

Autoreferat rozprawy doktorskiej

Synergistic effect in model catalysts: investigations of interactions between carbon monoxide and core-shell metal nanoparticles

Tytuł polski:

Efekt synergiczny dla modelowych katalizatorów: badanie oddziaływania tlenku węgla(II) z nanocząstkami metali typu core-shell

autor: mgr Sebastian Wojtysiak

promotor: dr hab. Andrzej Kudelski

Pracownia Oddziaływań Międzycząsteczkowych

Celem pracy było otrzymanie i określenie wybranych właściwości nowych materiałów, o potencjalnym zastosowaniu w katalizie, w postaci cienkich warstw metalu grupy 10 na powierzchni innego (lub – dla porównania – takiego samego) metalu. Zdecydowałem się na ograniczenie do nanocząstek typu *core-shell* otrzymywanych metodami chemicznymi ze względu na niskie koszty syntezy oraz na możliwość swobodnego badania takich nanocząstek metodami spektroskopowymi. Przewidywałem – na podstawie teorii Nørskova – że zmiana odległości międzyatomowej powierzchniowych atomów (platyny lub palladu) spowodowana obecnością innego metalu „pod spodem” oraz oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy metalami mogą wpłynąć na siłę adsorpcji tlenku węgla(II) na powierzchni nanocząstek. Tlenek węgla(II) został wybrany zarówno jako dobra cząsteczka modelowa (mała, bardzo słabo polarna), jak i jako częsty produkt uboczny w reakcjach katalitycznych zatruwający powierzchnię katalizatora.

Badania nanocząstek obejmowały pięć etapów (niekoniecznie odbywających się sekwencyjnie):

- modelowanie komputerowe częstości drgań molekuł CO zaadsorbowanych na nanocząstkach,
- syntezę nanocząstek,
- badania otrzymanych nanocząstek przy pomocy mikroskopu elektronowego,
- badania metodami spektroskopii elektronowej i oscylacyjnej,
- badania elektrochemiczne.

Obliczenia kwantowochemiczne były prowadzone przy użyciu metody funkcjonału gęstości dla niewielkich (od 7 do 31 atomów) klastrów metalu. Atomy metalu były „zamrożone” na swoich pozycjach, a zaadsorbowana cząsteczka CO miała swobodę ruchu wzdłuż wskazanej prostej prostopadłej do powierzchni ściany bocznej klastru (taka prosta odpowiadała jednemu z charakterystycznych miejsc adsorpcji: *atop*, *bridge-bonded* lub *3-folded hollow*) oraz

możliwość zmiany długości wiązania C–O. Po wstępnych symulacjach zdecydowałem się na modelowanie zewnętrznej warstwy metalu w nanocząstkach *core-shell* przy pomocy dziesięcioatomowych czworościanów foremnych. W symulacjach były uwzględniane tylko atomy warstwy zewnętrznej Pt (Pd), ale odległości międzyatomowe odzwierciedlały stałą sieciową dla metalu „rdzenia”. Otrzymane wartości częstości drgań (obliczone z dopasowania krzywej Morse’a modelującej drgania anharmoniczne do wartości energii zoptymalizowanych układów w funkcji niewielkiego wychylenia z położenia równowagi) zestawiałem z wartościami częstości drgań C–O zmierzonymi metodą odbiciowej spektroskopii w podczerwieni (patrz poniżej) dla molekuł CO zaadsorbowanych na różnego rodzaju nanocząstkach.

Syntezę nanocząstek (monometalicznych i struktur *core-shell*) prowadziłem wykorzystując znaną od dawna metodę redukcji prekursorów w odpowiednio dobranych warunkach. Jako reduktor był stosowany borowodorek sodu, cytrynian sodu, kwas askorbinowy lub glikol etylenowy. Stwierdziłem, że właściwości otrzymanych nanocząstek *core-shell* bardzo silnie zależą od metody syntezy. Na przykład, warstwa platyny w nanocząstkach Ag@Pt jest bardziej szczelna gdy jako reduktor związków platyny był stosowany kwas askorbinowy niż w przypadku wykorzystania cytrynianu sodu lub glikolu etylenowy (w tym miejscu warto podkreślić, że w dotychczas wykorzystywanych metodach syntezy nanocząstek – tych ważnych z praktycznego punktu widzenia – postulowano stosowanie do redukcji związków platyny właśnie cytrynianu sodu lub glikolu etylenowego).

Ubocznym efektem prowadzenia syntez nanocząstek *core-shell* było podjęcie szczegółowych badań mechanizmu wzrostu nanocząstek srebra w procesie redukcji roztworu azotanu srebra roztworem cytrynianu sodu i borowodoru sodu. Przeprowadzone badania pokazały, między innymi, że:

- rozmiar nanocząstek nie zależy w szerokim zakresie od stężenia cytrynianu sodu, za to mocno zależy od wielkości porcji, w jakich dodaje się borowodorek sodu;
- dynamika wzrostu i nukleacji nanocząstek srebra w takich warunkach silnie zależy od obecności tlenu w roztworze. Zaproponowałem mechanizm wyjaśniający wpływ rozpuszczonego w roztworze tlenu na proces wzrostu nanocząstek Ag.

Pomiary przy pomocy mikroskopów elektronowych pozwoliły zdobyć informacje na temat rozmiarów nanocząstek (*TEM*), a czasem także ich struktury wewnętrznej (*HRTEM*), co pozwoliło m.in. zweryfikować, które układy zawierały rzeczywiście nanocząstki *core-shell*. Potwierdzeniu struktury nanocząstek służyły też po części eksperymenty elektrochemiczne (m.in. *CO-stripping*), pozwalające na szacowanie powierzchni aktywnej nanocząstek oraz na potwierdzenie szczelności warstwy zewnętrznej.

Rejestracja widm *UV-Vis* pozwalała m.in. na określenie, w jakim stopniu zol nanocząstek składa się z agregatów nanocząstek metali oraz zweryfikowanie, czy wszystkie „rdzenie” zostały pokryte warstwą platyny (palladu). Wzmocnione powierzchniowo widma oscylacyjne (powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie Ramana - *SERS* i powierzchniowo wzmocniona

absorpcja w podczerwieni - *SEIRA*) miały dostarczyć informacji o częstości pasm C–O pochodzących od cząsteczek CO zaadsorbowanych na nanocząstkach. Wykonane pomiary *SERS* nie pozwoliły niestety na uzyskanie wiarygodnych informacji o częstości drgań rozciągających zaadsorbowanych molekuł CO, ale eksperymenty wykonane dla innego układu modelowego pokazały, że wbrew dotychczasowym doniesieniom literaturowym, brak w widmie *SERS* pasm charakterystycznych dla molekuly-sondy zaadsorbowanej na metalu „rdzenia” nie musi oznaczać szczelności warstwy zewnętrznej. Dobrej jakości widma oscylacyjne tlenku węgla(II) oddziałującego z niektórymi nanocząstkami metalicznymi uzyskano wykorzystując technikę *SEIRA*. Na podstawie wykonanych pomiarów *SEIRA* pokazałem, między innymi, że CO na nanocząstkach Pb@Pd preferował nietypowe dla palladu miejsca adsorpcyjne (*atop*), co udało się wytłumaczyć z pomocą teorii Nørskova.

Głównym celem badań elektrochemicznych (poza wspomnianym już potwierdzeniem szczelności zewnętrznej warstwy platyny lub palladu) było sprawdzenie, które z otrzymanych nanocząstek *core-shell* są najlepszymi kandydatami na katalizatory anodowe do alkoholowych ogniw paliwowych. Potencjalne katalizatory były badane w układzie trójelektrodowym pod nieobecność i w obecności odpowiedniego alkoholu poprzez rejestrowanie cyklicznych woltamperogramów. Nanocząstki M@Pt (M = Au, Sn, Pb) wykazały wyraźnie wyższą aktywnością katalityczną względem elektrochemicznego utleniania etanolu niż nanocząstki z „samej” platyny. Wyjaśnienia tego zjawiska upatruję jednak nie w efekcie synergicznym, ale w większej liczbie defektów na powierzchni nanocząstek *core-shell* w porównaniu z nanocząstkami monometalicznymi.

Podsumowując, moja praca doktorska doprowadziła do kilku w moim odczuciu ważnych wniosków:

- nanocząstki M@Pt otrzymane metodą glikolową mają wyraźnie większą aktywność katalityczną w elektrochemicznym utlenianiu etanolu niż nanocząstki z „samej” platyny;
- udało się opracować nową metodę (tzw. metodę askorbinową) otrzymywania na zimno nanocząstek Ag@Pt o szczelnej zewnętrznej warstwie platyny;
- stwierdziłem, że wbrew dotychczasowym doniesieniom literaturowym, brak pasm oscylacyjnych w widmie *SERS* charakterystycznych dla molekuly-sondy zaadsorbowanej na metalu „rdzenia” nie musi oznaczać szczelności warstwy zewnętrznej w nanocząstkach *core-shell*;
- uzyskane przeze mnie wyniki pozwalają na lepsze zrozumienie mechanizmu wzrostu nanocząstek Ag gdy korzysta się z metody cytrynianowo-borowodorkowej, a przez to uzyskano lepsze możliwości kontroli rozmiarów tworzonych nanocząstek srebra;
- symulacje komputerowe pokazały, że dla nanocząstek M@Pt i M@Pd nie powinno dochodzić do tak dużej modyfikacji powierzchniowej warstwy platyny/palladu, aby częstość drgań rozciągających C–O dla molekuł CO zaadsorbowanych na różnych miejscach adsorpcyjnych na zmodyfikowanych filmach Pt/Pd była zmieniona w aż tak dużym stopniu, aby powstały wątpliwości przy przypisaniu eksperymentalnie zmierzonych

pasm rozciągających C–O do odpowiednich miejsc adsorpcyjnych zewnętrznej warstwy metalu.

Przebadane materiały i poczynione w trakcie wykonywania niniejszej pracy obserwacje mogą okazać się przydatne w elektrokatalizie, metodyce otrzymywania zoli nanocząstek metali oraz analizie chemicznej przy użyciu tak zwanych powierzchniowo wzmocnionych metod spektroskopowych.