

Mgr Barbara Gralec

Warszawa, dn. 12.06.2023

Pracowni Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

**Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:**

**Czynniki wpływające na przebieg reakcji elektrokatalitycznego utleniania małych cząsteczek organicznych na powierzchni nanocząstek zawierających Pd lub Pt**

Promotor pracy: dr hab. Adam Lewera, prof. ucz

Celem moich badań było lepsze poznanie mechanizmów utleniania małych cząsteczek organicznych, takich jak etanol, kwas mrówkowy i glikol etylenowy, na powierzchni metali szlachetnych. W celu lepszego zrozumienia wpływu składu powierzchni na aktywność katalityczną wytworzyłam nanostopy Pt-Pd, i zbadalam ich aktywność w procesie utleniania etanolu i kwasu mrówkowego. Zastosowanie nanostopów Pt-Pd było podyktowane faktem, że metale te znacząco różnią się aktywnością katalityczną w badanych procesach. Z tego względu zastosowanie nanostopów Pt-Pd, poprzez wprowadzenie dodatkowego, nieaktywnego w danym procesie metalu pozwala na badanie wpływu morfologii powierzchni jak i efektów elektronowych na zachodzące procesy i lepsze zrozumienie wynikających z wzajemnych interakcji nieliniowej zmiany aktywności katalitycznej.

Opracowanie metody syntezy nanocząstek Pt o kontrolowanym kształcie jak również opracowanie metody umożliwiającej zmianę kształtu nanocząstek Pt metodami elektrochemicznymi umożliwiło mi lepsze zrozumienie wpływu morfologii powierzchni na właściwości katalityczne. Dzięki opracowanej metodzie możliwe było zbadanie właściwości katalitycznych tych samych nanocząstek, przed i po zmianie ich kształtu, co pozwoliło na porównanie aktywności katalitycznej różnych ścian krystalograficznych Pt, występujących w nanocząstkach o różnym kształcie. Otrzymane przeze mnie wyniki potwierdzają istnienie różnic w aktywności katalitycznej różnych ścian krystalograficznych Pt, obecnych w nanocząstkach, oraz wskazują w sposób bardziej jednoznaczny, że nanocząstki wielościenne są bardziej aktywne w procesie utleniania etanolu, kwasu mrówkowego i glikolu etylenowego, niż nanocząstki kubiczne.

W celu przeprowadzenia wyżej wspomnianych badań opracowałam nowe metody syntezy nanocząstek, jak i rozwijałam stosowane metody badawcze. Opracowana przeze mnie nowa metoda syntezy nanocząstek zawierających głównie ściany (100) została opatentowana.

B. Gralec

Otrzymane nanocząstki syntezowałam bez zastosowania środków powierzchniowoczynnych, co było ogromną zaletą, ponieważ otrzymany materiał charakteryzował się wysoką czystością powierzchni. Nanocząstki uzyskane według opracowanej przeze mnie metody mogą być wykorzystywane w wielu dziedzinach nauki i techniki: w katalizie heterogenicznej, w tym elektrokatalizie i w ogniwach paliwowych a także przykładowo w badaniach medycznych lub biologicznych np. jako nośniki leków. Wiele z tych zastosowań wynika bezpośrednio z właściwości nanocząstek otrzymanych wg opracowanej przeze mnie metody. Do badań mechanizmu reakcji utleniania etanolu stosowałam m.in. metodę DEMS, projektując i rozwijając układ badawczy do badań tą techniką. Pozwoliło mi to na wykrywanie produktów reakcji elektrodowej w czasie rzeczywistym i otrzymanie przedstawionych w pracy zależności analogicznych do woltamperogramów, w których w funkcji potencjału elektrody pracującej kreślone były prądy jonowe z detektora masowego, odpowiadające stężeniu poszczególnych produktów. Dało mi to unikatową możliwość korelacji prądów faradajowskich z przebiegiem reakcji prowadzących do powstawania poszczególnych produktów i badań zmian w mechanizmie utleniania etanolu na nanocząstkach Pt-Pd w funkcji składu. Dodatkowo w poszukiwaniu czynników elektronowych zmian właściwości katalitycznych scharakteryzowałam właściwości elektronowe nanocząstek wykorzystując metodę XPS. Zastosowanie tej metody pozwoliło mi na eksperymentalne wyznaczenie zarówno energii wiązania elektronów rdzenia atomowego jak i gęstości stanów elektronów walencyjnych w pobliżu poziomu Fermiego.

Przeprowadzone przeze mnie badania pozwalają lepiej zrozumieć mechanizmy utleniania małych cząsteczek organicznych, takich jak etanol, kwas mrówkowy i glikol etylenowy na nanocząstkach Pt, Pd i Pt-Pd, oraz wpływ składu, morfologii powierzchni i czynników elektronowych na aktywność katalityczną i selektywność.

B. Gzalec