

Povzetek

Namen tega dela je bil temeljito preučiti CuO-CeO₂ materiale kot katalizatorje za razgradnjo N₂O. CuO-CeO₂ vzorce smo pripravili s pomočjo naprednih sinteznih postopkov (glikotermalna metoda, hidrotermalna metoda, impregnacija in precipitacija), ki vodijo k visokim BET specifičnim površinam, izboljšanim redoks lastnostim in nastanku nanostrukturnih CuO in CeO₂ faz. Pridobljeni materiali so bili temeljito okarakterizirani z različnimi naprednimi tehnikami, kot so HRTEM, STEM-HAADF, STEM-EDX, STEM-EELS, SEM, N₂ fizisorpcija, XRD, H₂-TPR, XPS, DR UV-Vis, DRIFTS, CO-TPD in pulzna metoda selektivnega razpada N₂O. Katalitski proces razgradnje dušikovega (I) oksida je bil preizkušen v kontinuirno obratujočem reaktorju s strnjanim slojem katalizatorja v temperaturnem območju med 300 in 550 °C.

Rezultati katalitske razgradnje N₂O poudarjajo pomembno vlogo BET specifične površine CeO₂ nosilca pri deN₂O reakciji. Različni delež bakra (4, 6, 10 in 15 ut. %) je bil nanešen z metodo mokre impregnacije. S povečanjem vsebnosti bakra s 4 na 15 ut. % smo ugotovili rast CuO delcev od pretežno fino dispergiranih Cu²⁺ ionov, preko majhnih CuO nanodelcev in na koncu do pretežno segregirane CuO faze. Največjo aktivnost pri razgradnji N₂O smo dosegli pri uporabi 10i-Cu/CeO₂-GT-160 vzorca, ki vsebuje 10 ut. % Cu in ima največjo količino majhnih CuO nanodelcev. Nadaljnje povečanje deleža Cu do 15 ut. % povzroči nastanek manj aktivne, segregirane faze CuO.

Vloga morfologije cerijevega dioksida in izpostavljenih kristalnih ravnin CeO₂ na katalitske lastnosti CuO-CeO₂ materialov pri dekompoziciji N₂O je bila prav tako preučena. Nanodelci bakra, naneseni na {100} in {110} kristalni ravnini CeO₂, kateri se enostavno reducirata in sta prednostno izpostavljeni na CeO₂-R in CeO₂-C nosilcih, kažejo normalizirano aktivnost približno 20 % višjo v primerjavi z nanodelci Cu na {111} ravninah CeO₂-P nosilca. Opažena izjemno visoka katalitska aktivnost materiala, ki vsebuje 4 ut. % Cu na CeO₂-R nosilcu, je posledica predvsem kombinacije (i) zelo reaktivnih {110} in {100} ravnin, ki sta izpostavljeni na cerijevem dioksidu v obliki nanopalčk in omogočata visoko mobilnost kisika in hitro regeneracijo aktivnih mest katalizatorja in (ii) visoke BET specifične površine CeO₂-R nosilca, katera omogoča visoko disperzijo aktivne kovine in tvorbo zelo reakcijskih defektnih mest na površini bakra.

Na podlagi pridobljenih podatkov *ex situ*, *in situ* in *operando* testov smo predložili mehanizem razgradnje N₂O na CuO-CeO₂ katalizatorju. Adsorpcija N₂O, nadaljnja slabitev N-O vezi, odvzem kisika in desorpcija N₂ potekajo na dimernih Cu⁺ mestih. Ugotovili smo tudi, da mono(okso)dibakrova [Cu-O-Cu]²⁺ mesta potrebujejo dodaten atom labilnega kisika za dokončanje katalitskega cikla in regeneracijo dimernih Cu⁺ mest preko desorpcije molekularnega kisika. Ta vir labilnega kisika se nahaja na CeO₂ nosilcu in Ce³⁺/Ce⁴⁺ redoks par zaradi povečane mobilnosti kisika aktivno sodeluje pri regeneraciji dimernih Cu⁺ mest. NO in H₂O imata povsem drugačen mehanizem inhibicije katalizatorja pri dekompoziciji N₂O. Molekule vode se močno vežejo na mesta kisikovih vrzeli CeO₂ nosilca in blokirajo nadaljnji prenos kisika kot tudi regeneracijo aktivnih mest katalizatorja. Po drugi strani negativni učinek NO izvira iz kompetitivne oksidacije do NO₂ in porabe labilnega kisika iz CeO₂, kateri sodeluje pri regeneraciji dimernih Cu⁺ mest.

Ključne besede: razgradnja N₂O; CuO-CeO₂ katalizator; majhni skupki CuO; nanooblikovan CeO₂; sinergijski učinek; *in situ* in *operando* študij mehanizma