

Autoreferat rozprawy doktorskiej

## **Wpływ doboru matrycy i nośnika na właściwości elektrokatalityczne nanocząstek metali szlachetnych**

Promotor pracy: Prof. dr hab. Paweł Kulesza

W technologii ogniw paliwowych opracowanie efektywnych katalizatorów reakcji elektrodowych stanowi jeden z istotnych warunków komercjalizacji tego typu urządzeń. W poszukiwaniu odpowiednich materiałów katalitycznych wiele prac badawczych koncentruje się wokół nanocząstek metali szlachetnych. Wśród nich, platyna prezentuje jak dotąd najlepsze parametry elektrokatalityczne zarówno w jednym jak i drugim procesie elektrochemicznym. Z uwagi jednak na tendencję nanocząstek do łączenia się w większe skupiska tracą one swoiste właściwości. Co więcej, podejście to generuje wysoki koszt wytwarzania materiału elektrodowego przy relatywnie niskiej ich efektywności. Z tego względu poszukuje się nowych rozwiązań optymalizacji tego typu układów. Od dłuższego czasu ośrodkiem zainteresowania stają się różnego rodzaju przewodzące struktury molekularne, na powierzchni których z powodzeniem osadza się metaliczne cząstki katalityczne. W wyniku takich działań otrzymuje się efektywne podłoże pełniące rolę matrycy bądź nośnika, na którym nanocząstki metali szlachetnych zachowują swoje aktywność, zapewniając przy tym wysoki stopień dyspersji a także ochronę przed aglomeracją. Dodatkową zaletą takich układów hybrydowych jest wysoki stopień rozwinięcia powierzchni aktywnej oraz ich zwiększona trwałość chemiczna. Dobrym przykładem materiałów pełniących funkcję nośnika są najczęściej różnego typu nanostruktury węglowe, począwszy od węgla aktywowanego, nanodrutów, nanorurek, na grafenie kończąc. Wśród różnego typu matryc w kręgu zainteresowania znalazły się tlenki metali, polimery przewodzące oraz wielkocząsteczkowe związki nieorganiczne (poliokso-metalany) i ich pochodne. Badania naukowe wskazują na różny wpływ stosowanego nośnika bądź matrycy na parametry metali szlachetnych w bezpośrednim alkoholowym ogniwie paliwowym. Od ich odpowiedniego doboru zależy w dużej mierze wydajność analizowanych procesów elektrodowych.

Celem niniejszej rozprawy było zaprojektowanie aktywnych materiałów przewodzących na modelowych układach katalitycznych opartych na centrach metalu szlachetnego, ich charakterystyka fizykochemiczna oraz ocena wpływu na właściwości elektrokatalityczne metalicznego katalizatora w procesach zachodzących w niskotemperaturowym etanolowym ogniwie paliwowym. Badania ograniczają się do materiałów elektrodowych aktywnych w środowisku kwaśnego elektrolitu podstawowego. W procesie utleniania alkoholu etylowego zaproponowałam zintegrowany układ elektrokatalityczny złożony z katalizatora platynowego, którego nanocząstki zostały rozproszone w kanałach zeolitycznej struktury protonowo przewodzącej soli cesowej heteropolikwasu typu Keggina ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ). W ramach jej dalszej modyfikacji opracowałam technologię wytwarzania oraz wprowadzania centrów metali szlachetnych (Ir, Rh, Pt) w sieć soli kwasu fosfowolframowego. Dodatkowo, w celu poprawy szybkości przeniesienia ładunku w warstwie matrycy do tak zaprojektowanego kompozytu zastosowałam komercyjny nośnik węglowy (Vulcan XC-72). Nanostruktury te umożliwiły silne rozwinięcie powierzchni aktywnej oraz znaczny wzrost przewodnictwa elektronowego, tym samym poprawiając przewodnictwo całej warstwy, co w konsekwencji zwiększyło aktywność katalizatora w procesie zachodzącym na anodzie ogniwa.

Przeprowadzone na badanych układach eksperymenty wykazały odmienne oddziaływanie danej matrycy na parametry elektrokatalityczne platyny. W przypadku matrycy opartej na soli cesowej heteropolikwasu fosfowolframowego z wbudowanymi w jej strukturę nanocząstkami irydu ( $\text{Ir}/\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) badania potwierdziły doniesienia literaturowe postulujące aktywację nanocząstek platynowych z domieszkami centrów Ir przy znacznie niższych wartościach potencjałów niż następuje to na niemodyfikowanych układach opartych na bazie platyny. Analogicznie, rozproszenie Pt w kanałach soli cesowej polikwasu  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{Pt}/\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) implikowało zwiększoną aktywność centrów metalicznych wobec utleniania etanolu. Jednocześnie, zastosowanie matrycy z inkorporowanym rodem w żaden sposób nie wpłynęło na właściwości elektrokatalityczne Pt w tym procesie. Przyczyny różnego zachowania układu hybrydowego względem badanej reakcji należy zatem szukać w charakterze samego metalu wprowadzanego w strukturę soli oraz jego oddziaływania z platyną, ponieważ pociąga to za sobą zupełnie odmienne rezultaty.

Aby z kolei przeanalizować wpływ nośnika węglowego na właściwości elektrokatalityczne nanocząstek metalicznych zaproponowałam inny modelowy układ katalityczny, który zastosowałam w reakcji zachodzącej w obszarze katodowym ogniwa paliwowego – redukcji tlenu. Badany kompozyt oparty był na palladzie jako metalu

szlachetnym z domieszką niklu (PdNi). Wybór ten wynikał z doniesień literaturowych, według których katalizator typu PtNi uzyskuje znacznie lepsze parametry elektrokatalityczne niż sama platyna, co pozwoliło mi wykorzystać tę wiedzę w opracowaniu analogowego układu bazującego na palladzie.

Materiał bimetaliczny osadzałam kolejno na powierzchni wybranych nanostruktur węglowych (sadza węglowa-Vulcan XC-72, nanorurki-CNTs, węgiel aktywowany-NORIT), które uprzednio zostały w określony sposób zmodyfikowane. Tak zintegrowane układy badałam następnie pod kątem wpływu jako nośnika na aktywność PdNi wobec analizowanego procesu. Uzyskane wyniki jednoznacznie świadczyły o aktywujących zdolnościach każdego z materiałów, wpływając na parametry elektrokatalityczne centrów metalicznych, jednakże w różnym stopniu. Efektywność kompozytów malała według następującej kolejności: PdNi/Vulcan > PdNi/NORIT > PdNi/CNTs. Niewątpliwie wiele czynników przyczyniło się do otrzymania takich rezultatów. Należy wziąć tu pod uwagę choćby właściwości samego materiału, a także procedurę przygotowania i sposób jego modyfikacji. W określonych warunkach eksperymentalnych otrzymałam serię układów o unikatowych właściwościach, które w specyficzny sposób oddziaływały na osadzone na ich powierzchni nanocząstki PdNi w procesie ORR.

W reakcji redukcji tlenu badałam również właściwości elektrokatalityczne kompozytów opartych na nanocząstkach irydu, wprowadzonych w protonowo przewodzącą sól typu Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> w otoczeniu nośnika węglowego (Vulcan XC-72). Przesłanką do tego była wiedza na temat unikatowych zdolności metalicznego irydu do rozkładu niepożądanego nadtlenu wodoru, produktu pośredniego reakcji zachodzącej w obszarze katody. Pojawiający się H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sukcesywnie degeneruje elementy ogniwa paliwowego, jednocześnie obniżając jego wydajność. Problem ten można rozwiązać wprowadzając nanocząstki irydu, których obecność prowadzi do redukcji nadtlenu z utworzeniem wody jako produktu końcowego. Sól cesową kwasu fosfowolframowego zastosowałam w celu zwiększenia przewodności protonowej oraz stabilności zdyspergowanych nanocząstek metalu szlachetnego. Wprowadzony nośnik węglowy umożliwił z kolei poprawę przewodnictwa elektronowego całego układu. Tak zaprojektowany kompozyt przebadalam elektrochemicznie w zestawieniu z jego analogami, w strukturze których zostały rozproszone nanocząstki palladu oraz niklu. Analiza elektrokatalityczna dotyczyła grupy pięciu materiałów o następujących oznaczeniach skrótowych: Pd/CsPW<sub>12</sub>/C, Ir/CsPW<sub>12</sub>/C, Pd-Ir(0.7-0.3)/CsPW<sub>12</sub>/C, Pd-Ir(1-0.3)/CsPW<sub>12</sub>/C i Pd-Ni(0.7-0.3)/CsPW<sub>12</sub>/C. Wstępne badania techniką wirującego dysku z pierścieniem potwierdziły aktywność elektrokatalityczną wobec redukcji tlenu każdego z

zaproprowanych układów. Uzyskane prądy a także wartości potencjału, przy którym dany proces występuje, silnie zależały od zastosowanego metalu, kombinacji metali oraz ich procentowego składu.

Podsumowując, zaprezentowane w niniejszej rozprawie wyniki badawcze potwierdzają istotny wpływ nośnika i matrycy na efektywność elektrokatalityczną nanocząstek metali szlachetnych, podkreślając przy tym ważność doboru odpowiedniego układu do katalizatora metalicznego w procesach zachodzących w niskotemperaturowym ogniwie paliwowym.

Dotychczasowe wyniki badawcze zostały opublikowane w trzech czasopismach o zasięgu międzynarodowym (*Journal of Solid State Electrochemistry*, *Journal of Power Sources* oraz *ECS Transactions*). Dwie pozostałe prace autorskie znajdują się obecnie w przygotowaniu.