

AUTOREFERAT

Główną motywacją do powstania tej pracy była chęć zrozumienia mechanizmu determinującego aktywność katalityczną katalizatora. Szczególną uwagę w tym kontekście poświęciłam roli właściwości elektronowych powierzchni.

Katalizatory, w tym badane w tej pracy katalizatory heterogeniczne, pełnią kluczową rolę w prowadzeniu wielu procesów chemicznych. Zatem zaprojektowanie katalizatora, który będzie bardziej aktywny dowolnym procesie chemicznym prowadzonym na przemysłową skalę, oznacza ogromne zyski finansowe.

Nie tylko kwestie finansowe są motywacją do badań nad katalizatorami heterogenicznymi. Ważna jest też motywacja poznawcza. Wciąż wiele mechanizmów reakcji katalitycznych czeka na dokładne zbadanie i opisanie. Otwarte pozostaje pytanie, co sprawia, że dany katalizator jest aktywny, i od jakich właściwości katalizatora ta aktywność zależy. Zrozumienie tych zagadnień pozwoliłoby na świadome projektowanie nowych, lepszych katalizatorów.

Badacze zwracają w ostatnich latach szczególną uwagę na strukturę elektronową powierzchni katalizatora. To właściwości elektronowe powierzchni są kluczowe w budowaniu wiązania między powierzchnią a adsorbatem. Przykładem modelu wiążącego zmianę wartości parametrów opisujących właściwości elektronowe i katalityczne jest model pasma d opisany przez Nørskova który, wiązał położenie środka ciężkości pasma d (parametr opisujący właściwości elektronowe) z właściwościami katalitycznymi.

Projektowanie nowych katalizatorów można by uczynić szybszym i wydajniejszym gdyby zamiast eksperymentalnego badania właściwości elektronowych wykorzystać metody obliczeniowe, takie jak np. teoria funkcjonału gęstości (DFT, z ang. *Density Functional Theory*) czy metoda modelowania matematycznego np. Monte Carlo, do przewidywania właściwości elektronowych i typowania najbardziej obiecujących kandydatów. Jednak takie podejście wymaga przede wszystkim opracowania skutecznej metody obliczania właściwości elektronowych i korelowania ich z właściwościami katalitycznymi. Jak wykazałam w swojej pracy teoria Nørskova nie jest wystarczająco dokładna by ją do tego celu stosować.

Opracowanie nowej teorii wymaga zebrania odpowiedniej puli danych eksperymentalnych dla układów modelowych. W tym celu w swoich badaniach zajęłam się wprowadzaniem stopniowej modyfikacji do modelowego katalizatora – platyny, i zbadaniem jak ta modyfikacja wpływa na właściwości elektronowe i katalityczne. W celu zminimalizowania wpływu czynników innych niż elektronowe do modyfikacji właściwości platyny wykorzystywałam dodatek drugiego pierwiastka, nieaktywnego w badanym procesie katalitycznym. Dodatkowy pierwiastek wprowadzałam w postaci warstwy na platynie lub postaci stopu z platyną. Obecność obcego metalu wywoływała naprężenia w sieci krystalicznej platyny ze względu na różnice w wartości stałej sieci krystalicznej (względem platyny). Zgodnie z teorią pasmową ciała stałego zmiana wartości stałej sieci, zatem odległości między atomami, zmienia stopień nakładania się orbitali elektronów walencyjnych, przez co zmienia się

gęstość stanów elektronowych w obrębie pasma walencyjnego, co może wywołać zmianę właściwości katalitycznych.

Postawiłam w pracy następujące pytania badawcze: Czy celowo wywołane zmiany otoczenia platyny indukujące naprężenia w sieci krystalicznej wywołają możliwą do zaobserwowania eksperymentalnie zmianę właściwości elektronowych katalizatora? Czy modyfikacja właściwości elektronowych platyny wywoła zmianę właściwości katalitycznych katalizatora? Czy ewentualne zmiany właściwości elektronowych i katalitycznych będą ze sobą korelować w funkcji stopnia modyfikacji platyny? By odpowiedzieć na te pytania, zsyntezowałam komplementarne układy, AuPt i PtRh, wykorzystując fakt, że rod ma mniejszą wartość stałej sieci krystalicznej niż platyna, a złoto ma większą wartość stałej sieci krystalicznej niż platyna, co indukuje odpowiednio naprężenia ściskające i rozciągające w sieci krystalicznej platyny.

Właściwości elektronowe badałam z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS, ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Za pomocą tej metody scharakteryzowałam takie parametry jak rozkład gęstości elektronowej w obrębie pasma walencyjnego, położenie środka ciężkości pasma *d* oraz wartość energii wiązania wybranych elektronów rdzenia. Badania wykonałam z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego o energii 1486 eV oraz w nowatorski sposób wykorzystywałam do badania promieniowanie rentgenowskie o energiach 151 eV, 929 eV i 2124 eV. Wykorzystanie promieniowania rentgenowskiego o różnych wartościach energii pozwoliło mi na analizę właściwości próbek w funkcji głębokości, z jakiej pochodził rejestrowany sygnał, i otrzymanie widm, w których sygnał z powierzchni dominował.

Właściwości katalityczne badałam metodami elektrochemicznymi. Przede wszystkim korzystałam z techniki woltamperometrii cyklicznej, za pomocą której badałam aktywność poszczególnych próbek w reakcjach utleniania małych cząsteczek organicznych. Rozwinięciem tego badania było zastosowanie różnicowej elektrochemicznej spektrometrii mas, która pozwoliła mi badać mechanizm reakcji na podstawie identyfikacji produktów desorbujących się z elektrody w trakcie zmiany potencjału w eksperymencie woltamperometrycznym.

Układ platyna–rod zrealizowałam poprzez syntezę nanocząstek stopowych o różnym składzie (o różnych proporcjach rodu do platyny). Otrzymane nanocząstki miały kształt zbliżony do kuli, średnicę ok. 4 nm oraz wąską dyspersję rozmiarów. W zależności od składu nanocząstek zmieniała się wartość stałej sieci krystalicznej nanostopu, co zgodnie z teorią pasmową ciała stałego mogło wywołać zmianę własności elektronowych, a w konsekwencji zmianę właściwości katalitycznych. Jako reakcję modelową korzystałam z elektrotlenienia etanolu. Jest to interesująca reakcja z kilku względów. Po pierwsze, w temperaturze pokojowej na platynie etanol prawie w całości utlenia się niecałkowicie: do aldehydu i kwasu octowego. Doniesienia literaturowe sugerowały, że dodatek rodu do platyny zwiększa aktywność i selektywność w kierunku utleniania etanolu do dwutlenku węgla, co było dodatkową motywacją do zbadania tego układu. Znalezienie katalizatora, który utleniałby etanol całkowicie do dwutlenku węgla, umożliwiłoby komercjalizację ogniw paliwowych zasilanych etanolem, które są ekologicznym źródłem energii. Dodatkową zaletą, ułatwiającą badanie wyindukowanych zmian w aktywności platyny, jest fakt, że czysty rod jest nieaktywny w tej reakcji, więc jego obecność nie wprowadzi dodatkowego czynnika wynikającego z aktywności katalitycznej drugiego składnika w tym układzie. Badanie utleniania etanolu na katalizatorze platynowym z dodatkiem rodu wraz z

badaniami właściwości elektronowych powierzchni układów Pt-Rh mogłyby wyjaśnić jaki czynnik jest odpowiedzialny za mechanizm zrywania wiązania węgiel – węgiel w cząsteczce etanolu.

Jak wspomniałam wyżej, właściwości katalityczne układu badałam z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej. Bezpośrednio w trakcie pomiaru woltamperometrycznego wykonywana była także analiza produktów desorbujących się z elektrody pracującej z wykorzystaniem spektrometru mas. W ten sposób miałam możliwość badania zmiany ilości powstających produktów w funkcji potencjału elektrycznego elektrody zawierającej katalizator. Zaobserwowałam, że ilość powstającego w reakcji aldehydu octowego i kwasu octowego generalnie maleje wraz z rosnącą zawartością rodu w nanostopie. Natomiast całkowita ilość powstającego w jednym cyklu woltamperometrycznym dwutlenku węgla była niemal stała dla wszystkich próbek. Porównałam też ilość dwutlenku węgla powstającego w reakcji utleniania etanolu z ilością dwutlenku węgla powstającego podczas utleniania zaadsorbowanej monowarstwy tlenu węgla. Uzyskane w ten sposób wyniki jednoznacznie świadczyły o tym, że w procesie utleniania etanolu, niezależnie od składu nanocząstek, powstaje stała ilość dwutlenku węgla, porównywalna do ilości dwutlenku węgla powstającej w reakcji utleniania zaadsorbowanej monowarstwy tlenu węgla.

Wnioski dotyczące roli Rh w procesie zrywania wiązania C-C w etanolu, które wysnuwam, podważają wnioski obecne w literaturze naukowej. By poprzec swoją tezę, przeanalizowałam więc prace sugerujące zwiększoną aktywność katalizatorów zawierających rod w reakcji zrywania wiązania C-C i wykazałam, że przyjęty w literaturze sposób analizy danych nie pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących aktywności układów zawierających rod w reakcji utleniania etanolu w kierunku zrywania wiązania C-C. Opracowaną przeze mnie metodologię zastosowałam również do analizy danych opublikowanych w literaturze dotyczących mechanizmu utleniania etanolu na układach zawierających platynę, rod i tlenek cyny. Bazując na opublikowanych danych wykazałam, że także układy trójskładnikowe zawierające rod i tlenek cyny, choć wskazywane jako najbardziej aktywne w procesie zrywania wiązania C-C nie wykazały większej aktywności w kierunku utleniania etanolu do dwutlenku węgla niż czysta platyna, choć autorzy oryginalnej pracy wysnuli wnioski przeciwne. Jest to bardzo istotna konkluzja, gdyż w literaturze naukowej dotyczącej tego tematu uznaje się, że rod zwiększa aktywność katalizatora w kierunku zrywania wiązania węgiel–węgiel, czy to w stopie z Pt czy z PtSnO₂, co powoduje że wielu naukowców w dobrej wierze bada układy zawierając rod bazując na doniesieniach literaturowych o ich zwiększonej aktywności w procesie zrywania wiązania węgiel–węgiel. Zbadałam również wpływ stopniowej zmiany składu nanocząstek platynowo–rodowych na ich właściwości elektronowe. Zaobserwowałam zmianę wartości niektórych parametrów wykraczającą poza superpozycję wartości tych parametrów dla czystych platyny i rodu.

Badałam także **układ platyna-złoto**. Układ ten zrealizowałam w postaci warstw złota na powierzchni litej platyny. Układ taki przypominał morfologicznie warstwę pseudomorficzną opisywaną jako kanoniczny przykład materiału, dla którego położenie środka ciężkości pasma *d* było wielokrotnie obliczane. W warstwie takiej, ze względu na różnicę stałych sieci krystalicznej podłoża i materiału tworzącego warstwę, powstają naprężenia w sieci krystalicznej materiału wierzchniego. Sukcesywnie zwiększając modyfikację platyny złotem uzyskałam poprzez badanie układów o różnej grubości napyłanej warstwy złotej. Grubość warstw, jakie uzyskałam, mieściły się w przedziale od niepełnej monowarstwy do ok. 10 warstw atomowych. Podstawową reakcją, jaką badałam z wykorzystaniem tego układu było utlenianie kwasu mrówkowego. Reakcję tę wybrałam ze względu na doniesienia literaturowe o zaobserwowaniu wzrostu aktywności katalizatora wywołanego dodatkiem złota do

platyny. Wyniki badań elektrochemicznych nad wytworzonymi przeze mnie próbkami AuPt również wskazały na wzrost natężenia prądu utleniania kwasu mrówkowego przy próbkach warstwowych w stosunku do natężenia prądu dla próbek czystej platyny. Aktywność katalityczna osiągała maksimum dla układów AuPt o zawartości złota ok. 40% (wyznaczonej metodą XPS), co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi.

W rezultacie badań nad właściwościami elektronowymi układów AuPt zaobserwowałam zmianę rozkładu gęstości stanów elektronowych w obrębie pasma walencyjnego nie dającą się wyjaśnić superpozycją rozkładu gęstości elektronowej dla czystych składników. Szczególnie w pobliżu poziomu Fermiego obserwowałam zmianę gęstości elektronowej w stosunku do wynikającej z wysymulowanej superpozycji gęstości elektronowej składników. Dodatkowo zmiana położenia środka ciężkości pasma d nie była liniowa w funkcji wprowadzonej modyfikacji. Dla tych próbek wykazałam, że możliwa jest znacząca zmiana właściwości elektronowych, która nie zostanie oddana przez zmianę wartości położenia centrum pasma d . Sugeruje to, że powszechnie stosowany parametr, jakim jest położenie środka ciężkości pasma d , może być niewystarczającym wyznacznikiem zmian właściwości elektronowych. Również wartości energii wiązania elektronów rdzenia odbiegały od zależności liniowej w funkcji składu. Wszystkie te zmiany można interpretować jako efekt zmiany właściwości elektronowych i podjąć próbę korelacji ze zmianą właściwości katalitycznych.

Podsumowując, moje badania poszerzają istniejącą wiedzę na temat właściwości katalitycznych układów PtRh i AuPt oraz wpływu zmian właściwości elektronowych na aktywność katalityczną platyny. Badania nanocząstek platynowo-rodowych wykazały, że dodatek rodu do platyny nie zmienia ilości powstającego dwutlenku węgla – wbrew dotychczasowym doniesieniom literaturowym. Obserwowane zmiany właściwości elektronowych nie korelują się w sposób widoczny ze zmianami właściwości katalitycznych w reakcji zrywania wiązania węgiel-węgiel w etanolu. Przeprowadzone badania pomogły ustalić, jaki mechanizm odpowiada za utlenianie etanolu do dwutlenku węgla na platynie, rodzie oraz stopach platynowo-rodowych. Z kolei w ramach badań układu złoto-platyna zaobserwowałam spodziewane (opisane w literaturze naukowej) zmiany właściwości katalitycznych platyny wywołane dodatkiem złota. Dla tych układów zaobserwowałam jednocześnie zmiany właściwości elektronowych w zależności od zawartości złota na powierzchni próbek, które nie zawsze znajdują odzwierciedlenie w położeniu centrum pasma d (powszechnie stosowanego parametru do opisu zmian właściwości elektronowych i następnie ich korelacji z właściwościami katalitycznymi).

Na podstawie wyników uzyskanych dla układu AuPt wykazałam, że energia środka ciężkości pasma d (główny parametr opisujący zmianę właściwości elektronowych i mający wyznaczać trend zmiany właściwości katalitycznych w modelu pasma d opisanym przez Nørskova), może nie odzwierciedlać nawet istotnych zmian właściwości elektronowych w zakresie gęstości stanów w paśmie walencyjnym.

Wyniki moich badań pozwalają lepiej zrozumieć czynniki wpływające na aktywność katalityczną platyny i poprzez wskazanie układów, w których zaobserwowałam rozbieżności między przewidywaniami teoretycznymi a wynikami eksperymentalnymi, mogą pomóc w doskonaleniu istniejących czy tworzeniu nowych teorii lepiej opisujących korelacje właściwości elektronowych z katalitycznymi.