

Mgr inż. Magdalena Blicharska-Sobolewska
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, dn. 02.06.2019

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

„Procesy elektrokatalityczne na elektrodach modyfikowanych warstwami hybrydowymi zawierającymi nanocząstki wybranych metali przejściowych”

Promotor: Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza

Opracowanie i wytwarzanie nowych materiałów nanostrukturalnych bazujących na nanocząstkach metalicznych, jak również zastosowanie ich do projektowania złożonych układów kompozytowych stanowi przedmiot intensywnych badań, podyktowany rosnącymi potrzebami różnych dziedzin nauki, szczególnie katalizy. Niniejsza praca doktorska poświęcona jest zagadnieniom związanym z procesami elektrokatalitycznymi na elektrodach modyfikowanych warstwami zawierającymi nanocząstki wybranych metali przejściowych, w szczególności złota. Przedmiot jej rozważań dotyczy elektrotleniania glukozy oraz elektroredukcji tlenu. Wynika to z faktu, iż procesy te są kluczowe dla rozwoju technologii ogniw i bioogniw paliwowych, sensorów oraz mają znaczenie poznawcze.

Nanostruktury metali są bardzo często wykorzystywane jako katalizatory reakcji elektrodowych, ze względu na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne uwarunkowane ich rozmiarem na poziomie miliardowych części metra. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów cząstek wzrasta stosunek ich powierzchni do objętości, a także energia powierzchniowa, która wpływa na wzmożoną aktywność katalityczną w porównaniu do materiałów makroskopowych. Ze względu na reaktywność powierzchni jednym z głównych problemów dotyczących materiałów nanostrukturalnych, jest więc ich ograniczona stabilność prowadząca do aglomeracji i agregacji. Konieczność kontroli stanu powierzchni nanocząstek w celu zapobiegania ich łączeniu się w większe struktury polega na modyfikacji powierzchni warstwami stabilizatorów lub opiera się na unieruchamianiu nanostruktur w matrycach pełniących rolę podłoża nośnego.

Rodzaj warstwy stabilizującej warunkuje przydatność nanocząstek metali do zastosowań elektrokatalitycznych. W niniejszej pracy doktorskiej zweryfikowano i określono wpływ rodzaju warstwy modyfikującej na aktywność elektrokatalityczną nanocząstek złota w procesie elektrotleniania glukozy w roztworach o odczynie obojętnym. Spośród badanych nanomateriałów stabilizowanych różnymi monowarstwami (oraz pozbawionych stabilizatora),

zastosowanie na powierzchni nanostruktur złota modyfikatora redoks stanowiącego przez polioksometalany, skutkowało największym wzmożeniem efektu katalitycznego w rozważanym procesie (wzrost prądów elektrotleniania glukozy oraz rozpoczęcie procesu przy najbardziej ujemnych wartościach potencjałów). Aktywujące działanie anionów $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ wobec nanostrukturalnego złota w procesie elektrotleniania glukozy jest najprawdopodobniej wynikiem współistnienia dwóch efektów. Częściowej degradacji i desorpcji polioksometalanu zaadsorbowanego na nanokrystalitach złota, na skutek zmiany liczby koordynacyjnej heteroatomu w wyniku hydrolizy zachodzącej w roztworach o odczynie obojętnym oraz mediacyjnego charakteru pozostałych na złocie produktów częściowego rozpadu polioksometalanu.

W przypadku nanokatalizatorów na ich aktywność w danym procesie wpływ posiada nie tylko rozmiar cząstki, rodzaj stabilizatora, ale również ich kształt. Innymi słowy, nanostruktury danego metalu o różnych kształtach zwykle wykazują odmienne zachowania katalityczne. W kolejnym eksperymentalnym rozdziale pracy podjęto tematykę związaną z zaprojektowaniem oraz optymalizacją procedury wytwarzania koloidalnego złota w kształcie „gwiazdek” (*ang. nanostars*) stabilizowanego monowarstwami fosfododekamolibdenianów typu Keggina ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). Wzmoczona aktywność katalityczna anizotropowego, złotego nanokatalizatora o kształcie gwiazdek w procesie elektrotleniania glukozy została zweryfikowana w oparciu o porównanie z aktywnością katalityczną nanocząstek Au modyfikowanych $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ w kształcie sfer oraz dysków. W procesach elektrodowych wzrost aktywności katalitycznej nanostrukturalnych form metali o różnych kształtach, przypisywany jest silnemu rozwinięciu powierzchni efektywnej oraz/lub uwarunkowaniom morfologicznym związanym ze strukturą krystalograficzną. Przeprowadzone eksperymenty elektrochemiczne pozwoliły przypisać efekt ten dużemu rozwinięciu powierzchni właściwej rozgałęzionych nanostruktur.

W pracy ujęte są również badania dotyczące wpływu matrycy nośnej na aktywność nanostruktur Au w procesie utleniania glukozy. Materiały węglowe są powszechnie stosowane jako nośniki dla bogatej gamy układów katalitycznych. Zastosowanie odpowiedniej matrycy umożliwia zwiększenie reaktywnej powierzchni katalizatora metalicznego oraz zapewnia szybki transport ładunku pomiędzy rozproszonymi w niej centrami aktywnymi a powierzchnią elektrody. Wykorzystanie funkcjonalizowanych grupami tlenowymi wielościennych nanorurek węglowych zastosowanych jako podłoże nośne dla nanostruktur złota modyfikowanych fosfododekamolibdenianami skutkowało otrzymaniem układu o zwiększonej aktywności katalitycznej w porównaniu do cząstek złota pozbawionych

nośnika oraz cząstek osadzonych na węglu aktywnym typu Vulcan XC-72R. Wprowadzenie nanorurek węglowych jako jednego z komponentów układu katalitycznego warunkuje wysoki stopień dyspersji nanostruktur Au, jak również zapewnia im zadowalającą stabilność w wyniku czego możliwe jest silne rozwinięcie powierzchni aktywnej oraz wzrost ilości dostępnych, aktywnych katalitycznie centrów adsorpcyjnych. Ponadto uwarunkowania morfologiczne, ze szczególnym uwzględnieniem stopnia sporowacenia są kluczowe dla poprawy wzajemnego kontaktu depolaryzatora z centrami katalitycznymi nanocząstek metalicznych prowadząc do wzrostu gęstości prądów elektrootleniania glukozy oraz przesunięcia potencjału przy którym rozpoczyna się proces w kierunku bardziej ujemnych wartości.

Dalsze badania podjęte w pracy ukierunkowane były na wykorzystanie sterycznie rozbudowanych związków kompleksowych złota(III) jako nowych prekursorów nanostrukturalnej formy Au. Odpowiednio dobrany ligand oraz odpowiednio zoptymalizowana procedura syntezy pozwoliły na uzyskanie nanokrystalitów złota o małych rozmiarach rzędu kilku nanometrów. W oparciu o wcześniejsze eksperymenty jako podłoże nośne dla nanocząstek złota wykorzystano funkcjonalizowane polarnymi grupami tlenowymi wielościenne nanorurki węglowe, które wprowadzane na odpowiednim etapie syntezy umożliwiły uzyskanie korzystnych uwarunkowań morfologicznych nanokompozytu, związanych z dużym rozproszeniem nanometalicznej frakcji w materiale matrycy. Uzyskany materiał charakteryzował się wzmożoną aktywnością katalityczną w kontekście uzyskiwanych gęstości prądowych oraz potencjału utleniania glukozy.

Odrębną część pracy stanowiło również przygotowanie wielofunkcyjnych układów elektrokatalitycznych do redukcji tlenu, zbudowanych z nanostruktur złota umieszczonych w aktywnych matrycach. Zaproponowano możliwość wykorzystania nanocząstek złota modyfikowanych fosfododekamolibdenianami typu Keggina ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) osadzonych na nośniku grafenowym, w funkcji katalizatora wspomagającego elektroredukcję tlenu w środowisku alkalicznym. Wykorzystanie chemicznie zredukowanego tlenku grafenu (rGO) w roli nośnika dla nanostruktur złota, umożliwiło uzyskanie znacząco mniejszych ilości niepożądanego produktu ubocznego (HO_2^-), wytwarzanego podczas redukcji tlenu w porównaniu z układami katalitycznymi w postaci nanocząstek złota oraz nanostruktur Au osadzonych na nośniku typu Vulcan XC-72R. Ponadto dla katalizatora tego proces elektroredukcji tlenu rozpoczyna się przy najbardziej dodatnich wartościach potencjału w następstwie występowania efektu synergicznego warunkowanego specyficznymi

oddziaływaniami pomiędzy nanocząstkami złota a chemicznie zredukowanym tlenkiem grafenu.

Kontynuację tematyki związanej z poszukiwaniem efektywnych katalizatorów katodowych stanowiło rozwijanie koncepcji wzbogacenia nanocząstek złota modyfikowanych polioksometalanami osadzonych na nośniku grafenowym o nanostrukturalną platynę w celu wytworzenia wielofunkcyjnego układu hybrydowego o obniżonej zawartości platyny. Przeprowadzone badania elektrochemiczne wskazują, iż unieruchomienie komercyjnej czerni platynowej na wielofunkcyjnej matrycy zawierającej chemicznie zredukowany tlenek grafenu modyfikowany nanocząstkami złota prowadzi do zwiększenia jej aktywności elektrokatalitycznej względem redukcji tlenu w środowisku alkalicznym. Wzrost natężenia prądów elektrokatalitycznych oraz przesunięcie potencjału elektroredukcji tlenu w stronę dodatnich wartości może wynikać z wystąpienia mechanizmu dwufunkcyjnego, w którym zaproponowana warstwa aktywująca nanoplatynę wykazuje silną aktywność względem redukcji niepożądanych produktów nadtlenkowych.

W niniejszej pracy doktorskiej podjęto również badania mające na celu poszerzenie tematyki wytwarzania bezplatynowych, wielofunkcyjnych układów elektrokatalitycznych wspomagających redukcję tlenu w środowisku alkalicznym o materiały zawierające nanocząstki bimetaliczne. Istotnym elementem tej części badań eksperymentalnych było więc podjęcie próby wytworzenia materiału hybrydowego opartego na chemicznie zredukowanym tlenku grafenu dekorowanym bimetalicznymi nanostrukturami złota i irydu o małych rozmiarach. Wybór jako drugiego składnika metalicznego irydu podyktowany był jego wysoką reaktywnością wobec redukcji nadtlenku wodoru, niepożądanego produktu ubocznego wytwarzanego podczas elektroredukcji tlenu. Uzyskana warstwa hybrydowa zawierająca struktury bimetaliczne wykazała najwyższą aktywność elektrokatalityczną wobec elektroredukcji tlenu w porównaniu z układami monometalicznymi, w kontekście wysokiej elektronowości procesu oraz najniższej procentowej frakcji wytwarzanego produktu nadtlenkowego typu HO_2^- .