

# Mikrostruktura i właściwości katalityczne faz międzymetalicznych wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji

mgr inż. Amelia Zieba

## Streszczenie

Fazy międzymetaliczne są uważane za materiały o znacznym potencjale funkcjonalnym, między innymi jako katalizatory uwodornienia nienasyconych węglowodorów. W tych reakcjach mogłyby stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych katalizatorów zawierających metale szlachetne. Wyniki badań prowadzonych z zastosowaniem złożonych faz międzymetalicznych aluminium, np.  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ,  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  i  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  w formie monokryształów wskazują na wysoką aktywność i selektywność tych związków w reakcjach uwodornienia acetylenu i butadienu.

W niniejszej pracy rozważono zastosowanie złożonych faz międzymetalicznych aluminium, w tym kwazikryształów, jako katalizatorów reakcji uwodornienia fenyloacetyleny prowadzonej w ciekłym środowisku. W celu zapewnienia łatwego i nisko kosztowego otrzymania katalizatorów, stopy wytworzono metodą odlewania na wirujący miedziany walec. Uzyskano materiały w formie cienkich i kruchych szybkochłodzonych taśm, co umożliwiło łatwą aplikację w katalizie. Wytworzono sześć stopów dwuskładnikowych z układów Al-Fe, Al-Co, Al-Cr i Al-V o składach odpowiadających złożonym fazom międzymetalicznym, będących aproksymantami kwazikryształów, oraz cztery stopy trójskładnikowe o składach odpowiadających kwazikryształom dekalonalnym zawierające poza aluminium Fe, Co, Ni i Cu. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane pod kątem mikrostruktury, składu chemicznego oraz fazowego z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej oraz technik skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Proszki otrzymane po zmieleniu taśm zostały zaaplikowane jako katalizatory reakcji uwodornienia fenyloacetyleny prowadzonej w łagodnych warunkach. Zweryfikowano także stabilność wybranych materiałów w warunkach reakcji.

Spośród wytworzonych materiałów dwuskładnikowych, stopy o składzie odpowiadającym fazom  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  oraz  $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$  wykazały jednofazowy skład chemiczny, a dla badanych stopów trójskładnikowych jednofazowy skład uzyskano jedynie dla stopu  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ . Wszystkie wytworzone materiały wykazały aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia fenyloacetyleny, zapewniając konwersję substratu do około 90% po 1 h reakcji i

selektywność do styrenu do 60% przy maksymalnej konwersji. Ponadto materiały jednofazowe o składzie dekahedralnego kwazikryształu zostały zaaplikowane jako katalizatory reakcji uwodornienia acetyleny, zapewniając selektywność do etylenu około 80%. Najlepsze właściwości katalityczne zostały uzyskane dla stopu Al<sub>70</sub>Ni<sub>15</sub>Co<sub>15</sub> (at.%) o strukturze kwazikryształu dekahedralnego. Dla tego materiału zweryfikowano z pozytywnym wynikiem powtarzalność wyniku reakcji uwodornienia fenyloacetyleny oraz możliwość ponownego zastosowania tej samej porcji proszku jako katalizatora. Badania stabilności składu fazowego podczas procesu przygotowania oraz w warunkach reakcji w środowisku ciekłym i gazowym potwierdzają stabilność katalizatora w zaaplikowanych warunkach. Obserwacje mikrostrukturalne TEM oraz badania XPS wskazują na degradację i utlenianie warstwy wierzchniej proszku odzyskanego po reakcji, co wymaga dalszych badań w celu ustalenia czynników wpływających na zmiany zachodzące na powierzchni katalizatora.

Uzyskane wyniki potwierdzają potencjał aplikacyjny złożonych faz międzymetalicznych aluminium i metali przejściowych jako katalizatorów reakcji uwodornienia oraz wykorzystania zastosowanej metody szybkiego krzepnięcia jako efektywnego sposobu do produkcji materiałów aktywnych katalitycznie. Wskazują także na problemy wymagające rozważenia w dalszych pracach nad optymalizacją właściwości opisanych katalizatorów.

## **Abstract**

Intermetallic phases are materials with significant functional potential, including application as catalysts for the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. In such reactions, they could become alternatives to the currently used catalysts containing noble metals. The results of research conducted on complex intermetallic aluminium phases, such as Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, and Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> in the form of single crystals demonstrated the high activity and selectivity of these compounds in the hydrogenation reactions of acetylene and butadiene.

This study considers the application of complex intermetallic aluminium phases, including quasicrystals, as catalysts for the hydrogenation of phenylacetylene carried out in a liquid environment. To ensure easy and low-cost preparation of the catalysts, alloys were produced using the melt-spinning method. The materials were obtained in the form of thin and brittle rapidly solidified ribbons, which allowed easy application in catalysis. Six binary alloys were produced from the Al-Fe, Al-Co, Al-Cr, and Al-V systems with compositions corresponding to

complex intermetallic phases, which are approximants of quasicrystals, and four three-component alloys with compositions corresponding to decagonal quasicrystals containing Al, Fe, Co, Ni, and Cu. The obtained materials were characterised in terms of their microstructure and chemical and phase composition using X-ray diffraction, scanning, and transmission electron microscopy techniques. The powders obtained after milling the ribbons were used as catalysts for the phenylacetylene hydrogenation reaction, carried out under mild conditions. The stabilities of the selected materials under the reaction conditions were verified.

Among the two-component materials produced, alloys with compositions corresponding to the Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>, and Al<sub>45</sub>Cr<sub>7</sub> phases showed a single-phase chemical composition; for three-component materials, a single-phase composition was obtained only for the Al<sub>70</sub>Ni<sub>15</sub>Co<sub>15</sub> alloy. All materials produced showed catalytic activity in the hydrogenation of phenylacetylene, ensuring substrate conversion to approximately 90% after 1 h of reaction and styrene selectivity of up to 60% at maximum conversion. Moreover, single-phase materials with a decagonal quasicrystal composition were used as catalysts for acetylene hydrogenation, ensuring an ethylene selectivity of approximately 80%. The best catalytic properties were obtained for the Al<sub>70</sub>Ni<sub>15</sub>Co<sub>15</sub> (at. %) alloy with a decagonal quasicrystal structure. For this material, the repeatability of the phenylacetylene hydrogenation reaction course and the possibility of reusing the same portion of powder as a catalyst were verified with positive results. Tests of the stability of the phase composition during the preparation process and under reaction conditions in liquid and gaseous environments confirmed the stability of the catalyst under the applied conditions. TEM microstructural observations and XPS tests indicated degradation and oxidation of the surface layer of the powder that was recovered after the reaction. Further research is required to determine the factors that influence the changes that occur on the catalyst surface.

The obtained results confirmed the application potential of complex intermetallic phases of aluminium and transition metals as catalysts for hydrogenation reactions and proved that melt spinning technique can be an effective and cheap method to obtain catalytically active materials. They also indicated problems that require consideration in further work to optimise the properties of the described catalysts.

[Recenzja: dr hab. inż. Rafał Babilas](#)

[Recenzja: dr hab. inż. Grażyna Mrówka-Nowotnik](#)

[Recenzja: dr hab. inż. Krzysztof Ziewiec](#)