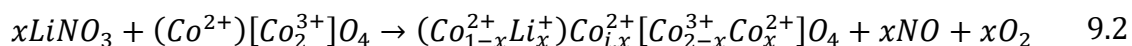
W celu określenia lokalizacji jonów  $\text{Li}^+$  w sieci spinelowej (dotowanie metodą impregnacji powierzchniowej)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nasączony roztworem  $\text{LiNO}_3$ , wygrzewano w przepływie helu, a powstające podczas kalcynacji produkty gazowe, rejestrowano przy użyciu spektrometru QMS. Uzyskane wyniki zostały przedstawione na Rys. 9.11a.



**Rys. 9.11** Temperaturowa zależność sygnału QMS nanosześcianów spinelowych, impregnowanych roztworem  $\text{LiNO}_3$  po wstępnemu suszeniu (a), krzywa termograwimetryczna (b).

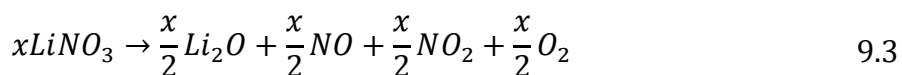
Podczas kalcynacji do temperatury 600 °C obserwuje się tworzenie  $\text{O}_2$  oraz  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  w różnych proporcjach. Stężenie  $\text{NO}_2$  może być zaburzone jego rozpadem w komorze jonizacyjnej spektrometru QMS ( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}$ ), zawiązując tym samym poziom  $\text{NO}$ . Z punktu widzenia dalszej interpretacji, zmiany te nie są istotne (stosunek sygnałów  $m/z$  46:30 po jonizacji  $\text{NO}_2$  wynosi 10:4)<sup>[193]</sup>.

Rozważono dwie ścieżki wbudowania się  $\text{Li}^+$  do sieci spinelowej. Pierwsza zakłada wbudowywanie jonów litu w pozycje tetraedryczne (8a) z przemieszczeniem jonów  $\text{Co}^{2+}$  z pozycji 8a do sąsiednich oktaedrycznych pozycji międzywęzłowych 16c<sup>[194]</sup> (Równanie 9.2):

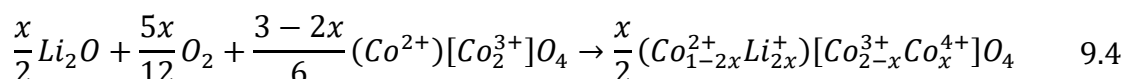


Mechanizm ten zakłada obniżenie wypadkowego stopnia utlenienia jonów kobaltu dla spinelu dotowanego powierzchniowo, co wynika zarówno z widm XPS (Rys. 9.5) jak i wyników otrzymanych metodą XAS (Rys. 9.9). Niemniej jednak nie jest to jedyna ścieżka wbudowywania się jonów litu, gdyż nie wyjaśnia powstającego NO<sub>2</sub> (Rys. 9.11a).

Alternatywną ścieżką wbudowania litu może być mechanizm oparty na wcześniejszym rozkładzie azotanu (Równanie 9.3), poprzedzający inkorporację jonów Li do matrycy spinelowej

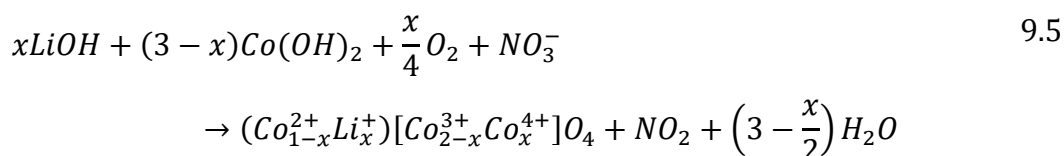


Reakcja ta tłumaczy powstawanie NO<sub>2</sub> i pozostaje w zgodzie z wynikami TG rozpadu LiNO<sub>3</sub> (Rys. 9.9b). Stosunek poziomów sygnału sprzed i po wygrzewaniu odpowiada stosunkowi mas Li<sub>2</sub>O/LiNO<sub>3</sub>. Następnie, tlenek litu w obecności O<sub>2</sub>, wbudowywany jest do sieci spinelu zgodnie z Reakcją 9.4:

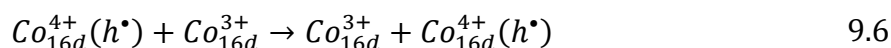


Pomimo iż wynikający z Równania 9.3, skład jakościowy produktów gazowych odpowiada obserwowanemu na Rys. 9.9a, nie odzwierciedla to jednak obrazu ilościowego. Ponadto, w powstającym katalizatorze wypadkowy stopień utlenienia jonów kobaltu jest wyższy niż 3+, co z kolei nie pokrywa się z widmami XPS/XAS, w przypadku próbki dotowanej metodą impregnacji. Wobec powyższych faktów, wbudowywanie jonów Li<sup>+</sup> do struktury spinelowej podczas dotowania powierzchniowego zachodzi na drodze mechanizmu mieszanego, zakładającego zarówno Równanie 9.2 (jako ścieżkę dominującą) jak również Równanie 9.4 jako ścieżkę towarzyszącą.

W przypadku spinelu dotowanego objętościowo widma XAS oraz obliczone na ich podstawie średnie stopnie utlenienia jonów kobaltu sugerują powstawanie jonów Co<sup>4+</sup>, które może zachodzić na drodze opisanej Reakcją 9.5:



Obecność  $Co^{4+}$  potwierdzają niezależnie wyniki bezkontaktowych pomiarów przewodnictwa. Otrzymana dla katalizatora h-Li2 energia aktywacji (0.17 eV) w tym zakresie temperaturowym, sugeruje przewodnictwo dziurowe<sup>[79]</sup> zgodne z Równaniem 9.6:



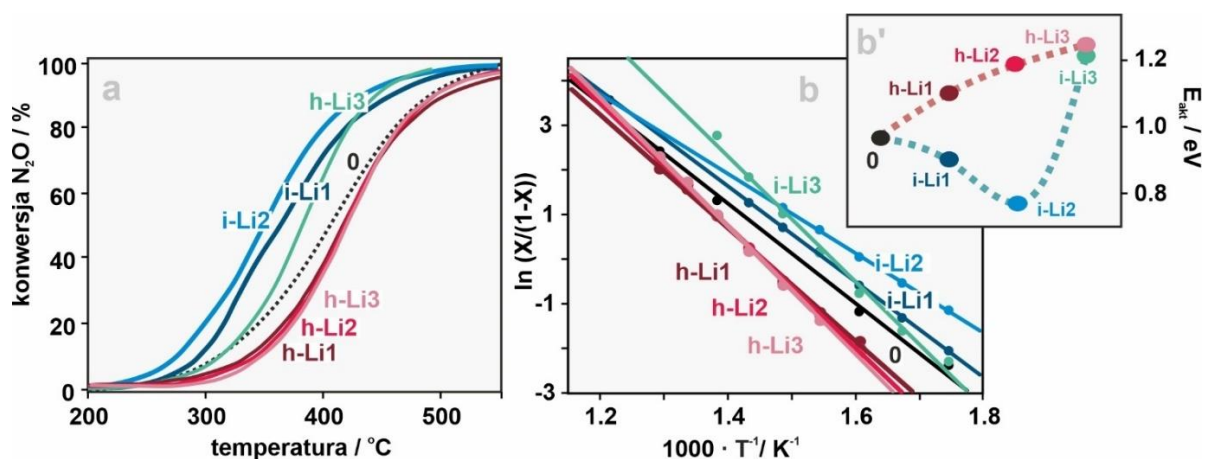
dla którego wartość literaturowa energii aktywacji wynosi 0.29 eV<sup>[195]</sup>.

### 9.3. Wpływ domieszkowania na aktywność katalityczną

#### 9.3.1. Kinetyka reakcji deN<sub>2</sub>O – eksperymenty politermiczne i schodkowe

W celu zbadania aktywności otrzymanych katalizatorów dotowanych jonami litu zarówno powierzchniowo jak i objętościowo oraz oceny wpływu dotowania na wygenerowaną w wyniku domieszkowania parę redoks, odpowiednio  $Co^{3+}/Co^{2+}$  oraz  $Co^{4+}/Co^{3+}$ , przeprowadzone zostały pomiary temperaturowo-programowanego rozkładu N<sub>2</sub>O, a wyniki przedstawiono na Rys. 9.12a.

Wstępna analiza wyników pozwala zaobserwować skrajnie różny wpływ metody dotowania na aktywność otrzymanych układów. Seria katalizatorów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> domieszkowanych powierzchniowo, tak jak miało to miejsce w przypadku serii pomiarów przesiewowych (Tab. 9.2), wykazuje poprawę aktywności względem układu niedotowanego. W tym przypadku występuje optymalny stosunek jonów Li/Co ~ 0.0154 (Tab. 9.4) dla katalizatora i-Li2, który powoduje wzrost konwersji względem katalizatora niedomieszkowanego o około 43% ( $T = 375$  °C).



**Rys. 9.12** Profile konwersji dla temperaturowo-programowanej reakcji rozkładu N<sub>2</sub>O na powierzchni katalizatorów dotowanych jonami litu (a), wraz z wyznaczonymi na podstawie pomiarów z grzaniem metodą schodkową krzywymi Arrheniusa (b), na których podstawie wyznaczono wartości pozornych energii aktywacji (b').

Kolejna porcja domieszki powoduje spadek aktywności. W przypadku katalizatorów dotowanych objętościowo, dla każdego z trzech zbadanych układów, obserwuje się pogorszenie aktywności względem czystego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Niemniej jednak, z racji stosunkowo szybkiego nagrzewania podczas eksperymentu w trybie ciągłym (z szybkością grzania 10 °C/min), dyskretne różnice pomiędzy katalizatorami h-Li1, h-Li2 oraz h-Li3 pozornie się zacierają. W związku z tym, przeprowadzone zostały dokładniejsze pomiary konwersji N<sub>2</sub>O w schodkowym trybie grzania z czasem stabilizacji sygnału około 15 minut w danej temperaturze. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono zależności Arrheniusa, przedstawione na Rys. 9.12b, na podstawie których wyznaczono energie aktywacji (Rys. 9.12b').

Jak wcześniej wspomiano, w przypadku katalitycznego rozkładu N<sub>2</sub>O, reakcja przebiega w dwóch etapach, adsorpcji dysocjatywnej ( $2N_2O + 2e^- \rightarrow 2N_{2(gaz)} + 2O_{ads}^-$ ) i asocjatywnej rekombinacji ( $O_{ads}^- + O_{ads}^- \leftrightarrow O_{2(gaz)} + 2e^-$ ). Wygenerowane w wyniku dotowania jonami Li<sup>+</sup> oktaedryczne kationy Co<sup>2+</sup><sub>16d</sub>, stanowią rezerwuar elektronów, potrzebnych do inicjacji pierwszego etapu reakcji deN<sub>2</sub>O. Ponadto, jak wiadomo z badań przesiewowych, dotowanie powierzchniowe obniża pracę wyjścia elektronu (Rys. 9.7), ułatwiając tym samym interfacjalny transfer e<sup>-</sup> z katalizatora do cząsteczki N<sub>2</sub>O. Dodatkowo, wzrastające wraz z konwersją pokrycie powierzchni reaktywnymi formami tlenu może sprzyjać tworzeniu przejściowych form perokso (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) i ułatwiać proces rekombinacji<sup>[127]</sup>. Kolektywny udział opisanych procesów

pozwała na obniżenie  $E_{akt}$  w przypadku najaktywniejszego układu dotowanego powierzchniowo (i-Li2) o 0.18 eV (Rys. 9.7b').

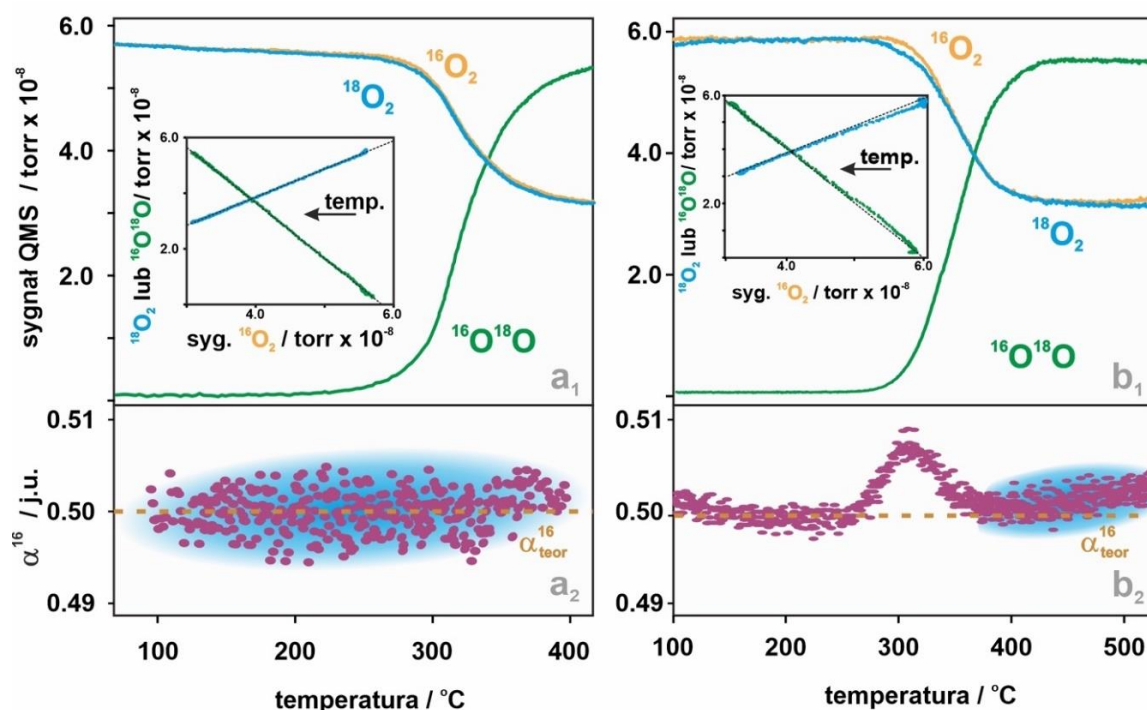
W przypadku katalizatora heksaedrycznego o największym badanym stężeniu powierzchniowym litu (i-Li3) zauważyć można zmieniającą się charakterystykę przebiegu reakcji rozkładu  $N_2O$  (Rys. 9.12a). Do temperatury około 360 °C przebiega ona tak samo jak na powierzchni katalizatora niedotowanego. Powyżej tej temperatury znacznie przyśpiesza, osiągając polepszenie konwersji w szczytowym momencie nawet o około 20%. Ponadto dla tego układu ma miejsce znaczny wzrost energii aktywacji ( $\Delta E_{akt} = 0.28\text{eV}$ , Rys. 9.12b'). Obserwowane zmiany są wynikiem akumulacji powierzchniowych, monoatomowych anionów tlenu ( $O_{ads}^-$ ), które zarówno blokują centra aktywne, jak również utrudniają aktywację kolejnych cząsteczek  $N_2O$ , pogarszając interfacjalne przeniesienie elektronu (*vide infra*). Z obliczeń prowadzonych w naszym Zespole na katalizatorach spinelowych o eksponowanych ścianach (100), wynika, iż w temperaturze ponad 375 °C dochodzi do oczyszczenia powierzchni z zaadsorbowanego tlenu<sup>[196]</sup>, w wyniku czego odsłaniają się centra aktywne co w przypadku układu i-Li3 obserwuje się w postaci przyśpieszenia konwersji  $N_2O$ . Podobny efekt autokontaminacji wpływającej na aktywność katalityczną zaobserwowano podczas badań utleniania  $H_2$  na serii układów  $Co_3O_4$  domieszkowanych powierzchniowo jonami litu (Rys. 9.6).

W przypadku katalizatorów dotowanych objętościowo (synteza hydrotermalna), wprowadzenie kolejnych porcji domieszek  $Li^+$  ma przeciwny wpływ na oktaedryczne jony kobaltu, niż miało to miejsce dla dotowania powierzchniowego (impregnacja). Obserwuje się wzrost energii aktywacji wraz ze wzrostem stężenia litu (Tab. 9.4). Podniesienie stopnia utlenienia  $Co^{3+}$  do  $Co^{4+}$  ma pozytywny efekt w drugim etapie reakcji rozkładu  $N_2O$ , w którym kluczowe jest utlenianie produktów pośrednich  $O_{ads}^-$  przez wsteczny transfer elektronu do katalizatora i redukcję  $Co^{4+}$ . Z drugiej zaś strony, podwyższenie stopnia utlenienia jonów kobaltu utrudnia aktywację cząsteczki  $N_2O$ , co pozwala sądzić, iż etapem limitującym reakcję rozkładu  $N_2O$  jest etap I, w którym ma miejsce dysocjacyjna aktywacja tej cząsteczki.

W celu dokładniejszego zbadania, pozytywnego wpływu powierzchniowego domieszkowania jonami litu na rozkład  $N_2O$  przeprowadzono

pomocnicze eksperymenty temperaturowo programowanej wymiany izotopowej, a uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 9.13.

Zarówno w przypadku heksaedrów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  niedotowanych (Rys. 9.13a<sub>1</sub>), jak i dotowanych powierzchniowo litem (Rys. 9.13b<sub>1</sub>), początek reakcji wymiany izotopowej rozpoczyna się w zbliżonym oknie temperaturowym, przy czym wprowadzenie heterojonów litu do struktury powoduje delikatne przesunięcie wymiany w stronę wyższych temperatur.



**Rys. 9.13** Wyniki temperaturowo-programowanej wymiany izotopowej tlenu na powierzchni czystego katalizatora  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej (a<sub>1-2</sub>) oraz spinelu powierzchniowo dotowanego jonami litu (katalizator i-Li<sub>2</sub>, b<sub>1-2</sub>), wraz z obliczoną wartością parametru  $\alpha^{16}$  (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>). Pomarańczową, przerywaną linią zaznaczono teoretyczną wartość  $\alpha^{16}$ .

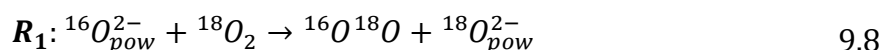
Na katalizatorze niedotowanym (Rys. 9.13a<sub>1</sub>), zaobserwowano całkowitą współmierność zmian sygnałów poszczególnych izotopomerów. W przypadku katalizatora i-Li<sub>2</sub> (Rys. 9.13b<sub>2</sub>) można zauważyć delikatną różnicę obu sygnałów, zarówno w regionie początkowym jak i końcowym reakcji wymiany izotopowej. Dokładniejszy obraz zjawisk zachodzących na powierzchni katalizatorów daje analiza parametru  $\alpha^{16}$  oznaczającego udział izotopu  $^{16}\text{O}$  w reagentach (zgodnie z Równaniem 8.2)<sup>[169]</sup>.



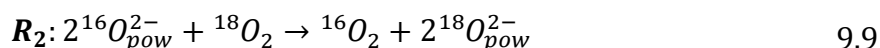
W przypadku czystego  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , nie obserwuje się znaczących zmian, a wartość  $\alpha^{16}$  około 0.5 sugeruje czysto suprafacjalny mechanizm (Langmuira–Hinshelwooda/Eleya–Rideala) reakcji wymiany izotopowej  $R_0$ , zachodzący zgodnie z Równaniem 9.7:



w której udział biorą jedynie zaadsorbowane formy tlenu<sup>[197]</sup>. Wraz ze zwiększaniem temperatury, obserwuje się jedynie delikatny trend wzrostowy, sugerujący niewielki wkład od mechanizmu wymiany interfacjalnej ( $R_1$ ) wyrażonego Równaniem 9.8:



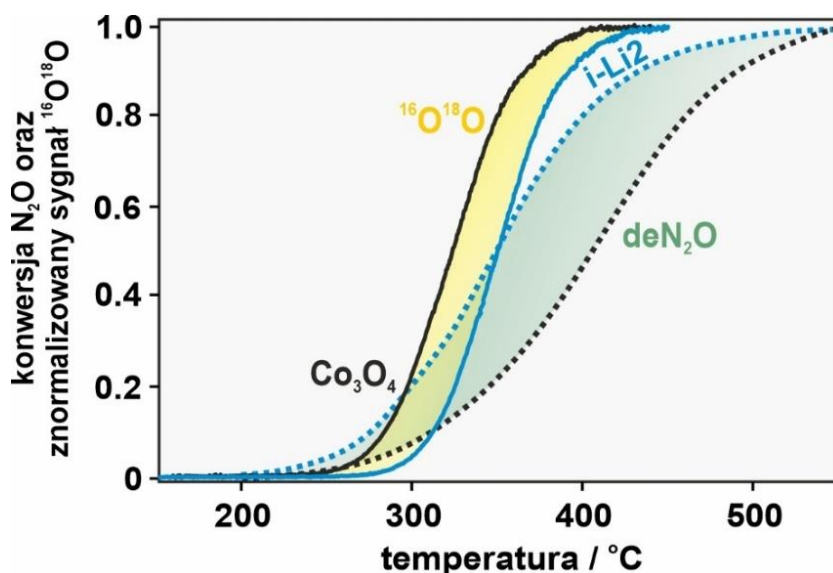
Wymiana podwójna ( $R_2$ ):



jest natomiast mniej prawdopodobna.

W przypadku katalizatora powierzchniowo dotowanego jonami  $\text{Li}^+$ , zauważyć można wzrost parametru  $\alpha^{16}$ , w zakresie temperaturowym odpowiadającym początkowi reakcji, co odpowiada za wzbogacenie fazy gazowej dodatkową porcją izotopu  ${}^{16}\text{O}$ , której źródłem może być jedynie powierzchnia katalizatora. Niemniej jednak, udział nadmiarowego  ${}^{16}\text{O}$  jest niewielki (w zakresie temperatury 270–350 °C obserwuje się wzrost  $\alpha^{16}$  z 0.5 do 0.509), co pozwala zaniedbać udział procesu  $R_1$  w wymianie izotopowej, gdyż obserwowane chwilowe odchylenie może wynikać z zanieczyszczenia powierzchni tlenem.

Zestawienie wyników wymiany izotopowej (profile  ${}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) z profilami konwersji  $\text{N}_2\text{O}$  (Rys. 9.14), umożliwiło ocenę porównawczą charakteru procesów związanych z suprafacjalną dynamiką tlenu podczas obu reakcji.



**Rys. 9.14** Zestawienie profili ewolucji  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  podczas wymiany izotopowej  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  oraz profili konwersji  $\text{N}_2\text{O}$  na katalizatorach  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (niedotowany) oraz dla najaktywniejszej w reakcji rozkładu podtlenku azotu katalizatora  $\text{i-Li}_2$ .

Ich wstępna analiza pozwala zauważyć różnice w aktywnościach badanych katalizatorów w wyniku dotowania na zmianę charakteru redokсового  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na fakt inwersji aktywności. Niedotowany katalizator  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wykazuje bowiem wyższą aktywność podczas wymiany izotopowej, w stosunku do domieszkowanego litem ( $\Delta T_{50\%} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). W przypadku rozkładu podtlenku azotu, następuje odwrócenie kolejności i bardziej aktywny jest katalizator domieszkowany ( $\Delta T_{50\%} \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Jak omówiono powyżej, zarówno reakcja wymiany izotopowej tlenu jak i rozkładu cząsteczki  $\text{N}_2\text{O}$  przebiega według dwuetapowego mechanizmu. W pierwszym etapie zachodzi przeniesienie elektronu z katalizatora do cząsteczki  $\text{N}_2\text{O}$  lub  $\text{O}_2$  z utworzeniem anionowych form powierzchniowych tlenu. W drugim etapie, jednakowym dla obu reakcji, następuje rekombinacja powierzchniowych form tlenu prowadząca do utworzenia cząsteczki  $\text{O}_2$  i redukcji katalizatora.

Wyniki przedstawione na Rys. 9.14, wskazują, iż w zależności od rodzaju reakcji (wymiana izotopowa lub rozkład  $\text{N}_2\text{O}$ ) dochodzi do zmiany etapu limitującego szybkość reakcji. Etapem limitującym szybkość rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  jest etap I podczas gdy, wymiana izotopowa tlenu jest kontrolowana przez etap II.

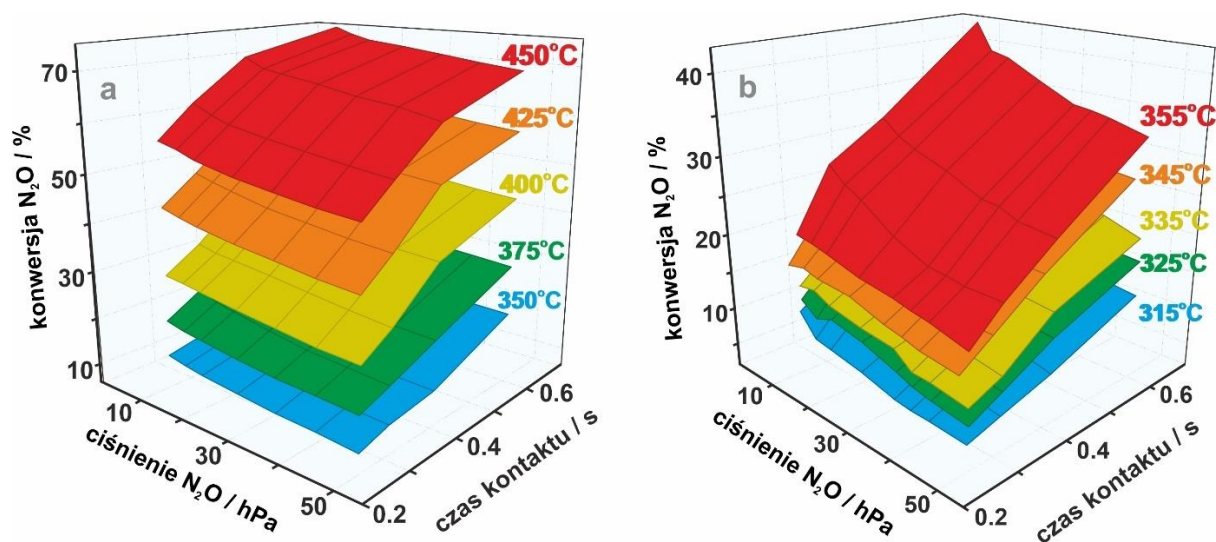
### 9.3.2. Kinetyka reakcji deN<sub>2</sub>O – eksperymenty izotermiczne

W celu dokładniejszej analizy wpływu zaadsorbowanych form tlenu na przebieg reakcji rozkładu N<sub>2</sub>O na euhedrycznym katalizatorze spinelowym przeprowadzono szereg eksperymentów izotermicznych, w których monitorowano stopień konwersji N<sub>2</sub>O w zależności od temperatury (w zakresie 350–450 °C dla czystego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz 315–355 °C dla i-Li<sub>2</sub>), ciśnienia N<sub>2</sub>O (8–47 hPa N<sub>2</sub>O) oraz czasu kontaktu ( $\tau$ , 0.27–0.66 s). Przedziały temperaturowe dla poszczególnych katalizatorów wybrano na podstawie liniowego przebiegu konwersji,  $X(T)$ , otrzymanej podczas eksperymentów politermicznych (TPSR). Pozwoliło to na zapewnienie właściwych warunków podczas eksperymentów izotermicznych, w których zminimalizowane zostały ograniczenia dyfuzyjne wpływające na zniekształcenie kinetyki reakcji przez procesy transportu masy. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w sposób kumulatywny na Rys. 9.15.

Jak wspomniano w Aneksie III, podczas eksperymentów metodą TPSR–QMS zastosowano reaktor typu CSTR, co pozwoliło w łatwy sposób powiązać stałe szybkości reakcji z wyznaczoną konwersją N<sub>2</sub>O. Przedstawione na Rys. 9.15a i b wyniki dla badanych katalizatorów pokazują silną zależność konwersji N<sub>2</sub>O zarówno od ciśnienia jak czasu kontaktu oraz temperatury. We wszystkich przypadkach obserwuje się spadek konwersji wraz ze wzrastającym ciśnieniem N<sub>2</sub>O oraz spadkiem czasu kontaktu.

Celem wyznaczenia średnich wartości pozornych stałych szybkości reakcji w badanym zakresie konwersji (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0.07–0.72, i-Li<sub>2</sub>: 0.05–0.49) i odpowiadających im energii aktywacji, przyjęto omawiany już dwuetapowy mechanizm reakcji rozkładu N<sub>2</sub>O przebiegającej zgodnie z kinetyką I-go rzędu względem ciśnienia N<sub>2</sub>O  $p_{N_2O}^0$ , co przedstawia Równaniem 9.10 [167]:

$$r = kp_{N_2O}^0(1 - X) \quad 9.10$$



**Rys. 9.15** Zbiorcze wyniki zależności konwersji N<sub>2</sub>O od temperatury, ciśnienia oraz czasu kontaktu dla testów katalitycznych przeprowadzanych w trybie izotermicznym na niedotowanym Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) oraz spinelu dotowanym powierzchniowo jonami litu (układ i-Li.2, b).

Korzystając z bilansu masowego dla reaktora CSTR wynikającego z warunków quasi-idealnego wymieszania można zapisać:

$$r = \frac{1}{\tau} \cdot X \cdot p_{N_2O}^0 \quad 9.11$$

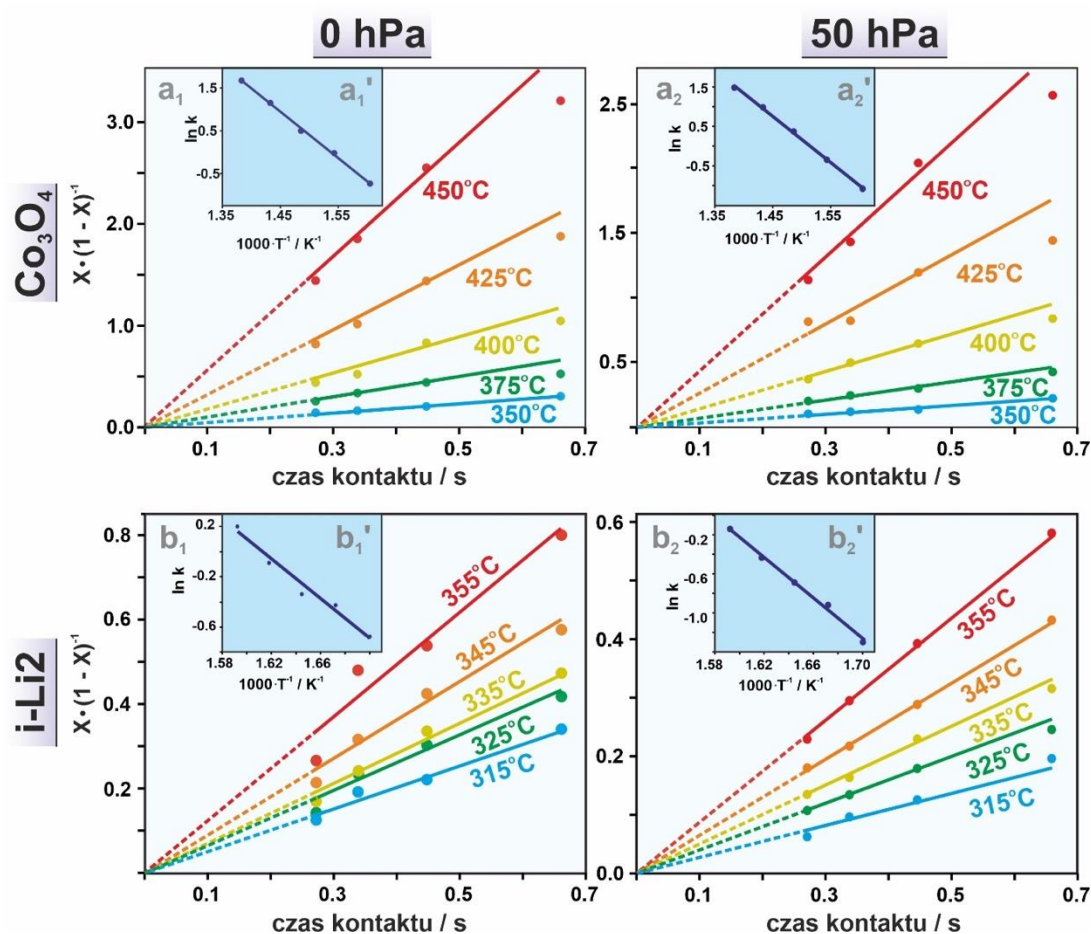
gdzie  $\tau$  to czas kontaktu. Po przekształceniach, otrzymuje się liniową zależność wiążącą stałą szybkości reakcji  $k$  z nachyleniem prostoliniowej zależności opisanej Równaniem 9.12:

$$\frac{X}{1-X} = k\tau \quad 9.12$$

Uzyskane wyniki aktywności w formie  $X/(1-X)$  w funkcji czasu kontaktu dla ciśnienia N<sub>2</sub>O, ekstrapolowanego do 0 hPa i 50 hPa (procedurę ekstrapolacji wyjaśniono w Aneksie IV), zostały przedstawione na Rys. 9.16.

Otrzymane wyniki wykazują dobrą zgodność z prostoliniowym charakterem co pozwoliło na wyznaczenie, na podstawie nachylenia prostych, stałych szybkości reakcji. Podczas regresji liniowej przyjęto, że  $X \rightarrow 0, \tau \rightarrow 0$ . Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykresy Arrheniusa zależności  $\ln k = f(1/T)$ ,

pokazane na Rys. 9.16a<sub>1</sub>’, a<sub>2</sub>’, b<sub>1</sub>’ oraz b<sub>2</sub>’. Wyznaczone wartości średnich energii aktywacji rozkładu N<sub>2</sub>O zostały zebrane w Tab. 9.7.



**Rys. 9.16** Zależność konwersji od czasu kontaktu do ciśnienia N<sub>2</sub>O ekstrapolowanego 0 hPa (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – a<sub>1</sub>; i-Li.2 – b<sub>1</sub>) oraz 50 hPa (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – a<sub>2</sub>; i-Li.2 – b<sub>2</sub>), wraz z wyznaczonymi na ich podstawie krzywymi Arrheniusa (a<sub>1</sub>’, a<sub>2</sub>’, b<sub>1</sub>’, b<sub>2</sub>’).

**Tab. 9.7** Wartości energii aktywacji reakcji deN<sub>2</sub>O na katalizatorach Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz i-Li<sub>2</sub>, obliczone na podstawie zależności Arrheniusa przedstawionych na Rys. 9.16a<sub>1</sub>’, a<sub>2</sub>’, b<sub>1</sub>’ oraz b<sub>2</sub>’.

Ciśnienie N <sub>2</sub> O/ hPa	Energia aktywacji / eV	
	Katalizator	
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	i-Li <sub>2</sub>
0	0.95	0.66
50	1.02	1.16

Jak można zauważyć, dla katalizatora niedotowanego, wraz ze wzrostem ciśnienia N<sub>2</sub>O, pozorna energia aktywacji wzrasta w stosunkowo niewielkim stopniu ( $\Delta E_{\text{akt}} = 0.07$  eV), w odróżnieniu od katalizatora dotowanego jonami Li<sup>+</sup>, gdzie wzrost ciśnienia N<sub>2</sub>O od 0 do 50 hPa powoduje prawie dwukrotny wzrost bariery aktywacji

( $\Delta E_{\text{akt}} = 0.50$  eV). Opisane tutaj zjawiska oraz obserwacja spadku konwersji wraz ze wzrostem ciśnienia  $\text{N}_2\text{O}$  (Rys. 9.15) sugerują, iż przyjęty model uśrednionej kinetyki pseudopierwszego rzędu nie odzwierciedla w pełni wszystkich aspektów rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  w całym zakresie warunków reakcji.

### 9.3.3. Podwójne dotowanie heksaedrycznego $\text{Co}_3\text{O}_4$ jonami litu i potasu

Mając na uwadze wpływ pracy wyjścia na aktywność katalityczną w reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  jak również i wzrastającą energię aktywacji wraz ze wzrostem pokrycia tlenem, najbardziej aktywny spinelowy katalizator dotowany jonami litu (i-Li2) poddano dodatkowo domieszkowaniu powierzchniowemu potasem. Celem takiej modyfikacji było wprowadzenie na powierzchnię katalizatora przeciwjonów, niwelujących efekt ujemnego ładunku powierzchni w wyniku akumulacji produktów przejściowych  $\text{O}_{\text{ads}}^-$ . Duży promień jonów  $\text{K}^+$  ( $1.33 \text{ \AA}$ )<sup>[198]</sup> uniemożliwia ich efektywną penetrację do wnętrza spinelu, jak miało to miejsce w przypadku dotowania jonami litu, dlatego też domieszkowanie potasem przebiega głównie powierzchniowo<sup>[91]</sup>.

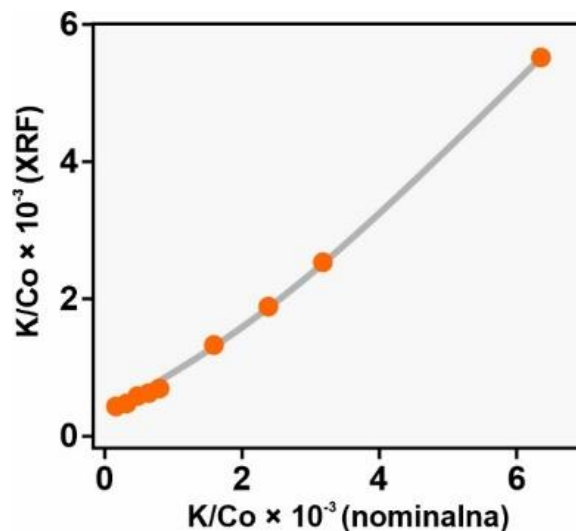
Serię katalizatorów domieszkowanych jonami  $\text{K}^+$  otrzymano poprzez impregnację roztworem  $\text{KNO}_3$  (o odpowiednim stężeniu) najbardziej aktywnego układu i-Li2, a następnie otrzymane próbki poddano kalcynacji w  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[91]</sup>. Nominalne wartości stosunku K/Co oraz wartości rzeczywiste, wyznaczone na podstawie pomiarów XRF, zestawiono w Tab. 9.8. Analizując otrzymane wyniki, obserwuje się dość dobrą zgodność pomiędzy ilościami nominalnymi K/Co, a wyznaczonymi na podstawie pomiarów spektroskopowych. Przy stężeniu powierzchniowym jonów potasu do  $5 \text{ at/nm}^2$ , jony te wykazują największą stabilizację w miejscach pomiędzy dwoma powierzchniowymi jonami  $\text{Co}_{8a}$ , będąc tym samym stabilizowane przez cztery aniony  $\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$ <sup>[183]</sup>.

Zbadano czystość fazową otrzymanych katalizatorów metodami dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 9.17a) oraz za pomocą spektroskopii Ramana przy użyciu lasera o długości fali  $514 \text{ nm}$  (Rys. 9.17b). Wyniki otrzymane obiema metodami potwierdziły

obecność czystej fazy spinelowej. Dodatkowo, morfologię katalizatorów zobrazowano metodą SEM (Rys. 9.17c).

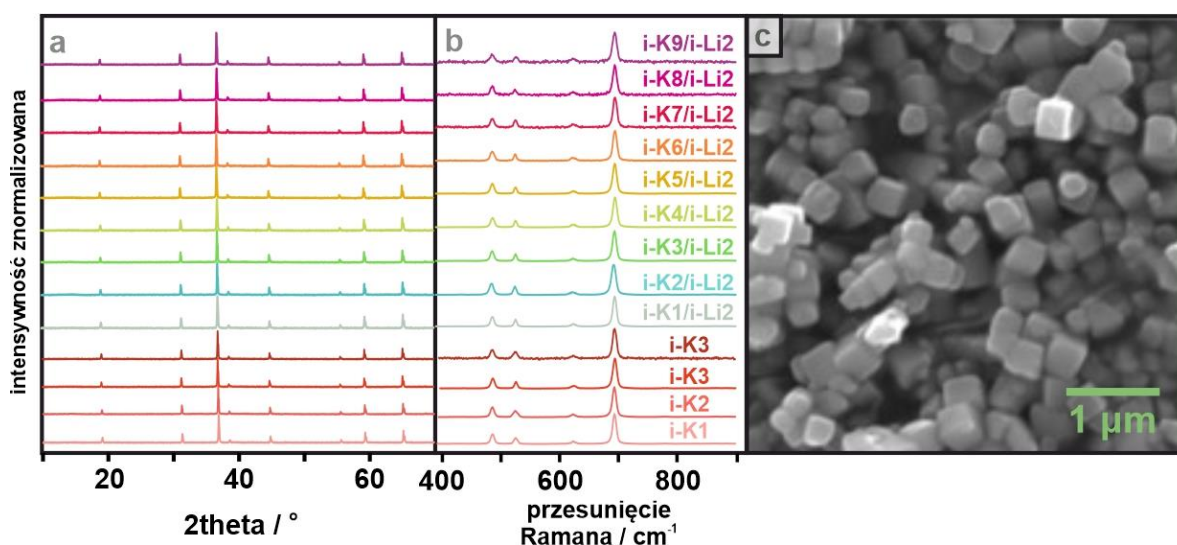
**Tab. 9.8** Stosunek K/Co dla serii katalizatorów i-K/i-Li2 wyznaczony metodą XRF, wraz z obliczonym stężeniem powierzchniowym potasu oraz wykreśloną zależnością pomiędzy nominalnym a faktycznym stosunkiem K/Co.

katalizator	[K]/[Co] (XRF)	[K]/at <sub>K</sub> · nm <sup>-2</sup> powierzchni spinelu
i-Ki1	4.02×10 <sup>-4</sup>	0.60
i-Ki2	5.55×10 <sup>-4</sup>	0.84
i-Ki3	6.71×10 <sup>-4</sup>	1.01
i-Ki4	1.53×10 <sup>-3</sup>	2.31
i-K1/i-Li2	4.31×10 <sup>-4</sup>	0.65
i-K2/i-Li2	4.74×10 <sup>-4</sup>	0.72
i-K3/i-Li2	5.82×10 <sup>-4</sup>	0.88
i-K4/i-Li2	6.25×10 <sup>-4</sup>	0.94
i-K5/i-Li2	6.92×10 <sup>-4</sup>	1.05
i-K6/i-Li2	1.32×10 <sup>-3</sup>	1.99
i-K7/i-Li2	1.88×10 <sup>-3</sup>	2.84
i-K8/i-Li2	2.53×10 <sup>-3</sup>	3.82
i-K9/i-Li2	5.52×10 <sup>-3</sup>	8.34



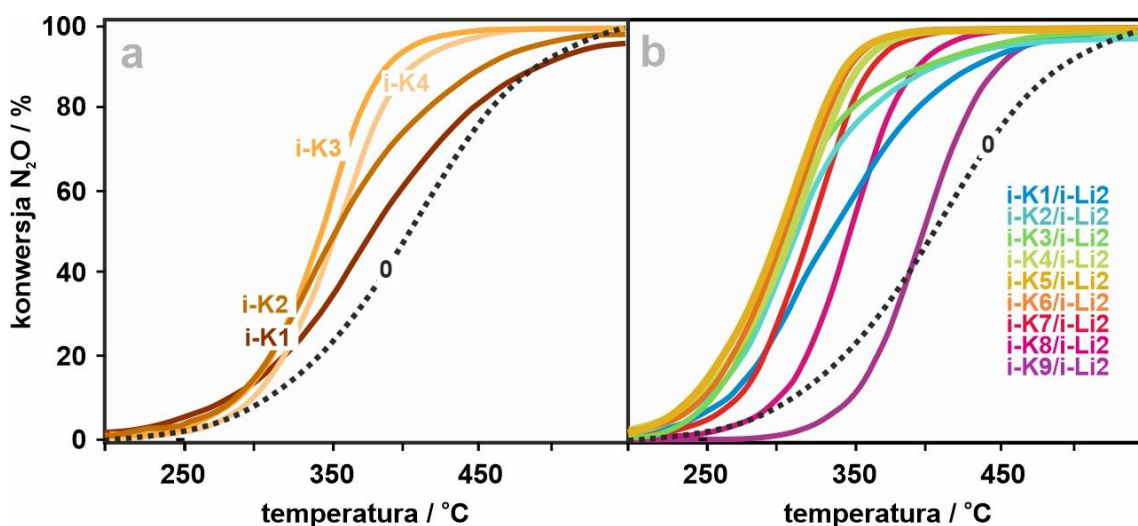
Zdjęcia wykazały, iż wielokrotne poddawanie euhedrycznych katalizatorów spinelowych stosunkowo wysokim temperaturom (dwie kalcynacje w 600 °C poprzedzające kalcynację w 400 °C), nie spowodowało większych deformacji heksaedrycznego kształtu otrzymanych nanokryształów, które nadal wykazywały jedynie fasetowanie (100).

Scharakteryzowane katalizatory zostały następnie poddane temperaturowo programowanym testom katalitycznym rozkładu N<sub>2</sub>O, a uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 9.18. Dekoracja powierzchniowa spinelu kobaltowego jonami potasu (Rys. 9.18a) powoduje znaczną poprawę aktywności katalitycznej, przy czym obserwuje się największą aktywność dla układu i-K3, obniżającego T<sub>50%</sub> konwersji N<sub>2</sub>O o 70 °C względem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, zgodnie z wcześniejszymi badaniami prowadzonymi w Zespole<sup>[183]</sup>. Wyniki testów katalitycznych serii układów i-K/i-Li2 przedstawiono na Rys. 9.18b.



**Rys. 9.17** Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma Ramana (b) serii katalizatorów i-K oraz i-K/i-Li<sub>2</sub>, wraz z obrazowaniem za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej morfologii układu i-K5/i-Li<sub>2</sub> (c).

Depozycja powierzchniowa jonów potasu poprawiła znacznie aktywność katalityczną bazowego układu i-Li<sub>2</sub>, osiągając dla najbardziej aktywnego katalizatora i-K5/i-Li<sub>2</sub> obniżenie konwersji nawet o 110 °C względem czystego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, co wskazuje na silne współdziałanie obu domieszek. Dalsze zwiększanie ilości wprowadzanych jonów K<sup>+</sup> powoduje pogorszenie aktywności katalitycznej.

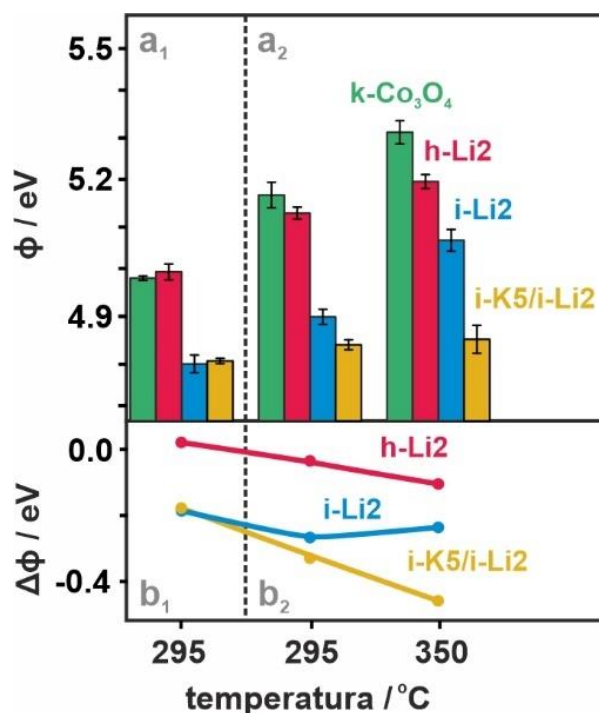


**Rys. 9.18** Krzywe konwersji N<sub>2</sub>O serii katalizatorów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dotowanych jonami potasu (a) oraz serii układów domieszkowanych podwójnie i-K/i-Li<sub>2</sub> (b).

Jak wspomniano powyżej, właściwości elektrodonorowe odgrywają kluczowe znaczenie w reakcji rozkładu N<sub>2</sub>O (Rozdział 9.1.1). Celem sprawdzenia tego efektu



wykonano pomiary pracy wyjścia, zarówno w próżni jak i w atmosferze tlenu w różnych temperaturach, wyniki przedstawiono zaś na Rys. 9.19.



**Rys. 9.19** Pomiary pracy wyjścia katalizatorów o kontrolowanej morfologii: czystej, kalcynowanej próbki spinelowej ( $k\text{-Co}_3\text{O}_4$ ), dotowanej jonami litu powierzchniowo ( $i\text{-Li2}$ ) i strukturalnie ( $h\text{-Li2}$ ) jak również i dotowana powierzchniowo podwójnie ( $i\text{-K5/i-Li2}$ ) w warunkach próżni ( $p \sim 10^{-7}$ ) ( $a_1$ ) oraz w atmosferze tlenu ( $p \sim 10^{-6}$ ) ( $a_2$ ) wraz z wyznaczonymi różnicami między próbką dotowaną i czystą ( $b_1$  i  $b_2$ ).

Pomiary przeprowadzone w próżni, w temperaturze  $\sim 295$  °C (Rys. 9.19a<sub>1</sub>) ukazują dwa typy zachowań badanych katalizatorów. Dla ułatwienia analizy, otrzymane wyniki (Rys. 9.19b) przedstawiono w formie różnicy wartości pracy wyjścia uzyskanych dla czystego  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oraz wartości otrzymanej dla poszczególnych katalizatorów  $i$ :

$$\Delta\Phi_i = \Phi_i - \Phi_{\text{Co}_3\text{O}_4} \quad 9.13$$

Oba katalizatory, niedotowany oraz objętościowo dotowany jonami litu, wykazują zbliżoną wartość pracy wyjścia, przy czym w związku z domieszkowaniem objętościowym jonami litu, obserwuje się jej niewielkie podwyższenie ( $\Phi_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{\text{próżnia}} = 4.98 \text{ eV}$ ,  $\Phi_{h\text{-Li2}}^{\text{próżnia}} = 5.00 \text{ eV}$ ). Wzrost pracy wyjścia jest rezultatem obniżenia poziomu Fermiego wynikającego z wygenerowania kationów  $\text{Co}^{4+}$  w wyniku

domieszkowania Li (Równanie 9.5), których obecność udowodniono badaniami XAS (Rys. 9.9) oraz za pomocą pomiarów przewodnictwa elektrycznego (Rys. 9.10). Literaturowa wartość pracy wyjścia dla  $\text{Co}_3\text{O}_4$  waha się w przedziale 4.9 – 6.0 eV<sup>[199,200]</sup>.

Znaczące obniżenie wartości pracy wyjścia ( $\Delta\Phi \sim 0.2$  eV) obserwuje się natomiast dla układów dotowanych powierzchniowo zarówno jonami  $\text{Li}^+$  jak również podwójnie dotowanymi jonami  $\text{Li}^+ + \text{K}^+$ . W tych warunkach (295 °C, próżnia  $\sim 10^{-6}$  torr) różnica pomiędzy próbkami i-Li2 oraz i-K2.5/i-Li2 jest jednak niewielka ( $\Delta\Phi \sim 0.01$  eV). Wprowadzanie do komory pomiarowej tlenu (Rys. 9.19a<sub>2</sub>), spowodowało podwyższenie pracy wyjścia w przypadku katalizatora niedotowanego ( $\Delta\Phi \sim 0.19$  eV), przy czym domieszkowanie alkaliem w każdym przypadku łagodzi wzrost pracy wyjścia. Dla lepszego usystematyzowania wyników, zmiany pracy wyjścia w różnych warunkach pomiaru zostały przedstawione w Tab. 9.9.

**Tab. 9.9** Zmiany pracy wyjścia serii katalizatorów: referencyjny czysty  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , pojedynczo domieszkowanych litem (h-Li2, i-Li2) oraz domieszkowanych podwójnie (i-K5/i-Li2) rejestrowane na kolejnych etapach eksperymentu: w próżni w 295 °C, atmosferze tlenu w 295 °C i 350 °C. Symbol  $\Delta$  odnosi się do różnicy między wynikiem w danych warunkach a wynikiem z etapu poprzedniego.

Katalizator	Warunki pomiaru pracy wyjścia		
	próżnia, 295 °C	$\Delta_1$ : +O <sub>2</sub> , 295 °C	$\Delta_2$ : +O <sub>2</sub> , 350 °C
$\text{Co}_3\text{O}_4$	4.98	+0.19	+0.14
h-Li2	5.00	+0.13	+0.07
i-Li2	4.79	+0.10	+0.17
i-K5/i-Li2	4.80	+0.03	+0.01

Zarówno dotowanie objętościowe jak i powierzchniowe jonami litu spowodowało porównywalny wzrost pracy wyjścia, przy czym dla układu h-Li2 był on większy o 0.3 eV. Najmniejszy skok  $\Phi$  obserwuje się dla katalizatora podwójnie dotowanego jonami litu oraz potasu. Dalszy narost temperatury powoduje kolejne podwyższenie wartości pracy wyjścia, przy czym największy wzrost względem poprzedniego pomiaru ma miejsce dla układu i-Li2. Związane jest to z dysocjacją

powierzchniowych, dwuatomowych form tlenowych ( $O_{2,ads}^-$ ,  $O_{2,ads}^{2-}$ ) z utworzeniem jonów monoatomowych  $O_{ads}^-$ .

Dla porównania, katalizatory czysty oraz h-Li2 wykazują w przybliżeniu jednorodny wzrost pracy wyjścia, pomimo iż skok  $\Phi$  w drugim etapie eksperymentu jest w obu przypadkach nieco mniejszy od poprzedniego. Dodatkowa dekoracja układu i-Li2 kationami potasu powoduje, iż praca wyjścia praktycznie nie ulega zmianie zarówno w obecności  $O_2$  jak i wyższej temperaturze, potwierdzając niwelujący wpływ potasu na podniesienie potencjału powierzchniowego przez ujemny ładunek suprafacjalnych reaktywnych form tlenu.

### 9.3.4. Dyskusja i podsumowanie wyników

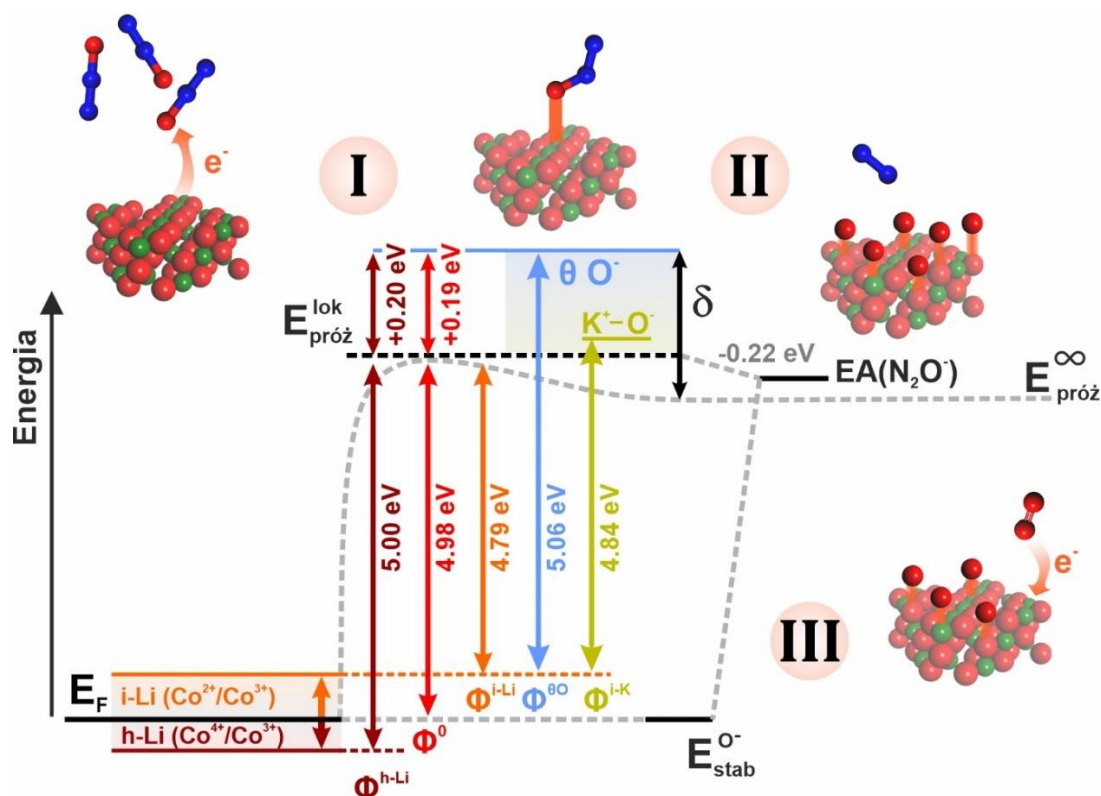
Jak można zaobserwować na wynikach omówionych w poprzednich rozdziałach, rozkład cząsteczki  $N_2O$  na powierzchni katalizatora  $Co_3O_4$  jest procesem o charakterze czysto redokсовym, zależnym ściśle od własności elektrodonorowych badanego układu. W związku z tym, w celu całościowego zrozumienia przebiegu reakcji rozkładu podtlenku azotu, przyjęto podział redokсовej reakcji na 3 wirtualne etapy, tworzące cykl typu Borna-Habera:

- I) przeniesienie elektronu z poziomu Fermiego do poziomu lokalnej próżni (praca wyjścia)
- II) przejście elektronu z poziomu lokalnej próżni przez preaktywowaną oscylacyjnie cząsteczkę podtlenku azotu (adiabatyczne powinowactwo elektronowe  $N_2O$ ), prowadzące do dysocjacji cząsteczki  $N_2O$  z utworzeniem transduktu  $O_{ads}^-$  na powierzchni katalizatora
- III) rekombinacja powierzchniowa  $O_{ads}^-$  połączona z odtworzeniem centrum aktywnego (powrót elektronu na poziom Fermiego).

Wymienione etapy zostały przedstawione schematycznie na Rys. 9.20.

W etapie I dochodzi do interfacjalnego przeniesienia z poziomu Fermiego katalizatora ( $E_F$ ) do poziomu lokalnej próżni ( $E_{próż}^{lok}$ ), skąd następnie elektron zostanie

przyjęty na orbitale LUMO  $3\pi^*$  preaktywowanej oscylacyjnie (zgiętej) cząsteczki  $N_2O$ <sup>[40]</sup>. Aby doszło do przyjęcia elektronu zgodnie z zasadą Franka–Condon, cząsteczka podtlenku azotu zmienia swą geometrię wydłużając wiązanie N–O (z 1.14 do 1.61 Å) oraz przyjmując kształt kątowy ( $126^\circ$ )<sup>[41]</sup> co prowadzi do dramatycznego, korzystnego wzrostu powinowactwa z  $-2.23$  (VEA) do  $0.22$  eV (AEA)<sup>[201]</sup>.



**Rys. 9.20** Model elektrostatyczny ukazujący zjawiska towarzyszące rozkładowi cząsteczki  $N_2O$  na powierzchni katalizatora w 4 etapach: aktywacja ze zmianą geometrii (I), stabilizacja transduktu (II) i rekombinacja (III). Oznaczenia:  $E_F$  – poziom Fermiego,  $E_{pr\acute{o}z}^{lok}$  – lokalny poziom próżni,  $E_{pr\acute{o}z}^{\infty}$  – poziom próżni w nieskończonej odległości od próbki,  $E_{stab}^{O^-}$  – energia stabilizacji transduktu  $O^-$  na powierzchni,  $AEA(N_2O)$  – adiabatyczne powinowactwo elektronowe  $N_2O$ ,  $\delta$  – dipol powierzchniowy,  $\Phi^0$  – praca wyjścia układu niedotowanego,  $\Phi^{i-Li}$  – praca wyjścia układu dotowanego powierzchniowo jonami  $Li^+$ ,  $\Phi^{h-Li}$  – praca wyjścia układu dotowanego strukturalnie jonami  $Li^+$ ,  $\Phi^{\theta O}$  – praca wyjścia układu, którego powierzchnia pokryta jest reaktywnymi formami tlenu,  $\Phi^{i-K}$  – praca wyjścia układu dotowanego powierzchniowo jonami  $K^+$ . Poszczególne wartości pracy wyjścia wyznaczono eksperymentalnie. Schemat ma charakter poglądowy.

W drugim etapie reakcji kluczowa jest stabilizacja transduktu  $O_{ads}^-$  na powierzchni katalizatora. Im wyższa konwersja i niższa temperatura, tym większa jest akumulacja  $O_{ads}^-$  na powierzchni. Adsorpcja monoatomowych form tlenu powoduje

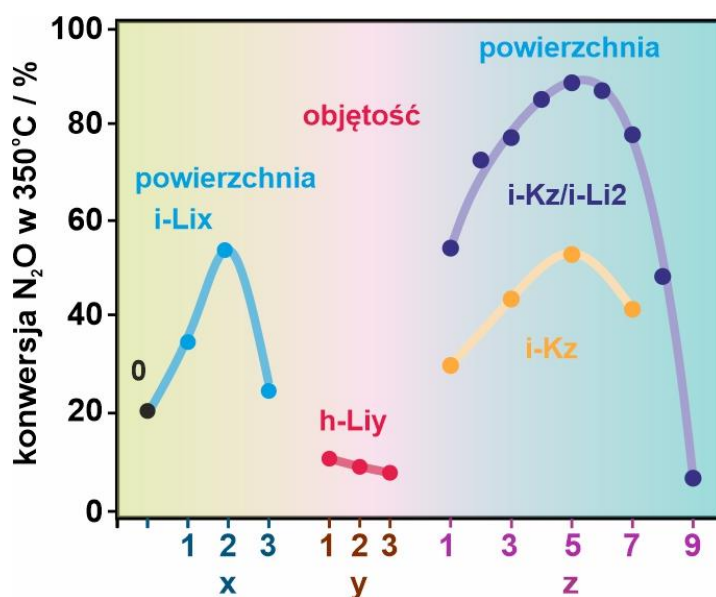
geometryczną blokadę centrów aktywnych. Kolejne katalityczne cykle dysocjacji  $N_2O$  wymagają bowiem wyższej energii aktywacji z powodu występowania odpychających sił elektrostatycznych między ujemnie naładowanymi transduktami tlenu  $O_{ads}^-$ . Akumulacja ładunku ujemnego na powierzchni utrudnia również transfer interfacjalny elektronu, tworząc potencjał powierzchniowy podwyższający pracę wyjścia (Rys. 9.7 oraz Rys. 9.19)<sup>[202]</sup>. W rezultacie bariera energetyczna jaką musi pokonać  $e^-$  aby doprowadzić do dysocjacji  $N_2O$  wzrasta, co wpływa na wzrost energii aktywacji reakcji, gdyż etap pierwszy jest etapem limitującym (Rozdział 9.3.1). Cykl redokсовy zamyka rekombinacja  $O_{ads}^-$ , której towarzyszy wsteczne przekazanie elektronu na poziom Fermiego katalizatora i desorpcja powstającej cząsteczki  $O_2$  z powierzchni katalizatora do fazy gazowej. W rezultacie proces rozkładu cząsteczki  $N_2O$  można kontrolować poprzez odpowiednią modulację stanu elektronowego katalizatora, np. poprzez zmianę położenia poziomu Fermiego (domieszkowanie objętościowe litem), lub przez zmianę potencjału powierzchniowego (domieszkowanie powierzchniowe potasem). Ponieważ oba efekty są w przybliżeniu addytywne, domieszkowanie zarówno jonami litu i potasu wykazały pozytywny synergiczny wpływ na zwiększenie konwersji  $N_2O$  (Rys. 9.21), do momentu osiągnięcia optymalnego stężenia Li i K, co zostało przedyskutowane poniżej.

Jak to wykazały pomiary pracy wyjścia, wprowadzenie do struktury  $Co_3O_4$  aliowalencyjnych jonów  $Li^+$  wpływa na położenie poziomu Fermiego, w zależności od charakteru wbudowania się heterojonów. Powierzchniowe domieszkowanie jonami  $Li^+$  powoduje redukcję oktaedrycznych kationów  $Co^{3+}$  do  $Co^{2+}$  (w 16d), czego wynikiem jest poniesienie poziomu Fermiego i obniżenie pracy wyjścia (Rys. 9.19,  $\Phi^{i-Li} < \Phi^0$ ), a w rezultacie zwiększeniem konwersji  $N_2O$ . Dotowanie objętościowe z kolei, generuje dziury poprzez utlenianie oktaedrycznych jonów  $Co^{3+}$  do  $Co^{4+}$  (ich obecność wykazano za pomocą spektroskopii XAS – Rys. 9.9 oraz pomiarów przewodnictwa elektrycznego – Rys. 9.10). Obniżenie poziomu Fermiego (co powoduje wzrost pracy wyjścia elektronu)<sup>[203]</sup>, prowadząc do podwyższenia energii aktywacji rozkładu  $N_2O$  (spadek konwersji).

Zależność konwersji od domieszkowania powierzchniowego litem (i-Lix), potasem (i-Kz) jak i podwójnie dotowanych i-Kz/i-Li<sub>2</sub>, przybiera w rezultacie wulkaniczny kształt. W przypadku układów i-Li<sub>2</sub> nagły spadek konwersji wraz ze

wzrostem ilości litu może wynikać zarówno z dużych pokryć transduktami  $O_{ads}^-$  (autokontaminacja), jak i lokalnych przesyceń jonami  $Li^+$  przy większych stężeniach domieszki, co skutkuje tworzeniu się niewykrywalnych w XRD i RS załączków  $LiCoO_2$ , którego obecność jak to opisano w Rozdziale 9.1.2, obniża aktywność katalityczną.

W przypadku domieszkowania potasem, zarówno na układach  $i-Kz/Co_3O_4$  jak również  $i-Kz/i-Li_2$ , obserwuje się optymalną zawartość jonów  $K^+$  ( $\sim 1.05$  atom./ $nm^2$   $Co_3O_4$ ) dla reakcji rozkładu  $N_2O$ . Dla wyższych stężeń powierzchniowych jonów potasu ( $>1.05$  atom.  $K/nm^2$   $Co_3O_4$ ), spadek aktywności rozkładu  $N_2O$  (Rys. 9.21) może wiązać się między innymi z zagęszczaniem powstałych dipoli  $K_{ads}^+ - O_{ads}^-$ , co prowadzi zgodnie z modelem Toppinga do depolaryzacji i ponownego wzrostu pracy wyjścia<sup>[204]</sup>.



**Rys. 9.21** Zbiorcze zestawienie wyników konwersji  $N_2O$  w  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (Rys. 9.18) dla katalizatorów spinelowych dotowanych jonami  $Li^+$  powierzchniowo ( $i-Lix$ ) i objętościowo ( $h-Liy$ , oraz dla  $Co_3O_4$  i  $i-Li_2$  domieszkowanych powierzchniowo potasem ( $i-Kz$  oraz  $i-Kz/i-Li_2$ ).

Prowadzone w Zespole obliczenia DFT oraz eksperymenty wymiany izotopowej i pomiary pracy wyjścia wskazują na warunki, w których dochodzi do dysocjacji cząsteczek tlenu na powierzchni (100)<sup>[127]</sup>. Analizując wyniki dla katalizatora  $i-Li_2$ , w niskich temperaturach ( $<295\text{ }^\circ\text{C}$ ), można zatem założyć, że jego powierzchnia pokryta jest głównie dwuatomowymi formami mostkowymi tlenu utworzonymi pomiędzy sąsiadującymi kationami  $Co_{8a}$  lub  $Co_{16d}$ <sup>[127]</sup>. W zakresie temperatur  $300\text{--}350$

°C, dochodzi do ich dysocjacji, co manifestuje się zarówno wzrostem sygnału  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (Rys. 9.14), jak i również znacznym wzrostem pracy wyjścia (Rys. 9.19, Tab. 9.9). W takim oknie temperaturowym następuje pokrycie powierzchni monoatomowymi anionami tlenu, które są stabilizowane na eksponowanych centrach  $\text{Co}_{8a}$  (trwalsza forma,  $E_{\text{ads}} = -0.72$  eV) oraz  $\text{Co}_{16d}$  (mniej trwała,  $E_{\text{ads}} = 0.15$  eV)<sup>[127]</sup>.

Akumulacji ujemnego ładunku na powierzchni, związanej z pojawieniem się dwuatomowych i monoatomowych form tlenowych, zapobiega wprowadzenie na powierzchnię dodatnio naładowanych jonów  $\text{K}^+$ . Porównując wartości  $\Delta\Phi$  zmierzone w tlenie przy wzroście temperatury z 295 do 350 °C (Tab. 9.9), katalizator i-K5/i-Li2 wykazuje o wiele wyższą odporność na akumulację  $\text{O}_{\text{ads}}^-$  (+0.04 eV), w porównaniu do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oraz i-Li2 (odpowiednio +0.33 eV i +0.27 eV). Zdeponowane na powierzchni jony  $\text{K}^+$  stanowią zatem skuteczne remedium niwelujące efekt potencjału powierzchniowego utworzonego przez dipole elektryczne związane z anionami  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  oraz  $\text{O}^-$ . Tym samym transfer elektronu z poziomu Fermiego do cząsteczki  $\text{N}_2\text{O}$  jest ułatwiony (Rys. 9.20).

Przeprowadzone rozważania jasno wskazują na złożoność zjawisk występujących podczas prostej reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ , jak również na ich redoksywny charakter. Zmniejszenie pracy wyjścia przez domieszkowanie Li prowadzi do początkowego zwiększenia konwersji w niższych temperaturach, co sprzyja jednak autogenicznej kontaminacji katalizatora przez produkty pośrednie reakcji (powierzchniowe aniony  $\text{O}^-$ ), w rezultacie wypadkowa aktywność spada. Podobne zjawisko obserwowano w przypadku utleniania  $\text{H}_2$ , gdzie temperaturowa inwersja konwersji spowodowana była retencją  $\text{H}_2\text{O}$  na powierzchni (Rys. 9.6).

## 10. Spinele mieszane – charakterystyka i wpływ domieszkowania na właściwości redoksove

W niniejszym rozdziale opisana została synteza mieszanych katalizatorów spinelowych opartych na spinelu kobaltowym, domieszkowanym heterojonami metali przejściowych ( $3d^n$ ). Otrzymane układy zostały szczegółowo scharakteryzowane pod kątem składu chemicznego jak i fazowego, przy wykorzystaniu szerokiej gamy metod badawczych, m.in. techniki XRD z interpretacją dyfraktogramów metodą Rietvelda oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Przeprowadzono również analizę widm XPS, która wraz z wynikami spektroskopii oscylacyjnej oraz dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliła oszacować dystrybucję kationów w sieci spinelowej. Tak otrzymane układy, zostały również zbadane pod kątem własności redoks ( $H_2$ -TPR) oraz reakcji CO-PROX.

### 10.1. Otrzymywanie mieszanych katalizatorów spinelowych

Mieszane układy spinelowe zostały zsyntezowane metodą spaleniową, opisaną w Rozdziale 6.2.3. Na wstępnym etapie badań zastosowano również metody hydrotermalną oraz strąceniową, niemniej jednak z uwagi na niską wydajność oraz zbyt wysoką segregację faz, metody te zostały zaniechane na dalszych etapach badań. Najbardziej satysfakcjonujące pod względem krystaliczności i czystości fazowej układy otrzymano metodą spaleniową. Jedynie w celu otrzymania referencyjnego układu  $CoAl_2O_4$  (oznaczenie Co–Al), wykorzystano metodę strąceniową (opisaną w Rozdziale 6.2.1), stosując mieszaninę azotanu (V) kobaltu (II) oraz azotanu (V) glinu w stosunku molowym 1:2. Otrzymane spinele mieszane zostały w dalszym tekście nazwane pojedynczo poprzez symbol domieszki M lub podwójnie M–Co gdzie M = Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn).

### 10.2. Charakterystyka mieszanych spineli

#### 10.2.1. Skład chemiczny

Badanie składu chemicznego otrzymanych katalizatorów, przeprowadzono metodami XRF (skład objętościowy) oraz XPS (skład powierzchniowy). Otrzymane wyniki zostały przedstawione w Tab. 10.1.

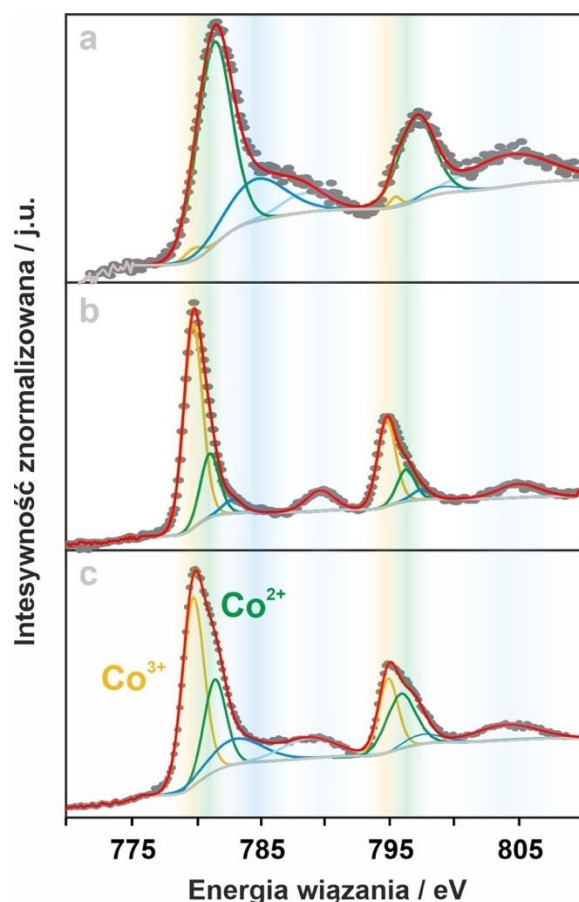


**Tab. 10.1** Skład chemiczny mieszanych spineli, otrzymanych metodą spaleniwą

Oznaczenie katalizatora	XRF			XPS		
	M/Co	stechiometria	M/Co	(M+Co)/O	Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>	stechiometria*
Cr-Co	0.49	Cr <sub>0.98</sub> Co <sub>2.02</sub> O <sub>4</sub>	0.54	0.71	0.27	Cr <sub>0.99</sub> Co <sub>1.84</sub> O <sub>4</sub>
Mn-Co	0.51	Mn <sub>1.02</sub> Co <sub>1.98</sub> O <sub>4</sub>	0.65	0.74	1.48	Mn <sub>1.16</sub> Co <sub>1.79</sub> O <sub>4</sub>
Fe-Co	0.42	Fe <sub>0.84</sub> Co <sub>2.16</sub> O <sub>4</sub>	0.67	1.02	1.01	Fe <sub>1.63</sub> Co <sub>2.44</sub> O <sub>4</sub>
Co	—	—	—	0.73	1.99	Co <sub>2.92</sub> O <sub>4</sub>
Ni-Co	0.65	Ni <sub>1.3</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>4</sub>	0.84	0.96	2.04	Ni <sub>1.75</sub> Co <sub>2.09</sub> O <sub>4</sub>
Cu-Co	0.46	Cu <sub>0.92</sub> Co <sub>2.08</sub> O <sub>4</sub>	0.48	0.78	2.61	Cu <sub>1.01</sub> Co <sub>2.11</sub> O <sub>4</sub>
Zn-Co	0.46	Zn <sub>0.92</sub> Co <sub>2.08</sub> O <sub>4</sub>	0.62	0.91	3.59	Zn <sub>1.39</sub> Co <sub>2.25</sub> O <sub>4</sub>

\*dotyczy powierzchni, zawartość tlenu we wzorach XRF oraz XPS przyjęto jako 4

Przeładowe widma XPS zostały przedstawione na Rys. A V.1 w Aneksie V. W celu wyznaczenia składu pierwiastkowego jak również określenia charakteru chemicznego wbudowanych kationów, przeprowadzono się dokładną analizą widm XPS regionów 2p kobaltu (Rys. 10.1 oraz Rys. A V.2 w Aneksie V), odpowiednich heterometali (Rys. 10.2) oraz tlenu (Rys. A V.1a w Aneksie V). Dekonwolucji pasm dokonano przy użyciu złożenia funkcji Gaussa i Lorentza w stosunku 0.7:0.3. W przypadku manganu, dodatkowe pomiary regionu 3s pozwalają uzyskać informację o jego średnim stopniu utlenienia co potwierdziło wyniki dekonwolucji regionu 2p. Ponadto, ze względu na dotychczasowe rozbieżności w literaturze, w kwestii dokładnego przypisania składowych pasma Co<sub>2p</sub>, pomiarom XPS poddano referencyjny układ CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Rys. 10.1a), zawierający wyłącznie kationy Co<sup>2+</sup> w pozycjach tetraedrycznych (8a) [205]. Dyfraktogram XRD potwierdzający skład fazowy tej próbki przedstawiono na Rys. 10.4 (analiza metodą Rietvelda została zamieszczona w Aneksie V, Tab. A V.1). [206]. Jako materiał referencyjny, posiadający kobalt jedynie w postaci jonów Co<sup>3+</sup> w lukach 16d, wykorzystano układ Zn-Co.

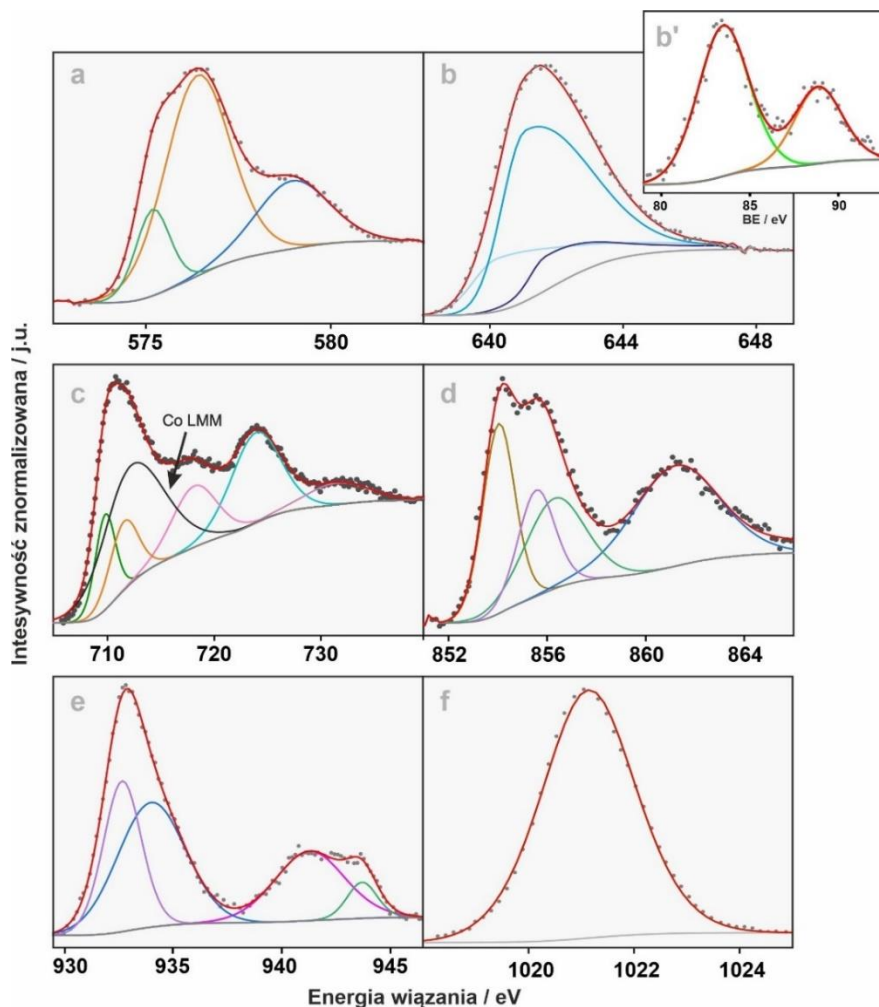


**Rys. 10.1** Widma XPS regionu  $\text{Co}_{2p}$  dla układów Co–Al (a), Zn–Co (b) oraz czysty  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (c).

Region  $\text{Co}_{2p}$  dla układu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  można podzielić na dwa subregiony:  $\text{Co}_{2p}^{3/2}$  przy niższych wartościach energii wiązania oraz  $\text{Co}_{2p}^{1/2}$  przy wyższych wartościach energii wiązania. Obie linie odseparowane są od siebie o 15.2 eV<sup>[207,208]</sup>, a stosunek ich intensywności wynosi  $\text{Co}_{2p}^{3/2} : \text{Co}_{2p}^{1/2} = 2$ .

Przeprowadzona dekonwolucja widm XPS badanych spineli mieszanych oraz analiza widm referencyjnych Zn–Co oraz Co–Al, umożliwiła przypisanie poszczególnych składowych pasm do konkretnych kationów, konstytuujących strukturę katalizatorów spinelowych. Jak można zauważyć na widmach referencyjnych katalizatorów Co–Al oraz Zn–Co, widać znaczne różnice w przesunięciach pasm  $\text{Co}_{2p}^{3/2}$ , odpowiadających kationom  $\text{Co}^{2+}$  (8a) i  $\text{Co}^{3+}$  (16d). Można zauważyć również znaczne różnice w obszarach, w których pojawiają się pasma satelitarne. Dla spinelu Co–Al (gdzie brak jest oktaedrycznych jonów  $\text{Co}^{3+}$ ), widać obniżenie intensywności w okolicach 789 eV, natomiast w przypadku układu Zn–Co (brak  $\text{Co}^{2+}$  w 8a), pasmo satelitarne przy około 783 eV nie występuje. Na podstawie analizy widm referencyjnych i przeprowadzonej dekonwolucji pasm, policzono stosunek  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,

który dla czystego spinelu kobaltowego wyniósł 1.99, co jest zgodne z jego wzorem stechiometrycznym.



**Rys. 10.2** Widma XPS regionów 2p dla heteroatomów w mieszanych spinelach zawierających (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Ni, (e) Cu oraz (f) Zn. Rys. (b') przedstawia dodatkowo region  $Mn_{3s}$ .

Przedstawiona na Rys. 10.2, dekonwolucja pasm 2p heterokationów, wraz z wcześniej omówionymi wynikami analizy składu fazowego, pozwoliła określić stan chemiczny otrzymanych mieszanych spineli. Dla układu Cr-Co, obszar  $2p_{3/2}$  wykazuje obecność 3 oddzielnych pików. Składowe przy 575.2 eV oraz 576.4 eV można przypisać oktaedrycznie skoordynowanym jonom  $Cr^{3+}$  w sieci spinelowej, przy czym ich rozszczepienie wynika z faktu oddziaływań Cr-Co lub Cr-Cr między połączonymi krawędziami oktaedrami. Sygnał przy 579.1 eV odpowiada niewielkiej ilości kationów  $Cr^{3+}$  obsadzających pozycje  $8a$ <sup>[209]</sup>. Obniżony stosunek  $Co^{3+}/Co^{2+}$  również potwierdził podstawienie jonów  $Co^{3+}$  przez jony  $Cr^{3+}$ .

Jak już wspomniano, w przypadku układu Mn–Co, oprócz regionu Mn<sub>2p</sub> (Rys. 10.2), zmierzono również pasmo 3s (Rys. 10.2b'). Podczas dekonwolucji pasm Mn<sub>2p</sub><sup>3/2</sup>, wzięto pod uwagę zarówno zjawisko rozszczepienia multipletowego, jak również uwzględniono możliwość występowania jonów manganu na trzech różnych stopniach utlenienia: Mn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+3</sup> i Mn<sup>+4</sup>[210]. Dekonwolucja regionu Mn<sub>2p</sub><sup>3/2</sup> przeprowadzona została na podstawie danych literaturowych dla poszczególnych pasm korzystając z funkcji Pearsona VII. Analiza ujawniła, iż najbardziej intensywną składową pasma jest pik przy 642.6 eV, wynikający z obecności Mn<sup>3+</sup> w pozycjach oktaedrycznych. Pozostałe dwa pasma, przy 640.5 eV oraz 643.5 eV odpowiadają kationom Mn<sup>2+</sup> oraz Mn<sup>4+</sup>[211]. Geneza obecności jonów Mn<sup>4+</sup> nie jest oczywista. Obecność ich może być skutkiem zarówno reakcji dysproporcjonowania ( $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$ ), jak również z reakcji między jonami Mn<sup>3+</sup> a Co<sup>3+</sup> ( $Mn^{3+} + Co^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Co^{2+}$ ), co potwierdzone zostało w literaturze metodą XANES[212]. Wyznaczone przy pomocy dekonwolucji udziały poszczególnych kationów i wynikający z nich średni stopień utlenienia manganu (+2.8), został potwierdzony na podstawie rozszczepienia sygnału 3s Mn:

$$AOS = 8.956 - 1.126 \cdot \Delta E_s \quad 10.1$$

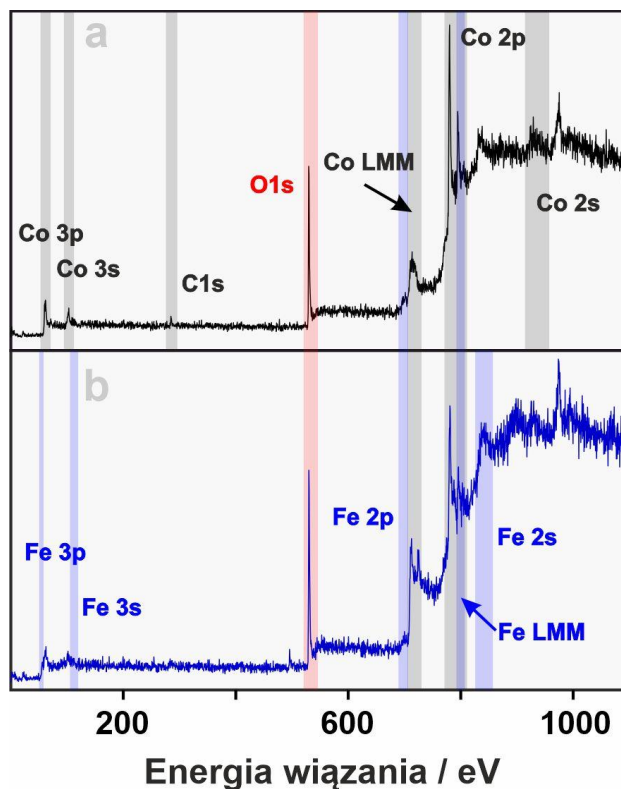
gdzie: AOS – średni stopień utlenienia (z ang. *average oxidation state*)

$\Delta E_s$  – wielkość rozszczepienia pasma Mn<sub>3s</sub> (Rys. 10.2b')

Obserwowane rozszczepienie wynosi 5.37 eV, co daje wartość średniego stopnia utlenienia równą +2.9, potwierdzając poprawność przeprowadzonej dekonwolucji Mn<sub>2p</sub>[213].

W przypadku katalizatora Fe–Co, dokładne określenie części składowych zarówno regionu Fe<sub>2p</sub> jak również i Co<sub>2p</sub> nie było możliwe, z powodu obecności pasm Augera. Interferencję tych pasm można zaobserwować na Rys. 10.3. Przeglądowe widma XPS dla pozostałych katalizatorów, zostały umieszczone na Rys. A V.1 w Aneksie V). W obszarze Co<sub>2p</sub> występują pasma augerowskie Fe L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>, natomiast w regionie Fe<sub>2p</sub> są pasma Co L<sub>2</sub>M<sub>23</sub>M<sub>45</sub>[180]. Biorąc pod uwagę opisane ograniczenia, podjęto próbę dekonwolucji tych pasm. Obecne w regionie 2p<sup>3/2</sup> piki przy 709.9 oraz 711.7 eV zostały przypisane odpowiednio kationom Fe<sup>2+</sup> oraz Fe<sup>3+</sup>, przy czym pasmo przy 718.3 eV jest pasmem satelitarnym jonów Fe<sup>2+</sup>[214]. Zaobserwowany obniżony stosunek Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> również sugeruje obecność jonów Fe<sup>3+</sup>. Niestety, na podstawie

pozycji pików  $\text{Fe}^{3+}$  niemożliwe jest rozstrzygnięcie koordynacji tego kationu. Z literatury wynika, iż po wprowadzeniu do struktury spinelu  $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , jonów żelaza w ilości  $x \sim 1$ , spodziewane jest obsadzenie przez nie zarówno pozycji tetraedrycznych jak i oktaedrycznych, co zostało potwierdzone przeprowadzoną analizą Rietvelda<sup>[215]</sup>.



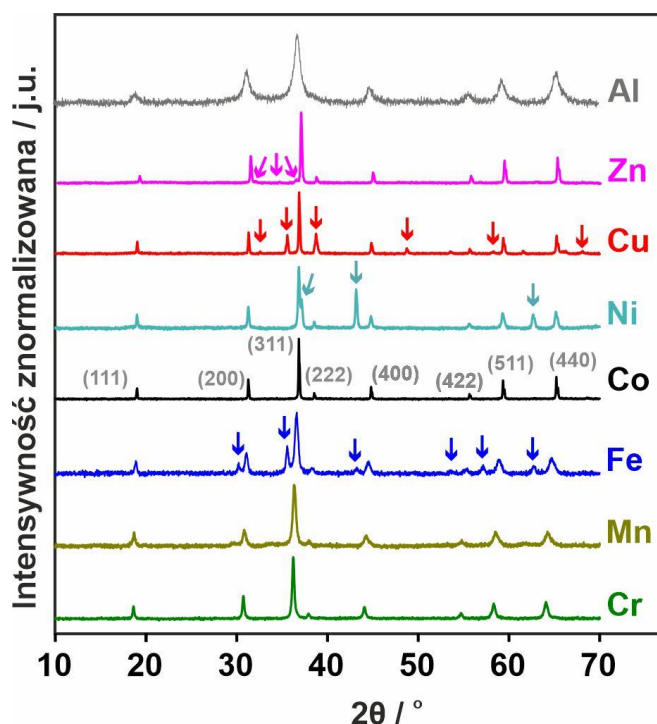
**Rys. 10.3** Przeglądowe widma XPS dla katalizatorów Co (a) oraz Fe (b).

Analiza regionu Ni 2p, dla katalizatora Ni–Co, ukazała obecność czterech pasm: 854.0 eV –  $\text{Ni}^{2+}$  w pozycjach oktaedrycznych (spinelowych oraz NiO), 855.6 eV –  $\text{Ni}^{3+}$  w pozycjach oktaedrycznych, 856.3 eV –  $\text{Ni}^{3+}$  w pozycjach tetraedrycznych oraz 861.1 eV – pasmo satelitarne<sup>[216,217]</sup>. W przypadku układu Cu–Co, obserwuje się asymetryczny pik w regionie  $\text{Cu}_{2p}^{3/2}$  wraz z intensywnym pikiem satelitarnym, wynikającym z obecności jonów  $\text{Cu}^{2+}$ . Ponadto, subtelne rozdwojenie pików głównych sugeruje występowanie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w dwóch różnych koordynacjach<sup>[218]</sup>. Dekonwolucja ujawniła obecność dwóch, nakładających się sygnałów przy 932.6 i 933.9 eV, które zostały przypisane jonom  $\text{Cu}^{2+}$  odpowiednio w otoczeniu oktaedrycznym i tetraedrycznym<sup>[219]</sup>. Położenie pasma satelitarnego około 9.5 eV powyżej pików głównych jak również i stosunek sygnałów  $I_{\text{Sat}}/I_{\text{pik.gł.}} = 0.41$ , wskazuje na obecność CuO, gdzie jony  $\text{Cu}^{2+}$  obsadzają także pozycje oktaedryczne, co utrudnia rozpoznanie dystrybucji jonów w sieci spinelu jedynie na podstawie XPS<sup>[220,221]</sup>.

Analiza Rietvelda omówiona w dalszej części rozdziału, umożliwiła rozróżnienie tych faz. Analizując widma XPS w regionie  $Zn_{2p^{3/2}}$  dla układu Zn–Co, zaobserwowano intensywny, symetryczny pik przy 1021.13 eV, pochodzący zarówno od obecności  $Zn^{2+}$  w pozycjach tetraedrycznych spinelu kobaltowego, jak również niewielkich jego ilości w wysegregowanym ZnO, co dowiodła analiza Rietvelda<sup>[222]</sup>. Wbudowanie się jonów  $Zn^{2+}$  w pozycje tetraedryczne implikuje, iż jony  $Co^{3+}$  obsadzają pozycje oktaedryczne, co zostało również potwierdzone przez wysoki stosunek pasm  $Co^{3+}/Co^{2+}$  regionu  $Co_{2p}$ .

### 10.2.2. Skład fazowy

Skład fazowy mieszanych spineli zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, a otrzymane wyniki zostały przedstawione na Rys. 10.4.



**Rys. 10.4** Dyfraktogramy mieszanych spineli. Strzałkami zaznaczono dodatkowe refleksy pochodzące od wysegregowanych faz tlenkowych.

Dla czystej fazy spinelowej ( $Co_3O_4$ ) zaobserwowano typowe dla układu regularnego położenia refleksów:  $19.02^\circ$  (111),  $31.26^\circ$  (220),  $36.84^\circ$  (311),  $38.54^\circ$  (222),  $44.80^\circ$  (400),  $55.64^\circ$  (422),  $59.34^\circ$  (511) oraz  $65.22^\circ$  (440), zgodnie z dyfraktogramem referencyjnym (JCPDS: #43-1003)<sup>[153]</sup>. Wprowadzenie heterojonów znacznie modyfikuje strukturę spinelu kobaltowego, co uwidacznia się poprzez zmianę położenia

poszczególnych refleksów, ich poszerzenie ze względu na naprężenia generowane przez wprowadzenie jonów o innym promieniu, jak również pojawienie się nowych linii, sugerujących obecność odrębnej fazy<sup>[223,224]</sup>.

Wyłącznie fazę spinelową zaobserwowano dla katalizatorów z heterojonami Mn, Cr oraz Fe. W przypadku układów Ni-Co, Cu-Co oraz Zn-Co zaobserwowano wysegregowanie odpowiednio NiO, CuO oraz Zn<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O, których obecność została zaznaczona na Rys. 10.4. Wykorzystując analizę Rietvelda, przy użyciu funkcji pseudo-Voigta, wyznaczono skład fazowy i kluczowe parametry strukturalne mieszanych spineli, a otrzymane wyniki umieszczono w Tab. 10.2 oraz w Tab. A V.1 w Aneksie V.

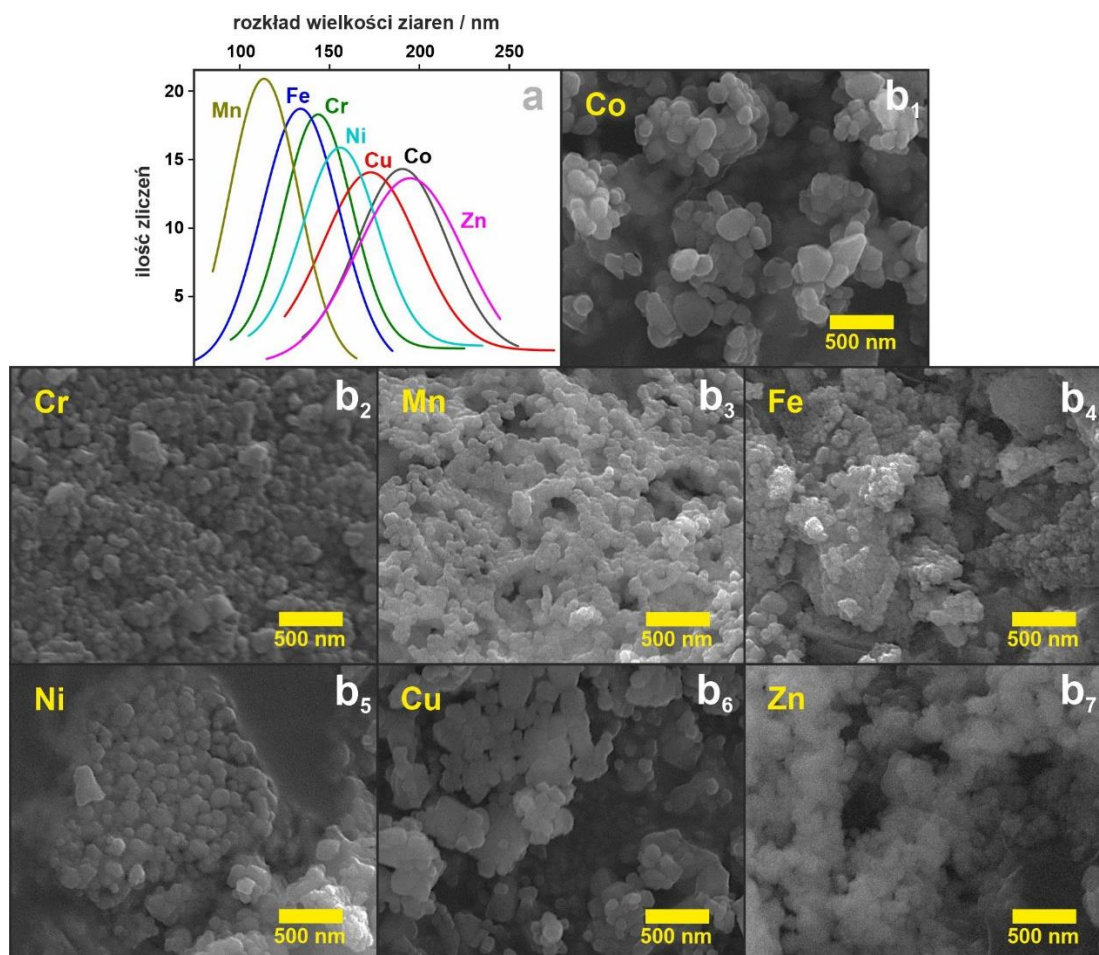
**Tab. 10.2** Skład fazowy, parametry strukturalne powierzchnia właściwa i wielkości krystalitów wyznaczone Williamsona-Halla mieszanych katalizatorów spinelowych.

Katalizator	Skład fazowy	Skład fazowy/%	Parametry strukturalne		S <sup>a</sup> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Wielkość krystalitów / nm
			a / Å	u		
Cr-Co	(Cr <sub>0.22</sub> Co <sub>0.78</sub> )[Co <sub>1.15</sub> Cr <sub>0.85</sub> ]O <sub>4</sub>	100	8.335	0.261	15.1	27.4
Mn-Co	(Mn <sub>0.11</sub> Co <sub>0.89</sub> )[Co <sub>1.03</sub> Mn <sub>0.97</sub> ]O <sub>4</sub>	100	8.254	0.248	16.8	20.5
Fe-Co	(Fe <sub>0.34</sub> Co <sub>0.66</sub> )[Co <sub>1.61</sub> Fe <sub>0.39</sub> ]O <sub>4</sub>	79.9	8.144	0.257	15.9	20.8
	(Fe <sub>0.44</sub> Co <sub>0.56</sub> )[Co <sub>1.03</sub> Fe <sub>0.97</sub> ]O <sub>4</sub>	20.1	8.359			
Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	100	8.080	0.263	10.0	49.6
Ni-Co	(Ni <sub>0.32</sub> Co <sub>0.68</sub> )(Co <sub>1.39</sub> Ni <sub>0.61</sub> )O <sub>4</sub>	93.5	8.096	0.264	11.7	46.6
	NiO	6.5				
Cu-Co	(Cu <sub>0.30</sub> Co <sub>0.70</sub> )[Cu <sub>0.42</sub> Co <sub>1.58</sub> ]O <sub>4</sub>	82.3	8.089	0.264	8.9	52.1
	CuO	17.7				
Zn-Co	(Zn <sub>0.83</sub> Co <sub>0.17</sub> )Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	95.9	8.097	0.264	14.9	52.7
	Zn <sub>0.85</sub> Co <sub>0.15</sub> O	4.1				

<sup>a</sup>powierzchnia właściwa obliczone metodą BET;

Parametr strukturalny *a* zmienia się od 8.0873 dla czystego Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> do wartości 8.3346 Å dla spinelu Cr-Co. Wielkość krystalitów policzona została metodą Williamsona-Halla, uwzględniającą korekcję związaną z naprężeniem struktury.

Katalizatory Cr-Co, Mn-Co oraz Fe-Co, wykazują mniejsze średnie wielkości krystalitów (20.8–27.4 nm) w porównaniu do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (49.6 nm). W przypadku domieszkowania Ni, Cu oraz Zn rozmiary krystalitów są większe. Obserwowane trendy zostały potwierdzone przez analizę granulometryczną zdjęć mikroskopowych otrzymanych metodą SEM (Rys. 10.5).

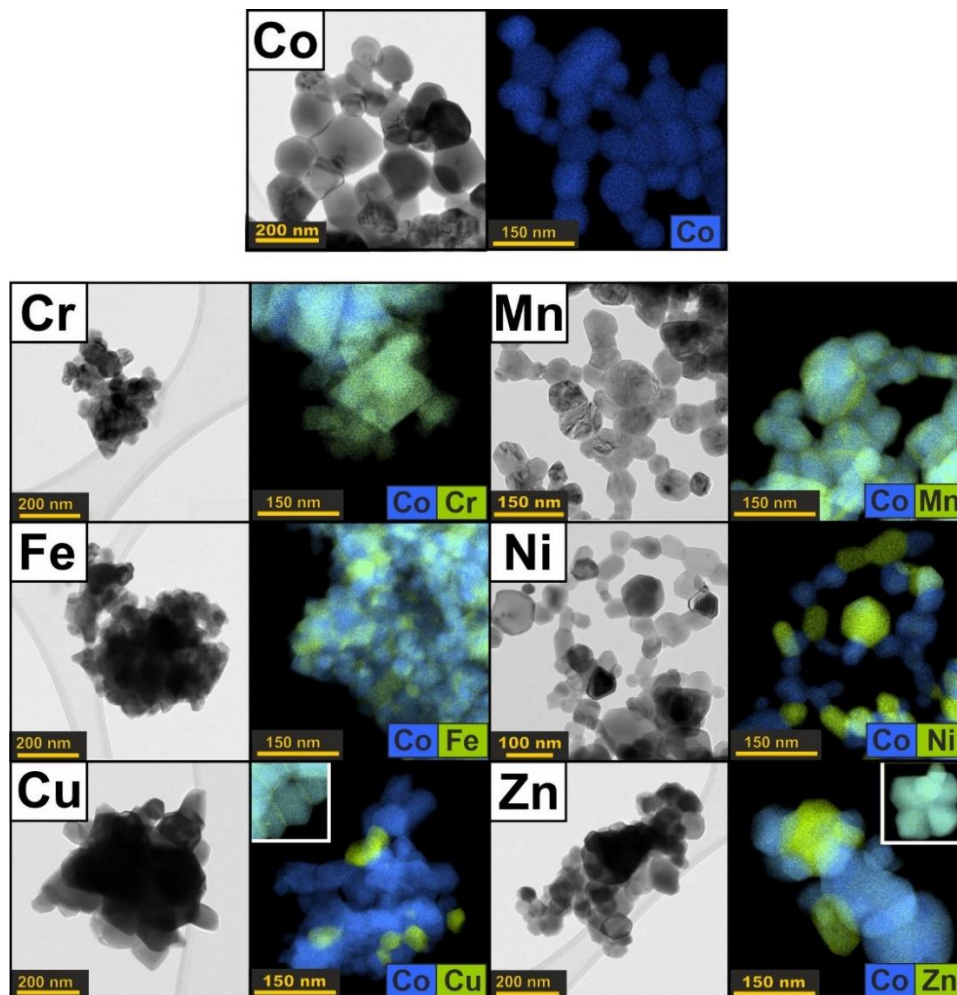


**Rys. 10.5** Rozkład wielkości ziaren mieszanych katalizatorów spinelowych (a) obliczony na podstawie zdjęć wykonanych metodą SEM (b<sub>1</sub>–b<sub>7</sub>).

Analiza otrzymanych zdjęć SEM ujawniła, iż w wyniku syntezy otrzymane zostały mieszane spinele o jednorodnych, zaokrąglonych krystalitach (kształt pseudo rombikubooktaedryczny), charakteryzujących się różnym stopniem aglomeracji (katalizatory Cr-Co, Ni-Co oraz Zn-Co wykazują znaczny stopień aglomeracji w stosunku do reszty spineli). Dystrybucja rozmiarów ziaren (Rys. 10.5a) wskazuje na spadek wielkości ziaren pod wpływem domieszkowania  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , z wyjątkiem Zn (120–230 nm). Porównanie wielkości krystalitów (XRD) i ziaren (SEM) wskazuje, iż ziarna składają się z 4–5 krystalitów (tj. koherentnych domen dyfrakcji).



Dokładniejszy wgląd zarówno w morfologię jak również i skład elementarny katalizatorów umożliwiły pomiary metodą elektronowej mikroskopii transmisyjnej (S/TEM, HAADF/STEM-EDX), których wyniki przedstawiono na Rys. 10.6.

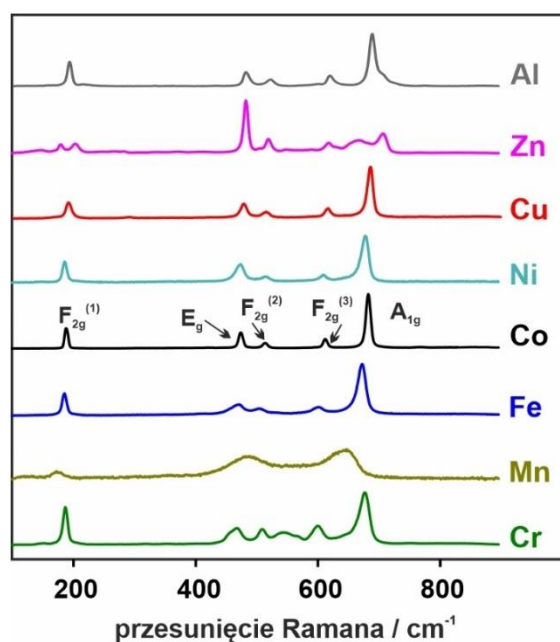


**Rys. 10.6** Zdjęcia mieszanych spineli wykonane metodą TEM wraz z mapami rozkładu pierwiastkowego (EDX).

Jak można zaobserwować, największą tendencję do aglomeracji wykazują spinele Cr-Co, Fe-Co oraz Cu-Co. W przypadku Mn-Co, widać tendencję do zorientowanego łączenia się krystalitów w rozgałęzione łańcuchy. Metodą SAED potwierdzono wysoką krystaliczność oraz obecności fazy spinelowej w otrzymanych preparatach (Rys. A V.4). Mapy rozkładu pierwiastków pozwoliły natomiast wyznaczyć dystrybucję składowych pierwiastków, a przez to uśredniony stosunek atomów metali do atomów tlenu. Dla referencyjnej próbki  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , otrzymano wartość bliską teoretycznej ( $\text{Co}/\text{O} = 0.74$ ). W przypadku katalizatorów Cr-Co, Mn-Co oraz Fe-Co, wartość  $(\text{M}+\text{Co})/\text{O}$  wahała się w przedziale 0.68–0.79. W przypadku spineli Ni-Co, Cu-

Co oraz Zn-Co, przedział ten jest znacznie szerszy (0.61–0.93), co wynika z segregacji tlenków obserwowanej na mapach EDX (Rys. 10.6). Lokalne przesylenia heterojonów Ni, Cu i Zn, osiągają zatem wartości graniczne stężeń, przez co w danych warunkach niemożliwa jest krystalizacja czystej struktury spinelowej<sup>[224]</sup>.

Mieszane katalizatory spinelowe zostały również zbadane metodą spektroskopii oscylacyjnej, a uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 10.7 (widma Ramana) oraz Rys. 10.8 (widma FTIR).



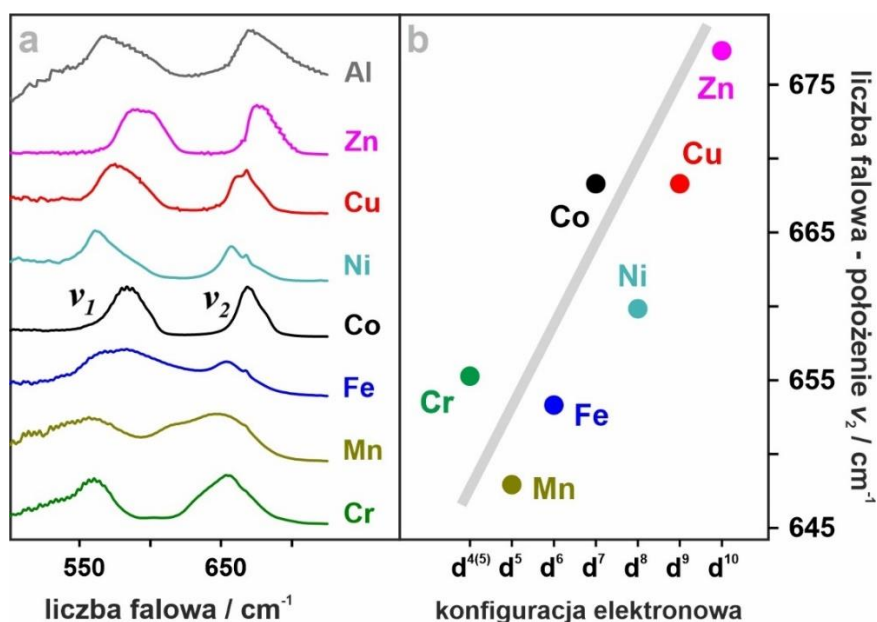
**Rys. 10.7** Widma ramanowskie badanych mieszanych układów spinelowych.

Widmo Ramana  $\text{Co}_3\text{O}_4$  przedstawia 5 charakterystycznych pasm przy  $191\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2g}$ ),  $477\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_g$ ),  $516\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2g}$ ),  $617\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2g}$ ) oraz najbardziej intensywne przy  $688\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}_{1g}$ )<sup>[225]</sup>. Przypisanie poszczególnych pasm do konkretnych drgań kationów w pozycjach tetraedrycznych i oktaedrycznych nie jest możliwe gdyż są one wynikiem przemieszczeń strukturalnych atomów tlenu będących węzłami sieci, pomiędzy oktaedrami i tetraedrami<sup>[226,227]</sup>. Zgodnie z literaturą, pik o największej intensywności ( $\text{A}_{1g}$ ), można przypisać do drgań tetraedru, tylko jeżeli wiązanie  $\text{M}_{8a}\text{-O}$  jest silniejsze niż  $\text{M}_{16d}\text{-O}$  w sąsiednim oktaedrze. Wynika to z faktu, iż zmiana długości wiązania  $\text{M}_{8a}\text{-O}$ , powoduje zmianę długości aż trzech skoniugowanych wiązań  $\text{M}_{16d}\text{-O}$ <sup>[228]</sup>. Dlatego też charakter drgania opisywanego jako  $\text{A}_{1g}$  zależy przede wszystkim od natury kationu o najwyższym stopniu utlenienia oraz jego odległości do atomów tlenu, bez względu na koordynację<sup>[229]</sup>. Pasma  $\text{E}_g$  również opisuje relację pomiędzy tetra-

i oktaedrem, jednakże dotyczy to asymetrycznych ruchów pośredniczącego atomu tlenu. Z kolei drgania  $F_{2g}$  są czułe na naturę kationu w pozycjach  $8a$  [230].

Widmo ramanowskie katalizatora Cr–Co wykazuje obecność drgań typowych dla struktury spinelowej, różniące się względem czystego  $Co_3O_4$  przesunięciem pasm. Dodatkowo, obecne jest również szerokie pasmo przy  $548\text{ cm}^{-1}$ , które przypisać można drganiu jonów chromu, które w niewielkim stopniu również obsadziły pozycję  $8a$ . Niemniej jednak, preferencja jonów chromu do obsadzania luk oktaedrycznych potwierdzona została poprzez poszerzenie się innych pasm, szczególnie  $E_g$  [231]. Postulowana dystrybucja jonów została potwierdzona dzięki badaniom XPS oraz przez analizę Rietvelda (Tab. A V.1). Widmo otrzymane dla układu Mn–Co, znacznie różni się od widma referencyjnego dla spinelu kobaltowego. Wykazuje ono obecność jedynie 3 szerokich pasm przy  $177$ ,  $488$  oraz  $648\text{ cm}^{-1}$ , co pozostaje w zgodzie z literaturą [232]. Obecność jedynie trzech poszerzonych pasm, wynika z nakładania się pasm  $F_{2g}$  i  $E_g$ , oraz  $F_{2g}$  i  $A_{1g}$ , co wynika z faktu losowego rozłożenia kationów Co i Mn w lukach oktaedrycznych spinelu, jak również efektu Jahn-Tellera w przypadku oktaedrycznych kationów  $Mn^{3+}$ . Obserwowane przesunięcie pasm w stronę niższych częstości wynika z rozszerzania komórki elementarnej (wzrost wartości parametru  $a$ ) z powodu wymiany niskospinowego  $Co^{3+}$  ( $r = 0.65\text{ \AA}$ ) na wysokospinowy jon  $Mn^{3+}$ , który cechuje się znacznie większym promieniem jonowym ( $r = 0.785\text{ \AA}$ ). Na widmach spineli Fe–Co, Ni–Co oraz Cu–Co, nie zaobserwowano większych różnic w stosunku do  $Co_3O_4$ , przy czym układ Fe wykazuje również nieznaczne poszerzenie pasm. W przypadku spinelu Zn widmo Ramana wykazuje zarówno obecność nowych pasm jak również zmiany intensywności oraz częstości pasm pochodzących od struktury spinelowej. Najbardziej intensywny pik ( $486\text{ cm}^{-1}$ ) może być przypisany do fazy  $Zn_{1-x}Co_xO$  natomiast fazę  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  charakteryzuje obecność pasm przy  $151\text{ cm}^{-1}$ ,  $206\text{ cm}^{-1}$  (rozszerzenie  $F_{2g}$ ) oraz  $710\text{ cm}^{-1}$  (przesunięty  $A_{1g}$ ), wynikający z lokalizacji jonów  $Zn^{2+}$  w pozycjach oktaedrycznych [233].

Spośród możliwych drgań w sieci krystalicznej, drgania niesymetryczne  $F_{1u}$  wykazują aktywność w widmie IR [158]. Mogą być one przypisane bezpośrednim ruchom jonów  $M_{16d}$  oraz  $M_{8a}$ , co obserwuje się na widmie FTIR próbki  $Co_3O_4$  (Rys. 10.8a) w postaci dwóch ostrych pików, odpowiednio przy liczbach falowych  $579\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) oraz  $667\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) [234].



**Rys. 10.8** Widma FTIR badanych mieszanych układów spinelowych (a) wraz z wykresem zmieniającego się położenia pasma  $\nu_2$  wraz ze wzrostem liczby atomowej domieszki metalu bloku d (b).

Obserwowane przesunięcia i poszerzenia pasm oraz pojawianie się nowych pasm, potwierdza modyfikację struktury spinelowej w wyniku domieszkowania. Największe poszerzenie pasm obserwuje się dla spineli domieszkowanych jonami Cr, Mn oraz Fe, co powoduje również ich przesunięcie w stronę niższych częstości (Rys. 10.8b). Kierunek przesunięć pasm jest przeciwny do przewidywanych na podstawie wartości masy zredukowanej dla układów z wbudowanymi do struktury heterokationami. Niemniej jednak, oprócz parametru masy zredukowanej zmienia się również stała siłowa wiązań M–O (kation–tlen), co w tym przypadku ma decydujący wpływ na przesunięcia obserwowane na widmie. W przypadku spinelu Zn–Co, obserwowane przesunięcie w kierunku wyższych częstości wynika ze znacznego wzrostu energii wiązania Zn–O–Co. Wobec zaistniałych zmian, można sądzić, iż wynikają one z deformacji sieci krystalicznej, powodowanych przez przemieszczanie się atomów tlenu łączących kationy w pozycjach 8a i 16d, co manifestuje się również w zmianach parametru  $u$  (Tab. 10.2).

### 10.3. Dyskusja wyników

Zbadanie składu chemicznego metodami rentgenowskimi, XRF XPS, oprócz określenia względnego udziału molowego pierwiastków we wnętrzu i na powierzchni, pozwoliła także na uzyskanie informacji o ich otoczeniu chemicznym oraz stopniu utleniania. Analiza wyników pochodzących z zastosowanych metod badawczych umożliwiła oszacowanie składu fazowego, parametrów sieci krystalicznej, jak również dystrybucji kationów, a przez to stopień podstawienia  $x$  w  $M_xCo_{3-x}O_4$ . W Aneksie, przedstawiono również analizę metodą Rietvelda (Tab. A V.1, Aneksie V). Jak wynika z Tab. 10.2 oraz Rys. 10.9, pozycja atomów tlenu w sieci krystalicznej, definiowana przez parametr  $u$ , znacznie różni się dla otrzymanych spineli, przyjmując wartości od 0.248 dla Mn–Co, do 0.264 dla spineli z heteroatomami Ni, Cu oraz Zn. Wskazuje to na istotne modyfikacje poliedrów koordynacyjnych poprzez wbudowywanie w sieć spinelu jonów o różnym promieniu jonowym, co istotnie wpływa na pozycję atomu tlenu w komórce elementarnej spinelu łączącego tetraedry z oktaedrem.

W przypadku spinelu Mn–Co, dla którego parametr sieciowy  $a = 8.254 \text{ \AA}$ , do wyznaczenia stopnia podstawienia manganem posłużono się empirycznym równaniem wynikającym z prawa Vegarda<sup>[235]</sup>:

$$a_{Mn-Co} = 8.080 + 0.194x \quad 10.2$$

gdzie 8.080 oznacza stałą sieciową, wyznaczoną dla czystego  $Co_3O_4$ . Obliczona na podstawie Równania 10.2, wartość  $x$  wyniosła 0.9, co pozostaje w zgodzie z wynikami otrzymanymi metodą XRF. W przypadku spinelu Fe–Co, szczególnie widoczne rozdwojenie refleksu o indeksie (311), na dwa piki w pozycjach  $35.59^\circ$  oraz  $36.59^\circ$ , sugeruje występowanie dwóch faz spinelowych  $Fe_xCo_{3-x}O_4$ , różniących się zawartością żelaza <sup>[236]</sup>. Korzystając z metody Rietvelda oraz z prawa Vegarda, wyznaczono stopień podstawienia kationów kobaltu przez kationy żelaza wynoszący  $x = 1.41$  oraz  $x = 0.73$ . Na podstawie danych literaturowych, opartych na badaniach metodą Mössbauera, wnioskuje się, iż w otrzymanych preparatach jony żelaza występują zarówno w pozycjach o koordynacjach tetra jak i oktaedrycznych<sup>[215,237]</sup>.

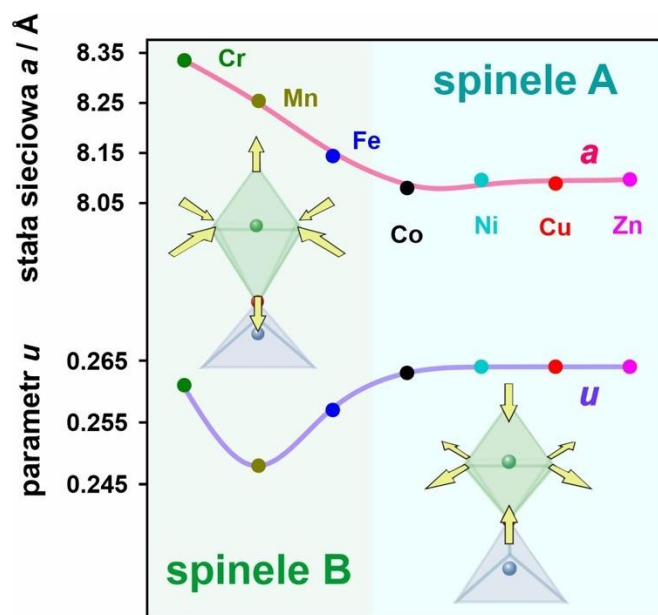
Zmiana preferencji obsadzania luk oktaedrycznych na korzyść luk tetraedrycznych zmienia się wraz ze wzrostem liczby elektronów na orbitalach 3d-

domieszki, przy uwzględnieniu efektów wynikających ze stabilizacji w polu krystalicznym oraz ze zmian parametru  $u$  [238]. Analiza otrzymanych wyników dla spineli Ni–Co oraz Cu–Co, wskazuje, iż heterojony obsadzają zarówno pozycje 8a jak i 16d [239]. Należy nadmienić, że analiza ta może być zaburzona poprzez występowanie zjawiska segregacji. Dotyczy to przede wszystkim fazy CuO, w której jony  $\text{Cu}^{2+}$  również występują w lukach o koordynacji 6-krotnej. Segregację w obu preparatach (Ni: 6.5% NiO, Cu: 17.7% CuO) potwierdziły zdjęcia mikroskopowe TEM oraz mapy EDS (Rys. 10.6). W przypadku spinelu Zn–Co, jak już wspomniano powyżej, jony  $\text{Zn}^{2+}$ , wykazują się największą preferencją obsadzania luk tetraedrycznych. Ponadto, występuje tutaj również niewielka segregacja ZnO (4.1%).

Na podstawie otrzymanych wyników, dokonano podziału badanych katalizatorów spinelowych na dwie grupy: spinele **B** oraz spinele **A**, w których preferencyjne podstawienie heterojonami ma miejsce odpowiednio w lukach oktaedrycznych 16d oraz tetraedrycznych 8a. Przy takim podziale, kierowano się przede wszystkim parametrami sieci krystalicznej  $a$  i  $u$ , które kontrolowane są przez wartości promieni jonowych heterokationów. Zgodnie z Równaniem 10.3, szczególnie wrażliwy na owe zmiany jest parametr  $u$ :

$$u = \frac{\bar{r}_A - \bar{r}_B}{(1 + \sqrt{3}) \cdot a + 1.058 \cdot (1 + \sqrt{3})^{-1}} \quad 10.3$$

Do pierwszej grupy (spinele **B**) zaliczone zostały katalizatory spinelowe Cr–Co, Mn–Co oraz Fe–Co. Wbudowane heterokationy wykazują promień jonowy większy od promienia jonu  $\text{Co}^{3+}$ , 6-krotnie skoordynowanego. Parametr tlenowy (Rys. 10.9) dla tych spineli charakteryzuje się wartościami  $u < 0.2625$  (0.2625 jest wartością krytyczną dla anionów tlenowych równoodległych od kationów w pozycjach 8a i 16d)[110]. Skutkuje to rozciągnięciem w kierunku wertykalnym oktaedrów i spłaszczenie przyłączonych narożem tetraedrów. Ponadto, jak można zauważyć, spinele te wykazują również znacznie wyższą wartość parametru  $a$  w stosunku do macierzystego  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Do grupy spineli **A**, zaliczono pozostałe katalizatory Ni–Co, Cu–Co, Zn–Co oraz czysty spinel kobaltowy.



**Rys. 10.9** Zmiany parametru komórki elementarnej ( $a$ ) oraz parametru położenia tlenu  $u$  w zależności od rodzaju heterojonu domieszkującego  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Heterojony Ni, Cu oraz Zn wykazują wielkość promienia jonowego zbliżoną do promienia  $\text{Co}^{2+}$ , przez co wartości parametrów  $u$  oraz  $a$ , zmieniają się jedynie nieznacznie.

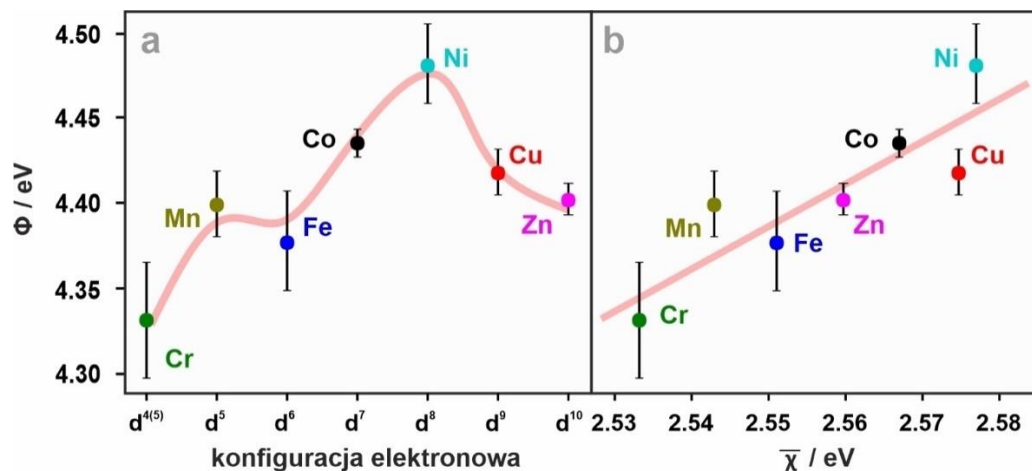
Podział spineli na typ A i B znajduje odzwierciedlenie w ich właściwościach katalitycznych, co świadczy o krytycznym wpływie parametrów strukturalnych (kontrolowanych przez domieszkowanie heterokationami macierzystej fazy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) na ich aktywność.

#### 10.4. Właściwości redoks – redukowalność spineli mieszanych

Jedną z własności czułych na zmiany składu chemicznego spineli są ich własności elektronowe. Obecność heterokationów w pozycjach 8a oraz 16d, jak również spowodowane tym faktem zmiany strukturalne wynikające z wzajemnych relacji pomiędzy tymi jonami, istotnie zmieniają własności elektronowe a co za tym idzie również i własności redoks<sup>[130]</sup>.

Wprowadzanie domieszek do struktury spinelu kobaltowego znacząco wpływa na strukturę pasmową zarówno pasma O 2p, jak i pasma 3d, a przez to na właściwości redoksowe katalizatora. Jak już wspomniano, kluczową rolę w procesach interfacjalnego przeniesienia elektronu odgrywa praca wyjścia ( $\Phi$ ), odzwierciedlająca

położenie poziomu Fermiego ( $E_F$ ). Wyniki pomiarów pracy wyjścia dla badanej serii mieszanych spineli zostały przedstawione na Rys. 10.10a.



**Rys. 10.10** Wartości pracy wyjścia dla serii mieszanych katalizatorów spinelowych (a) wraz z zależnością pracy wyjścia w średniej elektroujemności  $\bar{\chi}$  (b).

Wartości zmierzonej pracy wyjścia, wykazują charakterystyczny profil zależności  $\Phi$  od liczby elektronów  $n$  na orbitalach  $3d^n$  wprowadzanych heterojonów, z maksimum dla spinelu Ni. Podobny trend został już wcześniej zaobserwowany dla węglików i azotków metali przejściowych [240]. Dla katalizatorów domieszkowanych kationami  $3d^n$ ,  $n < 6$  (preferencyjnie lokalizujących się w pozycjach oktaedrycznych), reprezentujących grupę spineli **B**, obserwowano spadek pracy wyjścia wraz z malejącą liczbą elektronów  $n$ , co może również wynikać ze zmniejszania ładunku jądra Z. Ponieważ poziom Fermiego odpowiada, podobnie jak elektroujemność potencjałowi chemicznemu elektronów, wykorzystując Równanie 10.4, wyznaczona została średnia elektroujemność otrzymanych mieszanych spineli[241]:

$$\bar{\chi} = \frac{n_M \cdot \sqrt{\chi_M} + n_{Co} \cdot \sqrt{\chi_{Co}} + 4 \cdot \sqrt{\chi_O}}{\frac{n_M}{\sqrt{\chi_M}} + \frac{n_{Co}}{\sqrt{\chi_{Co}}} + \frac{4}{\sqrt{\chi_O}}} \quad 10.4$$

gdzie:  $\bar{\chi}$  – średnia elektroujemność mieszanego spinelu,  
 $n_M, n_{Co}$  – liczba moli wprowadzonych odpowiednio heterojonów (M) oraz jonów kobaltu, wyznaczona na podstawie analizy metodami spektroskopii rentgenowskiej,

$\chi_M, \chi_{Co}, \chi_O$  – elektroujemność wg. Paulinga.



Otrzymane wyniki zależności pracy wyjścia od średniej elektryczności badanych spineli zostały przedstawione na Rys. 10.10b, wykazują w dobrym przybliżeniu liniową zależność. Niewielkie odstępstwa od liniowości w przypadku jonów Ni oraz Cu wynikają prawdopodobnie z obecności wysegregowanych tlenków.

Na podstawie przeprowadzonej szczegółowej charakterystyki badanych katalizatorów, sprawdzono wpływ dotowania domieszkami metali o charakterze redoksowym na zmiany struktury pasmowej tlenu i pasm metalicznych oraz podjęto próbę zestawienia tych własności z możliwością tworzenia powierzchniowych wakancji tlenowych. Tab. A V.2 oraz Rys. A V.3 w Aneksie V przedstawiają położenia poszczególnych pasm energetycznych dla spineli typu **B** oraz **A** (na podstawie danych zaczerpniętych z literatury<sup>[120]</sup>). Jako główny deskryptor struktury elektronowej został obliczony parametr określający różnicę położenia centrum pasm  $O_{2p}$  oraz  $M_{3d}$ :

$$\Delta E_{M-O} = E_{M_{3d}} - E_{O_{2p}} \quad 10.5$$

Jako pomocniczy parametr wybrano różnicę między średnimi elektrycznościami kationów i anionów tlenu, zgodnie z relacją<sup>[242]</sup>:

$$\Delta\chi = |\overline{\chi}_M - \chi_O| \quad 10.6$$

gdzie:  $\overline{\chi}_M, \chi_O$ , – elektryczności (eV), wyznaczone z Równania 10.7<sup>[243]</sup>:

$$\chi (eV) = 2.967\chi_{Paul.} + 0.615 \quad 10.7$$

gdzie:  $\chi_{Paul.}$  – elektryczność wg. Paulinga, obliczona z Równania 10.4.

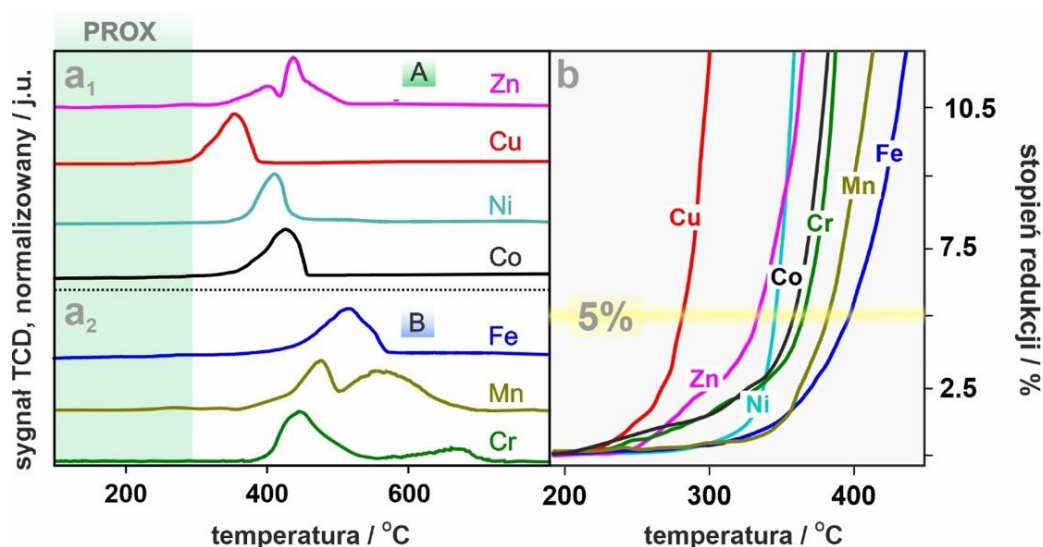
Parametr  $\Delta\chi$  ma związek z przeniesieniem ładunku między jonami metalu i tlenu. Należy tu wspomnieć, iż duże wartości  $\Delta\chi$  zwiększają energię tworzenia wakancji tlenowych i uwolnienia tlenu, gdyż wówczas dochodzi do przeniesienia ładunku w odwrotnym kierunku – z jonów tlenu na jony metalu. W celu opisanie własności redoksowych, zaproponowany został parametr łączny:

$$E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$$

10.8

gdzie:  $k \sim 1.9$ , stała została dopasowana metodą regresji liniowej na podstawie wyników eksperymentalnych (pomiary redukowalności mieszanych spineli)

Wprowadzanie do sieci heterojonów, modyfikuje zarówno parametry strukturalne jak również i siłę wiązań tlenu z metalem, co przekłada się na powstawanie wakancji tlenowych<sup>[244]</sup>. W celu sprawdzenia takiej hipotezy, dla zsyntezowanej serii mieszanych katalizatorów spinelowych, przeprowadzono badania redukowalności ( $O_{pow}^{2-} + H_{2(g)} \rightarrow V_O + H_2O + 2e^-$ ) metodą temperaturowo-programowaną przy użyciu wodoru. Wyniki przedstawione zostały na Rys. 10.11. Wprowadzenie heterojonów do struktury spinelu kobaltowego, znacząco wpływa na profil redukcji. Obserwowana złożoność profili TPR, w wielu przypadkach powoduje, iż nie można jednoznacznie określić, na podstawie dekonwolucji profilu redukcji, pochodzenia poszczególnych pików.

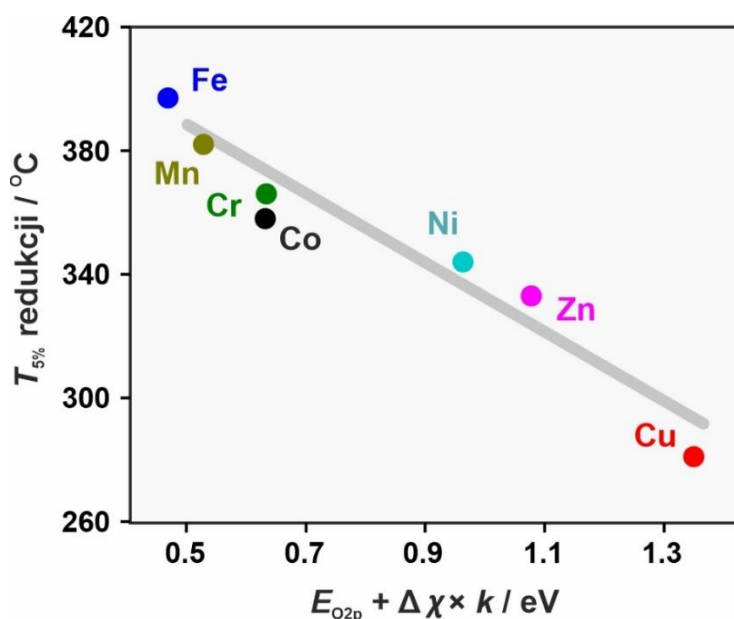


**Rys. 10.11** Wyniki temperaturowo programowanej redukcji  $H_2$  dla spineli typu A ( $a_1$ ) oraz B ( $a_2$ ) wraz z krzywymi konwersji wodoru z zaznaczonym poziomem 5% redukcji dla poszczególnych katalizatorów (b). Na potrzeby kolejnego rozdziału, kolorem zielonym zaznaczono okno temperaturowe procesu PROX.

Jak omówiono w Rozdziale 8.1, złożony profil reakcji redukcji, wynika z różnego otoczenia chemicznego anionów tlenu w sieci krystalicznej. Mowa tu zarówno o odległościach do sąsiednich jonów metalu w sieci spinelu, jak również o ich stanie walencyjnym. Z punktu widzenia relacji struktura-reaktywność, istotny jest

początkowy fragment reakcji, gdyż głęboka redukcja powoduje przekształcenie spinelu w tlenek o odmiennej strukturze, zatem analiza tych fragmentów profilu redukcji nie niesie informacji o badanym układzie spinelowym. Do dalszej analizy wyników wykorzystano zatem temperaturę początku reakcji redukcji,  $T_{5\%}$ , odpowiadającej arbitralnie 5% redukcji (celem minimalizacji błędu związanego z niskim stosunkiem sygnał/szum przy niskiej konwersji).

Wykres zmian  $T_{5\%}$  od parametru  $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$ , przedstawiono na Rys. 10.12.



**Rys. 10.12** Zależność redukowalności mieszanych spineli, wyrażonej za pomocą  $T_{5\%}$  redukcji w funkcji parametru  $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$ .

Bardzo dobra korelacja pomiędzy temperaturą początku reakcji redukcji z pozycją pasma  $O\ 2p$ , zmodyfikowanego o człon zależny od średniej elektroujemności w szerokim zakresie domieszkiwania, wskazuje na kluczową rolę położenia centrum pasma  $2p$  tlenu względem poziomu Fermiego, dla stabilizacji powierzchniowych anionów  $O_{p_{ow}}^{2-}$ , oraz na możliwość efektywnego sterowania możliwością tworzenia wakancji tlenowych za pomocą domieszkiwania spinelu.

Niższe temperatury początku redukcji, przypisać można katalizatorom, należącym do grupy spineli typu **A** ( $T \leq 340\ ^\circ\text{C}$ ) przy czym katalizatory z grupy spineli **B** wykazują większą stabilność  $O_{p_{ow}}^{2-}$  (są trudniej redukowalne). Największą temperaturę początku redukcji obserwuje się dla spinelu Fe–Co, dla którego zaobserwowano również najgłębiej położone pasmo  $O_{2p}$ , co oznacza, iż

powierzchniowe aniony  $O_{pow}^{2-}$ , charakteryzują się dużą stabilnością i najslabszym charakterem zasadowym Lewisa. Z kolei dotowanie spinelu kationami  $d^n$ ,  $n > 7$ , powoduje modyfikację elektronową spineli w kierunku łatwiejszego tworzenie się wakacji tlenowych<sup>[130]</sup>. Obserwowany trend jasno wskazuje na decydujący wpływ położenia pasma 2p tlenu względem  $E_F$  na łatwość tworzenia się wakancji tlenowych (temperaturę początku redukcji), co z kolei ma decydujący wpływ na dynamikę reakcji redoks, w szczególności przebiegających według mechanizmu Marsa van Krevelena<sup>[245]</sup>.

Otrzymane wyniki z wykorzystaniem wielu metod badawczych, pozwoliły uzyskać kompleksową informację na temat składu fazowego i chemicznego oraz dystrybucji poszczególnych heterokationów w matrycy spinelowej. Stan walencyjny wbudowywanych metali silnie modyfikuje własności redoksove katalizatorów spinelowych, co przekłada się znacząco na ich aktywność katalityczną. Tak scharakteryzowane próbki stanowiły modelowe układy do badań związków pomiędzy strukturą a reaktywnością katalizatorów spinelowych, na przykładzie reakcji PROX, co zostało opisane w kolejnym Rozdziale.

## 11. Preferencyjne utlenianie CO w strumieniu H<sub>2</sub> na mieszanych katalizatorach spinelowych – czynniki sterujące aktywnością i rozważania mechanistyczne

### 11.1. Wprowadzenie

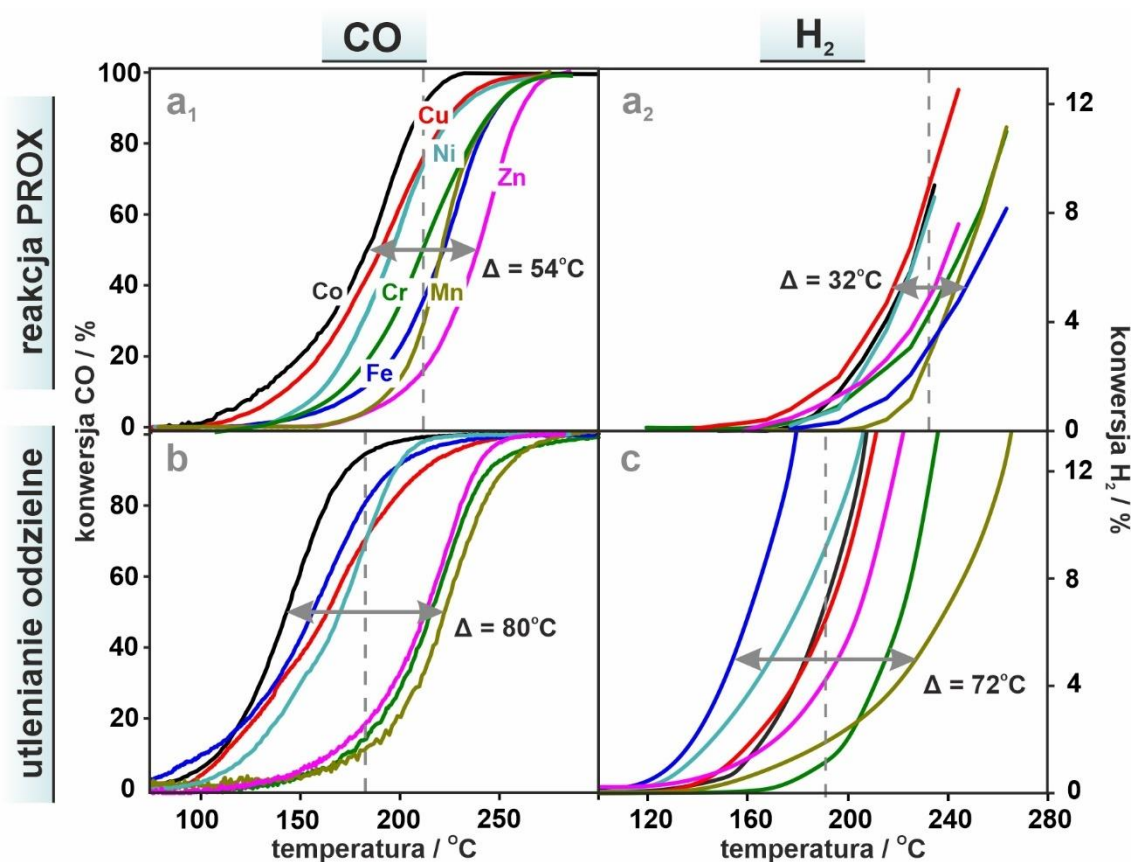
Przedmiotem niniejszego rozdziału będą rozważania na temat reakcji oczyszczania wodoru z resztek tlenku węgla (II). Schemat procesu PROX (z ang. *preferential oxidation*) został omówiony na Rys. 3.2 w Rozdziale 3. Przeprowadzone badania na katalizatorach spinelowych pozwoliły w znacznym stopniu zrozumieć procesy zachodzące na powierzchni tych katalizatorów podczas utleniania CO w obecności silnie redukującego strumienia H<sub>2</sub>. Badane katalizatory zostały szczegółowo scharakteryzowane, co zostało omówione w Rozdziale 10. Przedstawiona w tym Rozdziale analiza wyników eksperymentalnych otrzymanych podczas izotopowych badań aktywności katalitycznej, została poparta symulacją przebiegu poszczególnych ścieżek reakcji PROX. Przyczyniło się to opracowania mechanizmu reakcji wraz z oszacowaniem udziału poszczególnych ścieżek w ogólnym przebiegu procesu CO-PROX.

### 11.2. Aktywność katalityczna

Silnie redukujące warunki panujące podczas procesu CO-PROX, mogą wpłynąć na zmianę stechiometrii i stan redoks badanych katalizatorów spinelowych, przez co koniecznym było przeprowadzenie badań ich stabilności metodą H<sub>2</sub>-TPR. Jak przedstawiono na Rys. 10.11 (Rozdział 10), wszystkie przebadane próbki wykazują redukowalność w zakresie temperatur ~280–800 °C. Oznacza to, iż w oknie temperaturowym procesu PROX (zaznaczonym na Rys. 3.2), zachowują one stabilność. W konsekwencji, redukujące warunki podczas reakcji selektywnego utleniania CO nie wpływają na zmianę stanu powierzchni katalizatora. Wyjątek stanowi układ Cu–Co, będący przedstawicielem grupy spineli typu A. Temperatura rozpoczęcia redukcji ( $T_{5\%}$ ), nieznacznie pokrywa się z oknem temperaturowym końcowego stadium procesu PROX. Może być to związane z segregacją CuO, który tworzy złącze z Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, co

znacznie ułatwia redukowalność takiego katalizatora<sup>[246,247]</sup>. Należy jednak nadmienić, iż wyniki TPR nie wykluczają udziału powierzchniowych anionów tlenowych  $O_{pow}^{2-}$  w utlenianiu wodoru, zgodnie z mechanizmem Marsa van Krevelen.

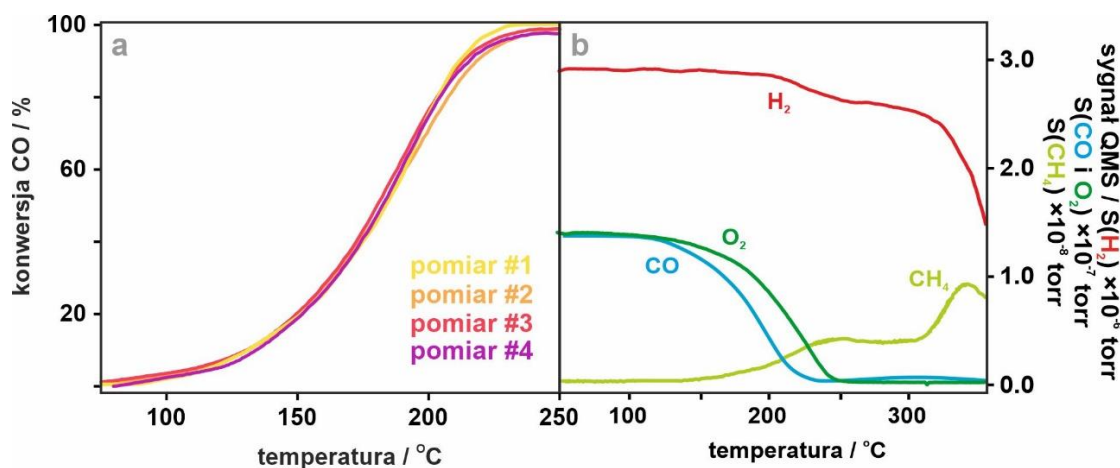
Na Rys. 11.1, przedstawiono wyniki aktywności katalitycznej dla reakcji PROX (Rys. 11.1a<sub>1</sub> i a<sub>2</sub>), utleniania tlenku węgla (Rys. 11.1b) oraz wodoru (Rys. 11.1c). W celu normalizacji warunków reakcyjnych i zapewnienia stałego czasu kontaktu złoża z mieszką reakcyjną, podczas badań zastosowano dodatek He jako balans przepływu.



**Rys. 11.1** Profile konwersji CO (a<sub>1</sub>) i H<sub>2</sub> (a<sub>2</sub>) w reakcji PROX oraz wyniki utleniania CO (b) oraz H<sub>2</sub> (c) oddzielnie.

W każdym przypadku widać, znaczny efekt wprowadzonej domieszki na przebieg reakcji. Porównanie konwersji reagentów pozwala na analizę wypadkowej aktywności znormalizowanych do masy katalizatora. Porównując konwersję CO w przypadku procesu PROX (Rys. 11.1a<sub>1</sub>) oraz utleniania CO bez obecności H<sub>2</sub> (Rys. 11.1b), można zauważyć zarówno zmianę średniej temperatury  $T_{50\%}$  (wyższej o 30 °C w PROX) jak i zwężenie okna temperaturowego (z 80 °C dla utleniania CO do 54°C

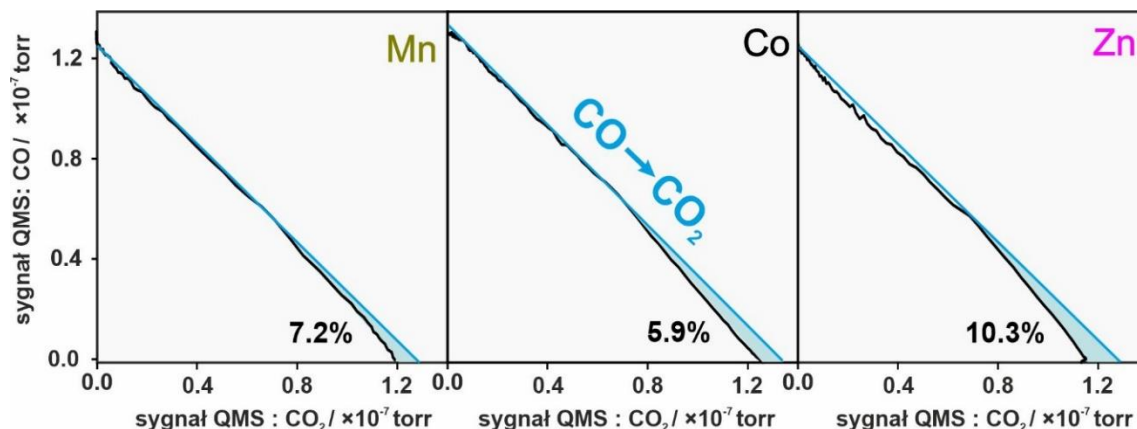
w procesie PROX). Analogiczny efekt obserwuje się w przypadku utleniania wodoru w procesie PROX oraz bez dodatku CO. Warte uwagi jest zmiana sekwencji profili konwersji. W przypadku utleniania czystego CO (Rys. 11.1b), można zauważyć podział na dwie grupy materiałów: pierwsza, w niższej temperaturze (obejmuje układy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Fe-Co, Ni-Co oraz Cu-Co) oraz druga  $45^\circ\text{C}$  ( $T_{50\%}$ ) wyżej (obejmuje Zn-Co, Cr-Co oraz Mn-Co). Podział ten zanika w procesie PROX i jest zniwelowany poprzez przesunięcie  $T_{50\%}$  w stronę wyższych temperatur dla katalizatorów grupy pierwszej. Z porównania z profilami konwersji wodoru utlenianego bez obecności CO, wynika, iż tworzenie się podczas procesu PROX powierzchniowych grup hydroksylowych powoduje opóźnienie reakcji utleniania CO, co nie ma jednak miejsca w przypadku katalizatorów Zn-Co, Mn-Co oraz Cr-Co, ponieważ reakcja utleniania  $\text{H}_2$  zachodzi w wyższej temperaturze (Rys. 11.1). Ponadto, maksimum pików desorpcyjnych  $\text{H}_2\text{O}$ , w okolicach  $150^\circ\text{C}$  (co zostało przedstawione w Rozdziale 11.5.2, w Tab. 11.1 – sygnał  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , obserwowany przy okazji pomiarów izotopowych z użyciem znaczonego izotopowo  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$ ), potwierdza hipotezę o blokowaniu centrów aktywnych przez cząsteczki zaadsorbowanej wody. Celem sprawdzenia stabilności katalitycznej badanych spineli, na referencyjnym układzie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , zostały wykonane 4 postępujące po sobie reakcje PROX, których wyniki przedstawiono na Rys. 11.2a.



**Rys. 11.2** Profile konwersji CO podczas czterech kolejnych pomiarów PROX na  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a) wraz z przykładowym przebiegiem profili wszystkich reagentów (b).

Nieznaczne odchylenia krzywych konwersji w kolejnych pomiarach, świadczą o tym, iż powierzchnia spinelu kobaltowego nie ulega istotnym modyfikacjom w wyniku reakcji CO-PROX katalitycznej, gdyż aktywność jest praktycznie odtwarzana.

Ponadto wykreślone zostały również wykresy zależności CO i CO<sub>2</sub>, które przedstawiono na Rys. 11.3 oraz Rys. A VI.1 w Aneksie VI.

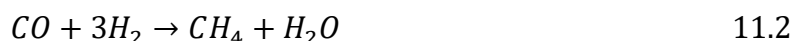


**Rys. 11.3** Wykres współmierności stechiometrycznej pomiędzy CO a CO<sub>2</sub> dla spineli Mn-Co, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Zn-Co.

Niewielkie odchylenie od liniowości (maksymalnie ~10%) świadczy o obecności procesów wpływających na obniżenie wydajności zasadniczej reakcji:



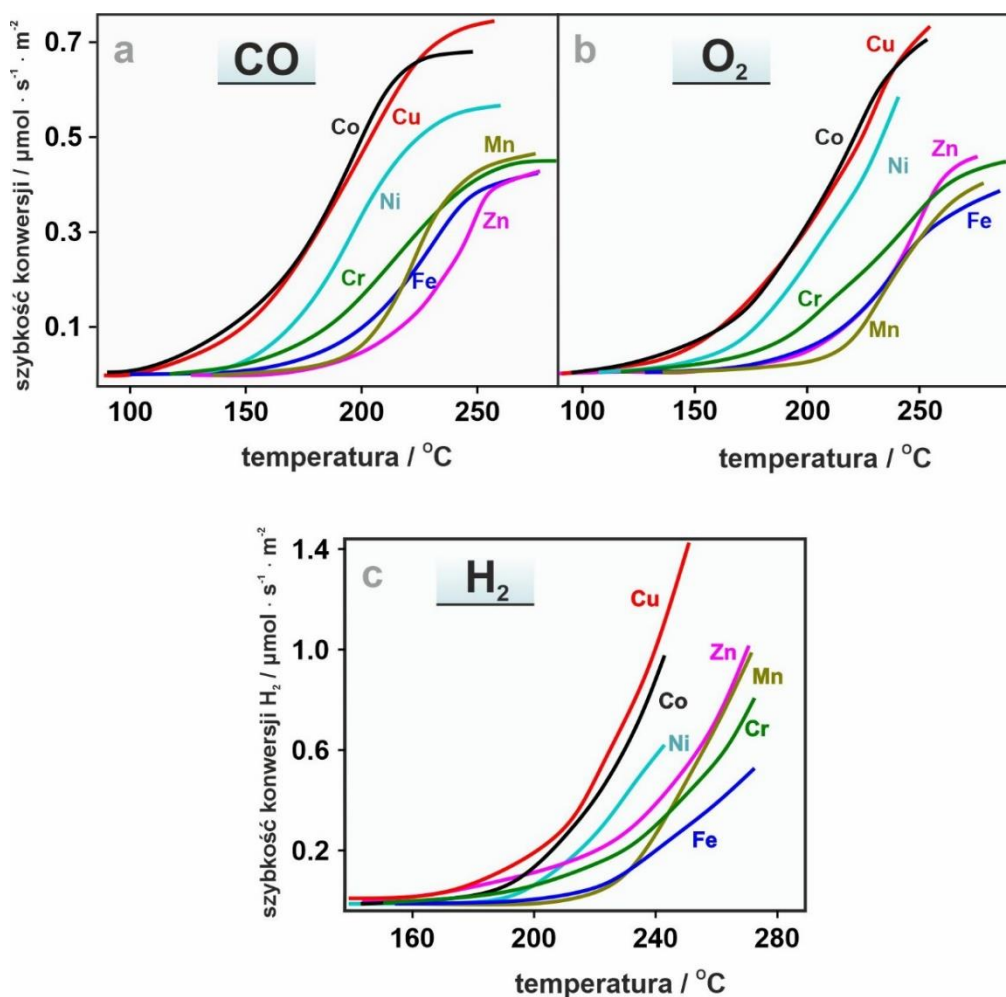
Te nieznaczne odchylenia wynikają z tworzenia się produktów przejściowych oraz końcowych na powierzchni a także niewielkiej metanacji (Równania 11.2 i 11.3):



Metanacji sprzyja niedobór O<sub>2</sub> (anoksja), co widać na Rys. 11.2b, szczególnie w okolicach 300 °C. Redukcja spinelowej fazy aktywnej, w takich warunkach, faworyzuje zachodzenie metanacji<sup>[248]</sup>.

Z uwagi na różnice w powierzchni właściwej badanych układów (Tab. 10.2 w Rozdziale 10), obliczono szybkość konwersji CO oraz H<sub>2</sub> (znormalizowanej względem pola powierzchni przy zastosowaniu Równania III.10 w Aneksie III), a uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 11.4.

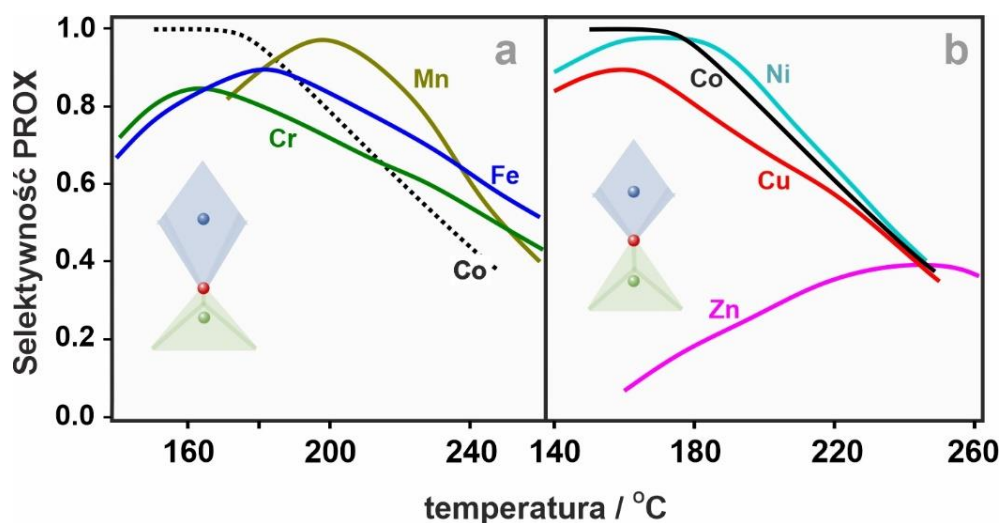




**Rys. 11.4** Profile szybkości konwersji CO (a), O<sub>2</sub> (b) oraz H<sub>2</sub> (c) w reakcji PROX na mieszanych katalizatorach spinelowych.

Analizując profile szybkości konwersji, można zauważyć istotny wpływ heterojonów, przy czym z wyjątkiem Cu–Co dochodzi do przesunięcia krzywych aktywności w kierunku wyższych temperatur. Interesującym faktem jest, iż pomijając spinele Fe–Co oraz Zn–Co, można stwierdzić, iż kolejność zarówno utleniania CO jak i H<sub>2</sub> pozostaje taka sama, przy czym w przypadku utleniania tlenku węgla przedstawiciele grupy spineli **A** (Cu–Co oraz Ni–Co), wykazują znacznie wyższą aktywność w porównaniu do przedstawicieli grupy spineli **B** (Mn–Co, Fe–Co oraz Cr–Co). Sekwencja profili szybkości konwersji O<sub>2</sub> (Rys. 11.4c), jest analogiczna do sekwencji obserwowanej dla utleniania CO. Ponadto, na końcowym etapie reakcji PROX można zauważyć znaczne spowolnienie szybkości konwersji tlenu przy równoczesnym, ciągłym przyspieszaniu utleniania wodoru. Wynika to z faktu, iż na tym etapie reakcji PROX zaczyna brakować O<sub>2</sub>, dlatego w procesie utleniania zaczynają brać udział aniony  $O_{pow}^{2-}$ .

Istotę preferencyjnego utleniania CO w strumieniu bogatym w wodór przedstawiają wykresy selektywności, przedstawione na Rys. 11.5. Selektywność została wyznaczona wg Równania III.11, Aneksie III<sup>[249]</sup>:

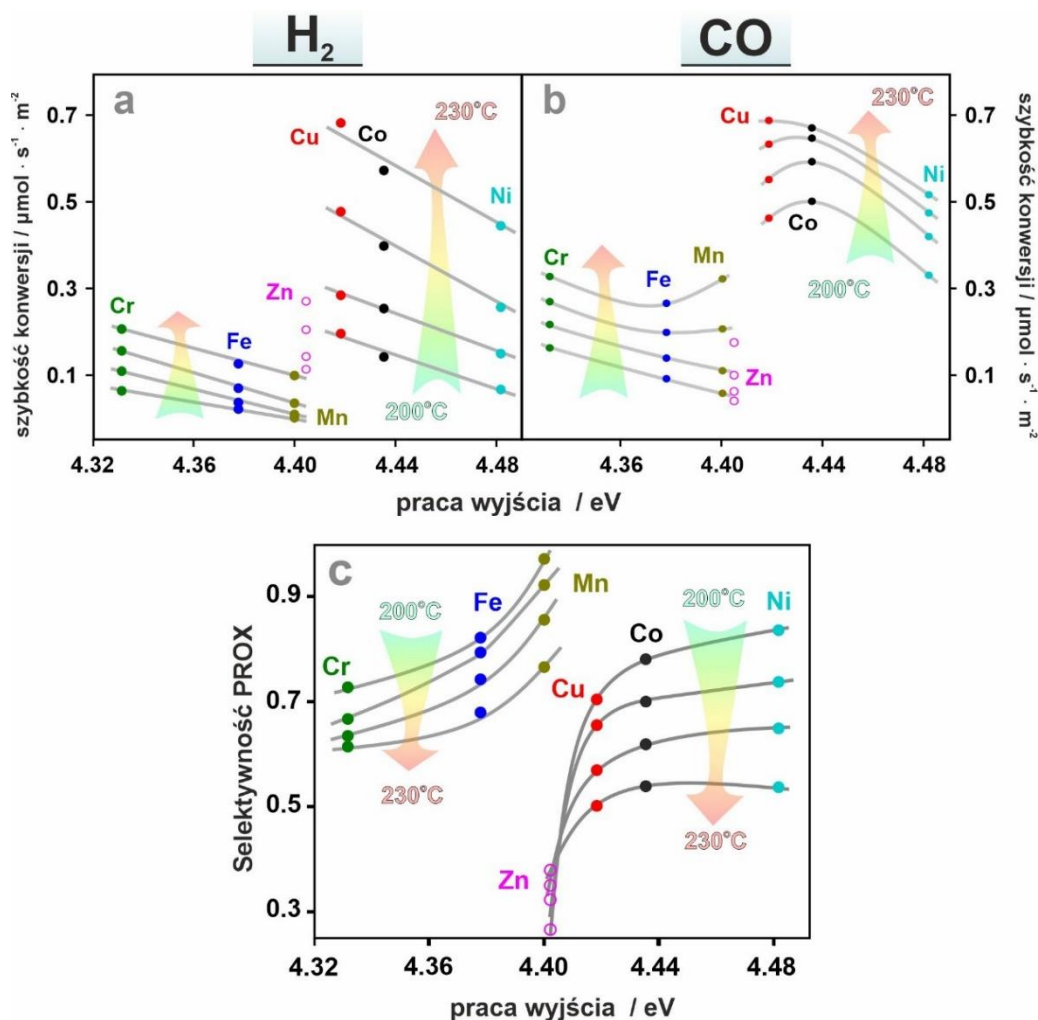


**Rys. 11.5** Selektywność katalizatorów z grupy spineli typu **B** (a) oraz spineli typu **A** (b).

Można zauważyć, iż profile selektywności katalizatorów przechodzą przez maksimum w szerokim zakresie temperatur 150–200°C. Wyjątek stanowi układ Zn–Co (Rys. 11.5b), dla którego obserwuje się o wiele niższą selektywność, z równoczesnym przesunięciem jej maksimum w kierunku wyższych temperatur. Dotowanie spinelu kobaltowego pogarsza jego selektywność w niskich temperaturach, jednakże powyżej 200°C, mieszane spinele Fe–Co oraz Mn–Co stają się bardziej selektywne (Rys. 11.5a). Jak można zauważyć na Rys. 11.4 oraz Rys. 11.5, wysoka selektywność bazowego  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wynika z dużego opóźnienia reakcji utleniania  $\text{H}_2$  względem utleniania CO. Dla grupy spineli typu **A**, ogólna selektywność spada w niższych temperaturach ( $T > 180^\circ\text{C}$ ) w porównaniu do spineli typu **B** ( $T > 200^\circ\text{C}$ ). Jest to związane z ułatwionym utlenianiem wodoru przez powierzchniowe aniony tlenu  $\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$ , a w konsekwencji stopniowym przyśpieszaniem reakcji metanacji. W kontekście układu Zn, przebieg selektywności sugeruje możliwość niskotemperaturowej hydroksylacji powierzchni jak również metanacji w wyższej temperaturze, na co wskazuje niska początkowa selektywność oraz odchylenie od stechiometrii 1:1 sięgające 10.3% dla przemiany CO w  $\text{CO}_2$ , (Rys. 11.3).

Analiza wyników, pozwoliła wyznaczyć korelację między aktywnością (wyrażoną przez szybkość konwersji reagentów) i selektywnością mieszanych spineli

a pracą wyjścia (Rys. 11.6). Ustalona korelacja dotyczy zakresu temperatur reakcji CO-PROX, w którym nie występuje powierzchniowa kontaminacja produktami przejściowymi (anionami węglanowymi, których mechanizm powstawania omówiono w dalszej części rozdziału)<sup>[74]</sup>.



**Rys. 11.6.** Wykresy zmian szybkości konwersji H<sub>2</sub> (a) i CO (b) oraz selektywności w funkcji pracy wyjścia mieszanych katalizatorów spinelowych w temperaturze: 200–230 °C.

Przedstawione wykresy ujawniają różnice w zachowaniu spineli grupy **A** i **B** podczas reakcji PROX. W przypadku utleniania wodoru, zauważyć można liniowy przebieg zależności aktywności od pracy wyjścia dla obu grup spineli, przy czym w grupie spineli **A**, wpływ pracy wyjścia jest większy. W przypadku utleniania CO, również widać jasny podział na katalizatory typu spineli **A** i **B**, przy czym nie jest on liniowy tak jak miało to miejsce przy utlenianiu H<sub>2</sub>. Szczególnie ciekawe zachowanie zaobserwowano porównując wyniki otrzymane dla katalizatorów Mn–Co (spinele **B**) oraz Cu–Co (spinele **A**). Przy niewielkiej różnicy pracy wyjścia widać drastyczny skok

aktywności, powiązany ze zmianami parametru tlenowego  $u$  ( $u_{Mn} = 0.0248$ ,  $u_{Cu} = 0.264$ ). Wyjątek stanowi tutaj układ Zn–Co, który wykazuje większą aktywność katalityczną w reakcji utleniania  $H_2$  niż CO. Związane to może być z nieredokсовym charakterem jonów  $Zn^{2+}$ , co z kolei przekłada się na podwyższenie energii centrum pasma  $O_{2p}$  względem metalicznego pasma  $M_{3d}$  (Rys. A V.3). Na Rys. 11.6c przedstawiono zależność selektywności, która w przypadku obu grup spineli rośnie wraz ze wzrostem pracy wyjścia. W przypadku spineli grupy **A**, można zauważyć gwałtowny spadek selektywności przy przejściu od Cu–Co do Zn–Co, co wiąże się z odwróceniem aktywności utleniania  $H_2$  względem utleniania CO.

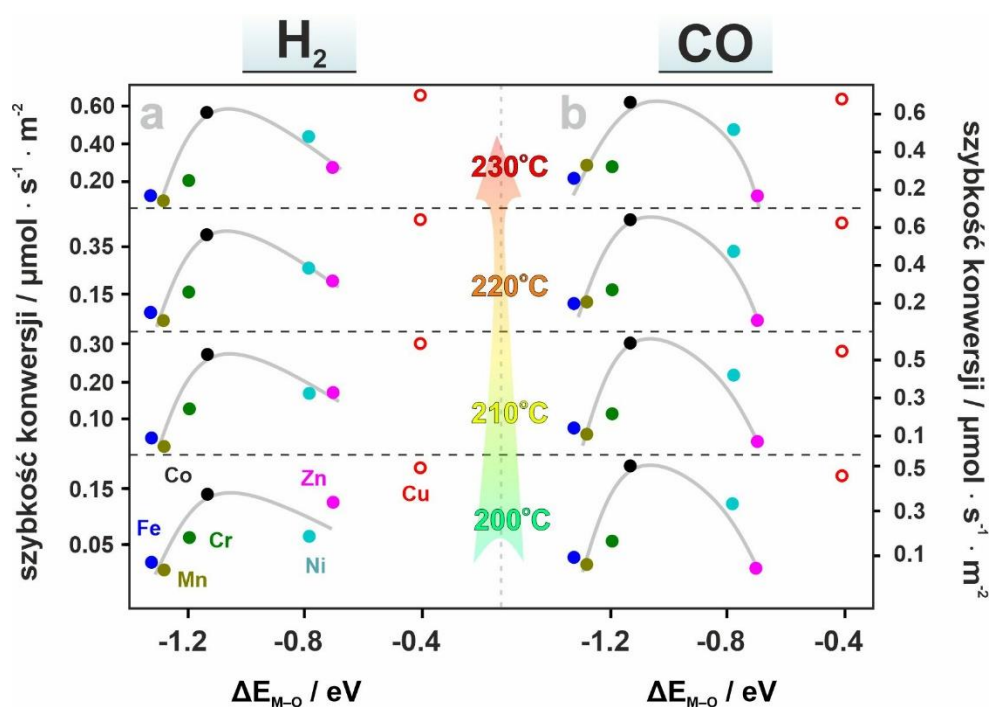
Porównując wyniki dla spineli Mn–Co i Zn–Co, można zauważyć diametralną różnicę w selektywności, przy niewielkiej różnicy w pracy wyjścia przy przejściu od spineli typu **A** do **B**. Jest to dowodem na to, że aktywność katalityczna jest związana z synergią wielu czynników, takich jak lokalizacja heterokationów (pozycje okta- lub tetraedryczne), ich charakter redokсовy a także parametry strukturalne ( $a$  i  $u$ ). Przekłada się to nie tylko na aktywację tlenu i cząsteczek reagentów, lecz również na powstawanie i stabilność produktów przejściowych reakcji CO-PROX, co zostało omówione poniżej.

### 11.3. Wpływ struktury elektronowej mieszanych spineli na aktywność

W tym Rozdziale przedstawiona została dyskusja aktywności katalitycznej mieszanych spineli oparta na ich strukturze pasmowej. Z analizy związku między strukturą elektronową i reaktywnością, wyłączony został układ Cu–Co, zważywszy na fakt znaczącej segregacji (17.7%) CuO z fazy spinelowej. Próbką ta nie została wykluczona z wcześniejszej dyskusji korelacji aktywności z pracą wyjścia, albowiem zmierzona eksperymentalnie wartość jest miarą wypadkowych właściwości elektronowych całego układu  $CuO|Cu_{0.92}Co_{2.08}O_4$  (Tab. 10.1), co potwierdza słuszność korelacji pracy wyjścia z aktywnością Rys. 11.6.

Zważywszy na fakt, iż w procesie CO-PROX, równolegle zachodzą reakcje utleniania CO i  $H_2$ , może dojść do współistnienia mechanizmów MvK (Marsa van

Krevelena) oraz LH (Langmuira-Hinshelwoda)<sup>[165,250]</sup>, co zostało omówione w dalszej części tego Rozdziału. Reaktywnymi formami tlenu, biorącymi udział w obu mechanizmach są odpowiednio powierzchniowe aniony  $O_{pow}^{2-}$  oraz suprafacjalne aktywne formy tlenowe  $O_{2(ads)}^-/O_{ads}^-$ . W dyskusji uzyskanych wyników, skupiono się na wpływie względnego położenia pasm  $O_{2p}$  oraz  $M_{3d}$  na aktywność i selektywność badanych spineli. W literaturze znaleźć można analogiczne wykorzystanie podobnego deskryptora w celu opisanie reakcji utleniania na katalizatorach spinelowych<sup>[242,251]</sup>. Wykorzystując dane przedstawione na Rys. A V.3 w Aneksie V, wyznaczona została zależność aktywności katalitycznej w procesach utleniania od parametru  $\Delta E_{M-O}$ . Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 11.7. Parametr  $\Delta E_{M-O}$  obliczono zgodnie z Równaniem 10.5 na podstawie różnicy energii centrum pasm  $O_{2p}$  oraz  $M_{3d}$ <sup>[120]</sup>.



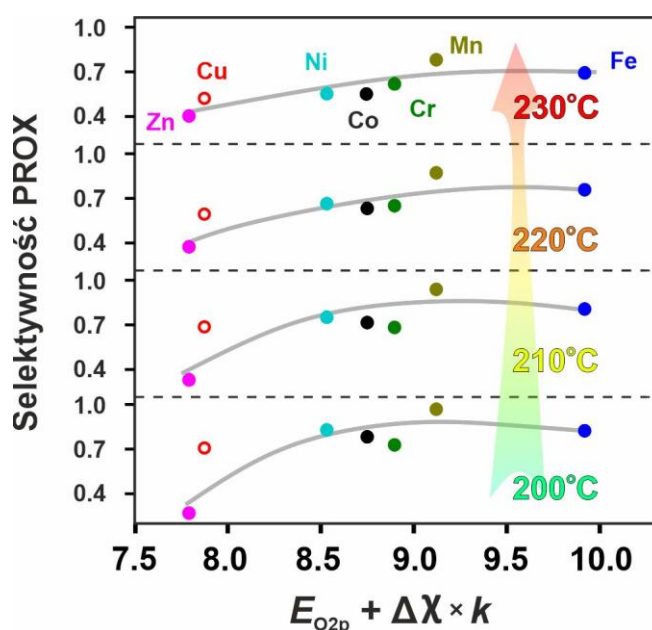
**Rys. 11.7** Szybkości konwersji H<sub>2</sub> (a) oraz CO (b) w reakcji CO-PROX na mieszanych katalizatorach spinelowych w funkcji różnicy położenia centrum energii pasm  $O_{2p}$  oraz  $M_{3d}$  dla zakresu temperatur: 200–230 °C.

Jak można zauważyć, struktura elektronowa katalizatorów spinelowych, reprezentowana przez pozycję centrów pasm metalicznego  $M_{3d}$  oraz tlenowego  $O_{2p}$  kontroluje efektywność zachodzących na powierzchni katalizatora reakcji utleniania. Na wykreślonych zależnościach, obserwuje się korelację przyjmującą wulkaniczny kształt, z wyraźnym maksimum szybkości konwersji dla  $Co_3O_4$ , przy czym, dla spineli należących do różnych grup obserwuje się inne zachowanie w stosunku do parametru

$\Delta E_{M-O}$ . Katalizatory należące do grupy spineli **B**, wykazują zbliżone wartości szybkości konwersji CO podczas gdy dla spineli **A**, zauważalne jest większe zróżnicowanie. Niemniej jednak, otrzymane wyniki wskazują na niemonotoniczną zależność szybkości konwersji w procesach utleniania H<sub>2</sub> i CO od względnego położenia centrum energii pasm O<sub>2p</sub> oraz M<sub>3d</sub> mieszanych spineli.

Jak wspomniano, z analizy wykluczona została próbka Cu–Co, prezentująca wysoką aktywność katalityczną (czerwone okręgi), co związane jest z wysoką segregacją CuO, który w sposób znaczący przyczynia się do poprawy aktywności w reakcjach utleniania CO i H<sub>2</sub>, maskując aktywność pochodzącą od samej fazy spinelowej<sup>[247,252,253]</sup>.

Wyznaczono również zależność selektywności w procesie PROX od parametru  $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$  (Rozdział 10.4, Równanie 10.8), a wyniki zaprezentowano na Rys. 11.8.



**Rys. 11.8** Selektywność procesu PROX badanych mieszanych katalizatorów spinelowych w funkcji parametru ( $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$ ) dla wybranych temperatur. Wyniki dla układu Cu zostały pominięte w wyznaczaniu ogólnego trendu (szara linia).

Przedstawione wyniki, wskazują na korelację między selektywnością, a położeniem centrum pasma O<sub>2p</sub> względem poziomu Fermiego oraz jonowością wiązania M–O, reprezentowaną przez człon  $k\Delta\chi$ . Wraz ze wzrostem temperatury, wzrasta liniowość obserwowanego trendu zgodnie ze wzrostem roli elektroprotocycznej aktywacji wodoru na powierzchni katalizatora, zachodzącej zgodnie z równaniem:

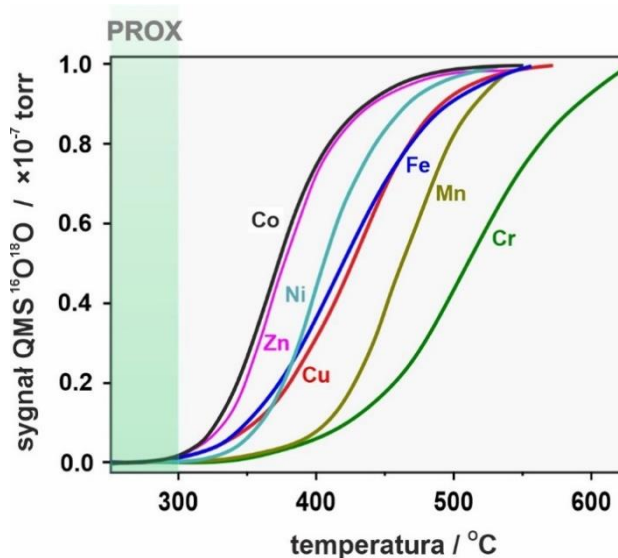


Wyjątkowe zachowanie układu Zn-Co, wynika z wyjątkowo wysokiego, położenia centrum pasma  $O_{2p}$  względem centrum pasma  $M_{3d}$ , z pozostawieniem oktaedrycznych kationów  $Co^{3+}$ [224]. Sprzyja to tworzeniu wakancji tlenowych, w warunkach obniżonej dostępności tlenu, a przez to w końcowym etapie reakcji wspomaga proces metanacji. Utlenianie wodoru, może również zachodzić poprzez oddziaływanie z suprafacjalnymi formami tlenowymi, pochodzącymi z adsorpcji  $O_2$ . Ścieżka ta dominuje w przypadku niskich temperatur ( $T < 190^\circ C$ ), szczególnie dla próbek należących do grupy spineli **A**, które charakteryzuje wysokie położenie centrum pasma metalicznego  $M 3d$  (co z kolei obniża pracę wyjścia). Podniesienie centrum pasma  $M 3d$ , promuje aktywację tlenu cząsteczkowego na powierzchni ułatwiając tworzenie się reaktywnych form tlenu superokso ( $O_2^-$ ) oraz perokso ( $O_2^{2-}$ ), na drodze interfacjalnego przeniesienia elektronu, co zostało potwierdzone obliczeniami DFT dla spinelu kobaltowego o eksponowanych ścianach (100) oraz (111)[38,127].

Jak już wspomniano, dramatyczne różnice w aktywnościach spineli dotowanych, szczególnie w przypadku Mn-Co oraz Zn-Co, reprezentujących odpowiednio grupy typ spineli **B** i **A**, wynikają z szeregu czynników natury strukturalnej (parametry sieciowe  $a$  i  $u$ ) jak i elektronowej. Kontrolowanie tych czynników umożliwia zmiany struktury pasmowej spineli i w rezultacie sterowanie mechanizmem reakcji PROX. Podniesienie energii pasm metalicznych powoduje obniżenie pracy wyjścia, co ułatwia interfacjalny transfer ładunku i aktywację tlenu, faworyzując mechanizm Langmuira-Hinshelwooda. Z kolei podniesienie centrum energii pasma tlenowego oraz zwiększenie charakteru jonowego wiązania M-O, powoduje obniżenie energii tworzenia wakancji tlenowych, co sprzyja mechanizmowi Marsa van Krevelena. Ostateczne rozstrzygnięcie udziału poszczególnych mechanizmów w procesie PROX na badanych materiałach, możliwe było poprzez przeprowadzenie szczegółowych eksperymentów katalitycznych z wykorzystaniem znaczących izotopowo reagentów.

## 11.4. Badania izotopowe

Przed przystąpieniem do właściwych badań przebiegu reakcji PROX, przeprowadzone zostały pomocnicze badania wymiany izotopowej  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  na powierzchni spineli mieszanych (Rys. 11.9). Miało to na celu ocenę procesów dysocjacyjnej aktywacji tlenu ( $\text{O}_2 + 2 * \rightarrow 2\text{O}^*$ ) oraz rekombinacji adatomów tlenu, prowadzącej do asocjacyjnej desorpcji  $\text{O}_2$  ( $2\text{O}^* \rightarrow \text{O}_2 + 2 *$ ). W przypadku wymiany izotopowej, procesy te można wyrazić ogólnie za pomocą następującego równania



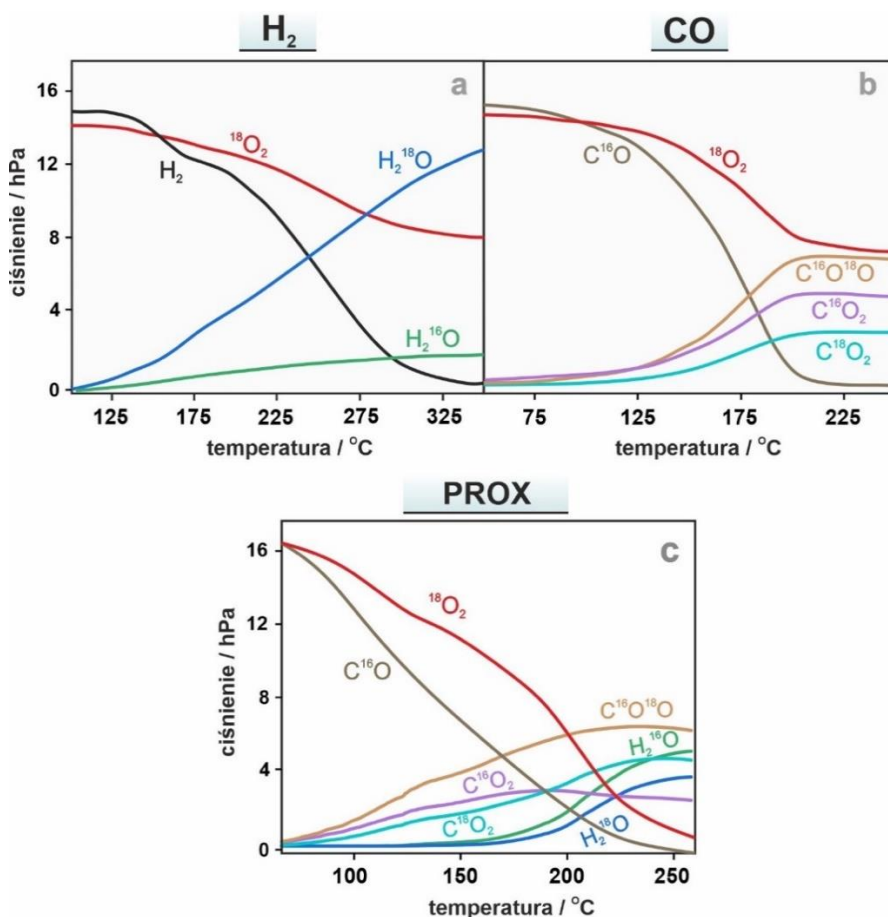
**Rys. 11.9** Wyniki temperaturowo-programowanej wymiany izotopowej  $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$  na mieszanych katalizatorach spinelowych. Zielonym obszarem zaznaczono okno temperaturowe procesu PROX.

Dla każdego katalizatora, reakcja rekombinacji tlenu (krzywa  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) zachodzi całkowicie w temperaturach poza oknem temperaturowym procesu PROX. Najbardziej aktywną fazą katalityczną jest niedotowany spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Wprowadzanie heterojonów do jego struktury, powoduje przesunięcie aktywności katalitycznej rekombinacji  $\text{O}_2$  w stronę wyższych temperatur, przy czym katalizatory z grupy spineli **A** wykazują zauważalnie wyższą aktywność niż z grupy spineli **B**. Spadek aktywności można zatem przypisać zwiększeniu parametru strukturalnego  $a$ , co znacząco utrudnia rekombinację tlenu<sup>[254]</sup>. Zwiększone odległości międzyatomowe utrudniają bowiem dyfuzję suprafacjalnych form tlenowych  $\text{O}_{ads}^-$ , co hamuje ich rekombinację, a w konsekwencji desorpcję  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Ponadto połączone krawędziami oktaedry,



stanowią główne korytarze dyfuzji  $O_{ads}^-$ , przez co proces ten z natury o redokсовym charakterze jest szczególnie czuły na domieszkowanie. W rezultacie katalizatory dotowane jonami Mn oraz Cr w pozycjach 16d, wykazują największe przesunięcie aktywności względem  $Co_3O_4$ . Efekt ten nie jest już tak silny w przypadku spinelu Zn-Co, gdzie jony  $Zn^{2+}$  lokują się głównie w pozycjach 8a.

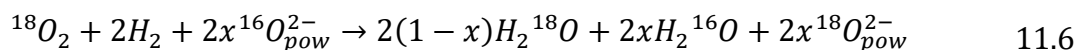
W celu dokładnego zbadania możliwych ścieżek procesu PROX, przeprowadzono szereg badań aktywności katalitycznej z wykorzystaniem  $^{18}O_2$  jako utleniacza, analizując temperaturową ewolucję produktów reakcji:  $C^{16}O$ ,  $C^{16}O^{18}O$ ,  $C^{18}O_2$ ,  $H_2^{16}O$  oraz  $H_2^{18}O$ . Wyniki utleniania  $H_2$  i CO (z osobna i w reakcji PROX) przeprowadzonego na bazowym układzie  $Co_3O_4$ , przedstawiono na Rys. 11.10.



**Rys. 11.10** Wyniki temperaturowo-programowanego utleniania  $H_2$  (a), CO (b) oraz reakcji PROX (c) w obecności  $^{18}O_2$  na spinelu  $Co_3^{16}O_4$ .

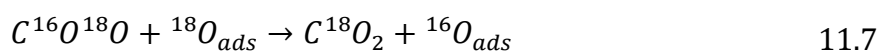
Jak można zauważyć na Rys. 11.10a, utlenianie wodoru za pomocą  $^{18}O_2$  prowadzi w głównej mierze do otrzymania  $H_2^{18}O$ , co sugeruje znaczny udział mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda lub/ oraz mechanizmu Eley-Rideala<sup>[77]</sup>.

Nieznaczną ilość powstającej również wody  $H_2^{16}O$ , może być wynikiem zanieczyszczenia  $^{18}O_2$  izotopomerami  $^{16}O_2$  i  $^{16}O^{18}O$  (zmierzona metodą QMS zawartość O-18 wynosi  $\sim 97\%$ ), jak również wymiany izotopowej między zaadsorbowanym  $^{18}O_{ads}^-$  a powierzchniowym  $^{16}O_{pow}^{2-}$ . Stąd, można założyć, że utlenianie wodoru zachodzi według Równania 11.6:



Stosunek ciśnień parcyjnych izotopomerów wody w temperaturze  $250\text{ }^\circ\text{C}$   $p_{H_2^{18}O}/p_{H_2^{16}O} = 4.7$ , co na podstawie Równania 11.6, wskazuje na udział tlenu powierzchniową tlenu  $^{16}O_{pow}^{2-}$  w reakcji na poziomie  $x = 0.18$ . Po korekcie w związku z zanieczyszczenia tlenem  $^{16}O_2$ , wartość  $x$  spada do 0.15.

Analizując skład izotopowy produktów utleniania  $C^{16}O$  przy pomocy  $^{18}O_2$  (Rys. 11.10b), obserwuje się następującą sekwencję powstających izotopomerów  $CO_2$ :  $p_{C^{16}O^{18}O} > p_{C^{16}O_2} > p_{C^{18}O_2}$ . Obecność  $C^{16}O_2$  może być wytłumaczona mechanizmem Marsa van Krevelena. Natomiast pojawienie się, „podwójnie” wymienionego  $C^{18}O_2$  może wynikać zarówno z dysocjacji  $C^{16}O$ , rozkładu powierzchniowych węglanów (produkt pośredni reakcji w ścieżce węglanowej) lub z reakcji wtórnej:

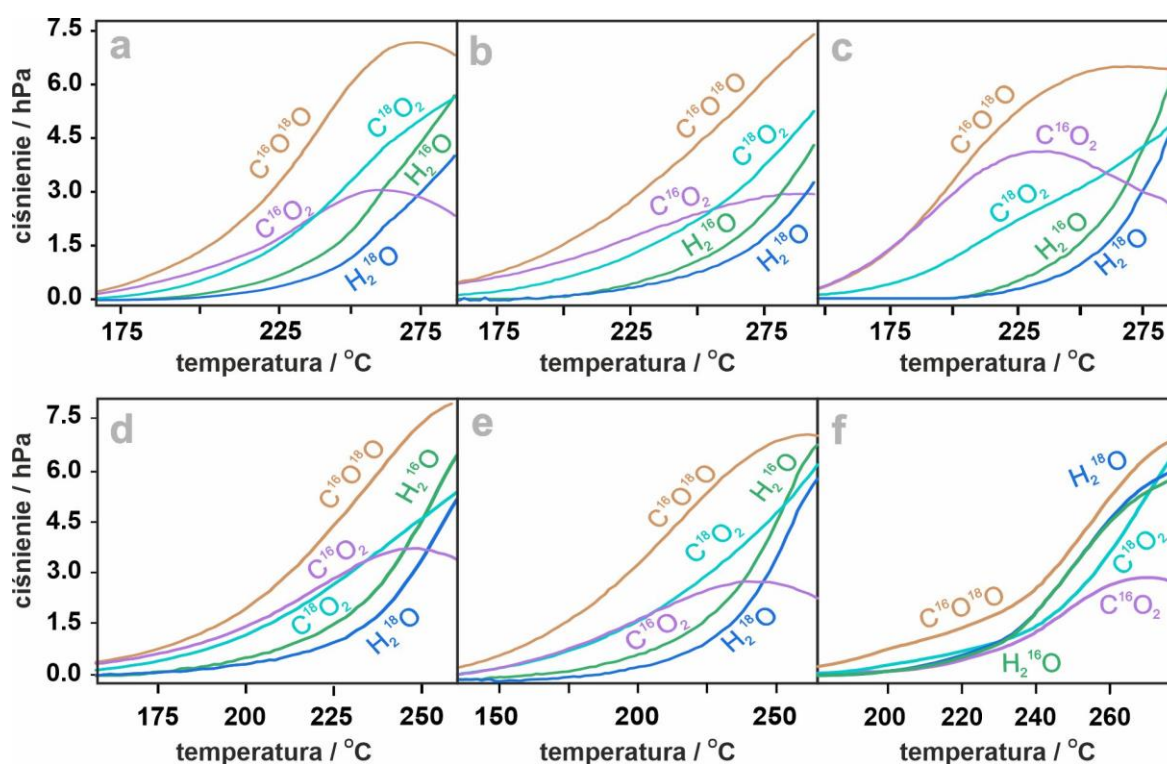


co zostało omówione poniżej.

Rys. 11.10c przedstawia przebieg procesu PROX z udziałem  $^{18}O_2$ . Przebieg sygnału wodoru pominięto z powodu zbyt wysokiego poziomu, co mogłoby wpłynąć na czytelność wykresu. Można zauważyć zmianę względnych ilości  $C^{16}O_2$  i  $C^{18}O_2$ , których profile w pewnym stopniu odwzorowują sytuację obserwowaną podczas utleniania czystego CO (Rys. 11.10b). Jednakże w temperaturze  $\sim 190^\circ\text{C}$  dochodzi do zamiany sekwencji  $p_{C^{16}O^{18}O} > p_{C^{18}O_2} > p_{C^{16}O_2}$ . W przypadku izotopomerów  $H_2O$ , widać przesunięcie sygnałów w kierunku wyższych temperatur w stosunku do izotopomerów dwutlenku węgla. Ponadto względny stosunek molowy powstających izotopomerów  $H_2O$  ( $p_{H_2^{16}O} > p_{H_2^{18}O}$ ) w całym zakresie badanych temperatur, nie odzwierciedla sytuacji z utleniania czystego  $H_2$  (Rys. 11.10a), które przebiega wzdłuż

ścieżki suprafacjalnej<sup>[77]</sup>. Przedstawione, wstępne badania izotopowe ukazują silny, wzajemny wpływ utleniania CO i H<sub>2</sub> podczas reakcji PROX. Skład izotopowy produktów, nie może zatem być otrzymany na drodze prostego sumowania profili otrzymanych podczas utleniania czystych reagentów, co świadczy o mechanicznie istotnym sprzężeniu pomiędzy tymi dwoma reakcjami.

W celu ewaluacji wpływu struktury i własności redoks katalizatora, analogiczne badania reakcji PROX z udziałem <sup>18</sup>O<sub>2</sub> wykonano na serii mieszanych spineli należących do grup **A** i **B**. Wyniki zostały przedstawione w postaci składu izotopowego produktów na Rys. 11.11.



**Rys. 11.11** Skład izotopowy produktów procesu PROX z wykorzystaniem <sup>18</sup>O<sub>2</sub> na katalizatorach z grupy spineli **B**: Cr-Co (a), Mn-Co (b), Fe-Co (c), oraz spineli **A**: Ni-Co (d), Cu-Co (e) i Zn-Co (f).

Z wyjątkiem spineli Cu-Co oraz Zn-Co, zaobserwować można w przybliżeniu powtarzalny schemat, w którym dominującym produktem jest mieszany C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, natomiast względne ilości powstających C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> i C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, zmieniają się w trakcie przebiegu reakcji. W zakresie temperatur ~190–230 °C,  $p_{C^{16}O_2} > p_{C^{18}O_2}$ , w wyższych temperaturach relacja ta ulega odwróceniu, w zależności od natury heterojonu. Wśród grupy spineli **B**, temperatura zmiany stosunku izotopomerów CO<sub>2</sub> wzrasta

w kolejności  $Cr-CO \rightarrow Mn-Co \rightarrow Fe-Co$ . Analizując grupę spineli A, dla układu Ni-Co, różnica między sygnałami  $C^{16}O_2$  i  $C^{18}O_2$  na początku trwania reakcji jest nieznaczna a wręcz zanika dla spinelu Cu-Co ( $p_{C^{16}O_2} \sim p_{C^{18}O_2}$ ). Powyżej temperatury 230 °C, izotopomer  $C^{18}O_2$  zaczyna stopniowo przeważać nad  $C^{16}O_2$ . Katalizator Zn-Co, ponownie prezentuje odmienną aktywność, wykazując większą preferencję do tworzenia  $C^{18}O_2$  niż  $C^{16}O_2$  w całym zakresie temperatur. W przypadku wody, izotopomer  $H_2^{16}O$ , prawie zawsze przeważa nad  $H_2^{18}O$ , znów z wyjątkiem spinelu Zn, gdzie  $p_{H_2^{16}O} \sim p_{H_2^{18}O}$ .

Biorąc pod uwagę znaczne różnice w przebiegu prostych reakcji utleniania  $H_2$  i CO i procesu PROX (Rys. 11.1 i Rys. 11.10), można wnioskować, iż dochodzi do sprzężenia pomiędzy występującymi mechanizmami utleniania z utworzeniem wspólnych produktów pośrednich, których transformacja warunkuje przebieg obu ścieżek utleniania. Jak zostanie to omówione w kolejnych Rozdziałach, powstawanie produktów wspólnego utleniania CO i  $H_2$  nie może być wytłumaczone w oparciu tylko o jeden mechanizm reakcji, działający w całym zakresie temperatur. W dalszej części tego Rozdziału, przeprowadzono dyskusję możliwych ścieżek reakcji, co następnie zostało poparte symulacjami zależności izotopowego składu molowego produktów od temperatury.

## 11.5. Rozważania mechanistyczne

### 11.5.1. Wprowadzenie

Na podstawie wyników reakcji PROX ze znaczącym izotopowo tlenem  $^{18}O_2$ , przeprowadzona została szczegółowa analiza możliwych ścieżek tej reakcji. Biorąc pod uwagę złożoność reakcji PROX, podczas mechanistycznej analizy skupiono się na następujących aspektach:

- konkurencji pomiędzy głównymi mechanizmami reakcji - Marsa van Krevelena i Langmuira-Hinshelwooda/Eleya-Rideala oraz oszacowanie quasi-ilościowego wkładu pochodzącego od każdego z nich
- identyfikacji produktu przejściowego sprzęgającego reakcje utleniania CO i  $H_2$
- stopniu wzbogacenia powierzchni katalizatora w izotop O-18
- możliwych równoległych reakcje utleniania

Ewaluacji poszczególnych czynników, dokonano poprzez analizę temperaturowych ewolucji składu molowego produktów PROX. Na potrzeby tej analizy, wprowadzono następujące parametry, umożliwiające jak najdokładniejsze dopasowanie opracowanego modelu reakcji CO-PROX do wyników eksperymentalnych:

- $x$  – wzbogacenie powierzchni katalizatora w atomy tlenu  $^{18}\text{O}$  (*vide* Równanie 11.6)
- $y$  – wymiana izotopowa pomiędzy produktami reakcji PROX a powierzchniowymi i suprafacjalnymi formami tlenu
- $z$  – ułamek molowy cząsteczek wodoru utlenianych podczas reakcji PROX (selektywność)
- $\delta_{16}$  – ułamek molowy O-16 w produktach, wyznaczony jako

$$\delta_{16} = \frac{p_{\%}(\text{C}^{16}\text{O}_2) + 0.5 \cdot p_{\%}(\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})}{p_{\%}(\text{C}^{16}\text{O}_2) + p_{\%}(\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}) + p_{\%}(\text{C}^{18}\text{O}_2)} \quad 11.8$$

gdzie:  $p_{\%}(i)$  – zawartość procentowa danego izotopomeru  $i$

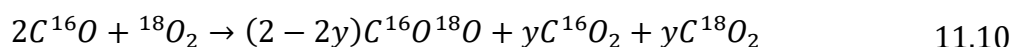
Istotnym krokiem, w analizowaniu składu izotopowego wynikającego z danego mechanizmu, była transformacja otrzymanych profili składu izotopowego produktów w funkcji temperatury wyników eksperymentalnych na zależność od selektywności. Dzięki wprowadzeniu parametru  $z$  (*vide infra* Równanie 11.11). Ponadto, skład izotopowy produktów reakcji biegnących wg schematów LH oraz ER jest taki sam, przez co nie jest możliwe rozróżnienie obu mechanizmów na podstawie otrzymanych wyników eksperymentalnych. Wobec tego w dalszych rozważaniach przyjęto oznaczenie zbiorcze LH/ER dla reakcji biegnących suprafacjalnie.

Zgodnie ze stechiometrią przyjęto, iż pojedyncza cząsteczka tlenu  $\text{O}_2$ , podczas reakcji utleniania tlenku węgla (II), wymaga obecności dwóch cząsteczek CO by całkowicie przereagować:

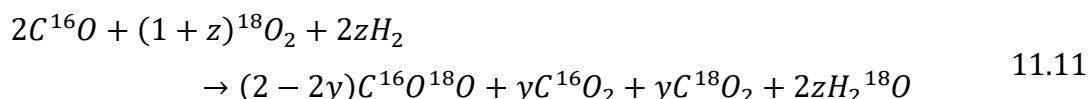


W rezultacie, proces ten może zostać podzielony na dwa pół-cykle, podczas których dwie cząsteczki CO mogą zostać utlenione taką samą lub inną ścieżką reakcji. Wymiana izotopowa powstałych produktów z reaktywnymi formami tlenowymi  $^{18}\text{O}$

na poziomie  $y \leq 0.5$ , może prowadzić do pojedynczej lub podwójnej wymiany, w efekcie czego równanie reakcji przybiera postać:



W przypadku występowania procesów o charakterze wyłącznie suprafacjalnym (LH/ER), wartość  $\delta_{16}(O_2) = 0.5$ , co wynika z faktu pochodzenia izotopu  $^{16}O$  jedynie z cząsteczki CO. Wszelkie odchylenia od wartości 0.5 świadczą o alternatywnych procesach biegnących równolegle. Wartość  $\delta_{16}(O_2) > 0.5$  sugeruje nadmiar  $^{16}O$ , pochodzący ze źródła innego niż reagenty wprowadzone do układu. Może to wynikać z udziału  $^{16}O_{pow}^{2-}$  katalizatora, co jest dowodem na wystąpienie mechanizmu MvK. Wartość  $\delta_{16}(O_2) < 0.5$  świadczy o tym, iż  $^{16}O$  może być konsumowany równocześnie podczas reakcji równoległych np. w utlenianiu  $H_2$ :



Jak wynika z powyższego równania, na drodze procesów suprafacjalnych w obecności  $^{18}O_2$  jako utleniacza, możliwe jest otrzymanie tylko jednego z dwóch izotopomerów wody ( $H_2^{18}O$ ). Pojawienie się izotopomeru  $H_2^{16}O$  w takich warunkach wskazuje na udział  $^{16}O_{pow}^{2-}$  w reakcji, jak również tlenu  $^{16}O$ , pochodzącego z  $C^{16}O$  (co zostało omówione w dalszych częściach tego Rozdziału).

### 11.5.2. Badania mechanizmu reakcji CO-PROX – Pomiary referencyjne

Dla rzetelnej analizy mechanistycznej interpretacji wyników, kluczowym jest rozpoznanie procesów wtórnych, wpływających na efekt końcowy prowadzonych reakcji (skład izotopowy produktów). Eksperymentalna ewaluacja możliwych procesów wtórnych pozwala odpowiedzieć na pytanie czy obserwowany skład izotopowy produktów odpowiada faktycznej reakcji PROX. W związku z tym przeprowadzono szereg referencyjnych reakcji izotopowych w różnych konfiguracjach na bazowym spinelu kobaltowym, a uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 11.1. Szczegóły dotyczące metodyki pomiarów referencyjnych omówiono w Aneksie VI.

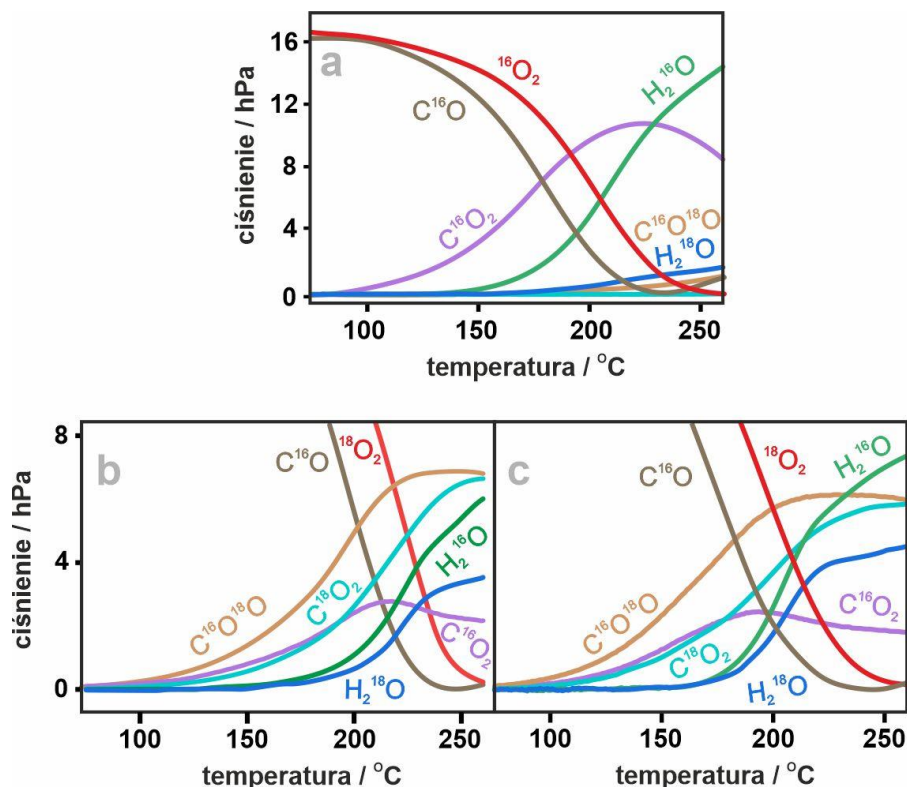
**Tab. 11.1** Zestawienie izotopowych pomiarów referencyjnych przeprowadzonych na spinelu kobaltowym ( $\text{Co}_3^{16}\text{O}_4$  oraz  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$ ) wraz z komentarzem.

Skład	Katalizator	Wynik	Komentarz
$\text{C}^{16}\text{O}_2$ + $^{18}\text{O}_2$	$\text{Co}_3^{16}\text{O}_4$		Brak zauważalnej wymiany izotopowej między $\text{CO}_2$ a $^{18}\text{O}_2$ w oknie temperaturowym procesu PROX ( $\gamma \sim 0$ )
$\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_{\text{ads}}/\text{Co}_3^{16}\text{O}_4$		Powyżej 150 °C → nieznaczna, powierzchniowa wymiana między $\text{C}^{16}\text{O}_2$ a reaktywnymi formami $^{18}\text{O}$ , osiągająca w maksymalnej temp. okna PROX ~3%. Intensywne piki przy 336 °C i 401 °C wskazują na udział $\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$ , o różnym otoczeniu chemicznym.
+ $\text{C}^{16}\text{O}_2$ (a) + $^{18}\text{O}_2$ (b);	$\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}/\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$ (a) lub $\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}/\text{Co}_3^{16}\text{O}_4$ (b)		nie odnotowano wymiany izotopowej zarówno między $\text{C}^{16}\text{O}_2$ i $\text{O}_{\text{ads}}^-$ a odpowiednio $\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}$ i $\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$ , powstały na skutek reakcji PROX (w oknie temp. PROX)
$\text{H}_2^{16}\text{O}$ + $^{18}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_{\text{ads}}/\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$		Brak lub nieznaczna wymiana między cząsteczkami $\text{H}_2\text{O}$ a zarówno suprafacjalnymi formami tlenu jak i anionami $\text{O}_{\text{pow}}^{2-}$
TPD- $\text{H}_2^{16}\text{O}$	$\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$		Niewielki pik desorpcyjny $\text{H}_2\text{O}$ w ~150 °C gdzie konwersja $\text{H}_2$ jest nadal nieznaczna. Wynikiem jest pomijalny wpływ związany z sorpcją wody na skład izotopowy produktów.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono zaniedbywalny udział ubocznych/wtórnych procesów wymiany izotopowej między suprafacjalnymi formami tlenu a produktami reakcji PROX (w tym  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{CO}_3^{2-}$ ), które mogłyby

istotnie wpłynąć na obserwowany skład izotopowy produktów, a przez to zaburzyć mechanistyczną interpretację. Jedynie, powyżej okna temperaturowego PROX, procesy te nasilają się wobec zwiększonej labilności powierzchniowych anionów tlenu.

W celu ewaluacji roli wspomnianych supra- i interfacjalnych ścieżek reakcji oraz ich wpływu na selektywne utlenianie CO, przeprowadzono badania procesu PROX z różnymi konfiguracjami izotopowo-znaczonych reagentów i spinelu kobaltowego. Wyniki przedstawiono na Rys. 11.12.



**Rys. 11.12** Wyniki temperaturowo-programowanej reakcji PROX w różnych konfiguracjach utleniacz–katalizator:  $^{16}\text{O}_2$  na  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$  (a),  $^{18}\text{O}_2$  na  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$  (b) oraz  $^{18}\text{O}_2$  na  $\text{Co}_3^{16}\text{O}_4$  (c).

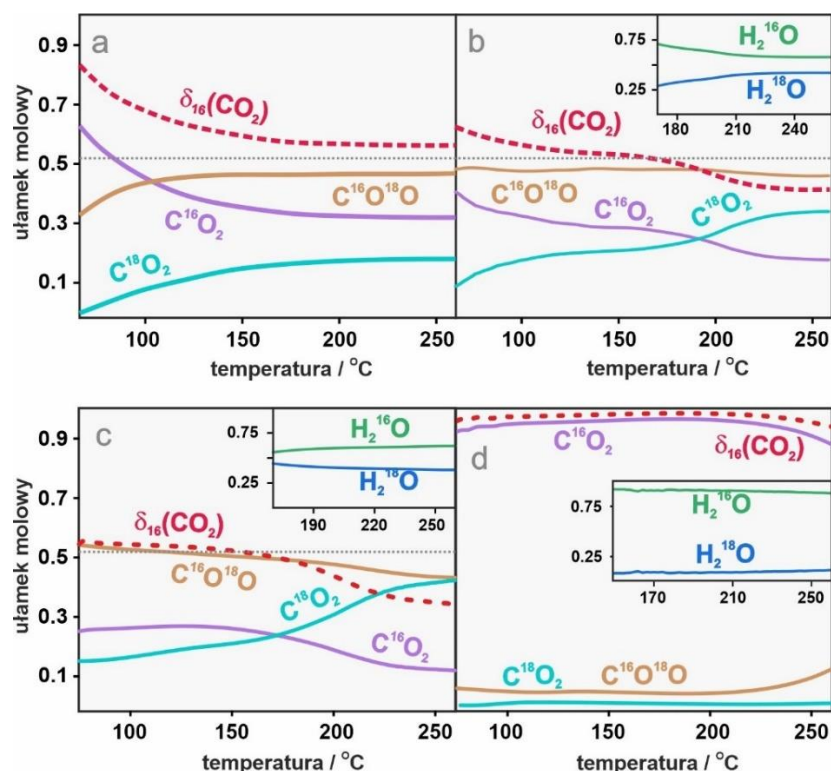
Rys. 11.12a przedstawia wyniki reakcji PROX, z udziałem  $^{16}\text{O}_2$  na powierzchni w pełni wzbogaconego izotopowo  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$ . Przewaga produktów zawierających izotop  $^{16}\text{O}$ , sugeruje dominujący udział ścieżki suprafacjalnej, szczególnie w niskich temperaturach reakcji. Na Rys. 11.12b, przedstawiono wyniki eksperymentu, w którym zbadano możliwy transfer O-16 z cząsteczki  $\text{C}^{16}\text{O}$  (będącej jedynym źródłem  $^{16}\text{O}$  w tym układzie), a wyprodukowaną cząsteczką wody. Nieoczekiwanie wysoki poziom izotopomeru  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (wyższy niż  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) jednoznacznie wskazuje na oddziaływanie między cząsteczkami  $\text{H}_2$  a produktami przejściowymi pochodzącymi z utleniania  $\text{C}^{16}\text{O}$ , jakimi są powierzchniowe jony węglanowe, przekształcane



w wodorowęglanowe. O udziale  $CO_3^{2-}$  można również wnioskować na podstawie tworzenia izotopomeru  $C^{16}O_2$  w reakcji PROX z  $^{18}O_2$ . Powstawanie produktów wzbogaconych jedynie w O-16 ( $C^{16}O_2$  oraz  $H_2^{16}O$ ), nie było by możliwe ze statystycznego punktu widzenia, w przypadku bezpośredniego utleniania cząsteczki  $C^{16}O$  tlenem  $^{18}O_2$ . Ponadto, wzbogacenie powierzchni katalizatora w reaktywne formy tlenu  $^{18}O_{pow}^{2-}$  spowodowało częściowe podniesienie sygnału  $C^{18}O_2$  kosztem pozostałych izotopomerów (Rys. 11.12c).

### 11.5.3. Analiza mechanistyczna reakcji CO-PROX

Rygorystyczna, kinetyczna analiza obserwowanej ewolucji składu izotopowego produktów w funkcji temperatury jest trudna z powodu mechanistycznego skomplikowania procesu PROX. W celu ułatwienia interpretacji, profile przedstawione na Rys. 11.10, Rys. 11.11 oraz Rys. 11.12 zostały przeliczone na skład molowy (Rys. 11.13 i Rys. 11.16), a dodatkowo obliczono profile zmian parametru  $\delta_{16}(CO_2)$  (linia przerywana).



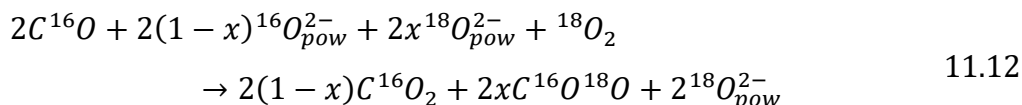
**Rys. 11.13** Molowy skład izotopowy w funkcji temperatury dla reakcji utleniania CO z  $^{18}O_2$  na  $Co_3^{16}O_4$  (a), reakcji PROX z  $^{18}O_2$  na  $Co_3^{16}O_4$  (b), PROX z  $^{18}O_2$  na  $Co_3^{18}O_4$  (c) oraz PROX z  $^{16}O_2$  na  $Co_3^{18}O_4$ . Wykresy w wstawkach przedstawiają skład izotopomerów  $H_2O$ .

Analizę izotopowych wyników przeprowadzono dla następujących postulowanych scenariuszy mechanistycznych:

- bezpośrednie utlenianie CO do CO<sub>2</sub> -mechanizm mieszany
- dysocjacja CO i utlenianie następcze produktów przejściowych
- utlenianie CO do CO<sub>2</sub> -mechanizm suprafacjalny
- pośrednie utlenianie CO do CO<sub>2</sub>, z utworzeniem powierzchniowego anionu węglanowego

### Mechanizm mieszany MvK-LH/ER: bezpośrednie utlenianie CO

Pomimo relatywnie niskich temperatur, wiele doniesień literaturowych wskazuje na bezpośrednie utlenianie CO do CO<sub>2</sub>, zachodzące głównie poprzez wakancyjny mechanizm Marsa van Krevelena<sup>[77]</sup>. Oznaczając stopień wymiany izotopowej z powierzchnią jako  $x$ , utlenianie CO można zapisać zgodnie z Równaniem 11.12:



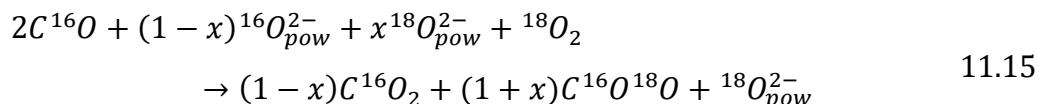
Powstające w wyniku reakcji utleniania CO za pomocą  $O_{pow}^{2-}$  wakancje tlenowe są uzupełniane gazowym O<sub>2</sub> w stosunku 2:1



Niemniej jednak, zakładając niskie powierzchniowe stężenie wakancji  $V_O$ , możliwe jest również uzupełnianie ich za pomocą tlenu z fazy gazowej w stosunku 1:1, przy równoczesnym utworzeniu form anionów  ${}^{18}O_{ads}^-$ :

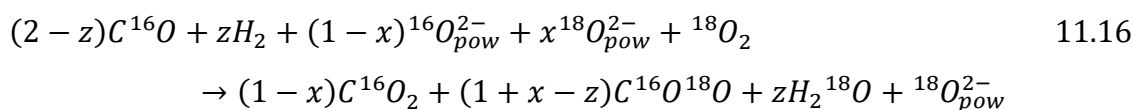


Zaadsorbowane reaktywne formy tlenu  ${}^{18}O_{ads}$ , mogą następnie reagować z cząsteczkami CO, a sumaryczną reakcję można zatem zapisać następującym równaniem:



Przedstawia ono związek pomiędzy interfacjalną reakcją MvK sprzężoną następnie z mechanizmem LH/ER, poprzez autogeniczne generowanie powierzchniowych form tlenu. Analiza przewidywanych parcjalnych ciśnień izotopomerów CO<sub>2</sub> wskazuje wówczas na relację  $p_{\%}(C^{16}O^{18}O) > p_{\%}(C^{16}O_2)$  i  $p_{\%}(C^{18}O_2) \sim 0$ , podczas gdy w klasycznym mechanizmie MvK (Równanie 11.12) ma miejsce sytuacja odwrotna  $p_{\%}(C^{16}O_2) > p_{\%}(C^{16}O^{18}O)$ , zakładając wzbogacenie powierzchni 0-18 na poziomie  $x < 0.5$ . Jak przedstawiono na Rys. 11.13a, oprócz wspomnianych izotopomerów C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> oraz C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, powstaje również C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, którego obecność nie wynika bezpośrednio z równań 11.12 i 11.15. Należy również zwrócić uwagę na podniesiony poziom parametru  $\delta_{16}$ , wynikający z udziału powierzchniowych anionów  $O_{pow}^{2-}$  spinelu w utlenianiu CO.

Rozważając reakcję PROX zachodzącą zgodnie z równaniem 11.16, powstające formy <sup>18</sup>O<sub>ads</sub>, mogą być konsumowane poprzez reakcję z cząsteczkami H<sub>2</sub> w konkurencji z CO, co prowadzi do powstawania H<sub>2</sub><sup>18</sup>O razem z C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> i C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>:



W konsekwencji, ułamek molowy C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, rośnie wraz ze spadkiem selektywności (wzrost udziału H<sub>2</sub>), podczas gdy udział C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O spada, stąd  $p_{\%}(C^{16}O_2) > p_{\%}(C^{16}O^{18}O)$  oraz  $p_{\%}(H_2^{18}O) \gg p_{\%}(H_2^{16}O)$  przy braku H<sub>2</sub><sup>16</sup>O. Ścieżka ta nadal nie przewiduje powstawania C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, jak również faktu, że w warunkach niskotemperaturowych (gdy wartości  $x$  i  $z$  są bliskie 0), spodziewana ilość izotopomerów dwutlenku węgla powinna być zbliżona. Wraz ze wzrostem temperatury, spada selektywność, a rośnie konsumpcja wodoru, co wg. Równania 11.16, prowadzi do przyrostu C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> kosztem C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, czego nie obserwuje się podczas eksperymentu (Rys. 11.13b).

Podsumowując, żadna z powyższych ścieżek nie prowadzi do rezultatów zbliżonych do wyników eksperymentalnych, przez co wyklucza się dominację ścieżki bezpośredniego utleniania CO do CO<sub>2</sub>. Analizując profile  $\delta_{16}(CO_2)$  na Rys. 11.13a i b, widać, iż obecność H<sub>2</sub> w procesie PROX, znacząco wpływa na względne ilości izotopomerów dwutlenku węgla, obniżając przy tym selektywność reakcji. Ponadto, utlenianie H<sub>2</sub> powoduje podwyższenie poziomu C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> w przeciwieństwie do poziomu

$C^{16}O_2$ , co przewiduje schemat oparty na mechanizmie Marsa van Krevelena (bądź też MvK z następczym etapem LH/ER – Równania 11.12 i 11.15). Skład izotopomerów wody ( $p_{\%}(H_2^{16}O) > p_{\%}(H_2^{18}O)$ ) także nie może być wytłumaczony w oparciu o powyższe schematy mechanistyczne.

### Mechanizm MvK-LH/ER: dysocjacja CO

Alternatywną ścieżką utleniania tlenku węgla (II) jest mechanizm bazujący na wstępnej dysocjacji cząsteczek CO na oktaedrycznych jonach  $Co^3$  przylegających do wakancji tlenowej ( $V_{0,20,1T}$ ), powstałej na skutek utleniania CO przez  $O_{pow}^{2-}$  [250]. Powstający w wyniku atom węgla utleniany może być zarówno przez  $O_{ads}$  jak również  $O_{pow}^{2-}$ . W rezultacie użycie  $^{18}O_2$  jako utleniacza, istotnie ogranicza tworzenie się mieszanej formy  $C^{16}O^{18}O$ . Przeprowadzone badania izotopowe dowiodły jednak powstawania zarówno  $C^{18}O_2$  jak i  $C^{16}O^{18}O$ , niezależnie od temperatury jak i rodzaju użytego katalizatora (Rys. 11.11), co wskazuje na niewielki udział wspomnianego mechanizmu w całkowitym przebiegu reakcji PROX. Ponadto obecne na powierzchni katalizatora atomy węgla, w warunkach wysokiego stężenia  $H_2$  i niskiego stężenia  $O_2$  (końcowa faza reakcji PROX) mogą ulegać reakcji uwodornienia do  $CH_4$ . Wyniki przedstawione na Rys. 11.3 ukazują jedynie niewielki ubytek  $CO_2$  (~10% dla Zn-CO) w stosunku do konwersji CO w warunkach niedoboru tlenu. Z powyższych rozważań wynika zatem iż dysocjacyjna ścieżka utleniania CO jest mało prawdopodobna.

### Mechanizm LH/ER – utlenianie suprafacjalne

Innym scenariuszem reakcji PROX jest bezpośrednie, suprafacjalne utlenianie cząsteczek CO do  $CO_2$ , za pomocą zaadsorbowanych (LH) lub z fazy gazowej (ER) cząsteczek  $^{18}O_2$ . Należy zaznaczyć, iż przeniesienia  $^{16}O$  na cząsteczkę  $H_2$  nie przewiduje się wówczas, zakładając oddzielne zachodzenie reakcji utleniania CO i  $H_2$  oraz ich konkurencję o dostępne zaadsorbowane reaktywne formy tlenu  $O_{2ads}/O_{ads}$ . W zakładanym mechanizmie skład izotopomerów wody  $p_{\%}(H_2^{18}O) \gg p_{\%}(H_2^{16}O)$ , obserwowany podczas utleniania czystego  $H_2$  (Rys. 11.10a), drastycznie różni się od składu otrzywanego w trakcie eksperymentów PROX

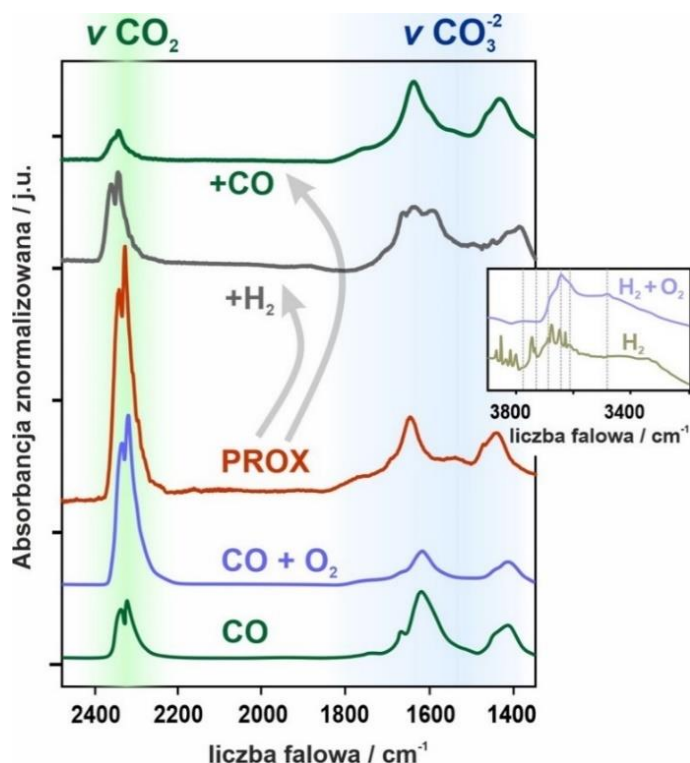
(  $p_{\%}(H_2^{18}O) < p_{\%}(H_2^{16}O)$  ). Mechanizm suprafacjalny prowadziłby również do równomolowego składu  $C^{16}O_2$  oraz  $C^{18}O_2$ , których wzajemne proporcje w rzeczywistości ewoluują wraz z temperaturą: na początku reakcji  $p_{\%}(C^{16}O_2) > p_{\%}(C^{18}O_2)$ , a w wyższej temperaturze ma miejsce inwersja:  $p_{\%}(C^{16}O_2) < p_{\%}(C^{18}O_2)$ . W rezultacie, prosty mechanizm LH/ER utleniania CO do  $CO_2$  nie wyjaśnia ewolucji składu izotopowego produktów reakcji PROX.

## Mechanizm węglanowy

Na tym etapie mechanistycznych rozważań, żadna z omawianych powyżej ścieżek nie prowadzi do właściwego odtworzenia składu izotopowego produktów reakcji PROX. W związku z tym kolejnym testowanym mechanizmie utleniania tlenku węgla (II) cząsteczkami  $O_2$ , założono tworzenia się powierzchniowych anionów węglanowych/wodorowęglanowych jako produktów pośrednich reakcji. W tym celu przeprowadzono badania przebiegu reakcji CO-PROX na powierzchni bazowego spinelu kobaltowego za pomocą spektroskopii IR (Rys. 11.14).

Dowodem na tworzenie powierzchniowych jonów węglanowych ( $CO_3^{2-}$ ) i wodorowęglanowych ( $HCO_3^-$ ) w trakcie reakcji PROX są pasma przy 1645, 1605, 1545, 1470 oraz 1437  $cm^{-1}$  (Rys. 11.14)<sup>[255]</sup>. Charakterystyczne, intensywne pasmo przy 2350  $cm^{-1}$  można przypisać  $CO_2$ , przy czym należy wspomnieć, iż natychmiast zanika ono podczas zagazowania układu, co wskazuje na słabą sorpcję  $CO_2$  na powierzchni spinelu. Jak można zauważyć na Rys. 11.14, cząsteczki CO łatwo ulegają utlenieniu tworząc jony węglanowe, nawet bez dostępu utleniacza w fazie gazowej, co pozornie jest mocnym argumentem na rzecz mechanizmu Marsa van Krevelena.

Ponadto obserwuje się silną hydroksylację powierzchni, na co wskazują pojawiające się pasma w regionie 3700–3300  $cm^{-1}$  (Rys. 11.14). Obecność wodoru, wpływa znacznie na zredukowanie intensywności pasm węglanowych, co spowodowane jest powstawaniem wodorowęglanów, a nawet mrówczanów ( $HCOO^-$ ), na których obecność wskazują pasma przy odpowiednio 1585 oraz 1378  $cm^{-1}$  na Rys. 11.14 (widmo PROX +  $H_2$ )<sup>[256]</sup>.

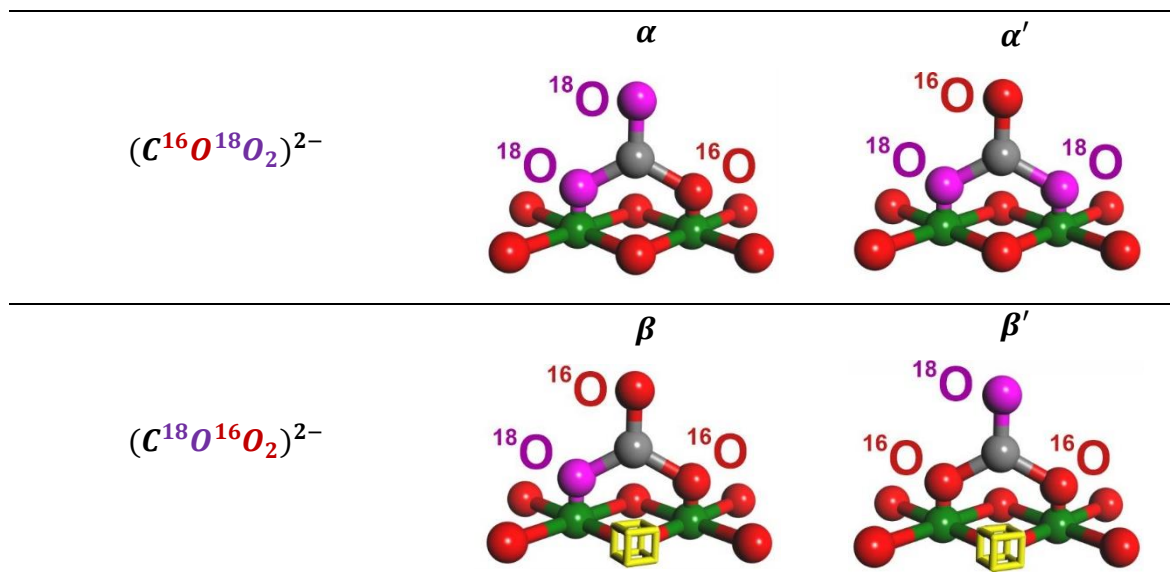


**Rys. 11.14** Widma IR zarejestrowane w temperaturze 250°C podczas oddziaływania  $\text{Co}_3\text{O}_4$  z CO, mieszaniną CO i O<sub>2</sub> oraz reagentami PROX, a następnie po wprowadzeniu H<sub>2</sub> i CO do układu po reakcji PROX. Rys. pomniejszony przedstawia widmo IR w zakresie pasm oscylacyjnych -OH.

Obserwowane formy węglanowe, wykazują trwałość na powierzchni spinelowej, wyniku tworzenia się mostkowych połączeń  $\text{Co}_{16d}^{3+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{Co}_{8a}^{2+}$ . Taka konfiguracja nie sprzyja postępowi dalszej reakcji PROX i pełni jedynie rolę spektatorów tej reakcji, co często postulowane jest w literaturze<sup>[257]</sup>. Znacznie bardziej labilne są mostkowe formy węglanowe z dwoma kationami oktaedrycznego kobaltu ( $\text{Co}_{16d}^{3+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{Co}_{16d}^{3+}$ ), które są właściwymi produktami przejściowymi (transduktami) reakcji i na ich powstawaniu oparto dalsze rozważania mechanistyczne<sup>[129]</sup>.

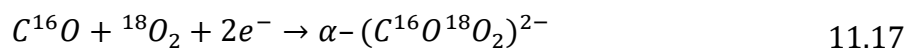
Pomiary IR dostarczyły ważnych informacji na temat tworzących się podczas reakcji PROX węglanowych produktów przejściowych. W badaniach izotopowych w wyniku oddziaływania pomiędzy cząsteczkami  $\text{C}^{16}\text{O}$  oraz  $^{18}\text{O}_2$ , możliwe jest utworzenie 6 różnych form powierzchniowych  $\text{CO}_3^{2-}$ , z czego 4 najważniejsze konfiguracje przedstawiono w Tab. 11.2.

**Tab. 11.2** Możliwe konfiguracje izotopowe powierzchniowych węglanów, różniące się dystrybucją atomów O-18 i O-16 oraz sposobem wiązania do oktaedrycznych kationów Co na powierzchni spinelu.

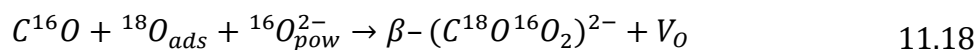


Powstawanie wymienionych powyżej form węglanowych wymaga udziału suprafacjalnych lub sieciowych atomów tlenu, przez co tworzenie odpowiednich konfiguracji izotopowych wynika z różnych mechanizmów reakcji:

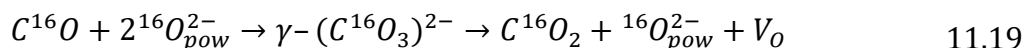
- podwójnie znaczone izotopowo forma  $CO_3^{2-}$  powstaje poprzez mechanizm suprafacjalny (LH/ER):



- pojedynczo znaczone forma  $CO_3^{2-}$  wynika z udziału powierzchniowych atomów tlenu  ${}^{16}O_{pow}^{2-}$  oraz reaktywnych form suprafacjalnych (mechanizm MvK-LH/ER):



- izotopomer  $C^{16}O_3^{2-}$ , wynika z czystego mechanizmu MvK:

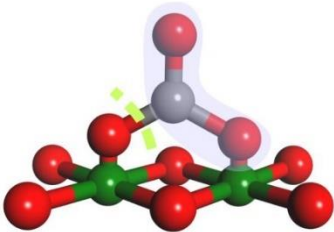
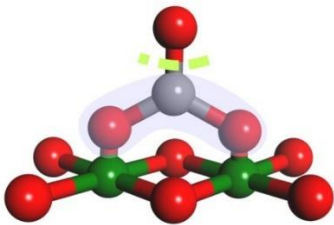


Jak to opisano w Równaniu 11.15, mechanizm MvK stanowi ścieżkę dla autogenicznego uruchamiania mechanizmu suprafacjalnego. Utworzone w pierwszym etapie wakancje tlenowe są wypełniane przez  ${}^{18}O_2$  z utworzeniem form ( ${}^{18}O_{ads}-{}^{18}O_{pow}^{2-}$ ), które biorą udział w utlenianiu kolejnej cząsteczki  $C^{16}O$ . Ponadto, poprzez dysocjację  $\gamma-(C^{16}O_3)^{2-}$ , powstaje izotopomer  $C^{16}O_2$ , którego nadmiar

obserwuje się szczególnie na początku reakcji. Całkowicie wzbogacone izotopowo formy  $\delta-$  ( $C^{18}O_3$ )<sup>2-</sup> zostały pominięte w dalszych rozważaniach ze względu na małe prawdopodobieństwo ich powstawania (cząsteczka CO musiałaby ulec dysocjacji, co wykluczono w Rozdziale powyżej), jak również z powodu braku spójności przewidywanego składu izotopowego reagentów z obserwowanymi wynikami.

W następnym kroku reakcji, utworzone aniony węglanowe ulegają dysocjacji. Niemniej w zależności od miejsca pęknięcia wiązania C–O jak również i stopnia wzbogacenia węglanu, możliwe są różne produkty dysocjacji co zostało przedstawione w Tab. 11.3 (wraz z możliwymi reakcjami następczymi).

**Tab. 11.3** Możliwe konfiguracje izotopowe powierzchniowych węglanów oraz produkty powstające w wyniku ich rozpadu wraz z podziałem na etapy. Oznaczenia w indeksie dolnym: p – dysocjacja przy powierzchni, t – dysocjacja przy O terminalnym.

Schemat rozpadu $CO_3^{2-}$ poprzez dysocjację wiązań C–O: (zaznaczoną zieloną linią przerywaną)	przy powierzchni.	terminalny				
	 ( $\alpha_p / \alpha'_p / \beta_p / \beta'_p$ )	 ( $\alpha_t / \alpha'_t / \beta_t / \beta'_t$ )				
Produkty						
opis	Etap I: rozpad węglanu	Etap II: reakcja reagentów z fazy gazowej z $O_{ads}$ z etapu I.		Etap I: atak reagentów z fazy gazowej na terminalny atom O węglanu		Etap II: Desorpcja produktu z powierzchni
konfiguracja powierzchniowego węglanu		$C^{16}O$	$H_2$	$C^{16}O$	$H_2$	
$\alpha-$ ( $C^{16}O^{18}O_2$ ) <sup>2-</sup>	$C^{18}O_2, {}^{16}O_{ads}$ $C^{16}O^{18}O, {}^{18}O_{ads}$	$C^{16}O_2$ $C^{16}O^{18}O$	$H_2 {}^{16}O$ $H_2 {}^{18}O$	$C^{16}O^{18}O$	$H_2 {}^{18}O$	$C^{16}O^{18}O$
$\alpha'-$ ( $C^{16}O^{18}O_2$ ) <sup>2-</sup>	$C^{16}O^{18}O, {}^{18}O_{ads}$	$C^{16}O^{18}O$	$H_2 {}^{18}O$	$C^{16}O_2$	$H_2 {}^{16}O$	$C^{18}O_2$
$\beta-$ ( $C^{18}O^{16}O_2$ ) <sup>2-</sup>	$C^{16}O_2, {}^{18}O_{ads}$ $C^{16}O^{18}O, {}^{16}O_{ads}$	$C^{16}O^{18}O$ $C^{16}O_2$	$H_2 {}^{18}O$ $H_2 {}^{16}O$	$C^{16}O_2$	$H_2 {}^{16}O$	$C^{16}O^{18}O$
$\beta'-$ ( $C^{18}O^{16}O_2$ ) <sup>2-</sup>	$C^{16}O^{18}O, {}^{16}O_{ads}$	$C^{16}O_2$	$H_2 {}^{16}O$	$C^{16}O^{18}O$	$H_2 {}^{18}O$	$C^{16}O_2$
$\gamma-$ ( $C^{16}O_3$ ) <sup>2-</sup>	$C^{16}O_2, {}^{16}O_{ads}$	$C^{16}O_2$	$H_2 {}^{16}O$	$C^{16}O_2$	$H_2 {}^{16}O$	$C^{16}O_2$
$\delta-$ ( $C^{18}O_3$ ) <sup>2-</sup>	$C^{18}O_2, {}^{18}O_{ads}$	$C^{16}O^{18}O$	$H_2 {}^{18}O$	$C^{16}O^{18}O$	$H_2 {}^{18}O$	$C^{18}O_2$



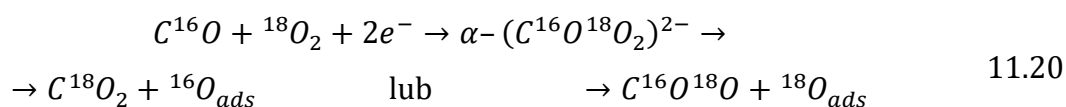
Możliwe są dwa sposoby rozpadu utworzonych anionów węglanowych. Pierwszy z nich zakłada dysocjację wiązania między atomem C a jednym z atomów O którym węglan jest związany z powierzchnią katalizatora (etap I). Dochodzi wtedy do utworzenia desorbującego z powierzchni CO<sub>2</sub> oraz post-węglanowego adatomu O<sub>ads</sub> dostępnego dla kolejnej cząsteczki CO (lub H<sub>2</sub>), zarówno zaadsorbowanej na powierzchni (LH) jak również reagującej bezpośrednio z fazy gazowej (ER), dając drugi produkt utleniania (etap II). Drugą ścieżką reakcji jest dysocjacja wiązania między C a terminalnym atomem O. W rezultacie cząsteczka CO lub H<sub>2</sub> (poprzez mechanizm ER), reaguje z węglanowym atomem tlenu (etap I), prowadząc do utworzenia na powierzchni CO<sub>2</sub> (etap II).

Jak widać, proponowana ścieżka węglanowa, daje szeroki wachlarz składu izotopomerów produktów reakcji PROX. Selekcja właściwych ścieżek reakcji w świetle wyników eksperymentalnych jest przedmiotem kolejnego Rozdziału.

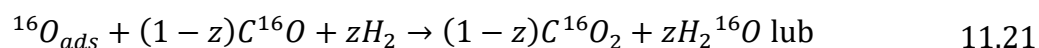
#### 11.5.4. Szczegółowa dyskusja wyników

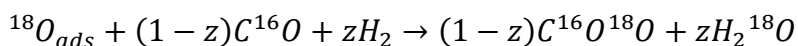
Szczegółowa analiza możliwych mechanizmów pozwoliła wytypować najbardziej realną główną ścieżkę reakcji PROX. Na podstawie rozważań fenomenologicznych, których wynikiem są przedstawione w Tab. 11.3 przewidywane składy izotopowe CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, oraz uwzględniając spadek selektywności ze wzrostem temperatury w wyniku równoległego utleniania H<sub>2</sub>, zaproponowano możliwe ścieżki reakcji biegnących podczas procesu CO-PROX. W konstruowaniu równań tych ścieżek, pominięto efekty omówione w Rozdziale 11.5.2.

Ścieżka LH/ER-  $\alpha_p$  (z udziałem  $\alpha-(C^{16}O^{18}O_2)^{2-}$ ), w której dochodzi do dysocjacji wiązania między atomem węgla a jednym z atomów mostkującego tlenu, może być wyrażona jako złożenie równań, opisujących etap I:

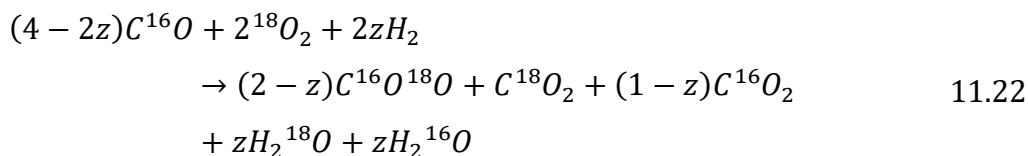


podczas którego, w wyniku dysocjacji węglanu powstaje adatom tlenu (<sup>16</sup>O<sub>ads</sub> lub <sup>18</sup>O<sub>ads</sub>), który w etapie II reaguje z CO i H<sub>2</sub>:

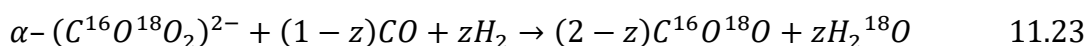




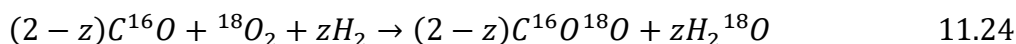
Równania te można zapisać sumarycznym wyrażeniem opisującym mechanizm LH/ER- $\alpha_p$  jako:



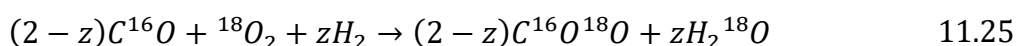
W przypadku rozpadu anionu węglanowego, poprzez dysocjację wiązania z tlenem terminalnym, atak reagentów z fazy gazowej zachodzi zgodnie z mechanizmem Eleya-Rideala:



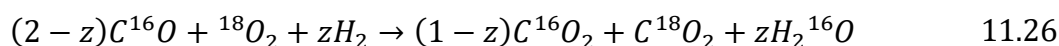
co w połączeniu z równaniem tworzenia węglanu- $\alpha$  (Równanie 11.17), daje sumaryczną reakcję opisującą mechanizm LH/ER- $\alpha_t$ :



W przypadku powstawania formy  $\alpha' - (\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2)^{2-}$ , można wyprowadzić analogiczne równania dla LH/ER -  $\alpha'_p$



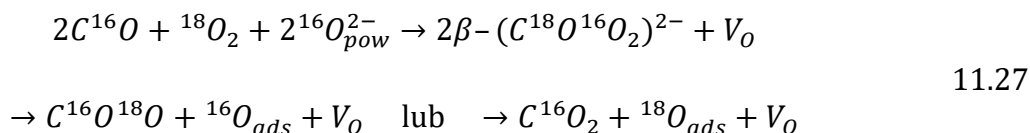
oraz LH/ER -  $\alpha'_t$ :



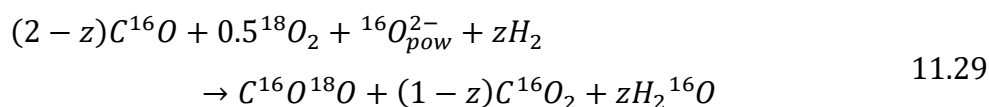
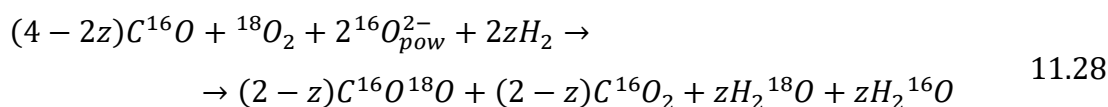
Należy zwrócić uwagę na mechanizmy opisane równaniami 11.25 oraz 11.26, gdyż w ich wyniku powstają wszystkie możliwe izotopomery dwutlenku węgla oraz wody, co zgadza się z opisem jakościowym otrzymywanych wyników. W kontekście ilościowym można zauważyć, iż mechanizm LH/ER- $\alpha_p$  prowadzi do  $p_{\%}(\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}) \geq p_{\%}(\text{C}^{18}\text{O}_2) \geq p_{\%}(\text{C}^{16}\text{O}_2)$  oraz do równo-molowej mieszaniny izotopomerów wody. Mechanizmy LH/ER- $\alpha'_p$  oraz LH/ER- $\alpha'_t$ , w wyniku których powstają jedynie  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  oraz  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , są jakościowo nierozróżnialne. Z kolei mechanizm LH/ER-  $\alpha'_t$

charakteryzuje  $p_{\%}(C^{18}O_2) > p_{\%}(C^{16}O_2)$  oraz brak  $C^{16}O^{18}O$  i znacznej izotopowo wody.

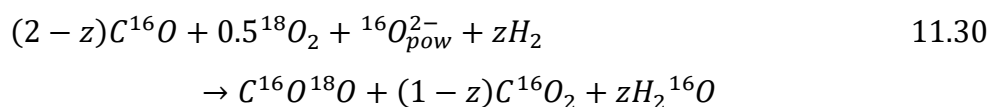
Powstawanie  $\beta-(C^{18}O^{16}O_2)^{2-}$  angażuje dodatkowo powierzchniowe atomy tlenu:



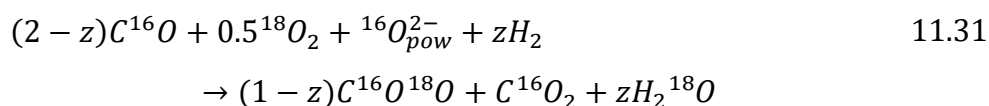
W etapie II atak reagentów z fazy gazowej na powstające w wyniku dysocjacji węgla adatomy  ${}^{16}O_{ads}$  lub  ${}^{18}O_{ads}$  zachodzi na takiej samej zasadzie jak to miało miejsce w przypadku  $\alpha-(C^{16}O^{18}O_2)^{2-}$ , co prowadzi do łączonego mechanizmu MvK-LH/ER- $\beta_p$  (Równanie 11.28) oraz  $\beta_t$  (Równanie 11.29):



Dla  $\beta'-(C^{18}O^{16}O_2)^{2-}$  analogiczne równania prowadzą do mechanizmu MvK-LH/ER- $\beta'_p$ :



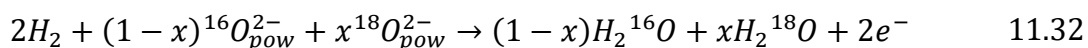
oraz MvK-LH/ER- $\beta'_t$ :



W przypadku mechanizmów  $\beta$  oraz  $\beta'$ , nie pojawia się  $C^{18}O_2$ , przez co udział izotopomerów  $C^{16}O_2$  oraz  $H_2{}^{18}O$  jest podwyższony. Ponadto ścieżki  $\beta_t$  oraz  $\beta'_p$ , są nierozróżnialne pod kątem składu izotopowego produktów. Ścieżki te mają szczególne znaczenie w warunkach wczesnego PROX, gdy temperatura reakcji jest niska. Na

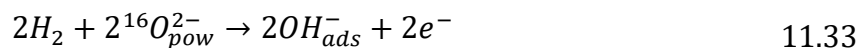
drodze mechanizmu  $\beta_p$  powstają równo molowe ilości  $C^{16}O^{18}O$  i  $C^{16}O_2$  jak również  $H_2^{16}O$  oraz  $H_2^{18}O$ .

Jak wspomniano, wodór może być również utleniany równolegle, co dodatkowo ma wpływ na obniżenie selektywności procesu PROX, przy czym reakcja ta może zachodzić poprzez mechanizm suprafacjalny (Równanie 11.6) jak i interfacjalny:



Ścieżka ta nie jest jednak preferowana w reakcji PROX, Uwidacznia się to poprzez sprzeczne z eksperymentem wzajemne proporcje izotopomerów  $H_2O$  w reakcji utleniania czystego  $H_2$  ( $p_{\%}H_2^{18}O \gg p_{\%}H_2^{16}O$ ), jak również wysoką barierę aktywacji wyrwania powierzchniowej cząsteczki wody (utworzonej wg. mechanizmu MvK przy udziale  $O_{pow}^{2-}$ )<sup>[16]</sup>.

Z tego względu, należy wspomnieć o możliwym mechanizmie elektroprotocznym utleniania  $H_2$ , podczas którego dochodzi do obserwowanej na Rys. 11.14 hydroksylacji powierzchni z przeniesieniem elektronów na orbitale 3d centrów kationowych:

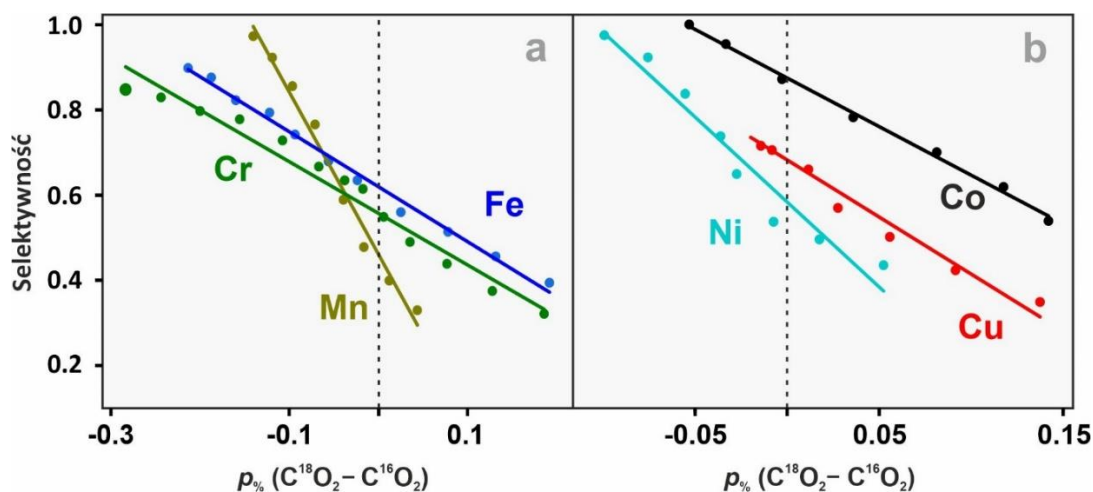


Ścieżka ta jest szczególnie prawdopodobna, gdy rośnie zasadowy charakter  $O_{pow}^{2-}$ . Z racji wysokiej bariery aktywacji (1.11 eV) wynikającej ze stabilności wiązania H-H, reakcja ta będzie miała szczególne znaczenie w wyższych temperaturach oraz przy spadku stężenia tlenu pod koniec reakcji PROX<sup>[70,77]</sup>.

Przedstawione powyżej rozważania, jasno wskazują, iż reakcja PROX nie jest wynikiem działania jedynie jednego mechanizmu. Skład molowy izotopomerów, nie może zostać opisany w całym zakresie temperatur jednym równaniem reakcji. Niemniej jednak, otrzymane profile ilościowe (11.11 i 11.14) oraz dowody spektroskopowe (11.12) jasno wskazują na dominujący udział mechanizmu suprafacjalnego z utworzeniem węglanowych form  $\alpha$  oraz  $\beta/\beta'$ .

Należy zaznaczyć, iż kluczową wskazówką na rzecz postulowanego, węglanowego mechanizmu, ukazującą również związek mechanistyczny pomiędzy ścieżkami utleniania tlenku węgla (II) i wodoru, jest przedstawiona na Rys. 11.15

korelacja selektywności z różnicą w powstających w reakcji PROX izotopomerów  $C^{18}O_2$  oraz  $C^{16}O_2$ .



**Rys. 11.15** Korelacja selektywności procesu PROX oraz rozstępu izotopowego form  $C^{18}O_2$  oraz  $C^{16}O_2$  dla katalizatorów z grupy spineli **B** (a) oraz spineli **A** (b). Dane dla temperatur zmieniających się co  $10\text{ }^\circ\text{C}$ .

Obserwowane liniowe zależności, dopasowane do szerokiego zakresu danych eksperymentalnych, wynikają wprost z Równania 11.22, a nachylenia zależą od rodzaju domieszki (w podziale na spinele typu **A** i **B**). Niewielkie odchylenia można przypisać zwiększającemu się udziałowi utleniania wodoru w reakcjach równoległych do głównego procesu PROX.

W celu racjonalizacji mechanizmu reakcji CO-PROX, wyniki eksperymentalne (ciśnienia parcjalne) dla mieszanych spineli, przedstawione na Rys. 11.11 przeliczono na ułamki molowe powstających izotopomerów  $CO_2$  i  $H_2O$  (Rys. 11.16).

W przypadku spineli typu **B** (Rys. 11.16a–c) można zauważyć powtarzającą się charakterystyczną zależność:

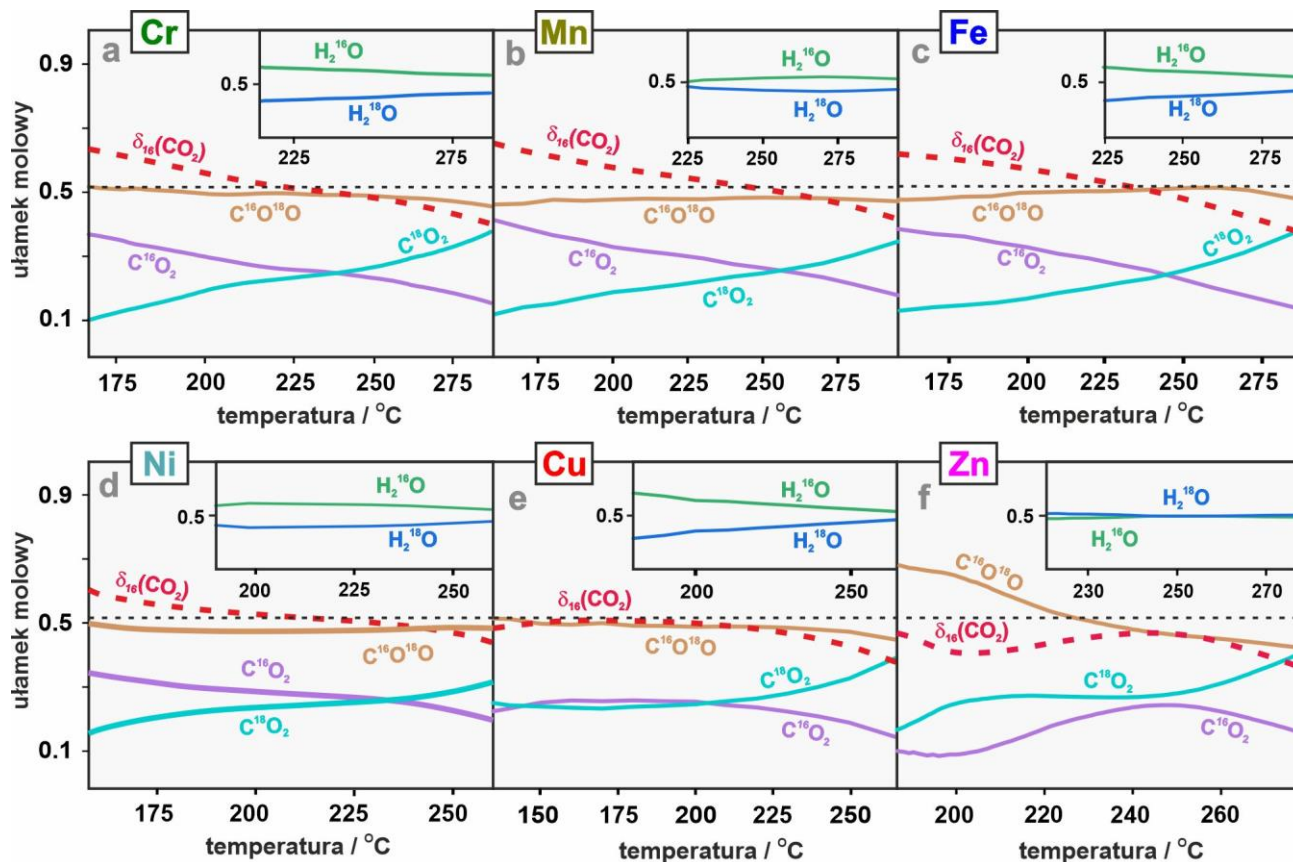
$$p_{\%}(C^{16}O^{18}O) \approx 0.5 > p_{\%}(C^{16}O_2) \gg p_{\%}(C^{18}O_2)$$

w niskich i średnich temperaturach oraz

$$p_{\%}(C^{16}O^{18}O) > p_{\%}(C^{18}O_2) \gg p_{\%}(C^{16}O_2)$$

w wysokich temperaturach, w których znacząco spada selektywność oraz dochodzi do inwersji między  $C^{16}O_2$  a  $C^{18}O_2$  (Rys. 11.15). Można zauważyć również zmniejszające się różnice między izotopomerami  $H_2O$ . W przypadku parametru  $\delta_{16}(CO_2)$ , widać jego

znacznym spadkiem wraz ze wzrostem temperatury wynikającym ze wzrostającego udziału równoległej reakcji utleniania  $H_2$ .



**Rys. 11.16** Molowy skład izotopowy produktów procesu PROX w funkcji temperatury dla katalizatorów z grupy spineli **B**: Cr-Co (a), Mn-Co (b), Fe-Co (c), oraz spineli **A**: Ni-Co (d), Cu-Co (e) i Zn-Co (f). Wykresy we wstawkach przedstawiają molowy skład izotopomerów  $H_2O$ .

Opisane zjawiska mogą być opisane poprzez równoczesny udział mechanizmów  $MvK-LH/ER-\beta_t$  oraz  $\beta'_p$  (Równania 11.29 i 11.30), odpowiedzialnego przede wszystkim za wysoką zawartość  $C^{16}O_2$ ,  $H_2^{16}O$ ,  $\delta_{16}(CO_2) > 0.515$  w fazie początkowej PROX, oraz inwersję izotopomerów  $CO_2$  w wyniku reakcji utleniania  $H_2$ . W miarę niedoboru tlenu w układzie, wzmacnia się udział mechanizmu elektroprotycznego, powodując silniejszy spadek wartości  $\delta_{16}(CO_2)$ . Wzrastająca zawartość  $C^{18}O_2$  kosztem  $C^{16}O_2$  wynika z faktu konkurencji między  $CO$  oraz  $H_2$  o suprafacjalne reaktywne formy tlenu i wynikającej z niej spadku selektywności, co pozostaje w zgodności z mechanizmem  $LH/ER-\alpha_p$  (Równanie 11.22).

Rys. 11.16d–f przedstawia wyniki dla spineli typu **A** do których należy również  $Co_3O_4$  (Rys. 11.13b). Przebieg profili ułamków molowych odpowiednich

izotopomerów jest zbliżony do odpowiednich profili obserwowanych dla spineli **B**, co sugeruje zbliżony udział tych samych ścieżek reakcji (LH/ER- $\alpha_p$  oraz MvK-LH/ER- $\beta_t/\beta'_p$ ). Jednakże w przypadku spineli Cu-Co oraz Zn-Co (a także Ni-Co), przebieg procesu PROX (szczególnie w niskich i średnich temperaturach) różni się. W przypadku układu Cu-Co, obserwowany jest stosunek:  $p_{\%}(C^{16}O^{18}O):p_{\%}(C^{16}O_2):p_{\%}(C^{18}O_2) \approx 2:1:1$ , w niskich i średnich temperaturach oraz wzrost  $C^{18}O_2$  kosztem  $C^{16}O_2$  w temperaturach końcowych reakcji. Parametr  $\delta_{16}(CO_2)$  długo utrzymujący się na poziomie  $\sim 0.515$  sugeruje brak lub nieznaczny udział sieciowego tlenu  $^{16}O_{pow}^{2-}$  w reakcji. Opisane zachowanie wskazuje na udział mechanizmu LH/ER- $\alpha_p$  z opóźnionym utlenianiem  $H_2$ . Dodatkowo, spadek selektywności dla spinelu Cu-Co (Rys. 11.5), pokrywa się z rozpoczynającym się spadkiem wartości  $\delta_{16}(CO_2)$  poniżej 0.515, co z kolei sugeruje niewielki udział mechanizmów MvK-LH/ER- $\beta_t/\beta'_p$ . Na szczególną uwagę zasługuje spinel Zn-Co, wykazujący unikalny przebieg procesu CO-PROX, w którym  $p_{\%}(C^{18}O_2) > p_{\%}(C^{16}O_2)$  oraz  $\delta_{16}(CO_2) \ll 0.515$ , w całym zakresie temperatur. Obserwowany przebieg wynika z faktu wczesnego utleniania  $H_2$ , co prowadzi do niskiej selektywności. Równo-molowe stężenia  $H_2^{16}O$  oraz  $H_2^{18}O$  wskazują na mechanizm LH/ER- $\alpha_p$  (11.22).

Warto zaznaczyć większą zmienność parametru  $\delta_{16}(CO_2)$  w trakcie reakcji w przypadku spineli grupy **B** w porównaniu do spineli **A** (Rys. 11.16). Większe zmiany oraz mocniejszy spadek wartości tego parametru w wysokich temperaturach, wskazuje na udział tlenu sieciowego  $O_{pow}^{2-}$ , wynikający z większego wkładu MvK do ogólnego mechanizmu reakcji CO-PROX. Fakt ten można powiązać ze zwiększeniem parametru strukturalnego  $a$  (Rys. 10.9), w wyniku czego dochodzi do obniżenia stałej Madelunga i destabilizacji anionów  $O_{pow}^{2-}$ , co ułatwia ich ekstrakcję z powierzchni spinelu.

### 11.5.5. Symulacja składu izotopowego – rozstrzygnięcie mechanizmu PROX

Na przeprowadzanej powyżej dyskusji możliwych scenariuszy przebiegu reakcji CO-PROX, wytypowano dwa mechanizmy – LH/ER- $\alpha_p$  (Równanie 11.22) oraz

MvK-LH/ER- $\beta_t/\beta_p'$  (Równania 11.29-11.30), złożenie których dało najlepszą zgodność z eksperymentalnym składem izotopowym CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

W celu kwantyfikacji wyników, zmiany ułamków molowych znakowanych izotopowo produktów reakcji CO-PROX w funkcji temperatury (Rys. 11.16) zostały przekształcone w zależność ułamków molowych od parametru  $z$ , określającego selektywność procesu CO-PROX (Równanie 11.2). Wsymulowane na tej podstawie profile składu izotopowego, dopasowane do wyników eksperymentalnych (z interwałem co 10°C), zostały przedstawione w Tab. 11.4. W modelu uwzględniono również wkład od C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, wynikający z równoległej ścieżki MvK.

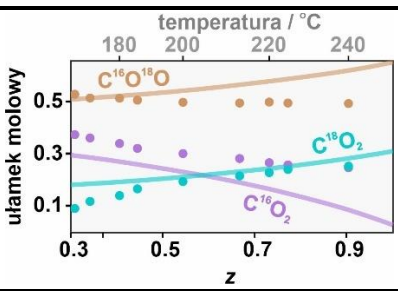
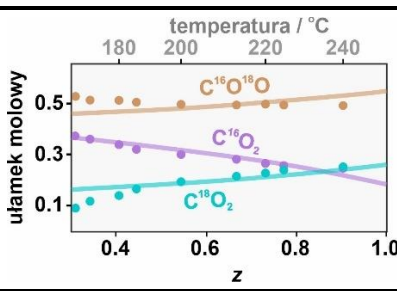
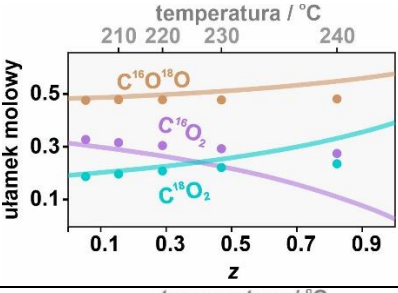
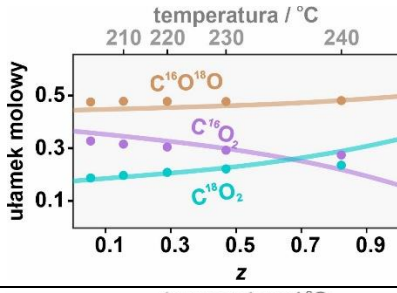
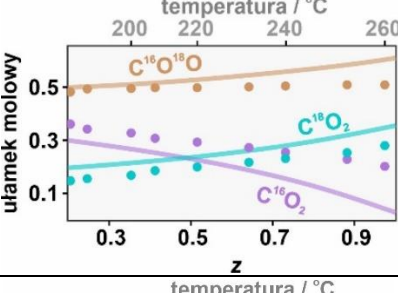
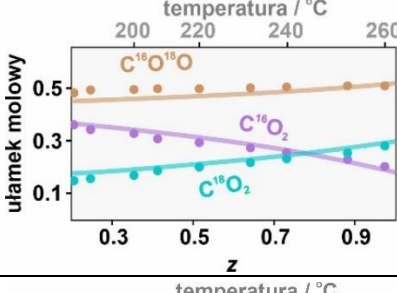
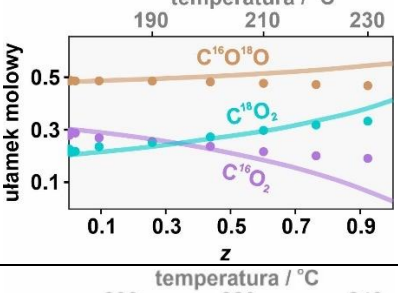
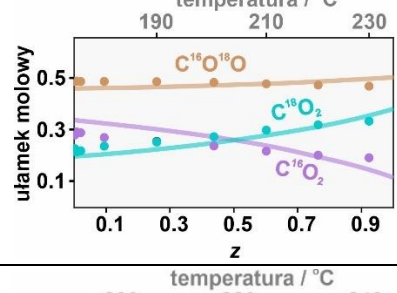
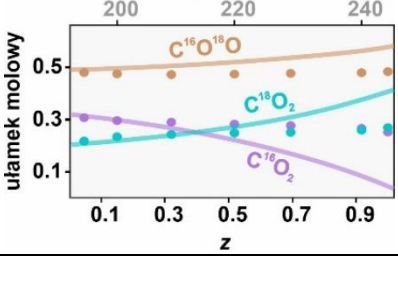
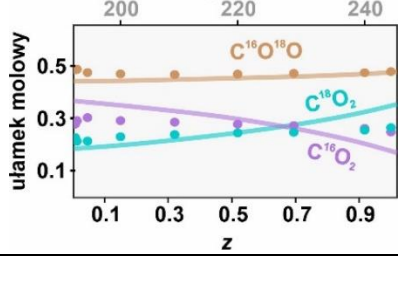
Na podstawie otrzymanych dopasowań można stwierdzić dobrą zgodność zaproponowanego modelu z wynikami eksperymentalnymi dla wszystkich badanych katalizatorów spinelowych. Analizując wyniki symulacji, można zauważyć mniejszy udział mechanizmu suprafacjalnego w przypadku spineli typu **B** (0.37–0.56) w porównaniu z grupą spineli **A** (0.56–0.83), co pozostaje w zgodzie z profilem parametru  $\delta_{16}(\text{CO}_2)$ . Warto podkreślić, że krytyczną rolę w kontekście dyskryminacji możliwych mechanizmów odegrało odtworzenie udziału poszczególnych izotopomerów H<sub>2</sub>O (Tab. 11.5).

Obserwowane odchylenia od przyjętego modelu zostały skorygowane poprzez dodatek C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> (zmieniający się w przedziale 0.15–0.23), który wynika z równoległego utleniania CO przez <sup>16</sup>O<sub>pow</sub><sup>2-</sup> na drodze mechanizmu MvK, postulowanego w literaturze [258]. W przypadku spinelu Zn-Co, należy zauważyć, iż wartość parametru  $z$  osiąga wartości  $> 1$ , co jest fizycznie niemożliwe. Niezgodność ta wynika z udziału równoległe biegnących reakcji utleniania wodoru, zgodnie z równaniami 11.32 oraz 11.33, przy jednoczesnym braku bezpośredniego utleniania CO poprzez aniony <sup>16</sup>O<sub>pow</sub><sup>2-</sup>.

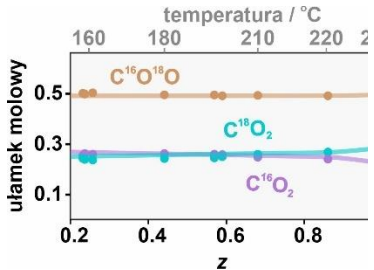
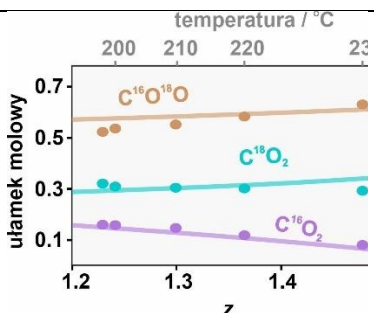
Podobną sytuację obserwuje się dla spinelu Cu-Co. Początkowy stosunek produktów  $p_{\%}(C^{16}O^{18}O) > p_{\%}(C^{16}O_2) \sim p_{\%}(C^{18}O_2)$ , w szerokim zakresie temperatur ( $T < 210^\circ\text{C}$ ), wynika z dominującego udziału mechanizmu suprafacjalnego LH/ER- $\alpha_p$  (Równanie 11.22), przy wciąż niskich wartościach parametru selektywności  $z$ .



**Tab. 11.4** Wyniki dopasowania symulowanego składu izotopowego produktów reakcji CO-PROX (linie ciągłe) do danych eksperymentalnych (kropki) otrzymane przez liniową kombinację równań (LH i MvK  $\beta_t$  i  $\beta_p'$ ) z uwzględnieniem dodatkowego wkładu do  $C^{16}O_2$  od ścieżki MvK (Równanie 11.19), wraz z ich wyznaczonym udziałem.

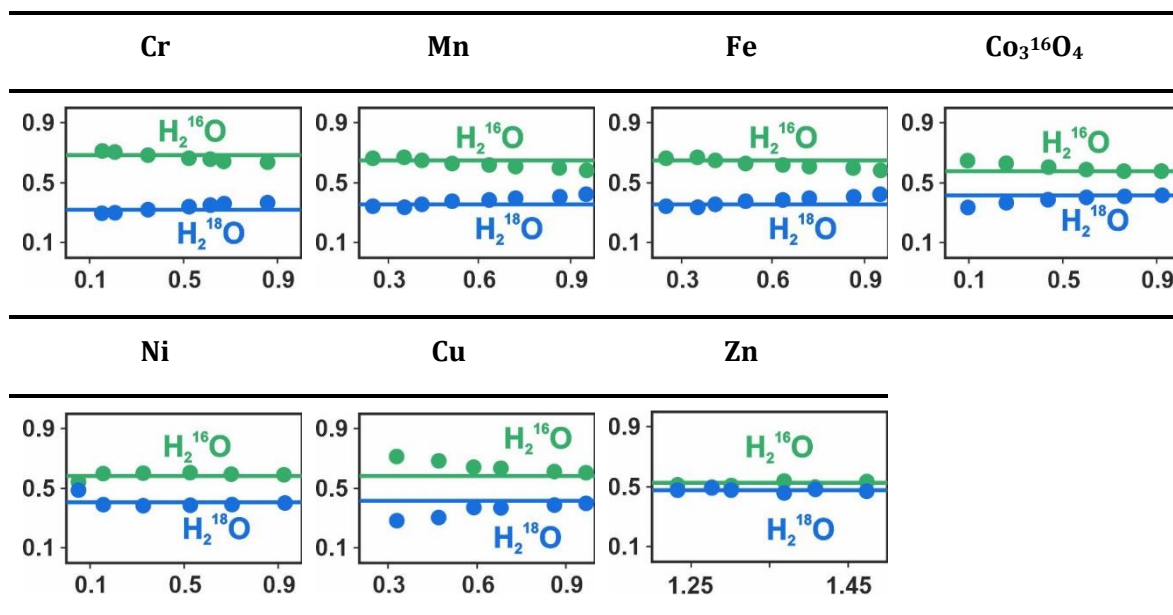
układ/ Nr. rys.	symulacja	symulacja + $^{16}CO_2$	Udział mechanizmów		
			LH/ER $-\alpha_p$	MvK- LH/ER $-\beta_t/\beta_p'$	+ $C^{16}O_2$
Cr-Co / Rys. 12.11a, Rys. 12.16a			0.37	0.41	0.22
Mn-Co / Rys. 12.11b, Rys. 12.16b			0.56	0.23	0.21
Fe-Co / Rys. 12.11c, Rys. 12.16c			0.46	0.32	0.22
Co $_3^{16}O_4$ / Rys. 12.10c, Rys. 12.13b			0.65	0.2	0.15
Ni-Co / Rys. 12.11d, Rys. 12.16d			0.56	0.21	0.23

Kontynuacja **Tab. 11.4.**

układ/ Nr. rys.	symulacja	symulacja + $^{16}\text{CO}_2$	Udział mechanizmów		
			LH/E R- $\alpha_p$	MvK- LH/E R- $\beta_t/\beta'_p$	+ $\text{C}^{16}\text{O}$ 2
Cu-Co / Rys. 12.11e, Rys. 12.16e		-	0.69	0.31	-
Zn-Co / Rys. 12.11f, Rys. 12.16f		-	0.83	0.17	-

W tym przypadku, spadek selektywności (wzrost  $z$  powyżej 1), może wynikać również ze zwiększonego równoległego utleniania  $\text{H}_2$ , ze względu na obecność wysegregowanej fazy  $\text{CuO}$ , aktywnej w reakcji utleniania wodoru. Ponadto, jej obecność nadaje katalizatorowi  $\text{Cu}$  charakter heterozłącza, co powoduje wczesną aktywację  $\text{H}_2$  na  $\text{CuO}$  i stopniowe przejście z suprafacjalnego mechanizmu LH/ER- $\alpha_p$  na MvK-LH/ER- $\beta_t/\beta'_p$ , potwierdzone poprzez „rozejście się” sygnałów  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  oraz  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ , gdzie wodór może brać udział w utlenianiu  $\text{CO}$  poprzez ścieżkę węglanową.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż na podstawie partycypacji mechanizmów dopasowanych do składu izotopowego  $\text{CO}_2$  (Tab. 11.4) możliwe było w każdym przypadku prawidłowe odtworzenie wzajemnych stosunków izotopomerów wody (Tab. 11.5), co ostatecznie potwierdza spójność uzyskanych wyników.

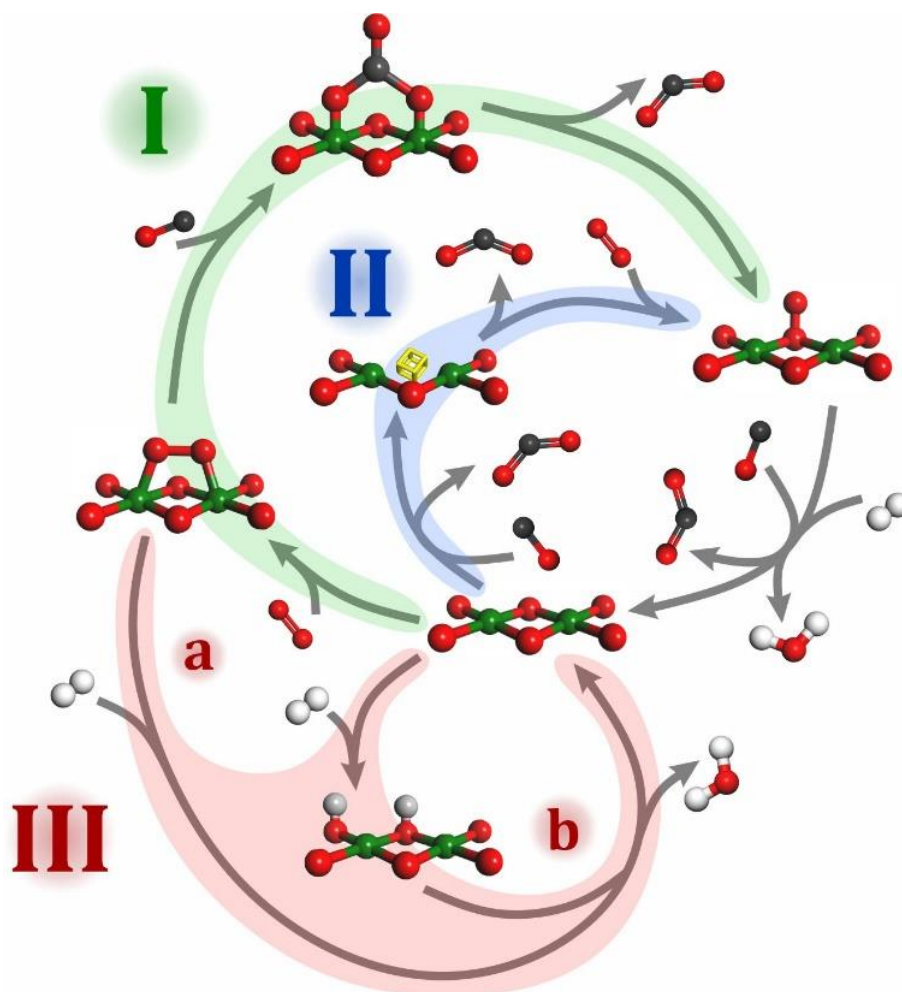
**Tab. 11.5** Dopasowanie symulowanych profili do wyników eksperymentalnych dla izotopomerów H<sub>2</sub>O.

### 11.5.6. Podsumowanie mechanizmu reakcji CO-PROX

Przeprowadzone rozważania mechanistyczne i modelowanie składu izotopowego produktów reakcji CO-PROX (Tab. 11.4) pozwoliły zrozumieć złożoność procesów zachodzących na powierzchni katalizatora spinelowego podczas preferencyjnego utleniania tlenku węgla (II) w strumieniu wodoru. Na tej podstawie opracowano ogólny schemat (Rys. 11.17) udziału wszystkich możliwych ścieżek reakcji, zachodzących z różnym prawdopodobieństwem, w zależności od aktualnych warunków reakcji PROX. Schemat ten stanowi oryginalne i kompleksowe ujęcie reakcji CO-PROX na katalizatorach spinelowych, gdyż według dotychczasowych doniesień literaturowych, główna ścieżka utleniania opiera się wyłącznie na mechanizmie MvK<sup>[53,74]</sup>. Jak wskazano, przebieg reakcji CO-PROX można podzielić na 3 pozornie odrębne ścieżki, które jak wynika z przeprowadzonych dyskusji interferują ze sobą.

Pierwszą ścieżkę (główną) stanowi mechanizm, podczas którego dochodzi do powstawania powierzchniowych węglanowych produktów pośrednich na drodze reakcji suprafacjalnej (LH/ER) lub interfacjalnej (MvK-LH/ER). Argumentami, przemawiającymi za obecnością tej ścieżki jest obserwowany transfer O-16 z cząsteczki C<sup>16</sup>O na H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, tworzenie się C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> kosztem spadku abundancji

izotopomeru  $C^{16}O_2$ , jak również krytyczny warunek  $H_2^{16}O > H_2^{18}O$ , gdy stosowanym utleniaczem był  $^{18}O_2$ .



**Rys. 11.17** Schemat ogólny procesu PROX na powierzchni katalizatorów spinelowych. I – ścieżka z utworzeniem powierzchniowych anionów węglanowych, II – bezpośrednie utlenianie CO tlenem  $O_{pow}^{2-}$  zgodnie z mechanizmem MvK oraz III – bezpośrednie utlenienie  $H_2$  obejmujące mechanizmu suprafacjalny (a) lub elektroprotyczny (b).

Druga możliwa ścieżka (jednak o niższej istotności) zakłada bezpośrednie utlenianie CO przez  $O_{pow}^{2-}$ , (MvK), za czym przemawia zwiększenie produkcji  $C^{16}O_2$  wraz ze spadkiem  $C^{16}O^{18}O$ . Trzecia ścieżka dotyczy możliwości równoległego utleniania  $H_2$  (zaadsorbowanego lub wprost z fazy gazowej) przy udziale suprafacjalnych reaktywnych form tlenu  $O_{ads}$  lub  $O_{pow}^{2-}$  (ścieżka elektroprotyczna), co prowadzi do spadku selektywności, szczególnie w przypadku spineli typu **B**. Za spadek selektywności w grupie spineli **A** odpowiadają zasadowe powierzchniowe aniony  $O_{pow}^{2-}$  charakteryzujące się zwiększoną aktywnością w reakcji elektroprotycznego utleniania  $H_2$ .

Przeprowadzone badania mechanizmu procesu PROX mają charakter analizy ilościowo przybliżonej. Celem ich udokładnienia należałoby prowadzić izotopowe pomiary kinetyczne oraz szczegółowe badania dynamiki powierzchniowych produktów przejściowych reakcji w trybach zarówno czasowych jak i temperaturowych. Niemniej jednak, przedstawiony mechanizm po raz pierwszy odsłania kompleksowy charakter przebiegu tej reakcji oraz jednoznaczne argumenty na rzecz kluczowej roli powierzchniowych węglanów jako centralnych produktów pośrednich reakcji CO-PROX.

## 12. Podsumowanie i najważniejsze wnioski

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, przeprowadzono badania związku pomiędzy strukturą, fasetowaniem powierzchni, właściwościami redokсовymi i elektronowymi a aktywnością katalityczną serii układów spinelowych na bazie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o różnej morfologii i składzie chemicznym (domieszkowanie jonami nieredokсовymi: Li, B, K oraz redokсовymi: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn). Właściwości katalityczne zbadano w reakcjach z udziałem małych cząsteczek utleniaczy ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ ) i reduktorów ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  oraz  $\text{H}_2$ ). Zastosowanie znakowania izotopowego umożliwiło zrozumienie roli suprafacjalnych (mechanizm Langmuira-Hinshelwooda/ Eleya-Rideala) i interfacjalnych (mechanizm Marsa van Krevelena) reaktywnych form tlenu na przebieg badanych reakcji w funkcji temperatury.

Opracowano optymalizację syntezy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o kontrolowanej morfologii kryształów (Rozdział 7). W tym celu przeprowadzono serię syntez metodą hydrotermalną, ze zmiennym stężeniem substratów  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{NaOH}$ . Analiza wyników XRD oraz badań mikroskopowych (TEM) i spektroskopowych RS/IR wykazała, że kształt kryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (zmieniający się od heksaedrów, przez kubooktaedry do oktaedrów) można kontrolować za pomocą stężenia reagentów, przy zachowaniu ich stałego stosunku molowego. Dokładniejsze badania wzrostu kryształów prowadzono na układach o jednorodnym fasetowaniu (100) i (111). Badania mechanistyczne prowadzono z zastosowaniem interwałów czasowych, na każdym etapie badając skład fazowy mieszaniny reakcyjnej metodami XRD, IR, RS, TEM. Wykazały one, że zmiana stężenia reagentów wpływa na utworzenie innej fazy pośredniej, na bazie, której dochodzi do topotaktycznej nukleacji kryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o zróżnicowanej morfologii. Kryształity heksaedryczne powstają z fazy  $(\text{Co}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3)_x)$ , natomiast oktaedryczne z mieszaniny  $\text{CoOOH}$  i  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ . Stężenie azotanu kobaltu ma krytyczny wpływ na formowanie się i wzrost  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Spinel o morfologii heksaedrycznej powstaje poprzez zorientowane przyłączenie nanometrycznych kryształitów o rozmiarach 4-5 nm w submikrometryczne mezokryształy, które w kolejnym etapie syntezy ulegają konsolidacji w dobrze wykształcone monokryształy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o jednorodnym fasetowaniu (100). Formowanie się kryształów oktaedrycznych początkowo odbywa się poprzez agregację nanokryształitów o kubooktaedrycznym kształcie. Następcze procesy hydrotermalnego

wytrawiania i rekrytalizacji prowadzą do powstawania submikrometrycznych kryształów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o fasetowaniu (111).

Katalizatory spinelowe o różnej morfologii zostały poddane badaniom wpływu fasetowania  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na redukowalność ( $\text{H}_2$ -TPR), aktywację tlenu cząsteczkowego (wymiana izotopowa  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ ) oraz utlenianie metanu. Analiza wyników  $\text{H}_2$ -TPR wykazała wpływ dwóch czynników, przy czym główny stanowił rozmiar ziaren (najmniejsze kryształy ulegają redukcji w najniższej temperaturze) natomiast czynnik wtórny stanowiło fasetowanie, przy czym redukowalność maleje w kolejności heksaedry > kuboooktaedry > oktaedry.

Istotną część tego etapu badań stanowiły testy utleniania metanu, podczas których kluczową rolę odegrało zastosowanie tlenu o zmieniającym się składzie izotopowym ( $^{16}\text{O}_2$  i  $^{18}\text{O}_2$ ). Pozwoliło to na rozróżnienie mechanizmów utleniania opartych na procesach z udziałem suprafacjalnych reaktywnych form tlenu (mechanizm Langmuira–Hinshelwooda/Elaya–Rideala) oraz intrafacjalnych anionów tlenowych (mechanizm Marsa van Krevelena). Wykazano ewolucję mechanizmu utleniania  $\text{CH}_4$  zachodzącego z udziałem powierzchniowych form  $\text{O}_{ads}^-$  (LH/ER), umożliwiających aktywację wiązania C–H w regionie nieskotemperaturowym oraz wzrastającym wraz z temperaturą udziałem anionów  $\text{O}_{pow}^{2-}$  (MvK). Wykazano, że  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o morfologii heksaedrycznej wykazuje wyższy udział mechanizmu MvK w porównaniu do spinelu o oktaedrycznym kształcie ziaren, w całym temperaturowym zakresie reakcji, zgodnie z wartościami energii tworzenia wakancji tlenowych  $V_{\text{O}_{20,1T}}$ .

Kolejny wątek poznawczy (Rozdział 9) stanowiło określenie wpływu domieszkowania kationami izo- ( $\text{B}^{3+}$ ) jak i aliowalentnymi ( $\text{Li}^+$ ) bazowego spinelu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Przeprowadzono przesiewowe badania aktywności katalitycznej w reakcjach utleniania  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  oraz rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ . Domieszkowanie jonami  $\text{B}^{3+}$  w każdej reakcji spowodowało obniżenie aktywności, w wyniku podstawienie redoksowo aktywnych jonów  $\text{Co}^{3+}$ , zlokalizowanych w pozycjach 16d przez kationy nieredoksowe. W przypadku domieszkowania litem, zaobserwowano spadek aktywności podczas utleniania  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  oraz jej poprawę w rozkładzie  $\text{N}_2\text{O}$ . Domieszkowanie jonami  $\text{Li}^+$  poddano dokładniejszym badaniom z udziałem dobrze zdefiniowanego spinelu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o kontrolowanej morfologii heksaedrycznej. Domieszkowanie przeprowadzono na dwa sposoby: metodą powierzchniowej impregnacji oraz dotowania objętościowego.

Metodami spektroskopii XAS oraz bezkontaktowego przewodnictwa elektrycznego wykazano różnice w mechanizmach wbudowania się heterojonów litu do struktury spinelowej. Impregnacja powierzchniowa powoduje lokalizację Li w pozycjach 8a, co prowadzi do relokacji  $\text{Co}^{2+}$  do pozycji 16c i redukcji kobaltu zlokalizowanego w pozycjach 16d:  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ . Domieszkowanie objętościowe prowadzi do lokalizacji  $\text{Li}^+$  w pozycjach 16d i utlenienia kobaltu:  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ . W rezultacie stosując odpowiednio dobraną metodę domieszkowania litem, możliwe było sterowanie procesami redoks w matrycy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

W rezultacie, jak to wykazano za pomocą pomiarów pracy wyjścia, sposób domieszkowania ma bezpośredni wpływ na pozycję poziomu Fermiego, umożliwiając kontrolowanie właściwości elektrodonorowych spinelu, a stąd aktywności w reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ . Podniesienie stopnia utlenienia jonów Co (dotowanie objętościowe) obniża bowiem poziom  $E_F$ , utrudniając interfacjalny transfer elektronu na cząsteczkę  $\text{N}_2\text{O}$  przez co aktywność katalityczna malała. Z kolei redukcja jonów kobaltu (dotowanie powierzchniowe), znacznie polepszała aktywność katalityczną przez podniesienie poziomu  $E_F$ , co ułatwia aktywację cząsteczki podtlenku azotu. Na podstawie wyników badań reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  w funkcji temperatury, czasu kontaktu i ciśnienia, wykazano wpływ autogenicznego zatrutowania powierzchni katalizatora ujemnie naładowanymi pośrednimi produktami reakcji,  $\text{O}_{ads}^-$ , na obniżenie aktywności katalitycznej. Najaktywniejszy układ domieszkowany litem (iLi2) poddano dekoracji powierzchniowej jonami  $\text{K}^+$ . Umożliwiło to obniżenie energii aktywacji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  przez równoczesne podniesienie poziomu Fermiego (celowane dotownie Li w pozycjach 16d) jak również i przeciwdziałanie powstawaniu powierzchniowego potencjału, stanowiącego barierę dla transferu elektronu, wynikającego z akumulacji ujemnego ładunku ( $\text{O}_{ads}^-$ ) na powierzchni. W rezultacie, synergiczny efekt podwójnego domieszkowania (Li + K) heksaedrycznego  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prowadził do znacznej poprawy aktywności w reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ .

Mieszane katalizatory spinelowe, domieszkowane heterojonami o charakterze redokсовym (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu oraz Zn) otrzymano na drodze syntezy spaliwowej (Rozdział 10). Metodę tę wybrano ze względu na dużo lepszą wydajność w porównaniu do syntezy hydrotermalnej oraz na lepszą czystość fazową i jednorodność morfologiczną otrzymanego spinelu w porównaniu do metody strąceniowej.



Systematyczna analiza składu chemicznego wnętrza i powierzchni mieszanych spineli (metodami XRF, XPS), składu fazowego metodą XRD (z szczegółową analizą dyfraktogramów metodą Rietvelda) oraz stanów walencyjno-koordynacyjnych domieszek (analiza XPS) pozwoliła na ilościowe określenie dystrybucji heterokationów w sieci spinelu. Na tej podstawie, biorąc pod uwagę lokowanie się domieszek oraz odkształcenia sieci krystalicznej wyróżniono grupę spineli-B (domieszkowanie Cr, Mn, oraz Fe głównie w pozycjach 16d), oraz spineli-A (domieszkowanie Ni, Cu oraz Zn głównie w pozycjach 8a). Przeprowadzono analizę wpływu domieszkowania na położenie centrum energii pasm 2p tlenu i 3d metalu w stosunku do poziomu Fermiego. Na tej podstawie zaproponowano deskryptor redukowalności powierzchni  $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$  (położenie pasma 2p O zmodyfikowane przez wkład od średniej elektroujemności spinelu). Wykazano, że temperatura początku redukcji wykazuje liniową zależność od  $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$  dla całej serii  $M_xCo_{3-x}O_4$ .

Związki pomiędzy strukturą elektronową a reaktywnością katalityczną mieszanych katalizatorów spinelowych zbadano na przykładzie reakcji selektywnego utleniania CO w strumieniu wodoru (CO-PROX) - Rozdział 11. Wyznaczona została korelacja pomiędzy szybkością utleniania H<sub>2</sub> oraz CO dla spineli grup A i B, od pracy wyjścia ( $\Phi$ ) oraz parametru  $\Delta E_{M-O}$  (różnica położenia centrum pasma 3d M i 2p O). Selektywność reakcji CO-PROX, podobnie jak redukowalność zależy z kolei deskryptora  $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$ . Celem określenia mechanizmu reakcji CO-PROX, przeprowadzono szeroko zakrojone badania katalityczne mieszanych spineli z wykorzystaniem znaczonego izotopowo <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Analiza składu izotopowego produktów reakcji, połączona z symulacją składu izotopowego produktów w funkcji selektywności, pozwoliła na identyfikację głównych i pobocznych ścieżek reakcji, kluczowych produktów pośrednich oraz przenikanie się mechanizmów LH/ER oraz MvK. Dokonano parametryzacji przebiegu reakcji PROX, zachodzącej poprzez ewolucję mechanizmów LH/ER- $\alpha_p$  oraz MvK-LH/ER-  $\beta_t / \beta'_p$ , indukowaną wzrostem temperatury. Rolę głównych produktów przejściowych w zaproponowanym mechanizmie odgrywają powierzchniowe aniony węglanowe, determinujące w zależności od ich aktualnej konfiguracji izotopowej skład izotopowy produktów. Obserwowana temperaturowa zależność selektywności od rozstępu izotopowego C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> oraz C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, oraz pełne odtworzenie eksperymentalnego składu izotopowego CO<sub>2</sub>

i H<sub>2</sub>O w funkcji selektywności dla całej serii mieszanych spineli, stanowi silny dowód słuszności postulowanego mechanizmu węglanowego jako ścieżki głównej reakcji PROX.

Poniżej zestawiono najważniejsze wnioski płynące z przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej badań oraz dyskusji uzyskanych wyników:

- 1) Wykazano, że na drodze syntezy hydrotermalnej możliwe jest skuteczne kontrolowanie morfologii i homogeniczności rozmiarów krystalitów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Określono optymalny stosunek substratów (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaOH = 2.7) oraz wpływ ich stężenia na kształt krystalitów. Stężenia mniejsze od 1.9 mol/dm<sup>3</sup> Co<sup>2+</sup> oraz 0.7 mol/dm<sup>3</sup> OH<sup>-</sup> faworyzują kryształy heksaedryczne, natomiast większe od 3.3 mol/dm<sup>3</sup> Co<sup>2+</sup> oraz 1.25 mol/dm<sup>3</sup> OH<sup>-</sup> kryształy oktaedryczne. Stężenia pośrednie prowadzą do powstawania kryształów kuboktaedrycznych.
- 2) Na podstawie badań izotopowych z użyciem <sup>18</sup>O<sub>2</sub> o zmiennym stężeniu, przeprowadzono kwantyfikację względnych udziałów mechanizmów Langmuira–Hinshelwoda/Eleya–Rideala i Marsa van Krevelena w funkcji temperatury dla utleniania metanu na katalizatorach Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o kontrolowanej heksa- i oktaedrycznej morfologii ziaren.
- 3) Wykazano, że lokalizacja heteroatomów litu w matrycy Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ma decydujący wpływ na stan redoksowy kobaltu. W przypadku obsadzania pozycji 8a (impregnacja) następuje redukcja jonów Co<sup>3+</sup> do Co<sup>2+</sup> w pozycjach 16d, natomiast wprowadzenie jonów litu w pozycje 16d prowadzi do utlenienia jonów Co<sup>3+</sup> do Co<sup>4+</sup>. Synergiczny efekt podwójnego domieszkowania jonami litu i potasu na szybkość rozkładu N<sub>2</sub>O wynika z podwyższenia poziomu Fermiego (redukcja Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> indukowana domieszkowaniem Li) oraz z niwelacji potencjału powierzchniowego, generowanego przez aniony O<sub>ads</sub><sup>-</sup> (dzięki przeciwnie skierowanym dipolom utworzonym przez kationy potasu).
- 4) Aktywność mieszanych spineli M<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) w reakcji PROX w funkcji różnicy położenia centrum pasma 2p tlenu i 3d metalu ( $\Delta E_{M-O}$ )

na charakter krzywej wulkanicznej, natomiast selektywność i redukowalność mieszanych spineli jest skorelowana z parametrem  $E_{O_{2p}} + k\Delta\chi$ . Wykazano, że mieszane spinele można podzielić (w zależności od odkształcenia połączonych wspólnym narożem oktaedrów i tetraedrów) na 2 klasy, A i B, różniące się charakterem zależności aktywności katalitycznej od pracy wyjścia i zaproponowanych deskryptorów reaktywności.

- 5) Na podstawie wyników kompleksowych badań izotopowej reakcji CO-PROX na mieszanych katalizatorach spinelowych, opracowano szczegółowy mechanizm selektywnego utleniania CO. Zidentyfikowano główne i poboczne ścieżki reakcji oraz wykazano po raz pierwszy, że powierzchniowe aniony węglanowe pełnią podwójną rolę zarówno kluczowych produktów przejściowych jak i spektatorów reakcji. Zaproponowany mechanizm reakcji został potwierdzony przez pełną zgodność wysymulowanej na jego podstawie ewolucji składu izotopowego produktów w funkcji selektywności z danymi eksperymentalnymi.

## ANEKS

## Aneks I

Tab. A I.1 Parametry strukturalne w sieci krystalicznej spinelu<sup>[100]</sup>.

Oznaczenie parametru w sieci	Odległość*	Komentarz
A <sub>8a</sub> -X <sub>32e</sub>	$\sqrt{3}a \left(u - \frac{1}{4}\right)$ , ccp: $\frac{\sqrt{3}}{8}a = 0.21651a$	długość wiązania pozycja 8a
A <sub>8a</sub> -A <sub>8a</sub> , A <sub>8a</sub> -A <sub>8b</sub>	$\frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.43301a$	odległości kationów w pozycjach 8a i 8b (wakancja w 8b) **
A <sub>8a</sub> -B <sub>16d</sub>	$\frac{\sqrt{11}}{8}a = 0.41458a$	odległość kationów 8a i 16d
A <sub>8a</sub> -B <sub>16c</sub> , A <sub>8b</sub> -B <sub>16d</sub>	$\frac{\sqrt{3}}{8}a = 0.21651a$	odległość między kationami 8a i 16d, (wakancje w 8b i 16c) **
B <sub>16d</sub> -X <sub>32e</sub>	$a \left[2 \left(u - \frac{3}{8}\right)^2 + \left(\frac{5}{8} - u\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$ , ccp: $\frac{1}{4}a = 0.2500a$	długość wiązania pozycja 16d
B <sub>16d</sub> -B <sub>16d</sub> , B <sub>16d</sub> -B <sub>16c</sub>	$\frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.35355a$	odległości kationów w pozycjach 16c i 16d
A <sub>8b</sub> -X <sub>32e</sub>	$\sqrt{3}a \left(\frac{1}{2} - u\right)$ , ccp: $\frac{\sqrt{3}}{8}a = 0.21651a$	długość wiązania w pozycji 8b (wakancja) **
B <sub>16c</sub> -X <sub>32e</sub>	$a \left[2 \left(u - \frac{3}{8}\right)^2 + \left(u - \frac{1}{8}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$ , ccp: $\frac{1}{4}a = 0.2500a$	długość wiązania pozycji 16c (wakancja) **
X <sub>32e</sub> -X <sub>32e</sub>	$2\sqrt{2}a \left(u - \frac{1}{4}\right)$ , ccp: $\frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.35355a$	krawędź luki 8a
X <sub>32e</sub> -X <sub>32e</sub>	$2\sqrt{2}a \left(\frac{1}{4} - u\right)$ , ccp: $\frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.35355a$	wspólna krawędź pozycji 16d
X <sub>32e</sub> -X <sub>32e</sub>	$2a \left[\left(u - \frac{3}{4}\right)^2 + \frac{1}{32}\right]^{\frac{1}{2}}$ , ccp: $\frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.35355a$	„wolna” krawędź pozycji 16d
u	$u = \frac{\frac{1}{2}R^2 - \frac{11}{12} + \left(\frac{11}{48}R^2 - \frac{1}{18}\right)^{\frac{1}{2}}}{2R^2 - 2}$	Dla symetrii $\bar{4}3m$ , R wyraża się stosunkiem odległości $R = \frac{B_{16d} - X_{32e}}{A_{8a} - X_{32e}}$

\*odległości podane dla symetrii  $\bar{4}3m$ . By otrzymać wartości dla symetrii  $\bar{3}m$ , należy za u podstawić wyrażenie  $u+1/8$  \*\*w przypadku wakancji, parametr wyznacza odległość między wierzchołkiem a środkiem geometrycznym luki, w którym hipotetycznie znajdowałyby się kation przy założeniu pełnej koordynacji; ccp (z ang. *cubic closest packed*) – oznaczana strukturę regularną o najgęstszym upakowaniu atomów, w tabeli podano wartości dla idealnego ccp.

## Aneks II

## Materiały

Tab. A II.1 Zestawienie odczynników użytych podczas pracy laboratoryjnej.

Nazwa IUPAC	Wzór sumaryczny	Masa molowa/ g × mol <sup>-1</sup>	Nr CAS	Czystość/ Stężenie/ %	Dystrybutor
azotan(V) chromu (III) - woda 1/9	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	400.15	7789-02-8	≥99	Sigma Aldrich
azotan(V) cynku - woda 1/6	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	297.49	10196-18-6	≥99	Sigma Aldrich
azotan(V) kobaltu(II) - woda 1/6	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	291.03	10026-22-9	≥99	Sigma Aldrich
azotan(V) litu	LiNO <sub>3</sub>	68.94	232-218-9	≥99	MERCK
azotan(V) manganu(II) - woda 1/4	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	251.00	20694-39-7	≥99	Sigma Aldrich
azotan(V) miedzi(II) - woda 1/9	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O	232.59	19004-19-4	≥99	Sigma Aldrich
azotan(V) niklu - woda 1/6	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	290.79	13478-00-7	≥99	Sigma Aldrich
azotan(V) żelaza(III) - woda 1/9	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	404.00	7782-61-8	≥99	Sigma Aldrich
węglan amonu	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96.09	10361-29-2	≥50 - ≤100	MERCK
węglan litu	LiCO <sub>3</sub>	70.02	554-13-2	≥99	MERCK
azotan (V) potasu	KNO <sub>3</sub>	101.10	7757-79-1	≥99	Sigma Aldrich
wodorotlenek sodu	NaOH	40.00	13010-73-2	≥99	Sigma Aldrich
kwasy cytrynowy - woda 1/1	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	210.14	5949-29-1	≥99	MERCK
etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	64-17-5	≥90	Alfa Aesar
metanol	CH <sub>4</sub> O	32.04	67-56-1	≥99	MERCK
kwasy chlorowodorowy	HCl <sub>aq</sub>	36.46	7647-01-0	35 - 38	POCH
kwasy azotowy(V)	HNO <sub>3</sub> <sub>aq</sub>	63.01	7697-37-2	63-65	POCH

**Tab. A II.2** Użyte do testów katalitycznych mieszanki gazów.

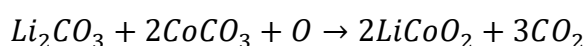
Nazwa	Wzór sumaryczny	Masa molowa gazu reakcyjnego/ $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$	Skład mieszanki*	Dystrybutor
tlenek azotu(I) / hel	$\text{N}_2\text{O} / \text{He}$	44.01	5% $\text{N}_2\text{O}$ 95% He	Linde
tlenek azotu(II) / hel	$\text{NO} / \text{He}$	30.01	5% NO 95% He	Air Product
tlenek węgla / hel	$\text{CO} / \text{He}$	28.01	5% CO 95% He	Linde
metan / hel	$\text{CH}_4 / \text{He}$	16.04	1% $\text{CH}_4$ 99% He	Linde
tlen / hel	$\text{O}_2 / \text{He}$	31.98	5%/10%/O <sub>2</sub> 95%/90% He	Air Product
tlen-18	$^{18}\text{O}_2$	35.98	98% O <sub>2</sub>	BUSE
wodór	$\text{H}_2$		100% H <sub>2</sub>	Air Product
wodór / argon	$\text{H}_2 / \text{Ar}$	2.02	1% H <sub>2</sub> 99% Ar	SIAD
argon	Ar	39.95	100%	Air Product
hel	He	4.00	100%	SIAD
azot	$\text{N}_2$	28.02	100%	SIAD

\*skład podany przez producenta

### Aneks III

#### Synteza sucha –w ciele stałym

Synteza metodą suchą (w ciele stałym) zakłada niestosowanie zarówno roztworów soli jak i wody destylowanej. Została ona wykorzystana w celu otrzymania kobaltanu(III) litu. Na początku metodą strąceniową, otrzymano węglan kobaltu, przy czym syntezę zakończono po wysuszeniu różowego osadu. W celu otrzymania  $\text{LiCoO}_2$  zmieszano ze sobą w stosunku masowym 1:3 węglany litu i kobaltu. Użyty został 7% nadmiar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  w celu zrekompensowania strat litu podczas prażenia. Tak otrzymaną mieszkankę dokładnie ucierano przez 10 minut w młynku agatowym do uzyskania jednorodnej barwy, po czym kalcynowano w temperaturze 800 °C przez 5 godzin (Równanie III.1). Analiza metodami spektroskopowymi (Raman, IR), XRF, XRD nie potwierdziła obecności nieprzereagowanych związków.



III.1

## Metody temperaturowo-programowane

### Pomiary redukowalności ( $H_2$ -TPR)

W celu ustalenia redukowalności badanych próbek i ich odporności w warunkach silnie redukujących, szczególnie w kontekście badania ich aktywności w reakcjach opisanych w Rozdziałach 8 i 10, na otrzymanych preparatach przeprowadzone zostały badania termoprogramowanej redukcji wodorem (z ang. *H<sub>2</sub> - Temperature Programmed Reduction*,  $H_2$ -TPR). Z powodu zastosowanego układu detekcyjnego (detektor termokonduktometryczny), czułość metody zależy od napięcia na detektorze reagującym w zależności od stężeniu wodoru w przepływie przed i za próbką. Czynniki mającymi największy wpływ na profil sygnału są przede wszystkim: masa badanej próbki przed pomiarem, stężenie wodoru w przepływającej mieszance oraz szybkość przepływu mieszanki reakcyjnej. Relacje, między opisanymi czynnikami przedstawiono Równaniem III.2:

$$K = \frac{n_0}{F \cdot c_0} \quad \text{III.2}$$

gdzie:  $n_0$  – ilość użytego do badań materiału/mol,  
 $F$  – szybkość przepływu gazu reakcyjnego / ml  $\times$  s<sup>-1</sup>,  
 $c_0$  – stężenie wodoru w mieszance reakcyjnej / mol  $\times$  ml<sup>-1</sup>.

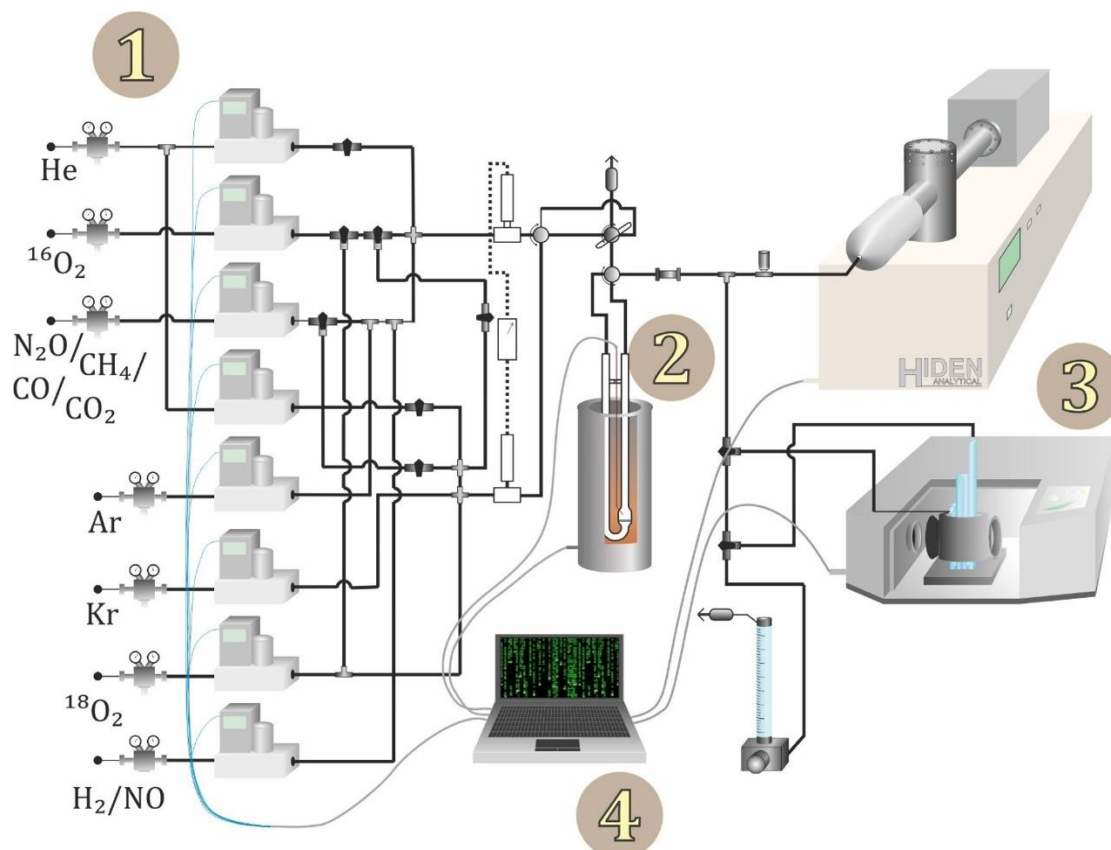
Aby zastosować optymalne warunki redukcji, wartość obliczonego parametru  $K$ , oznaczającego minimalny czas przepływu zastosowanej mieszaniny redukującej przez złożę katalizatora, powinna zawierać się w przedziale od 55 s do 140 s. Ponadto, po uwzględnieniu kolejnego istotnego czynnika jakim jest szybkość wzrostu temperatury w piecu, w którym zanurzona jest badana próbka, otrzymuje się relację opisaną Równaniem III.3. Wartość parametru powinna być mniejsza lub równa 20 K<sup>[259]</sup>.

$$P = K \cdot \beta \quad \text{III.3}$$

gdzie  $\beta$  – szybkość narostu temperatury / °C/min.

### **Pomiary metoda temperaturowo programowanej reakcji powierzchniowej (TPSR)**

Schemat aparatury, wykorzystanej do badań metodą temperaturowo-programowanej reakcji powierzchniowej przedstawiono na Rys. A III.1.



**Rys. A III.1** Zestaw do pomiarów reaktywności katalitycznej metodami temperaturowo-programowanymi: 1 – kontrola mieszanek reakcyjnych (ciśnienie, szybkość przepływu), 2 – reaktor, 3 – układ detekcyjny, 4 – komputer.

Zestaw eksperymentalny składał się z następujących elementów:

1) Źródło gazów sprężonych (pełna lista użytych do badań mieszanek gazów, znajduje się w Aneksie II, wraz z systemem kontroli gazów, umożliwiającym przygotowanie odpowiedniej mieszanki reakcyjnej, składającym się z szeregu kontrolerów masowych (Alicat Scientific) zakres przepływu 0-200 ml/min STP), sterowanych niezależnie z pozycji komputera. W celu określenia aktualnego nadciśnienia w układzie reakcyjnym, prowadzono pomiar ciśnienia przed oraz za reaktorem kwarcowym.

2) U-kształtny reaktor kwarcowy typu CSTR, ze spiekem ( $\varphi = 1.5$  cm), umiejscowiony w piecu rurowym. Użycie tego typu reaktora zapewniało idealne wymieszanie



reagentów. W celu upewnienia czy reaktor pracuje w reżimie kinetycznym, liczby kryterialne określające dyfuzję wewnątrz i zewnątrz ziarnową zostały określone przy użyciu narzędzia EuroKin (jak przedstawiono poniżej). Pomiar temperatury przy złożu katalitycznym odbywał się za pomocą termopary pomiarowej. Sterowanie temperaturą z pozycji komputera, umożliwiło prowadzenie badań w trybach:

- politermicznym z zadaną temperaturą początkową, końcową oraz ustaloną szybkością grzania
- schodkowym z 15-minutową stabilizacją sygnału w jednej temperaturze
- izotermicznym z określeniem temperatury oraz czasu jej utrzymywania.

3) Układ detekcyjny, złożony z kwadrupolowego spektrometru masowego (Hiden Analytical, HPR-20 R&D), który umożliwił niemalże natychmiastowy pomiar stężenia poszczególnych gazów w mieszance reakcyjnej. Pomiar ciśnień cząstkowych reagentów, wyszczególnionych w Tab. A III.1 wraz z odpowiadającymi m/z, odbywał się przy ciśnieniu roboczym komory próżniowej ustalonym na  $1 \times 10^{-6}$  mbar.

4) Komputer, z poziomu którego odbywało się sterowanie kontrolerami przepływu oraz temperaturą – LabView oraz rejestracja widm masowych: zależności ciśnienia parcjalnego w funkcji m/z oraz ciśnienia parcjalnego wybranego m/z w funkcji czasu – MASsoft. Szybkość rejestracji danych uwarunkowana była stężeniami badanych gazów.

**Tab. A III.1** Rejestrowane sygnały m/z odpowiadające reagentom.

m/z	reagent	czułość QMS	m/z	reagent	czułość QMS
2	H <sub>2</sub>	0.44	34	<sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	0.84
4	He	0.14	36	<sup>18</sup> O <sub>2</sub>	0.84
16	CH <sub>4</sub> ; <sup>16</sup> O	0.87	40	Ar	1.20
18	H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	0.90	44	C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	1.36 1.05
20	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.90	46	C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	1.36
28	C <sup>16</sup> O; N <sub>2</sub>	1.05 1.00	48	C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	1.36
32	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	0.84	60	CH <sub>3</sub> COOH	-

**Warunki testów katalitycznych**

Do przeprowadzenia reakcji będących przedmiotem wymienionych rozdziałów, przy zastosowaniu opisanych poniżej warunków reakcyjnych. Przed każdym z eksperymentów katalizatory poddawane były standaryzacji powierzchni w celu pozbycia się zanieczyszczeń w postaci H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oraz innych mogących wpłynąć na przebieg eksperymentu. W tym celu każdorazowo, układ wygrzewano w temperaturze 600 °C w przepływie <sup>16</sup>O<sub>2</sub> 30ml/min przez 2h po czym schładzano w helu (30ml/min) do temperatury pokojowej. Poniżej przedstawiono warunki eksperymentalne prowadzonych reakcji z podziałem na rozdziały.

**Rozdział 5****Tab. A III.2** Warunki eksperymentalne testów, których wyniki były przedmiotem Rozdziału 5.

<b>Reakcja</b>	<b>Warunki reakcji</b>
Wymiana izotopowa	400 mg katalizatora, V( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ) = 10 ml/min, V( <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ) = 1 ml/min, V(He) = 30 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10 °C/min
Utlenianie CO	400 mg katalizatora, V(CO) = 40 ml/min, V(He) = 50 ml/min, V( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ) = 20 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10 °C/min
Rozkład N <sub>2</sub> O	400 mg katalizatora, V(N <sub>2</sub> O) = 20ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10 °C/min
Utlenianie CH <sub>4</sub>	400 mg katalizatora, 5 °C/min, w Tab. A III.3 podano przepływy poszczególnych reagentów

**Tab. A III.3** Przepływy użyte podczas eksperymentów utleniania metanu na katalizatorach o zmiennej morfologii z użyciem mieszanki utleniającej o zmieniającym się składzie izotopowym.

<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>Przepływy / ml·min<sup>-1</sup></b>		
	<b><sup>16</sup>O<sub>2</sub></b>	<b><sup>18</sup>O<sub>2</sub></b>	<b>He</b>
20	5	0	5
	4.75	0.03	5.22
	4.5	0.05	5.4
	4	0.1	5.9
	3	0.2	6.8
	2.5	0.25	7.25
	0	0.5	9.5

## Rozdział 6

**Tab. A III.4** Warunki eksperymentalne testów, których wyniki były przedmiotem Rozdziału 6 – badania przesiewowe.

Reakcja katalityczna	Warunki reakcji
Utlenianie H <sub>2</sub>	150 mg katalizatora, V(H <sub>2</sub> ) = 20 ml/min, V( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ) = 10 ml/min, 10 °C/min
Utlenianie CO	150 mg katalizatora, V(CO) = 15 ml/min, V( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ) = 15 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10 °C/min
Rozkład N <sub>2</sub> O	200 mg katalizatora, V(N <sub>2</sub> O) = 20 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10°C/min, Dla zależności od ciśnienia N <sub>2</sub> O badaniach politermicznych: 200 mg katalizatora, V(N <sub>2</sub> O) = 10 ml/min, V(He) = 10 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10 °C/min
Utlenianie CH <sub>4</sub>	400 mg katalizatora, V(CH <sub>4</sub> ) = 20ml/min, V( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ) = 5 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10 °C/min

**Tab. A III.5** Warunki eksperymentalne testów, których wyniki były przedmiotem Rozdziału 6 – badania na układach o kontrolowanej morfologii.

Reakcja	Warunki reakcji
Wymiana izotopowa	400 mg katalizatora, V( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ) = 10 ml/min, V( <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ) = 1 ml/min, V(He) = 30 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 10 °C/min
Rozkład N <sub>2</sub> O – politermiczne	400 mg katalizatora, V(N <sub>2</sub> O) = 20 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, 5 °C/min
Rozkład N <sub>2</sub> O – izotermiczne (stabilizacja sygnału do ustalenia równowagi ~15 minut)	400 mg katalizatora, Zależność temperaturowa: V(N <sub>2</sub> O) = 20 ml/min, V(Ar) = 2 ml/min; Zależność od czasu kontaktu: V(N <sub>2</sub> O) = 40 ml/min (0.66 s), 60 ml/min (0.45 s), 80 ml/min (0.34 s), 100 (0.27 s) ml/min, V(Ar) = 2 ml/min, izoterma w temperaturach 315, 325, 335, 345, 355 °C (i-Li2) oraz 350, 375, 400, 425, 450 °C (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); Zależność od ciśnienia N <sub>2</sub> O: izoterma w temperaturach 315, 325, 335, 345, 355 °C (i-Li2) oraz 350, 375, 400, 425, 450 °C (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), V(Ar) = 2 ml/min, przepływy N <sub>2</sub> O oraz He zestawiono w Tab. A III.6

**Tab. A III.6** Przepływy poszczególnych gazów (N<sub>2</sub>O oraz He) użyte podczas badań kinetycznych zależności od ciśnienia N<sub>2</sub>O.

p N <sub>2</sub> O /hPa	Przepływy gazów w poszczególnych czasach kontaktu / ml/min							
	τ = 0.27 s		τ = 0.34 s		τ = 0.45 s		τ = 0.66 s	
	N <sub>2</sub> O	He	N <sub>2</sub> O	He	N <sub>2</sub> O	He	N <sub>2</sub> O	He
7.8–8.0	16.7	83.3	13.3	66.7	10	50	6.7	33.3
11.7–12.0	25	75	20	60	15	45	10	30
15.5–16.0	33.3	66.7	26.7	53.3	20	40	13.3	26.7
23.4–24.0	50	50	40	40	30	30	20	20
31.2–32.0	66.7	33.3	53.3	26.7	40	20	26.7	13.3
38.9–40.1	83.3	16.7	66.7	13.3	50	10	33.3	6.7
46.7–48.1	100	0	80	0	60	0	40	0

## Rozdział 8.

W każdej z reakcji zastosowano 200 mg katalizatora, 10 °C/min oraz V(Ar) = 2ml/min. Przepływu pozostałych gazów podano w Tab. A III.7,

**Tab. A III.7** Przepływy gazów podczas prowadzenia eksperymentów PROX.

Reakcja	Przepływy poszczególnych gazów / ml·min <sup>-1</sup>				
	H <sub>2</sub>	CO	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>18</sup> O <sub>2</sub>	He
Utlenianie CO (SOLO/ <sup>16</sup> O <sub>2</sub> )	0	40	40	0	30
Utlenianie CO (SOLO/ <sup>18</sup> O <sub>2</sub> )	30	0	40	0	40
Utlenianie H <sub>2</sub> (SOLO)	30	0	40	0	40
PROX/ <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	30	40	40	0	0
PROX/ <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	30	40	0	2	38

**Tab. A III.8** Warunki eksperymentalne testów referencyjnych.

Reakcja	Warunki reakcji
Wymiana izotopowa	$V(C^{16}O_2) = 1 \text{ ml/min}$ , $V(^{18}O_2) = 1 \text{ ml/min}$ , $V(He) = 18 \text{ ml/min}$ , 10 °C/min
$C^{16}O_2 + ^{18}O_2$ na $Co_3^{16}O_4$	400 mg katalizatora, $V(N_2O) = 20 \text{ ml/min}$ , $V(Ar) = 2 \text{ ml/min}$ , 5 °C/min
$C^{16}O_2$ na $^{18}O_{ads}/Co_3^{16}O_4$	PROX (do 250°C) i eksperyment właściwy: $V(C^{16}O_2) = 1 \text{ ml/min}$ , $V(He) = 19 \text{ ml/min}$ , 10 °C/min
$C^{16}O_2 + ^{18}O_2$ na $C^{18}O_3^{2-}$ lub $C^{16}O_3^{2-}/Co_3^{18}O_4$	PROX (do 150°C) i eksperyment właściwy: $V(C^{16}O_2) = 1 \text{ ml/min}$ , $V(^{18}O_2) = 1 \text{ ml/min}$ , $V(He) = 19 \text{ ml/min}$ , 10 °C/min
$H_2^{16}O + ^{18}O_2$ na $^{18}O_{ads}/Co_3^{18}O_4$	PROX (do 250°C) i eksperyment właściwy: $V(He) = 19 \text{ ml/min}$ przez saturator (25°C), $V(^{18}O_2) = 1 \text{ ml/min}$ , 10 °C/min
TPD- $H_2^{16}O$ na $Co_3^{18}O_4$	30 minut nasycania $V(He) = 30 \text{ ml/min}$ (przez saturator, 25°C), po czym odłączenie saturacji i eksperyment politermiczny, 10 °C/min
$^{16}O_2$ lub $^{18}O_2$ na $Co_3^{16}O_4$ lub $Co_3^{18}O_4$	$V(^{16}O_2) = 10 \text{ ml/min}$ , $V(He) = 10 \text{ ml/min}$ , $V(^{18}O_2) = 1 \text{ ml/min}$ , $V(He) = 19 \text{ ml/min}$ , 10 °C/min

### Opracowanie wyników eksperymentalnych

Dla otrzymanych podczas eksperymentów katalitycznych wyników, w celu dyskusji, obliczone zostały następujące parametry, które w kontekście prowadzonej reakcji umożliwiły ewaluację aktywności badanego materiału.

Przy zastosowaniu zawartych w Tab. A III.1 względnych czułości spektrometru, otrzymany sygnał został przeliczony na sygnał rzeczywisty  $S_{akt}$ , wyrażony przez ciśnienie rzeczywiste zgodnie z Równaniem III.4

$$S_{akt} = \frac{S_t \cdot p}{S_0 \cdot f} \frac{F_g^V \cdot C_{\%}}{F^V \cdot 100\%} \quad \text{III.4}$$

gdzie:  $S_t$  – sygnał QMS dla zadanego m/z po czasie  $t$  /mbar,

$S_0$  – początkowy sygnał QMS dla zadanego m/z, /mbar,

- $p$  – ciśnienie panujące w układzie z uwzględnieniem nadciśnienia, wynikającego z oporów m.in. na złożu katalitycznym / mbar,
- $C\%$  - stężenie procentowe użytego gazu / %,
- $f$  - czułość spektrometru dla danego m/z
- $F_g^V$  – szybkość przepływu gazu/ ml  $\times$  min<sup>-1</sup>,
- $F^V$  – całkowita szybkość przepływu mieszanki reakcyjnej/ ml  $\times$  min<sup>-1</sup>,

Zgodnie z Równaniem III.5, obliczona została konwersja, określająca część przereagowania reagenta badanej reakcji:

$$X_r = \frac{p_r^{in} - p_r^{out}}{p_r^{in}} = 1 - \frac{p_r^{out}}{p_r^{in}} \quad \text{III.5}$$

gdzie:  $p_r^{in}$  oraz  $p_r^{out}$  oznaczają ciśnienie cząstkowe reagentu r, odpowiednio przed reaktorem i za reaktorem.

W celu wyznaczenia energii aktywacji reakcji, zachodzących zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu oraz przy zastosowaniu opisanego wyżej reaktora przepływowego ze złożem stacjonarnym, wykorzystano model, zakładający ustalenie się podczas reakcji stanu stacjonarnego, w którym stężenie produktu nie zmienia się w czasie. Wobec powyższych, ciśnienie gazu reakcyjnego na wylocie z aparatury można opisać Równaniem III.6:

$$p_r^{out} = p_r^{in} e^{-kt_s} \quad \text{III.6}$$

gdzie: poszczególne ciśnienia są zgodne z opisem do Równania III.5,  
 $k$  – stała szybkości reakcji / s<sup>-1</sup>,  
 $t_s$  – czas kontaktu mieszanki gazowej ze złożem katalizatora / s, wyznaczany zgodnie z Równaniem III.7:

$$t_s = \frac{m_{sam}}{\rho_{nas.} \cdot F^V} \quad \text{III.7}$$

gdzie:  $m_{sam}$  – masa katalizatora w reaktorze / g,  
 $\rho_{nas.}$  - gęstość nasypowa katalizatora / g  $\times$  ml<sup>-1</sup>,  
 $F^V$  – całkowita szybkość przepływu mieszanki gazowej / ml  $\cdot$  s<sup>-1</sup>

Z racji tego, iż w zastosowanym typie reaktora, szybkość reakcji oraz stężenie produktu zależą wyłącznie od czasu kontaktu  $t_s$ , a nie od grubości złoża, oraz przy określeniu stałej szybkości reakcji I-go rzędu równaniem Arrheniusa (Równanie III.8):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{AKT}}{R \cdot T}} \quad \text{III.8}$$

gdzie:  $A$  – stała Arrheniusa,  
 $E_{AKT}$  – energia aktywacji /  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $R$  – stała gazowa /  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  
 $T$  – temperatura / K,

Przekształcenie Równań III.5, III.6 oraz III.8, pozwala wyprowadzić wyrażenie, które następnie można wykorzystać do modelowania przebiegu reakcji katalitycznych zachodzących zgodnie z kinetyką reakcji I-go rzędu:

$$X = 1 - e^{-t_s \cdot A \cdot e^{\frac{-E_{AKT}}{R \cdot T}}} \quad \text{III.9}$$

Korzystając z Równania III.10, obliczona została szybkość reakcji chemicznej na jednostkę powierzchni użytego katalizatora:

$$r_i = \frac{X \cdot p_i \cdot F^V}{R \cdot T \cdot m \cdot S_{BET}} \quad \text{III.10}$$

gdzie:  $X$  – konwersja  
 $p_i$  – ciśnienie parcjale gazu reakcyjnego / hPa  
 $F^V$  – przepływ całkowity mieszanki reakcyjnej /  $\text{ml} \times \text{s}^{-1}$   
 $R$  – stała gazowa /  $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ ,  
 $T$  – temperatura / K  
 $m$  – masa katalizatora/g  
 $S_{BET}$  – powierzchnia właściwa katalizatora /  $\text{m}^2 \times \text{g}^{-1}$

Na potrzeby Rozdziału 11 (preferencyjne utlenianie CO w strumieniu  $\text{H}_2$ ), do wyznaczania selektywności materiałów posłużono się równaniem:

$$S_{CO} = \frac{\Delta O_2^{CO}}{\Delta O_2^{CO} + \Delta O_2^{H_2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p_{CO}^{in} - p_{CO}^{out}}{p_{O_2}^{in} - p_{O_2}^{out}} \quad \text{III.11}$$

gdzie:  $\Delta O_2^{CO}, \Delta O_2^{H_2}$  – ilość tlenu, zużyta na utleniania odpowiednio CO oraz H<sub>2</sub>  
 $p_r^{in}, p_r^{out}$  – ciśnienia reagentów odpowiednio przed i za reaktorem, r  
 oznacza CO lub O<sub>2</sub> / torr

### **Ograniczenia badanych reakcji**

Celem upewnienia się, iż podczas wykonywanego eksperymentu nie występują ograniczenia dyfuzyjne wynikające z utrudnionego transportu masy, co zaburza w sposób istotny obraz pracy katalizatora. Wykorzystując dostępny arkusz kalkulacyjny EuroKIN<sup>[260]</sup>, dla kluczowych reakcji (utlenianie CH<sub>4</sub>, rozkład N<sub>2</sub>O, PROX) wyznaczone zostały kluczowe liczby kryterialne, określające limity dyfuzyjne wewnątrz oraz na zewnątrz ziaren złoża.

- Utlenianie CH<sub>4</sub> (Rozdział 8)

<b>Ograniczenia dyfuzji zewnętrznej</b>		
Sh	2.248 – 2.197	-
Współczynnik transportu masy (kg)	1.27012 – 1.95709	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s
$a_v = 6/d_p$	$2.400 \cdot 10^4$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
C(CH <sub>4</sub> ), objętość	$1.227 \cdot 10^{-1} - 9.461 \cdot 10^{-1}$	mol/m <sup>3</sup>
Ca	$4.010 \cdot 10^{-3} - 9.376 \cdot 10^{-4}$	musi być < 0.05/n
wydajność (for n = 1)	0.99599 – 0.99062	-
Kryterium: OK		
<b>Ograniczenia dyfuzji zewnętrznej</b>		
D(eff.) CH <sub>4</sub>	$8.462 \cdot 10^{-6} - 1.051 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> /s
Moduł Weisza (F)	0.02508 – 0.07274	musi być < 0.08
Przybliżony moduł Thielego (f)	0.15836 – 0.26970	-
Przybliżona wydajność (h)	0.98527 – 0.95891	-
Kryterium: OK		



- Rozkład N<sub>2</sub>O (Rozdział 9)

<b>Ograniczenia dyfuzji zewnętrznej</b>		
Sh	2.084 – 2.062	-
Współczynnik transportu masy (k <sub>g</sub> )	1.12046 – 2.08876	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s
$a_v = 6/d_p$	$2.400 \cdot 10^4$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
C(CH <sub>4</sub> ), objętość	$1.03 - 7.169 \cdot 10^{-1}$	mol/m <sup>3</sup>
Ca	$2.099 \cdot 10^{-4} - 1.289 \cdot 10^{-4}$	musi być < 0.05/n
wydajność (for n = 1)	0.99979 – 0.99871	-

Kryterium: OK

<b>Ograniczenia dyfuzji zewnętrznej</b>		
D(eff.) CH <sub>4</sub>	$4.235 \cdot 10^{-6} - 5.773 \cdot 10^{-6}$	m <sup>2</sup> /s
Moduł Weisza (F)	0.00231 – 0.01944	musi być < 0.08
Przybliżony moduł Thielego (f)	0.04811 – 0.13942	-
Przybliżona wydajność (h)	0.99861 – 0.98853	-

Kryterium: OK

- Reakcja PROX (Rozdział 11)

<b>Ograniczenia dyfuzji zewnętrznej</b>		
Sh	2.440 – 2.404	-
Współczynnik transportu masy (k <sub>g</sub> )	0.44885 – 0.79911	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s
$a_v = 6/d_p$	$2.400 \cdot 10^4$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
C(CO), objętość	$6.533 \cdot 10^{-1} - 4.659 \cdot 10^{-1}$	mol/m <sup>3</sup>
Ca	$1.719 \cdot 10^{-3} - 1.354 \cdot 10^{-3}$	musi być < 0.05/n
wydajność (for n = 1)	0.99846 – 0.99865	-

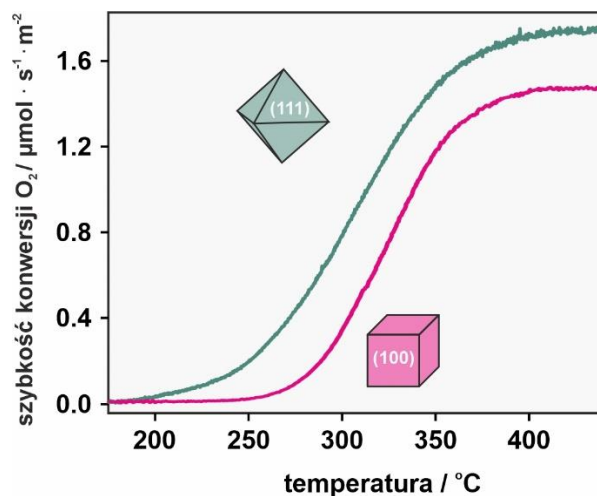
Kryterium: OK

<b>Ograniczenia dyfuzji zewnętrznej</b>		
D(eff.) CO	$4.995 \cdot 10^{-7} - 6.144 \cdot 10^{-7}$	m <sup>2</sup> /s
Moduł Weisza (F)	0.06436 – 0.07336	musi być < 0.08
Przybliżony moduł Thielego (f)	0.25369 – 0.27085	-
Przybliżona wydajność (h)	0.96340 – 0.95858	-

Kryterium: OK

## Aneks IV

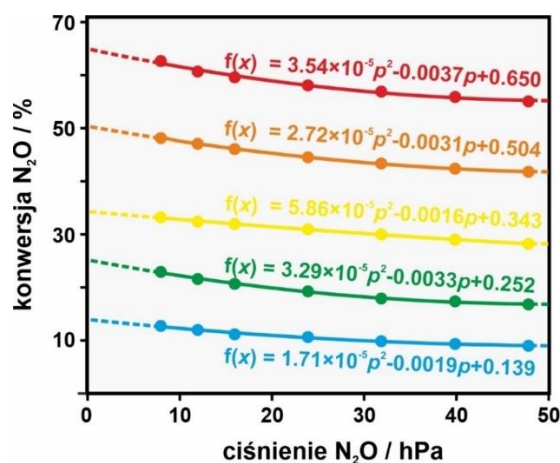
## Wymiana izotopowa



**Rys. A IV.1** Porównanie szybkości powstawania izotopomeru  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  będącego produktem wymiany izotopowej  $^{16}\text{O}_2$  i  $^{18}\text{O}_2$  na euhedrycznych katalizatorach  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o heksa- i oktaedrycznym kształcie.

## Ekstrapolacja wyników

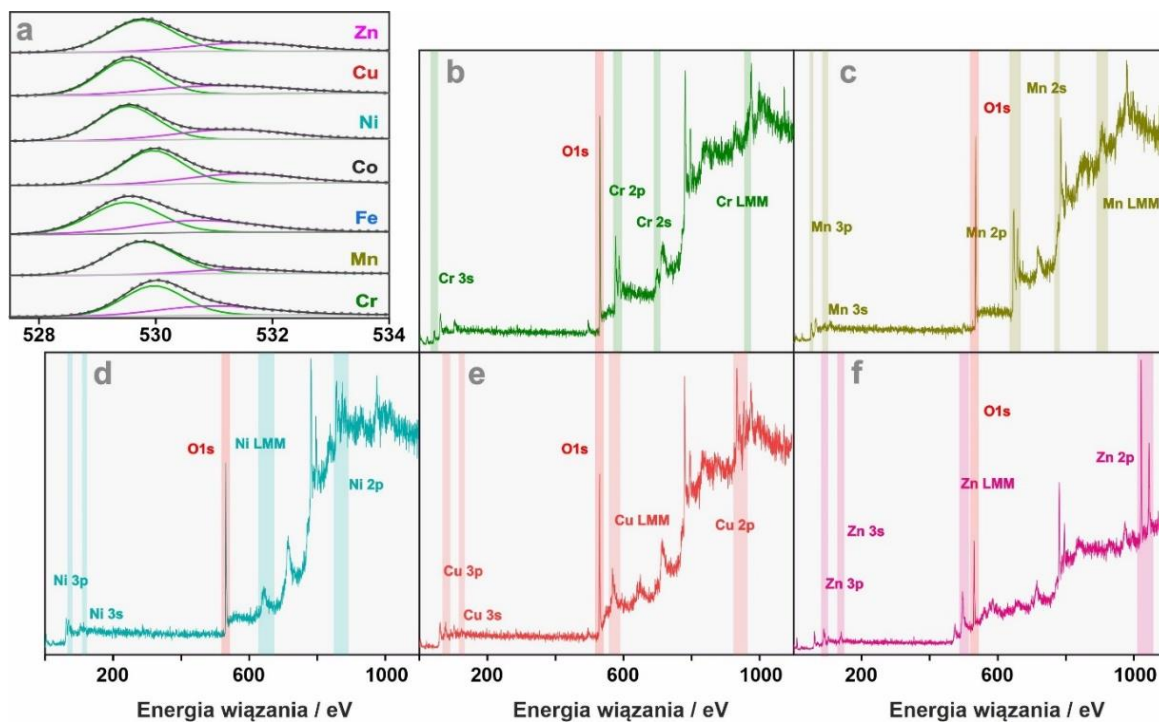
Ekstrapolację wyników otrzymanych przy różnych ciśnieniach, czasach kontaktu oraz temperaturach przeprowadzono poprzez dopasowanie do wyników eksperymentalnych  $X = f(p_{\text{N}_2\text{O}})$ , wielomianu drugiego stopnia. Następnie poprzez podstawienie odpowiednich ciśnień  $\text{N}_2\text{O}$  (0 oraz 50 hPa) otrzymano konwersje wykorzystane do modelowania. Przykładowe dopasowanie wielomianu przedstawiono na Rys. A IV.2.



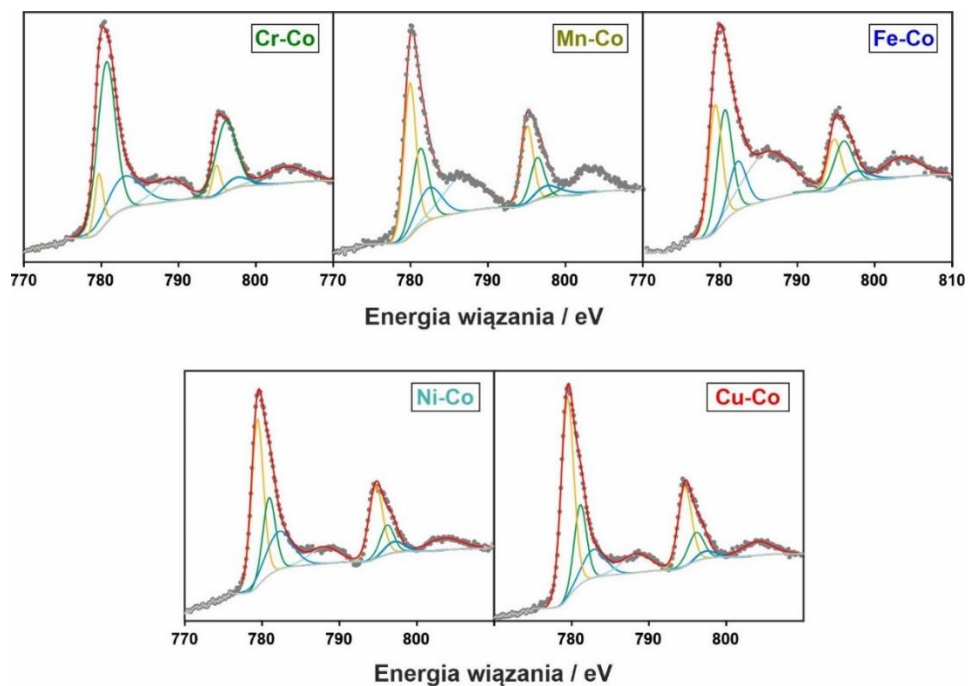
**Rys. A IV.2** Ekstrapolacja na przykładzie wyników otrzymanych na katalizatorze  $\text{Co}_3\text{O}_4$  w czasie kontaktu 0.66 s.

## Aneks V

## Widma XPS mieszanych katalizatorów spinelowych



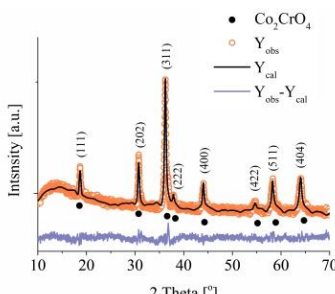
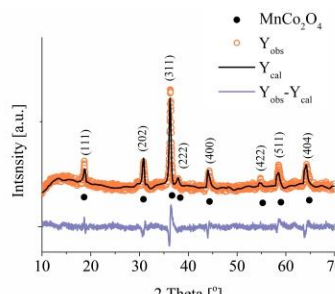
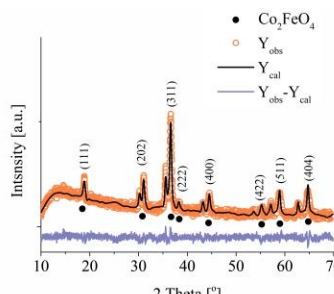
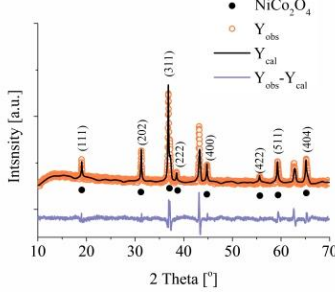
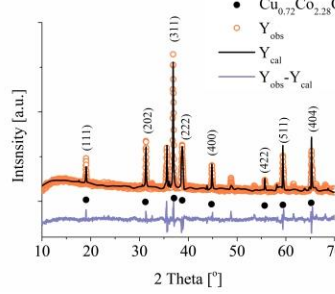
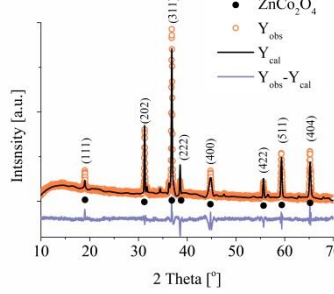
Rys. A V.1 Widma XPS dla O<sub>2p</sub> (a) jak również i w całym zakresie energii wiązań dla układów: Cr-Co (b), Mn-Co (c), Ni-Co (d), Cu-Co (e) oraz Zn-Co (f).



Rys. A V.2 Widma XPS regionu Co<sub>2p</sub> dla otrzymanych katalizatorów.

## Analiza Rietvelda

Tab. A V.1 Parametry otrzymane podczas analizy składu fazowego metodą Rietvelda.

Układ	Cr-Co	Mn-Co	Fe-Co	
Analiza Rietvelda				
	$R_P/\%$	1.06	1.08	0.76
	$R_B/\%$	10.2	16.8	21.8
	$R_F/\%$	15.4	13.3	11.7
	$\chi^2$	1.8	1.6	1.3
	$V/\text{Å}^3$	578.97	562.39	540.07
Układ	Ni-Co	Cu-Co	Zn-Co	
Analiza Rietvelda				
	$R_P/\%$	1.19	0.61	0.78
	$R_B/\%$	8.1	14.5	12.0
	$R_F/\%$	6.9	15.2	10.4
	$\chi^2$	2.7	2.7	1.7
	$V/\text{Å}^3$	530.69	529.22	530.81

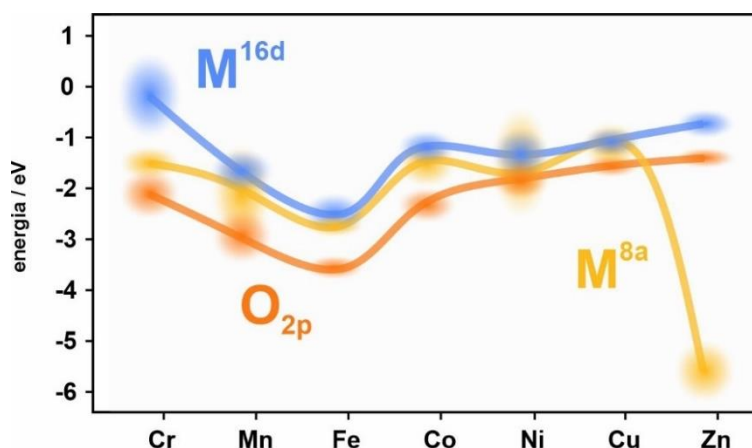
Kontynuacja Tab. A V.1

Próbka	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co-Al
Analiza Rietvelda		
	<p>● Co<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></p> <p>○ Y<sub>obs</sub></p> <p>— Y<sub>cal</sub></p> <p>— Y<sub>obs</sub>-Y<sub>cal</sub></p>	<p>● CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>○ Y<sub>obs</sub></p> <p>— Y<sub>cal</sub></p> <p>— Y<sub>obs</sub>-Y<sub>cal</sub></p>
R <sub>P</sub> /%	0.60	0.85
R <sub>B</sub> /%	7.3	8.6
R <sub>F</sub> /%	8.4	6.14
χ <sup>2</sup>	1.8	1.07
V/Å <sup>3</sup>	528.92	529.86

### Struktura pasmowa mieszanych spineli

Tab. A V.2 Położenia centrum pasm metalicznego i tlenowego wraz z elektroujemnością Paulinga<sup>[120]</sup>.

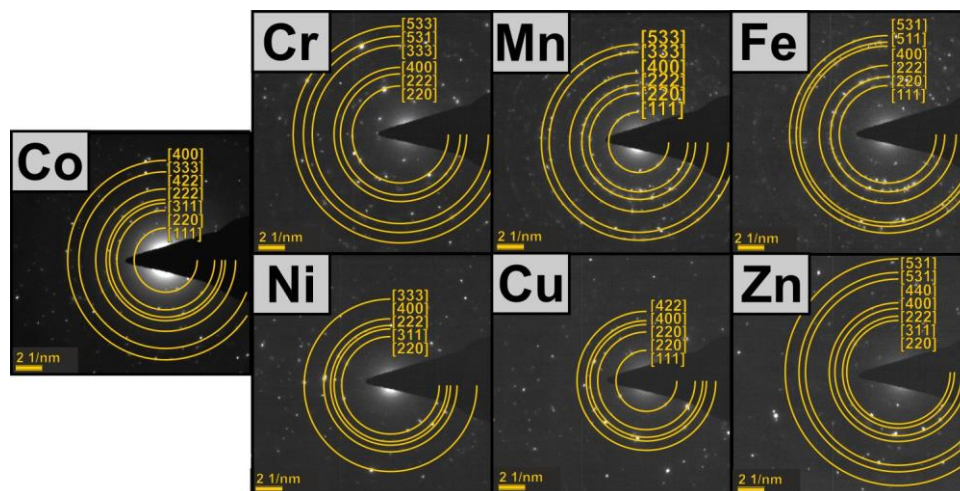
Wzór chemiczny spinelu	Położenie centrum pasma O 2p / eV	Położenie centrum pasma 3d metalu / eV	Elektroujemność Paulinga
Co[Cr <sub>1.75</sub> Co <sub>0.25</sub> ]O <sub>4</sub>	-2.50	-1.77	1.7
[Mn <sub>0.125</sub> Co <sub>0.875</sub> ][Mn <sub>0.875</sub> Co <sub>1.125</sub> ]O <sub>4</sub>	-2.57	-1.29	1.6
[Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ][Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>1.5</sub> ]O <sub>4</sub>	-3.42	-2.09	1.8
CoCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-2.34	-1.20	1.9
[Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ][Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>1.5</sub> ]O <sub>4</sub>	-2.18	-1.54	1.9
Co[Cu <sub>0.25</sub> Co <sub>1.75</sub> ]O <sub>4</sub>	-1.53	-1.22	1.9
[Zn <sub>0.875</sub> Co <sub>0.125</sub> ]Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1.34	-0.64	1.7



**Rys. A V.3** Uśrednione przybliżone położenia poziomów energetycznych pasm 3d dla  $M_{16d}$ ,  $M_{8a}$  oraz 2p O dla mieszanych spineli (o składzie zbliżonym do badanych materiałów), opracowane na podstawie danych literaturowych<sup>[120]</sup>.

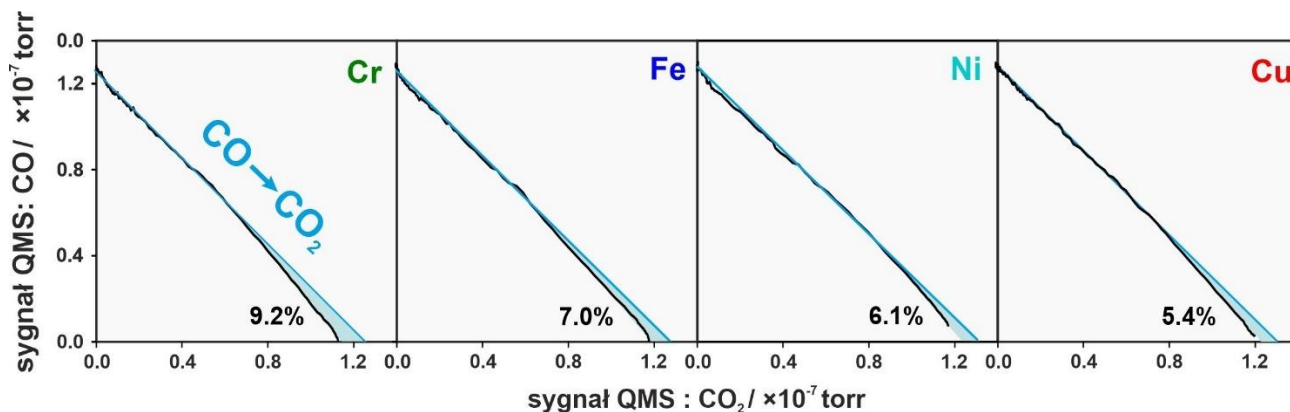
Uwidacznia się tutaj kilka trendów. Dla kationów  $d^n$   $n < 7$ , należących do grupy spineli **B** można zauważyć znaczne obniżanie się energii pasm, zarówno tlenowych jak i metalicznych, podczas gdy dla grupy spineli **A**, obserwuje się nieznaczny wzrost energii tych pasm. Ponadto w przypadku kationów  $d^n$  dla  $n > 7$ , pasma tlenowe zbliżają się do pasm metalicznych, co świadczy o wzroście ich zasadowego charakteru.

## Pomiary SAED



**Rys. A V.4** Krystaliczność badanych próbek potwierdzona metodą SAED.

## Aneks VI

Zależność między sygnałami CO i CO<sub>2</sub> w reakcji PROX

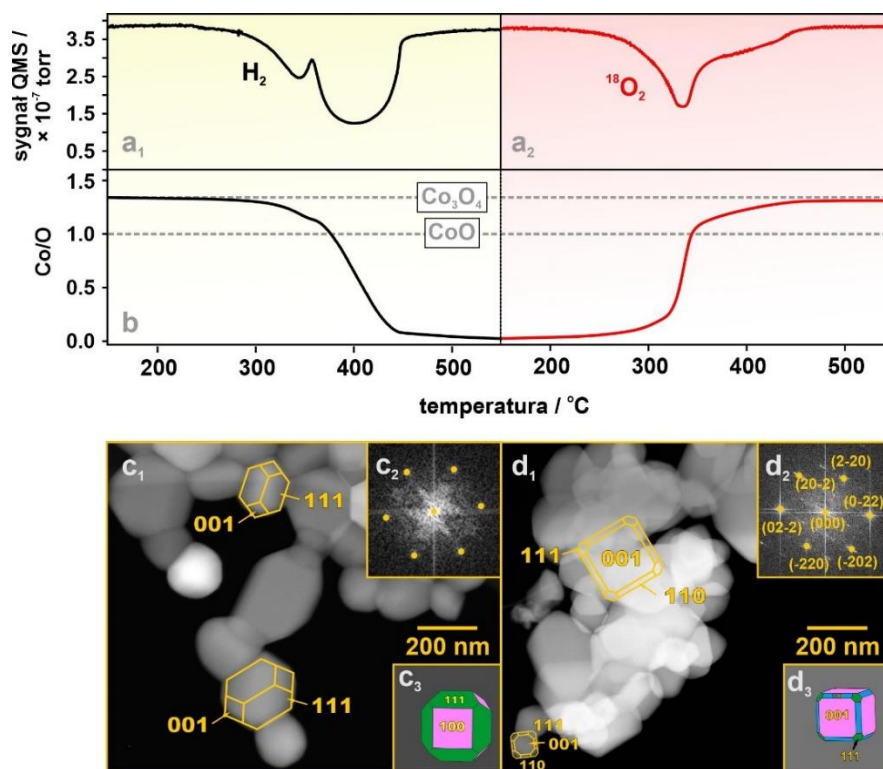
Rys. A VI.1 Wykres zmian ilości ubywającego CO w stosunku do pojawiającego się CO<sub>2</sub> dla badanych próbek.

## Szczegóły reakcji referencyjnych

Na potrzeby eksperymentów, powierzchnia Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> została wzbogacona w tlen-18 na drodze wstępnej reakcji PROX, którą zatrzymano w odpowiednim momencie, w którym wprowadzenie <sup>18</sup>O do struktury możliwe było na drodze dwóch ścieżek. Pierwsza zakłada wypełnienie wakancji tlenowych, powstałych na skutek reakcji PROX, znakowanym tlenem wprost z mieszanki gazowej, co opisuje mechanizm Marsa van Krevelena. Druga ścieżka zakłada wymianę izotopową między zaadsorbowanymi <sup>18</sup>O<sub>ads</sub><sup>-</sup> a anionami powierzchniowymi <sup>16</sup>O<sub>pow</sub><sup>2-</sup>, za pośrednictwem przejściowej formy peroksy, który to proces wykazuje niską energię aktywacji<sup>[77]</sup>. Niemniej jednak wyniki przedstawione na Rys. 11.10a, poparte obliczeniami stechiometrycznymi, sugerują niewielką wymianę izotopową (~15%). Wobec tego, podczas dalszych rozważań nad mechanizmem utleniania, założono, iż wzbogacenie powierzchni spinelu w izotop <sup>18</sup>O zachodzi głównie na drodze interfacjalnego mechanizmu MvK. Wymiana o charakterze suprafacjalnym może stanowić jedynie uzupełnienie, szczególnie w momencie, gdy produkowane są duże ilości <sup>18</sup>O<sub>ads</sub><sup>-</sup>. W przeprowadzonych eksperymentach posłużono się również całkowicie wzbogaconą próbką spinelu kobaltowego Co<sub>3</sub><sup>18</sup>O<sub>4</sub>, którą otrzymano poprzez całkowitą redukcję Co<sub>3</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub> do metalicznego kobaltu, a następnie jego utlenianie w przepływie <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Profile temperaturowe redukcji i utleniania oraz charakterystyka strukturalno-morfologiczna tego spinelu przedstawiona została na Rys. A VI.2 w Aneksie VI.

W celu zbadania przebiegu izotopowej wymiany z powierzchniowymi anionami węglanowymi (produkt przejściowy reakcji), na spinelu kobaltowym przeprowadzona została reakcja PROX z udziałem  $^{16}\text{O}_2$  lub  $^{18}\text{O}_2$ , której przebieg zatrzymano w temperaturze  $150^\circ\text{C}$ . Następnie próbka z wygenerowanymi *in-situ* powierzchniowymi formami  $\text{CO}_3^{2-}$  została potraktowana  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  lub  $^{18}\text{O}_2$  w celu oszacowania stopnia wymiany izotopowej pomiędzy odpowiednio  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  a  $\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}$  oraz  $^{18}\text{O}_2$  a  $\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$ .

### Otrzymywanie $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$

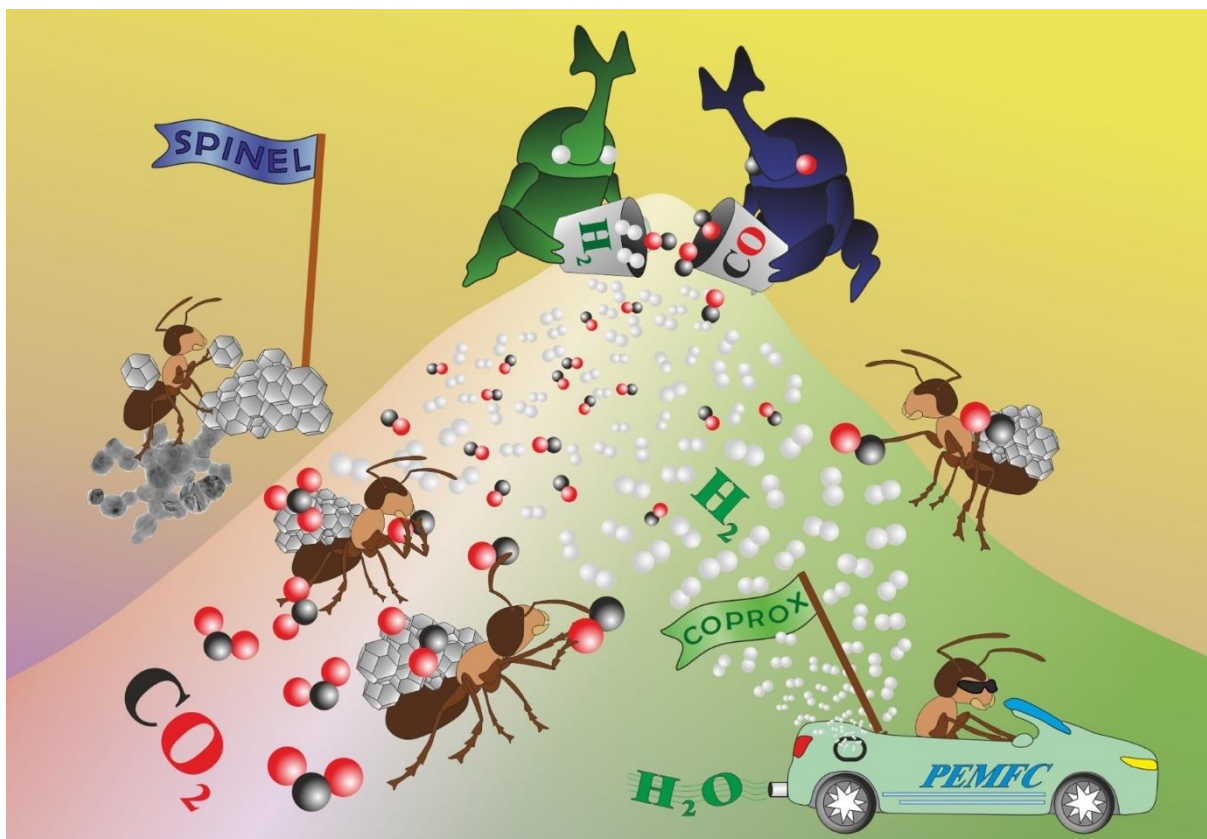


**Rys. A VI.2** Otrzymywanie próbki spinelu wzbogaconej całkowicie  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$ . Redukcja  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$  (a<sub>1</sub>) oraz następujące bezpośrednio po nim utlenianie przy użyciu  $^{18}\text{O}_2$  (a<sub>2</sub>) wraz z obliczonymi na ich podstawie stosunkami Co/O (b). Syntezę potwierdzono wykonując zdjęcia mikroskopią TEM próbki  $\text{Co}_3^{16}\text{O}_4$  (c<sub>1</sub>) oraz  $\text{Co}_3^{18}\text{O}_4$  (d<sub>1</sub>) wraz z odpowiadającą analizą SAED (wzdłuż kierunku [111]) potwierdzającą strukturę spinelową (c<sub>2</sub> oraz d<sub>2</sub>) oraz analizą kształtu (c<sub>3</sub> oraz d<sub>3</sub>).





2) Okładka w wydaniu czasopisma Catalysis Science & Technology, 21  
Kwietnia 2022, (8)



## DOROBEK NAUKOWY

### Publikacje:

- 1) Hudy, C., Gryboś, J., Steenbakkens, K., Góra-Marek, K., Zasada, F., Sojka, Z. *Isotopic evidence for the tangled mechanism of the CO-PROX reaction over mixed and bare cobalt spinel catalysts*. *Catalysis Science and Technology* (IF = 6.177), 12, 5723–5741, 2022, DOI: 10.1039/d2cy01063a
- 2) Hudy, C., Długosz, O., Gryboś, J., Zasada, F., Krasowska–Cygal, A., Janas, J., Sojka, Z., *Catalytic performance of mixed  $M_xCo_{3-x}O_4$  ( $M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn$ ) spinels obtained by combustion synthesis for preferential carbon monoxide oxidation (CO-PROX): insights into the factors controlling catalyst selectivity and activity*. *Catalysis Science and Technology* (IF = 6.177), 12, 2446–2461, 2022, DOI: 10.1039/d2cy00388k
- 3) Gryboś, J., Hudy, C., Gryczyńska, A., Piskorz, W., Sojka, Z., *Hydrothermal Synthesis of Euhedral  $Co_3O_4$  Nanocrystals via Nutrient-Assisted Topotactic Transformation of the Layered  $Co(OH)_2$  Precursor under Anoxic Conditions: Insights into Intricate Routes Leading to Spinel Phase Development and Shape Perfection*. *Crystal Growth and Design* (IF = 4.010), 20, 7771–7787, 2020, DOI: 10.1021/acs.cgd.0c01031
- 4) Zasada, F., Pinho, P.V.B., Piskorz, W., Hudy, C., Janas, J., Gryboś, J., Góra-Marek, K., Sojka, Z., *Adsorption of  $NO_2$  and  $NO_3$  on Cobalt Spinel Nanocubes and Interfacial Dynamics of the Resultant  $NO_x$  Adsorbed Species ( $x = 1, 2, \text{ and } 3$ ): DFT, Atomistic Thermodynamic, IR, and Isotopic Exchange Study*. *Journal of Physical Chemistry C* (IF = 4.177), 124, 19681–19697, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06195
- 5) Zasada, F., Gryboś, J., Hudy, C., Janas, J., Sojka, Z., *Total oxidation of lean methane over cobalt spinel nanocubes – Mechanistic vistas gained from DFT modeling and catalytic isotopic investigations*. *Catalysis Today* (IF = 6.562), 354, 183–195, 2020, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.061
- 6) Pinho, P.V.B., Gryboś, J., Hudy, C., Janas, J., Góra-Marek, K., Zasada, F., Sojka, Z., *Interaction of nitric oxide with the (1 0 0) surface of cobalt spinel nanocubes – A comprehensive DFT, atomistic thermodynamic, IR and TPD account*. *Applied Surface Science* (IF = 7.392), 513, 145835, 2020, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145835
- 7) Jakubek, T., Hudy, C., Stelmachowski, P., Nowicka, E., Golunski, S., Kotarba, A., *Influence of different birnessite interlayer Alkali cations on catalytic oxidation of soot and light hydrocarbons*. *Catalysts* (IF = 4.501), 10, 507, 2020, DOI: 10.3390/catal10050507
- 8) Jakubek, T., Hudy, C., Indyka, P., Nowicka, E., Golunski, S., Kotarba, A., *Effect of noble metal addition to alkali-exchanged cryptomelane on the simultaneous soot*

and VOC combustion activity. *Catalysis Communications* (IF = 3.51), 132, 105807, 2019, DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105807

- 9) Jakubek, T., Hudy, C., Gryboś, J., Manyar, H., Kotarba, A., *Thermal Transformation of Birnessite (OL) Towards Highly Active Cryptomelane (OMS-2) Catalyst for Soot Oxidation*. *Catalysis Letters* (IF = 2.795), 149, 2218–2225, 2019, DOI: 10.1007/s10562-019-02828-1
- 10) Nowakowski, L., Hudy, C., Gryboś, J., Zasada, F., Sojka, Z., *Isotopic investigations into oxygen activation on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> heterojunctions – Mechanistic role of the interface and the spinel–ceria ratio*. *Catalysis Communications* (IF = 3.51), 179, 106687, 2023, DOI: 10.1016/j.catcom.2023.106687.

### Wystąpienia konferencyjne:

- 1) Jakubek, T., Hudy, C., Kotarba, A., *Influence of different intra-layer alkali cations on the catalytic activity of birnessite in soot oxidation*. 4th European Congress on Catalysis “EuropaCat”, 18–23.08.2019, Akwizgran, Niemcy – poster
- 2) Hudy, C., Janas, J., Zasada, F., Kotarba, A., Sojka, Z., *Cogent Tuning of Intrinsic and Extrinsic Redox Processes Involved in N<sub>2</sub>O Decomposition over Cobalt Spinel Nanocubes*. 4th European Congress on Catalysis “EuropaCat”, 18–23.08.2019, Akwizgran, Niemcy – poster
- 3) Hudy, C., Gryboś, J., Janas, J., Zasada, F., Wach, A., Szlachetko, J., Wierzbicki, D., Kotarba, A., Sojka, Z., 11th International Conference on Environmental Catalysis “ICEC2022”, 6–9.09.2020, Manchester, UK – prezentacja ustna
- 4) Hudy, C., Długosz, O., Gryboś, J., Zasada, F., Krasowka–Cygala, A., Janas, J., Sojka, Z., *Preferencyjne utlenianie tlenku węgla(II) w strumieniu wodoru na domieszkowanym metalami przejściowymi spinelu kobaltowym*. IV Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 7–9.09.2021, Toruń – prezentacja ustna
- 5) Hudy, C., Zasada, F., Gryboś, J., Steenbakkens, K., Długosz, O., Góra-Marek, K., Sojka, Z., *Preferential Carbon Monoxide Oxidation (CO-PROX) on Mixed Spinels – Catalytic Performance and Mechanistic Account*. LIV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 1–3.06.2022, Kraków – prezentacja ustna
- 6) Hudy, C., Gryboś, J., Zasada, F., Sojka, Z., *Preferential Carbon Monoxide Oxidation (CO-PROX) on Mixed Spinels – Catalytic Performance and Mechanistic Account*. 15<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis, 4–8.09.2022, Jastrzębia Góra – poster

## Bibliografia

- [1] Schneider, T. et al. *Possible climate transitions from breakup of stratocumulus decks under greenhouse warming*. Nat. Geosci. 2019, 12, 163–167.
- [2] IPCC. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis - Summary for the Policymakers (Working Group I)*. 2021; 3949 pp.
- [3] Keeling, R. NOAA/GML ([scrippsco2.ucsd.edu/](http://scrippsco2.ucsd.edu/)).
- [4] Ballesteros-Plata, D. et al. *Materials Design for N<sub>2</sub>O Capture: Separation in Gas Mixtures*. Catalysts 2022, 12(12), 1539.
- [5] Rodriguez-Padron, D. et al. *Environmental Catalysis: Present and Future*. ChemCatChem 2018, 11(1), 18–38.
- [6] Options to Reduce Nitrous Oxide Emissions (Final Report). A Rep. Prod. DGXI 1998, (3).
- [7] Irfan, M.F. et al. *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts for NO oxidation and NO<sub>x</sub> reduction in fast SCR process*. Appl. Catal. B Environ. 2008, 78(3–4), 267–274.
- [8] Ming, T. et al. *Perspectives on removal of atmospheric methane*. Adv. Appl. Energy 2022, 5, 100085.
- [9] Turner, J. *Methane Removal IGSD Background Note*. Institute for Governance & Sustainable Development: , 2022.
- [10] Liotta, L. et al. *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MO<sub>x</sub> binary oxides for CO, CH<sub>4</sub> and VOC oxidation at low temperatures: a review*. Catal. Sci. Technol. 2013, 3(12), 3085–3102.
- [11] Zhang, B. *Bioconversion and Chemical Conversion of Biogas for Fuel Production*. Woodhead Publishing Series in Energy, 2019; 187–205 pp.
- [12] Ricciardolo, F.L.M. et al. *Nitric Oxide in Health and Disease of the Respiratory System*. Physiol. Rev. 2004, 84(3), 731–765.
- [13] Li, J. et al. *Influence of preparation methods of La<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub>/CeO<sub>2</sub> on the methane catalytic combustion*. Fuel 2016, 178, 148–154.
- [14] Chen, J. et al. *Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion*. Catal. Surv. from Asia 2015, 19, 140–171.
- [15] Robinson, C. et al. *The auto-ignition temperature*. J. Hazard. Mater. Elsevier Sci. Publ. B.V 1984, 8, 199–203.
- [16] Zasada, F. et al. *Total oxidation of lean methane over cobalt spinel nanocubes—Mechanistic vistas gained from DFT modeling and catalytic isotopic investigations*. Catal. Today 2020, 354(March), 183–195.
- [17] Qi, W. et al. *Kinetic mechanism of effects of hydrogen addition on methane catalytic combustion over Pt(1 1 1) surface: A DFT study with cluster modeling*. Comput. Mater. Sci. 2016, 111, 430–442.
- [18] Au-Yeung, J. et al. *Isotopic Studies of Methane Oxidation Pathways on PdO Catalysts*. J. Catal. 1999, 188(1), 132–139.
- [19] Can den Bossche, M. et al. *Methane Oxidation over PdO(101) Revealed by First-Principles Kinetic Modeling*. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137(37), 12035–12044.
- [20] Zasada, F. et al. *Total Oxidation of Lean Methane over Cobalt Spinel Nanocubes Controlled by the Self-Adjusted Redox State of the Catalyst: Experimental and Theoretical Account for Interplay between the Langmuir-Hinshelwood and Mars-Van Krevelen Mechanisms*. ACS Catal. 2017, 7(4), 2853–2867.

- [21] Goodman, E.D. et al. *Palladium oxidation leads to methane combustion activity: Effects of particle size and alloying with platinum*. J. Chem. Phys. 2019, 151, 154703.
- [22] Lambert, C.K. et al. *Current state of the art and future needs for automotive exhaust catalysis*. Nat. Catal. 2019, 2(7), 554–557.
- [23] Bozo, C. et al. *Role of the Ceria – Zirconia Support in the Reactivity of Platinum and Palladium Catalysts for Methane Total Oxidation under Lean Conditions*. 2001, 406, 393–406.
- [24] Ding, Y. et al. *Superior catalytic activity of a Pd catalyst in methane combustion by fine-tuning the phase of ceria-zirconia support*. Appl. Catal. B Environ. 2020, 266, 118631.
- [25] Chen, J.J. et al. *Sintering of palladium on alumina model catalyst in a hydrogen atmosphere*. J. Catal. 1981, 69(2), 254–273.
- [26] Chen, C. et al. *High-temperature calcination improves the catalytic properties of alumina-supported Pd@ceria prepared by self-assembly*. J. Catal. 2013, 306, 109–115.
- [27] Gholami, R. *Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters*. 2015; 561–594 pp.
- [28] He, L. et al. *A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs*. Renew. Sustain. Energy Rev. 2020, 119(November 2019).
- [29] Gomez, B. et al. *Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust*. Sci. Total Environ. 2001, 269(1–3), 131–144.
- [30] Zhou, C. et al. *Pd encapsulated by hollow silica spheres for enhanced total oxidation of methane in the presence of water*. Catal. Commun. 2021, 149, 106185.
- [31] Petrov, A. et al. *Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts*. Nat. Commun. 2018, 9, 2545.
- [32] Hu, W. et al. *Methane Combustion with a Pd–Pt Catalyst Stabilized by Magnesia–Alumina Spinel in a High-Humidity Feed*. Ind. Eng. Chem. Res. 2020, 59(24), 11170–11176.
- [33] Xiong, J. et al. *Pd-Promoted Co<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> with lattice Cosingle bondOsingle bond Ni and interfacial Pdsingle bondO activation for highly efficient methane oxidation*. Appl. Catal. B Environ. 2021, 292, 120201.
- [34] Frenklin Feng, T. et al. *Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level*. Nat. Commun. 2015, 6, 7798.
- [35] Zhao, Y. et al. *Catalytic combustion of lean methane over MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiC catalysts: Enhanced activity and sulfur resistance*. Fuel 2022, 323, 124399.
- [36] Konsolakis, M. et al. *Recent Advances on Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects*. ACS Catal. 2015, 5(11), 6397–6421.
- [37] Xue, L. et al. *Promotion effect of residual K on the decomposition of N<sub>2</sub>O over cobalt–cerium mixed oxide catalyst*. Catal. Today 2007, 126(3–4), 449–455.
- [38] Zasada, F. et al. *Oxygen species stabilized on the cobalt spinel nano-octahedra at various reaction conditions and their role in catalytic CO and CH<sub>4</sub> oxidation, N<sub>2</sub>O decomposition and oxygen isotopic exchange*. J. Catal. 2019, 371, 224–235.
- [39] Leont'ev, A. V. et al. *Modern chemistry of nitrous oxide*. Russ. Chem. Rev. 2001, 70(2), 91–104.
- [40] Piskorz, W. et al. *Decomposition of N<sub>2</sub>O over the surface of cobalt spinel: A DFT account of reactivity experiments*. Catal. Today 2008, 137(2–4), 418–422.

- [41] Pietrzyk, P. et al. *Computational spectroscopy and DFT investigations into nitrogen and oxygen bond breaking and bond making processes in model deNO<sub>x</sub> and deN<sub>2</sub>O reactions*. Catal. Today 2007, 119(1–4), 219–227.
- [42] EnviNOx® - reduce NO<sub>x</sub> emissions to a minimum, <https://www.thyssenkrupp-uhde.com/en/products-and-technologies/fertilizer-technologies/nitrate-plants/nox-reduction-with-envinox>.
- [43] Wójcik, S. et al. *Bulk, Surface and Interface Promotion of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the Low-Temperature N<sub>2</sub>O Decomposition Catalysis*. Catalyst 2020, 10(41).
- [44] Kapteijn, F. et al. *Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide*. Appl. Catal. B Environ. 1996, 9(1–4), 25–64.
- [45] Xue, L. et al. *Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over CeO<sub>2</sub> promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst*. Appl. Catal. B Environ. 2007, 75(3–4), 167–174.
- [46] Hou, X. et al. *Probing the existing state of Cu(ii) in a Cu–Al spinel catalyst using N<sub>2</sub>O decomposition reaction with the aid of conventional characterizations*. Catal. Sci. Technol. 2019, 9(11), 2019.
- [47] Stelmachowski, P. et al. *Morphology-dependent reactivity of cobalt oxide nanoparticles in N<sub>2</sub>O decomposition*. Catal. Sci. Technol. 2016, 6(14), 5554–5560.
- [48] Stelmachowski, P. et al. *Experimental and DFT studies of N<sub>2</sub>O decomposition over bare and Co-doped magnesium oxide—insights into the role of active sites topology in dry and wet conditions*. Catal. Today 2008, 137(2–4), 423–428.
- [49] Piskorz, W. et al. *Computational and experimental investigations into N<sub>2</sub>O decomposition over MgO nanocrystals from thorough molecular mechanism to ab initio microkinetics*. J. Phys. Chem. C 2011, 115(45), 22451–22460.
- [50] McCay, M. *Hydrogen: An Energy Carrier*. 2020; 475–493 pp.
- [51] Dawood, F. et al. *Hydrogen production for energy: An overview*. Int. J. Hydrogen Energy 2020, 45(7), 3847–3869.
- [52] Liu, Y. et al. *Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and o-xylene*. J. Catal. 2014, 309, 408–418.
- [53] Lukashuk, L. et al. *Operando XAS and NAP-XPS studies of preferential CO oxidation on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts*. J. Catal. 2016, 344, 1–15.
- [54] Becker, H. et al. *Operando characterisation of the impact of carbon monoxide on PEMFC performance using isotopic labelling and gas analysis*. J. Power Sources Adv. 2020, 6(August), 100036.
- [55] Landi, G. et al. *Two-stage strategy for CO removal from H<sub>2</sub>-rich streams over (Nano-) CuO/CeO<sub>2</sub> structured catalyst at low temperature*. Appl. Sci. 2018, 8(5), 13–32.
- [56] Engineering ToolBox, Combustion of Fuels - Carbon Dioxide Emission. [https://www.engineeringtoolbox.com/co2-emission-fuels-d\\_1085.html](https://www.engineeringtoolbox.com/co2-emission-fuels-d_1085.html).
- [57] The Production of Hydrogen Gas: Steam Methane Reforming. ENGL 202C – Process Descr. 2015.
- [58] Qian, K. et al. *Structure–activity relationship of CuO/MnO<sub>2</sub> catalysts in CO oxidation*. Appl. Surf. Sci. 2013, 273, 357–363.
- [59] Alvarez, A. et al. *Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance*. Appl. Catal. A Gen. 2012, 431–432, 9–17.
- [60] Ren, Z. et al. *Monolithically Integrated Spinel M<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Ni, Zn) Nanoarray Catalysts: Scalable Synthesis and Cation Manipulation for Tunable Low-Temperature CH<sub>4</sub> and CO Oxidation*. Angew. Chemie 2014, 126(28), 7351–7355.

- [61] Ellert, O.G. et al. *Comparative study on redox properties in CO oxidation of layered oxides  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) synthesized by different methods*. *Ceram. Int.* 2020, 46(17), 27725–27733.
- [62] Jing, P. et al. *Recent advances in synergistic effect promoted catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide*. *Catal. Sci. Technol.* 2020, 10(4), 919–934.
- [63] Santos, P.T.A. et al. *Synthesis of a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  catalyst for the preferential oxidation of carbon monoxide (PROX)*. *J. Alloys Compd.* 2009, 483(1–2), 399–401.
- [64] Huang, S. et al. *Intrinsic catalytic role of mesoporous silica in preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen*. *Chem. - A Eur. J.* 2012, 18(15), 4738–4747.
- [65] Nyathi, T.M. et al. *Impact of Nanoparticle-Support Interactions in  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide*. *ACS Catal.* 2019, 9(8), 7166–7178.
- [66] Oh, S.H. et al. *Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation*. *J. Catal.* 1993, 142(1), 254–262.
- [67] Wakita, H. et al. *Effect of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  on CO preferential oxidation in  $\text{H}_2$ -rich gas over  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts*. *Appl. Catal. A Gen.* 2005, 283(1–2), 53–61.
- [68] Li, Z. et al. *CO removal by two-stage methanation for polymer electrolyte fuel cell*. *J. Nat. Gas Chem.* 2008, 17(4), 359–364.
- [69] Park, E.D. et al. *Recent progress in selective CO removal in a  $\text{H}_2$ -rich stream*. *Catal. Today* 2009, 139(4), 280–290.
- [70] Davó-Quiñonero, A. et al. *Role of Hydroxyl Groups in the Preferential Oxidation of CO over Copper Oxide-Cerium Oxide Catalysts*. *ACS Catal.* 2016, 6(3), 1723–1731.
- [71] Xie, X. et al. *Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods*. *Nature* 2009, 458, 746–749.
- [72] Zasada, F. et al. *Periodic density functional theory and atomistic thermodynamic studies of cobalt spinel nanocrystals in wet environment: Molecular interpretation of water adsorption equilibria*. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114(50), 22245–22253.
- [73] Steenbakkens, K. et al. *Mechanistic Investigation Into CO-PROX Over Cobalt Spinel Nanocubes by Erasmus Mundus Joined Master 's Degree : 'Advanced*. 2020, (July).
- [74] Davó-Quiñonero, A. et al. *Insights into the Oxygen Vacancy Filling Mechanism in  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  Catalysts: A Key Step Toward High Selectivity in Preferential CO Oxidation*. *ACS Catal.* 2020, 10(11), 6532–6545.
- [75] Efremova, A. et al. *Complexity of a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  System under Ambient-Pressure  $\text{CO}_2$  Methanation: Influence of Bulk and Surface Properties on the Catalytic Performance*. *J. Phys. Chem. C* 2021, 125(13), 7130–7141.
- [76] Baidya, T. et al. *Ultra-Low-Temperature CO Oxidation Activity of Octahedral Site Cobalt Species in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Based Catalysts : Unravelling the Origin of the Unique Catalytic Property*. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 19557–19571.
- [77] Zasada, F. et al. *Surface oxygen dynamics and  $\text{H}_2$  oxidation on cobalt spinel surface probed by  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic exchange and accounted for by DFT molecular modeling: facile interfacial oxygen atoms flipping through transient peroxy intermediate*. *Res. Chem. Intermed.* 2017, 43(5), 2865–2880.
- [78] Maniak, G. et al. *Rationales for the selection of the best precursor for potassium doping of cobalt spinel based  $\text{deN}_2\text{O}$  catalyst*. *Appl. Catal. B Environ.* 2013, 136–137, 302–307.
- [79] Kaczmarczyk, J. et al. *Thermodynamic Stability, Redox Properties, and Reactivity of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Model Catalysts for  $\text{N}_2\text{O}$  Decomposition: Resolving the Origins of Steady Turnover*. *ACS Catal.* 2016, 6(2), 1235–1246.



- [80] Hao, Y.J. et al. *Low-Temperature Methane Oxidation Triggered by Peroxide Radicals over Noble-Metal-Free MgO Catalyst*. ACS Catal. 2020, 12(19), 21761–21771.
- [81] Tsurkan, V. et al. *On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states*. Phys. Rep. 2021, 926, 1–86.
- [82] Zhao, Q. et al. *Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond*. Chem. Rev. 2017, 117(15), 10121–10211.
- [83] Grillo, F. et al. *Low temperature oxidation of carbon monoxide: The influence of water and oxygen on the reactivity of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder surface*. Appl. Catal. B Environ. 2004, 48(4), 267–274.
- [84] Aijaz, A. et al. *Co@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Encapsulated in Carbon Nanotube-Grafted Nitrogen-Doped Carbon Polyhedra as an Advanced Bifunctional Oxygen Electrode*. Angew. Chemie Int. Ed. 2016, 55(12), 4087–4091.
- [85] Guan, C. et al. *Hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosphere Embedded in Carbon Arrays for Stable and Flexible Solid-State Zinc–Air Batteries*. Adv. Mater. 2017, 29(44), 1704117.
- [86] Liang, Y. et al. *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction*. Nature 2011, 10, 780–786.
- [87] Choya, A. et al. *Bulk Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for Methane Oxidation: Effect of the Synthesis Route on Physico-Chemical Properties and Catalytic Performance*. Catalysts 2022, 12(1).
- [88] Tyo, E.C. et al. *Oxidative dehydrogenation of cyclohexane on cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: The effect of particle size on activity and selectivity*. ACS Catal. 2012, 2(11), 2409–2423.
- [89] Grzybek, G. et al. *Strong dispersion effect of cobalt spinel active phase spread over ceria for catalytic N<sub>2</sub>O decomposition: The role of the interface periphery*. Appl. Catal. B Environ. 2016, 180, 622–629.
- [90] Stelmachowski, P. et al. *Mg and Al substituted cobalt spinels as catalysts for low temperature deN<sub>2</sub>O—Evidence for octahedral cobalt active sites*. Appl. Catal. B Environ. 2014, 146, 105–111.
- [91] Asano, K. et al. *Potassium-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for direct decomposition of N<sub>2</sub>O*. Appl. Catal. B Environ. 2008, 78(3–4), 242–249.
- [92] Meng, B. et al. *Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals with different shapes*. Appl. Catal. B Environ. 2013, 129, 491–500.
- [93] Hu, H. et al. *In Situ DRIFTS Investigation of the Low-Temperature Reaction Mechanism over Mn-Doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*. J. Phys. Chem. C 2015, 119(40), 22924–22933.
- [94] Xiao, X. et al. *Facile Shape Control of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the Effect of the Crystal Plane on Electrochemical Performance*. Adv. Mater. 2012, 24(42), 5762–5766.
- [95] Su, D. et al. *Single crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals exposed with different crystal planes for Li-o<sub>2</sub> batteries*. Sci. Rep. 2014, 4.
- [96] Jin, H. et al. *Synthesis of Li-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> truncated octahedra with improved performances in CO oxidation and lithium ion batteries*. Sci. China Technol. Sci. 2013, 56(1), 8–12.
- [97] Bragg, W.H. et al. *The structure of the spinel group of crystals*. London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1915, 30(176).
- [98] Ball, J.A. et al. *Predicting lattice parameter as a function of cation disorder in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel*. J. Phys. Condens. Matter 2005, 17(48).
- [99] Lavina, B. et al. *Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions*. Phys. Chem. Miner. 2002, 29(1), 10–18.
- [100] Sickafus, K.E. et al. *Structure of Spinel*. J. Am. Ceram. Soc. 2004, 82(12), 3279–3292.

- [101] Bosi, F. et al. *Chemical and structural variability in cubic spinel oxides*. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2019, 75(2), 279–285.
- [102] Song, Z. et al. *Tolerance Factor and Phase Stability of the Normal Spinel Structure*. Cryst. Growth Des. 2020, 20(3), 2014–2018.
- [103] Pilania, G. et al. *Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel*. Commun. Mater. 2020, 84(1).
- [104] Pauling, L. et al. *The Nature Of The Chemical Bond. Application Of Results Obtained From The Quantum Mechanics And From A Theory Of Paramagnetic Susceptibility To The Structure Of Molecules*. J. Am. Chem. Soc. 1931, 53(4), 1367–1400.
- [105] Verwey, E.J. et al. *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II. Electronic conductivity*. J. Chem. Phys. 1947, 15(4), 181–187.
- [106] Brik, M.G. et al. *Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements*. Inorg. Chem. 2014, 53(10), 5088–5099.
- [107] Hill, R.J. et al. *Systematics of the spinel structure type*. Phys. Chem. Miner. 1979, 4(4), 317–339.
- [108] Thackeray, M.M. et al. *Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system*. Mater. Res. Bull. 1993, 28(10), 1041–1049.
- [109] Ichitsubo, T. et al. *Toward “rocking-chair type” Mg–Li dual-salt batteries*. J. Mater. Sci. A 2015, 3(19), 10188–10194.
- [110] Avezac, M. et al. *Simple Point-Ion Electrostatic Model Explains the Cation Distribution in Spinel Oxides*. Phys. Rev. Lett. 2010, 075501(AUGUST), 11–14.
- [111] Sun, S. et al. *Shifting Oxygen Charge Towards Octahedral Metal: A Way to Promote Water Oxidation on Cobalt Spinel Oxides*. Angew. Chemie - Int. Ed. 2019, 58(18), 6042–6047.
- [112] Sparks, T.D. et al. *High-temperature structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Understanding spinel inversion using in situ and ex situ measurements*. Phys. Rev. B 2019, 99(10–1), 104104.
- [113] Jovic, N. et al. *Cation ordering and order–disorder phase transition in Co-substituted  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinels*. Phys. Status Solidi 2003, 198(1), 18–28.
- [114] Kyono, A. et al. *High-pressure behavior of cuprospinel  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure*. Am. Mineral. 2015, 100(8–9), 1752–1761.
- [115] Khalaf, K.A.M. et al. *Influence of the inversion factor on Madelung constants in spinel systems*. Solid State Commun. 2021, 324, 114134.
- [116] Zasada, F. et al. *Surface structure and morphology of  $\text{M}[\text{CoM}']\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg, Zn, Fe, Co}$  and  $\text{M}' = \text{Ni, Al, Mn, Co}$ ) spinel nanocrystals-DFT+U and TEM screening investigations*. J. Phys. Chem. C 2014, 118(33), 19085–19097.
- [117] Ragavendran, K. et al. *Computation of Madelung Energies for Ionic Crystals of Variable Stoichiometries and Mixed Valencies and Their Application in Lithium-Ion Battery Voltage Modeling*. J. Phys. Chem. B. 2004, 108(43), 16899–16903.
- [118] Zasada, F. et al. *Periodic DFT and HR-STEM studies of surface structure and morphology of cobalt spinel nanocrystals. Retrieving 3D shapes from 2D images*. J. Phys. Chem. C 2011, 115(14), 6423–6432.
- [119] Xu, X. et al. *Bulk and surface properties of spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by density functional calculations*. Surf. Sci. 2009, 603(4), 653–658.
- [120] Sun, Y. et al. *Covalency competition dominates the water oxidation structure–activity relationship on spinel oxides*. Nat. Catal. 2020, 3(7), 554–563.

- [121] Hu, L. et al. *Selective Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystal with Different Shape and Crystal*. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130(48), 16136–16137.
- [122] Yang, J. et al. *Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs*. J. Phys. Chem. C 2010, 114(1), 111–119.
- [123] Zasada, F. et al. *Cobalt Spinel at Various Redox Conditions: DFT+U Investigations into the Structure and Surface Thermodynamics of the (100) Facet*. J. Phys. Chem. C 2015, 119(33), 19180–19191.
- [124] Zasada, F. et al. *Cobalt Spinel (111) Facets of Various Stoichiometry - DFT+U and Ab Initio Thermodynamic Investigations*. J. Phys. Chem. C 2018, 122(5), 2866–2879.
- [125] Li, M. et al. *Role of the exposure facets upon diverse morphologies of cobalt spinels on catalytic deN<sub>2</sub>O process*. Catal. Today 2021, 376, 177–187.
- [126] Zasada, F. et al. *Mono- and Diatomic Reactive Oxygen Species Produced upon O<sub>2</sub> Interaction with the (111) Facet of Cobalt Spinel at Various Conditions-Molecular DFT and Atomistic Thermodynamic Investigations*. J. Phys. Chem. C 2018, 122(48), 27528–27539.
- [127] Zasada, F. et al. *Reactive Oxygen Species on the (100) Facet of Cobalt Spinel Nanocatalyst and their Relevance in 16O<sub>2</sub>/18O<sub>2</sub> Isotopic Exchange, deN<sub>2</sub>O, and deCH<sub>4</sub> Processes-A Theoretical and Experimental Account*. ACS Catal. 2015, 5(11), 6879–6892.
- [128] Grzybek, G. et al. *CO-PROX Reaction over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts - Impact of the Spinel Active Phase Faceting on the Catalytic Performance*. J. Phys. Chem. C 2019, 123(33), 20221–20232.
- [129] Zasada, F. et al. *Dioxygen Activation Pathways over Cobalt Spinel Nanocubes - From Molecular Mechanism into Ab Initio Thermodynamics and <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> Exchange Microkinetics*. J. Phys. Chem. C 2017, 121(43), 24128–24143.
- [130] Paudel, T.R. et al. *Doping Rules and Doping Prototypes in A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> Spinel Oxides*. Adv. Funct. Mater. 2011, 21(23), 4493–4501.
- [131] Hu, C. et al. *Property and Reactivity Relationships of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with Diverse Nanostructures for Soot Oxidation*. ACS Omega 2022, 7(48), 44116–44123.
- [132] Liu, S. et al. *Engineering Morphology and Ni Substitution of Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Spinel Oxides to Promote Catalytic Combustion of Ethane: Elucidating the Influence of Oxygen Defects*. ACS Catal. 2023, 13(7), 4683–4699.
- [133] Yoon, S. et al. *Revealing Charge Transfer at the Interface of Spinel Oxide and Ceria during CO Oxidation*. ACS Catal. 2021, 11(3), 1516–1527.
- [134] Sayyed, S.G. *Structural and Electronic Properties of Various Useful Metal Oxides*. Springer, 2021.
- [135] Bae, J. et al. *Facet-Dependent Mn Doping on Shaped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Crystals for Catalytic Oxidation*. ACS Catal. 2021, 11(17), 11066–11074.
- [136] Xue, L. et al. *Preparation of Mn-Doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts by an Eco-Friendly Solid-State Method for Catalytic Combustion of Low-Concentration Methane*. Catalysts 2023, 13(3), 529.
- [137] Lou, Y. et al. *Promoting Effects of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for CO Oxidation: Tuning O<sub>2</sub> Activation and CO Adsorption Strength Simultaneously*. ACS Catal. 2014, 4(11), 4143–4152.
- [138] Ma, L. et al. *Indium-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods for catalytic oxidation of CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> towards diesel exhaust*. Appl. Catal. B Environ. 2018, 222, 44–58.
- [139] Wu, T. et al. *Iron-facilitated dynamic active-site generation on spinel CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with self-termination of surface reconstruction for water oxidation*. Nat. Catal. 2019, 2, 763–772.
- [140] Rushiti, A. et al. *Activation of Molecular O<sub>2</sub> on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (001) Surfaces: An Embedded Cluster Study*. Chem. - A Eur. J. 2021, 27(68), 17115–17126.

- [141] Zhao, M. et al. *Roles of Surface-Active Oxygen Species on 3DOM Cobalt-Based Spinel Catalysts  $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $M = \text{Zn}$  and  $\text{Ni}$ ) for  $\text{NO}_x$ -Assisted Soot Oxidation*. ACS Catal. 2019, 9(8), 7548–7567.
- [142] Russo, N. et al.  *$\text{N}_2\text{O}$  catalytic decomposition over various spinel-type oxides*. Catal. Today 2007, 119(1–4), 228–232.
- [143] Du, H. et al. *Morphology control of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with nickel incorporation for highly efficient oxygen evolution reaction*. Appl. Surf. Sci. 2021, 541, 1428221.
- [144] Baidya, T. et al. *Low-Temperature CO Oxidation over Combustion Made Fe- and Cr-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Catalysts: Role of Dopant's Nature toward Achieving Superior Catalytic Activity and Stability*. J. Phys. Chem. C 2017, 121(28), 15256–15265.
- [145] CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, v.2.3.25, <http://www.casaxps.com/>.
- [146] Match! Crystal Impact, Software for Scientists, v.3.15, <https://www.crystalimpact.com>.
- [147] Krupka, J. et al. *Contactless methods of conductivity and sheet resistance measurement for semiconductors, conductors and superconductors*. Meas. Sci. Technol. 2013, 24(6).
- [148] Sinkkonen, J. et al. *AC Properties of a Random Barrier Network*. Phys. Stat. Sol. 1981, 231(108), 231–237.
- [149] Eichelbaum, M. et al. *The microwave cavity perturbation technique for contact-free and in situ electrical conductivity measurements in catalysis and materials science w*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14(3), 1302–1312.
- [150] Stelmachowski, P. Rozkład Tlenku Azotu(I) Na Modelowych Katalizatorach Tlenkowych, 2010.
- [151] Li, L. et al. *A facile hydrothermal route to synthesize novel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoplates*. Mater. Lett. 2008, 62(10–11), 1507–1510.
- [152] Huang, Z. et al. *Study on the oxidation process of cobalt hydroxide to cobalt oxides at low temperatures*. RSC Adv. 2016, 6(83), 80059–80064.
- [153] International Centre for diffraction data, [https://www.icdd.com/?gclid=CjwKCAiA-dCcBhBQEiwAeWidtTaSwN2blZtkqRIA8AxBBomchlh6FcGXbZB8QvDJExle5yEKDadzBoCyU0QAvD\\_BwE](https://www.icdd.com/?gclid=CjwKCAiA-dCcBhBQEiwAeWidtTaSwN2blZtkqRIA8AxBBomchlh6FcGXbZB8QvDJExle5yEKDadzBoCyU0QAvD_BwE).
- [154] Gao, R. et al. *Facet-Dependent Electrocatalytic Performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Battery*. J. Phys. Chem. C. 2015, 119(9), 4516–4523.
- [155] Cavani, F. et al. *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catal. Today 1991, 11(2), 173–301.
- [156] Liu, X. et al. *High-Yield Preparation, Versatile Structural Modification, and Properties of Layered Cobalt Hydroxide Nanocones*. Adv. Funct. Mater. 2014, 24(27), 4292–4302.
- [157] Xu, Z.P. et al. *Interconversion of Brucite-like and Hydrotalcite-like Phases in Cobalt Hydroxide Compounds*. Chem. Mater. 1999, 11(1), 67–74.
- [158] Hadjiev, V.G. et al. *The Raman spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4$* . J. Phys. C Solid State Phys. 1988, 21(7), 199.
- [159] Gryboś, J. et al. *Hydrothermal Synthesis of Euhedral  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocrystals via Nutrient-Assisted Topotactic Transformation of the Layered  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Precursor under Anoxic Conditions: Insights into Intricate Routes Leading to Spinel Phase Development and Shape Perfection*. Cryst. Growth Des. 2020, 20(12), 7771–7787.
- [160] Zhao, X. et al. *Modulating the Hydrothermal Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoOOH}$  Nanoparticles by  $\text{H}_2\text{O}_2$  Concentration*. Inorg. Chem. 2019, 58(10), 7054–7061.

- [161] Schwahn, D. et al. *Mesocrystal to Single Crystal Transformation of d,l-Alanine Evidenced by Small Angle Neutron Scattering*. J.Phys.Chem. C 2007, 111(8), 3224–3227.
- [162] Bard, A.B. et al. *A Mechanistic Understanding of Nonclassical Crystal Growth in Hydrothermally Synthesized Sodium Yttrium Fluoride Nanowires*. Chem. Mater. 2020, 32(7), 2753–2763.
- [163] Rabee, A. et al. *Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Mater. Chem. Phys. 2022, 289, 126367.
- [164] Kamble, V.S. et al. *Fourier-transform infrared study on the encapsulation of carbon monoxide in cation-exchanged X-zeolites*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993, 89(7), 1143–1150.
- [165] Singh, S.A. et al. *Detailed mechanism and kinetic study of CO oxidation on cobalt oxide surfaces*. Appl. Catal. A Gen. 2015, 504, 463–475.
- [166] Obalova, L. et al. *Kinetic analysis of N<sub>2</sub>O decomposition over calcined hydrotalcites*. Appl. Catal. B Environ. 2007, 70(1–4), 353–359.
- [167] Davis, M.E. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. McGraw-Hill: , 2003.
- [168] Shiota, Y. et al. *Methane-to-Methanol Conversion by First-Row Transition-Metal Oxide Ions: ScO<sup>+</sup>, TiO<sup>+</sup>, VO<sup>+</sup>, CrO<sup>+</sup>, MnO<sup>+</sup>, FeO<sup>+</sup>, CoO<sup>+</sup>, NiO<sup>+</sup>, and CuO<sup>+</sup>*. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122(49), 12317–12326.
- [169] Gryboś, J. et al. *Mechanistic Insights into Oxygen Dynamics in Soot Combustion over Cryptomelane Catalysts in Tight and Loose Contact Modes via <sup>18</sup>O<sub>2</sub>/<sup>16</sup>O<sub>2</sub> Isotopic Variable Composition Measurements-A Hot Ring Model of the Catalyst Operation*. ACS Catal. 2021, 11(15), 9530–9546.
- [170] Li, J. et al. *Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature*. Appl. Catal. B Environ. 2009, 90(1–2), 307–312.
- [171] Shannon, R.D. et al. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallogr. 1976, 32, 751–767.
- [172] Lakshmanan, R. et al. *Temperature dependent surface morphology and lithium diffusion kinetics of LiCoO<sub>2</sub> cathode*. Met. Mater. Int. 2012, 18, 249–255.
- [173] Delmas, C. et al. *Promising nanometric spinel cobalt oxides for electrochemical energy storage: Investigation of Li and H environments by NMR*. J. Phys. Chem. C 2012, 116(50), 26598–26607.
- [174] Kishimoto, M. et al. *Effect of lattice mismatch on magnetic properties of acicular spinel iron oxide particles with crystallized cobalt ferrite layer*. J. Magn. Mater. 2020, 510, 166932.
- [175] Kanamura, K. et al. *Structural change of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel structure induced by extraction of lithium*. J. Mater. Chem. 1996, 6(1), 33–36.
- [176] Maiyalagan, T. et al. *Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions*. Nat. Commun. 2014, 5, 1–8.
- [177] Chen, M.Y. et al. *Magnetic property and cation distributions in boron-doped MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Mn) spinel ferrites*. Results Phys. 2019, 14(April).
- [178] Hara, K. et al. *Raman Imaging Analysis of Local Crystal Structures in LiCoO<sub>2</sub> Thin Films Calcined at Different Temperatures*. Anal. Sci. 2017, 33, 853–858.
- [179] Julien, C. et al. *Local cationic environment in lithium nickel–cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries*. Solid State Ionics 2000, 136–137, 887–896.
- [180] John F. Moulder. *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data*. 1992.
- [181] Wood, K.N. et al. *XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction*. ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1(9), 4493–4504.

- [182] Hudy, C. et al. *Isotopic evidence for the tangled mechanism of the CO-PROX reaction over mixed and bare cobalt spinel catalysts*. Catal. Sci. Technol. 2022, 12(18), 5723–5741.
- [183] Zasada, F. et al. *Potassium promotion of cobalt spinel catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition-accounted by work function measurements and DFT modelling*. Catal. Letters 2009, 127(1–2), 126–131.
- [184] Qi, J. et al. *Plasma-induced surface reorganization of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoO heterostructured nanosheets for electrocatalytic water oxidation*. J. Colloid Interface Sci. 2020, 565, 400–404.
- [185] Maniak, G. et al. *Guidelines for optimization of catalytic activity of 3d transition metal oxide catalysts in N<sub>2</sub>O decomposition by potassium promotion*. Catal. Today 2011, 176(1), 369–372.
- [186] Schmidt, W. et al. *Discriminating the Mobile Ions from the Immobile Ones in Li<sub>4+x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: <sup>6</sup>Li NMR Reveals the Main Li<sup>+</sup> Diffusion Pathway and Proposes a Refined Lithiation Mechanism*. J. Phys. Chem. C 2016, 120(21), 11372–11381.
- [187] Wang, P. et al. *Engineering Co Vacancies for Tuning Electrical Properties of p-Type Semiconducting Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Films*. ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13(22), 26621–26629.
- [188] Sparks, T.D. *Oxide Thermoelectrics: The Role of Crystal Structure on Thermopower in Strongly Correlated Spinel*s, 2012.
- [189] Rekhile, G. et al. *Hydrogen production under visible illumination on the spinel NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by sol gel*. Sol. Energy 2018, 166, 220–225.
- [190] Vladimirova, S. et al. *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as p-Type Material for CO Sensing in Humid Air*. Sensors 2017, 17(10), 2216.
- [191] Koumoto, K. et al. *Electrical Conduction in Pure and Li-Substituted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. J. Am. Ceram. Soc. 1981, 64(11), 156–157.
- [192] Tchoua Ngamou, P.H. et al. *Influence of the Arrangement of the Octahedrally Coordinated Trivalent Cobalt Cations on the Electrical Charge Transport and Surface Reactivity*. Chem. Mater. 2010, 22(14), 4158–4165.
- [193] NIST, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C10102440&Mask=200#Mass-Spec>.
- [194] Julien, C. et al. *Combustion synthesis and characterization of substituted lithium cobalt oxides in lithium batteries*. Solid State Ionics 2000, 135(1–4), 241–248.
- [195] Cheng, C.-S. et al. *Electrical conductivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films prepared by chemical vapour deposition*. Mater. Chem. Phys. 1998, 53(3), 225–230.
- [196] Wei Li, G. et al. *Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations*. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120(35), 9041–9046.
- [197] Klier, K. et al. *Exchange reactions of oxygen between oxygen molecules and solid oxides*. J. Catal. 1963, 2(6), 479–484.
- [198] Huheey, J.E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. HarperCollins: New York, 1993.
- [199] Martinez-Gil, M. et al. *Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution deposition*. Mater. Sci. Semicond. Process. 2020, 107, 104825.
- [200] Greiner, M.T. et al. *Transition metal oxide work functions: The influence of cation oxidation state and oxygen vacancies*. Adv. Funct. Mater. 2012, 22(21), 4557–4568.
- [201] Hopper, D.G. et al. *Theoretical and experimental studies of the N<sub>2</sub>O<sup>-</sup> and N<sub>2</sub>O ground state potential energy surfaces. Implications for the O<sup>-</sup>+N<sub>2</sub>→N<sub>2</sub>O+e and other processes*. J. Chem. Phys. 1976, 65, 5474–5494.

- [202] D. Cahen. et al. *Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments*. Adv. Mater. 2003, 15(4), 271–277.
- [203] Greiner, M.T. et al. *Metal/metal-oxide interfaces: How metal contacts affect the work function and band structure of MoO<sub>3</sub>*. Adv. Funct. Mater. 2013, 23(2), 215–226.
- [204] Stelmachowski, P. et al. *Strong electronic promotion of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> towards N<sub>2</sub>O decomposition by surface alkali dopants*. Catal. Commun. 2009, 10(7), 1062–1065.
- [205] Duan, X. et al. *Synthesis, structure and optical properties of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanocrystals*. J. Alloys Compd. 2011, 509(3), 1079–1083.
- [206] Franco, R. et al. *Cation distributions on CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> spinels: pressure and temperature effects*. High Press. Res. 2008, 28(4), 521–524.
- [207] Wang, J. et al. *Boosting the electrocatalytic activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets for a Li-O<sub>2</sub> battery through modulating inner oxygen vacancy and exterior Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> ratio*. ACS Catal. 2017, 7(10), 6533–6541.
- [208] Chen, Z. et al. *Facet-dependent activity and stability of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals towards the oxygen evolution reaction*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17(43), 29387–29393.
- [209] Babu, B.C. et al. *Effects of Cr<sup>3+</sup> addition on the structure and optical properties of α-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> synthesized by sol-gel method*. Ceram. Int. 2018, 44(1), 938–946.
- [210] Nesbitt, H.W. et al. *Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO<sub>2</sub> precipitation*. Am. Mineral. 1998, 83(3–4), 305–315.
- [211] Ngamou, P.H.T. et al. *Tailoring the structure and gas permeation properties of silica membranes via binary metal oxides doping*. RSC Adv. 2015, 5(101), 82717–82725.
- [212] Wu, Y. *Electrochemical Energy Conversion and Storage*. John Wiley & Sons: , 2021; 213 pp.
- [213] Djurfors, B. et al. *Electrochemical oxidation of Mn/MnO films: Formation of an electrochemical capacitor*. Acta Mater. 2005, 53(4), 957–965.
- [214] Fantauzzi, M. et al. *Nanostructured spinel cobalt ferrites: Fe and Co chemical state, cation distribution and size effects by X-ray photoelectron spectroscopy*. RSC Adv. 2019, 9(33), 19171–19179.
- [215] Maniak, G. et al. *Catalytic properties in N<sub>2</sub>O decomposition of mixed cobalt-iron spinels*. Catal. Commun. 2011, 15(1), 127–131.
- [216] Cheng, M. et al. *Interconnected hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres as high-performance electrode materials for supercapacitors*. Dalton Trans. 2017, 46(28), 9201–9209.
- [217] Prabu, M. et al. *Hierarchical nanostructured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc-air batteries*. Nanoscale 2014, 6(6), 3173–3181.
- [218] A. L. Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E.M. and J.L.V. et al. *Preparation and Characterization of Copper-Doped Cobalt Oxide Electrodes*. J. Nanoparticle Res. 2006, 110, 24021–24029.
- [219] Chi, B. et al. *Cations distribution of Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> and its electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction*. Int. J. Hydrogen Energy 2008, 33(18), 4763–4768.
- [220] Fetisova, A.V. et al. *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of electronic states in the oxide layer on an ultradisperse copper surface*. J. Appl. Spectrosc. 2009, 76, 523–527.
- [221] Severino, F. et al. *Nature of copper active sites in the carbon monoxide oxidation on CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel type catalysts*. J. Catal. 1998, 177(1), 82–95.
- [222] Dolla, T.H. et al. *Mn substituted Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxides synthesized by co-precipitation; effect of doping on the structural, electronic and magnetic properties*. RSC Adv. 2018, 8(70), 39837–39848.

- [223] Kaczorowski, D. et al. *Novel germanide Ce<sub>2</sub>RuGe: Synthesis, crystal structure and low-temperature physical properties*. J. Alloys Compd. 2019, 802, 437–444.
- [224] Duan, Y. et al. *Mastering Surface Reconstruction of Metastable Spinel Oxides for Better Water Oxidation*. Adv. Mater. 2019, 31(12), 1807898.
- [225] Bouchard, M. et al. *Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art*. J. Raman Spectrosc. 2010, 41(11), 1477–1485.
- [226] Silva, S.W. da. et al. *Raman study of cations' distribution in Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. J. Nanopart Res 2012, 14(798).
- [227] Julien, C. et al. *Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel*. 2003, 97, 217–230.
- [228] Bass, J. et al. *Spin-diffusion lengths in metals and alloys, and spin-flipping at metal/metal interfaces: an experimentalist's critical review*. J. Phys. Condens. Matter 2007, 19, 183201.
- [229] Preudhomme, J. et al. *Infrared studies of spinels-IV: Normal spinels with a high-valency tetrahedral cation*. Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. 1972, 28(1), 69–79.
- [230] Ippolito, V.D. et al. *Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels*. J. Raman Spectrosc. 2015, 46, 1255–1264.
- [231] Chazhengina, S.Y. et al. *Scanning electron microscopy and Raman spectroscopy as combined methods for studying zoning in minerals: The case of spinels from Archean komatiites*. Geol. Ore Depos. 2016, 58(8), 628–635.
- [232] Giovannelli, F. et al. *Low temperature synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and (Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinels nanoparticles*. Adv. Powder Technol. 2017, 28(5), 1325–1331.
- [233] Phan, T.L. et al. *Raman scattering spectra and magnetic properties of polycrystalline Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O ceramics*. Solid State Commun. 2012, 152(23), 2087–2091.
- [234] Tang, C.W. et al. *Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS*. Thermochim. Acta 2008, 473(1–2), 68–73.
- [235] Meena, P.L. et al. *Rietveld Refinement and Spectroscopic Analysis of Co<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0.1 ≤ x ≤ 1.0) Ceramic Compositions*. Int. J. Phys. Chem. Math. Sci. 2014, 3(1), 7–17.
- [236] Bahlawane, N. et al. *Tailoring the properties and the reactivity of the spinel cobalt oxide*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11(40), 9224–9232.
- [237] Smith, P.A. et al. *Co<sup>57</sup> and Fe<sup>57</sup> Mössbauer studies of the spinels FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>*. J. Phys. Chem. Solids 1978, 39(2), 107–111.
- [238] Pyke, D. et al. *Surface and bulk phases in substituted cobalt oxide spinels*. J. Mater. Chem. 1998, 8(4), 1095–1098.
- [239] Nandan, B. et al. *Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations*. J. Phys. Chem. Solids 2019, 129, 298–306.
- [240] Yoshitake, M. et al. *Generic trend of work functions in transition-metal carbides and nitrides*. J. Vac. Sci. Technol. A. 2014, 32(6), 1–6.
- [241] Jolivet, J.-P. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*. JOHN WILEY & SONS INC., 2000.
- [242] Derni, A. et al. *Intrinsic Material Properties Dictating Oxygen Vacancy Formation Energetics in Metal Oxides*. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6(10), 1948–1953.
- [243] Campet, G. et al. *Electronegativity versus Fermi energy in oxides: The role of formal oxidation state*.



Mater. Lett. 2004, 58(3–4), 437–438.

[244] Ball, J.A. et al. *Defect processes in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel*. Solid State Sci. 2008, 10(6), 717–724.

[245] Hudy, C. et al. *Catalytic performance of mixed M<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (M = Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn) spinels obtained by combustion synthesis for preferential carbon monoxide oxidation (CO-PROX): insights into the factors controlling catalyst selectivity and activity*. Catal. Sci. Technol. 2022, 12, 2446–2461.

[246] Zedan, A.F. et al. *Tailoring the reducibility and catalytic activity of CuO nanoparticles for low temperature CO oxidation*. RSC Adv. 2018, 8, 19499–19511.

[247] Liu, Z. et al. *Origin of Active Oxygen in a Ternary CuO<sub>x</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalyst for CO Oxidation*. J.Phys.Chem. C 2014, 118(48), 27870–27877.

[248] Ronsch, S. et al. *Review on methanation – From fundamentals to current projects*. Fuel 2016, 166, 276–296.

[249] Barbato, P.S. et al. *Origin of High Activity and Selectivity of CuO/CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis in CO-PROX Reaction*. J. Phys. Chem. C. 2016, 120(24), 13039–13048.

[250] Lukashuk, L. et al. *Operando Insights into CO Oxidation on Cobalt Oxide Catalysts by NAP-XPS, FTIR, and XRD*. ACS Catal. 2018, 8(9), 8630–8641.

[251] Wang, T. et al. *Identifying Influential Parameters of Octahedrally Coordinated Cations in Spinel ZnMnCo<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> Oxides for Oxidation Reaction*. ACS Catal. 2018, 8(9), 8568–8577.

[252] Park, J.-H. et al. *Co oxidation over CuO catalysts prepared with different precipitants*. Korean J. Chem. Eng. 2012, 29(9), 1151–1157.

[253] Avgouropoulos, G. et al. *Kinetics of CO and H<sub>2</sub> oxidation over CuO–CeO<sub>2</sub> and CuO catalysts*. Chem. Eng. J. 2011, 176–177, 14–21.

[254] Piskorz, W. et al. *DFT modeling of reaction mechanism and ab initio microkinetics of catalytic N<sub>2</sub>O decomposition over alkaline earth oxides: From molecular orbital picture account to simulation of transient and stationary rate profiles*. J. Phys. Chem. C 2013, 117(36), 18488–18501.

[255] Cárdenas-Arenas, A. et al. *Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism using Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Appl. Catal. B Environ. 2020, 265(December 2019), 118538.

[256] Góra-Marek, K. et al. *The transformation of formaldehyde on CoZSM-5 zeolites*. Catal. Today 2008, 137(2–4), 466–470.

[257] Zhong, L. et al. *Correlation Between Reactivity and Oxidation State of Cobalt Oxide Catalysts for CO Preferential Oxidation*. ACS Catal. 2019, 9(9), 8325–8336.

[258] Mariño, F. et al. *Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)*. Appl. Catal. B Environ. 2005, 58(3–4), 175–183.

[259] Surman, J. et al. *Modelowanie kinetyki reakcji w badaniach metodą TPR katalizatorów tlenkowych*. Przem. Chem. 2003, 82, 783–786.

[260] EUROKIN Spreadsheet on Requirements for Measurement of Intrinsic Kinetics in the Gas-solid Fixed-bed Reactor. [www.eurokin.org](http://www.eurokin.org).