

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**„Elektroredukcja dwutlenku węgla na metalicznych wielowarstwowych katalizatorach modelowych opartych o pallad”**

Autorka pracy: mgr Aneta Januszewska

Promotor pracy: dr hab. Rafał Jurczakowski, prof. UW

W ostatnich latach obserwuje się systematyczny wzrost stężenia dwutlenku węgla w atmosferze wywołany działalnością człowieka, co już stopniowo wpływa na nasz klimat, a w nieodległej przyszłości może spowodować poważne zmiany klimatyczne. W związku z tym niezwykle ważny jest rozwój technologii mających na celu ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Jedną z możliwości jest elektrochemiczna konwersja CO<sub>2</sub> do użytecznych związków chemicznych.

Cząsteczka CO<sub>2</sub> jest cząsteczką chemicznie inertną (standardowa entalpia tworzenia dwutlenku węgla wynosi -393 kJ/mol), a jej zredukowanie wymaga nakładu dużych ilości energii również z racji istnienia wysokiej energii aktywacji. Stosunkowo duża ilość możliwych produktów elektroredukcji CO<sub>2</sub> oraz wysoka bariera aktywacyjna powodują, że wytworzenie aktywnego i selektywnego katalizatora stanowi duże wyzwanie badawcze. Poprzez analogię do innych procesów katalitycznych zachodzących na powierzchni ciał stałych, pewnym rozwiązaniem problemu niskiej aktywności może być modyfikacja powierzchni aktywnej w celu uzyskania odpowiedniego powinowactwa katalizatora do kluczowego produktu przejściowego oraz wodoru, który w przypadku redukcji dwutlenku węgla często pełni rolę czynnika redukującego. Na przykład zwiększenie aktywności możemy uzyskać poprzez dobór odpowiednich metali w stopach. Na podstawie analizy literatury można również przypuszczać, że podobny efekt można uzyskać poprzez zastosowanie warstwowych układów metalicznych złożonych z atomowej grubości warstw różnych metali.

Celem mojej pracy było zbadanie możliwości kontroli właściwości katalizatorów opartych na metalicznym palladzie wykazującym bardzo silne powinowactwo do tlenku węgla oraz atomowego wodoru, poprzez utworzenie nanostrukturalnych układów dwuwymiarowych z obcymi metalami wykazującymi istotnie różną siłę adsorpcji tlenku

węgla i wodoru. W tym celu wykorzystywałam metale z 11 grupy układu okresowego – tj. metale z grupy miedziowców. Należy zaznaczyć, że wybór tej grupy nie jest przypadkowy, ponieważ metaliczna miedź wykazuje bardzo dużą aktywność w procesach elektroredukcji CO<sub>2</sub>, natomiast pozostałe metale z tej grupy – srebro i złoto wykazują znacząco różne właściwości względem adsorpcji tlenku węgla, co potencjalnie stwarza możliwość sterowania tymi własnościami poprzez utworzenie warstwowych układów bimetalicznych.

W celu wyeliminowania wpływu niekontrolowanej morfologii podkładu, badania wstępne przeprowadziłam na warstwowych katalizatorach metalicznych osadzonych na monokryształach złota, Au(111). Badania wykonywałam za pomocą zmodyfikowanego przeze mnie programu potencjałowego w celu wyznaczenia początkowej szybkości reakcji redukcji CO<sub>2</sub> na 1 i 5 ML-Pd/Au(111), gdzie ML oznacza monowarstwę metalu. Następnie otrzymałam trójskładnikowe układy typu 1 ML-Cu/ML-Pd/Au(111). Monowarstwa miedzi została nałożona metodą podpotencjałowego osadzania. Otrzymałam i zbadałam również dwuwymiarowe wielowarstwowe układy typu stopów podpowierzchniowych, NSA (ang. *Near Surface Alloys*). Wykonałam analizę morfologii otrzymanych układów nanostrukturalnych za pomocą podpotencjałowego osadzania bizmutu, co również nie było wcześniej opisane w literaturze. Jako pierwsza zbadałam adsorpcję tlenku węgla nie tylko w obszarze potencjałów warstwy podwójnej i w obszarze H-UPD, ale także w zakresie nadpotencjałowego wydzielania wodoru. Było to niezwykle istotne, ponieważ pozwoliło mi na zbadanie adsorpcji CO w zakresie potencjałów elektroredukcji dwutlenku węgla. Wykonałam szczegółową analizę produktów zaadsorbowanych na elektrodzie za pomocą metod elektrochemicznych.

W dalszej części pracy, na podstawie badań na układach modelowych, zaprojektowałam oraz zsyntezowałam katalizatory warstwowe na podkładach polikrystalicznych w celu zbadania dystrybucji produktów reakcji elektrodowych. Opracowałam oraz rozwinęłam metody analizy produktów reakcji elektroredukcji CO<sub>2</sub>, wykorzystywałam w tym celu metody elektrochemiczne połączone ze spektrometrią mas (DEMS od ang. *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*). Szczegółowo opisałam dystrybucję produktów dla polikrystalicznych układów Pd-Ag oraz Pd-Cu w roztworach wodnych.

Zbadałam wydajności tworzenia produktów elektroredukcji dwutlenku węgla, takich jak metan i etylen, etan, tlenek węgla oraz wodór na wybranych katalizatorach. Układem o

najciekawszych właściwościach okazał się warstwowy układ ML-Pd/Cu. W celu wyjaśnienia aktywności katalitycznej tego typu katalizatorów, przeprowadziłam badania nowoczesną techniką spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich w obecności gazowego wodoru i dwutlenku węgla wykorzystując spektroskopię wysokich ciśnień (ang. *Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy/Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, NAP-XPS/UPS) na warstwie 1 ML-Pd/Cu. Technika ta umożliwiła mi wgląd w naturę oddziaływań na poziomie elektronowym pomiędzy powierzchnią i zaadsorbowanymi cząsteczkami. Szczegółowa analiza pasma walencyjnego katalizatora ML-Pd/Cu została skorelowana z aktywnością katalityczną badanego układu. Wykazałam, że wzrost gęstości elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego skutkuje znaczącym spadkiem nadpotencjału elektroredukcji CO<sub>2</sub>. W badaniach tych stwierdziłam również, że unikatowe właściwości pasma walencyjnego katalizatora ML-Pd/Cu nie mogą być przypisane prostej superpozycji pasma czystych metali, tj. palladu i miedzi. Wyniki otrzymane techniką NAP-XPS/UPS pozwoliły mi wykazać adsorpcję wodoru i CO<sub>2</sub> na powierzchni ML-Pd/Cu. Obecność zaadsorbowanego wodoru najprawdopodobniej jest odpowiedzialna za tworzenie nasyconych węglowodorów na powierzchni elektrody.

W mojej pracy wykazałam możliwość kontroli i modyfikacji aktywności katalitycznej oraz selektywności badanych katalizatorów w procesie elektroredukcji CO<sub>2</sub>. Wykorzystane przeze mnie narzędzia kontroli właściwości katalitycznych stanowią mogą być wykorzystywane również w innych procesach katalizy heterogenicznej, a opracowane przeze mnie metody prezentują kierunek syntezy materiałów o ściśle zaprojektowanych parametrach (ang. *tailored materials*).

Jestem współautorką 5 prac o zasięgu międzynarodowym o łącznym współczynniku oddziaływania IF = 25,64. Wyniki prowadzonych przeze mnie badań są przedmiotem 2 krajowych patentów oraz 1 patentu międzynarodowego.