

Autoreferat pracy doktorskiej

Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna hybrydowych materiałów elektrokatalitycznych zdolnych do efektywnej redukcji dwutlenku węgla

Promotor: prof. dr hab. Paweł Kulesza

Ze względu na efekt cieplarniany i globalny kryzys energetyczny, redukcja emisji gazów cieplarnianych, a także rozwój alternatywnej czystej energii staje się jednym z najważniejszych wyzwań, przed jakimi staje dziś nasze społeczeństwo. Tlenek węgla (IV) jest jednym z głównych składników gazów cieplarnianych emitowanych do atmosfery. Konwersja i wykorzystanie CO₂ staje się bardzo ważnym zadaniem w zakresie zrównoważonej gospodarki energetycznej i wymogów środowiskowych, ponieważ nagromadzenie CO₂ w atmosferze, spowodowane głównie spalaniem paliw kopalnych, budzi poważne obawy środowiskowe.

Redukcja elektrochemiczna jest bardzo obiecująca oraz stosunkowo prosta w zastosowaniach i może być przeprowadzana w temperaturze pokojowej, a ponadto przez zmianę warunków elektrolizy można selektywnie kontrolować produkty reakcji.

Elektroredukcja CO₂ do węglowodorów jest złożonym procesem, który zwykle obejmuje zaadsorbowany tlenek węgla (II) jako produkt pośredni. W związku z tym ogólny mechanizm elektroredukcji jest kontrolowany w dużym stopniu przez powinowactwo powierzchniowe katalizatora do tlenku węgla (II); silnie związany CO hamuje dalszą reakcję redukcji podczas gdy słabo związany CO łatwo desorbuje i staje się produktem końcowym.

Spośród różnych typów katalizatorów metalicznych Cu została uznana za układ najbardziej atrakcyjny do wykorzystania w elektrochemicznej redukcji CO₂ do C₂H₅OH, HCOO⁻ oraz bardziej złożonych węglowodorów takich jak CH₄, C₂H₄. Chociaż katalizatory na bazie miedzi wykazują dobrą aktywność katalityczną w stosunku do elektrochemicznej redukcji CO₂, ulegają dezaktywacji w ciągu kilku godzin, a nawet minut, co powoduje spadek wydajności produkcji węglowodorów i znaczny wzrost ilości wydzielanego wodoru. Do chwili obecnej mechanizm dezaktywacji katalizatorów nie jest dobrze poznany.

Nanostrukturalny pallad i jego nanokompozyty zostały opisane w literaturze jako wysoce skuteczne katalizatory w reakcjach chemicznych, w tym elektrochemicznych, przykładowo w reakcji redukcji tlenu oraz utleniania kwasu mrówkowego.

W niniejszej pracy została opracowana metodyka przygotowania warstw katalitycznych złożonych z nanocząstek metali o właściwościach katalitycznych w procesie katodowej redukcji dwutlenku węgla oraz przeprowadzono charakterystykę ich właściwości fizykochemicznych.

Skoncentrowano się na możliwości wpływania na aktywność katalityczną centrów aktywnych poprzez zastosowanie wysoce zdyspergowanych i stabilizowanych nanocząstek palladu, wygenerowanych elektrochemicznie z cienkiej warstwy kompleksu N-koordynacyjnego palladu (II), $[\text{Pd}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)\text{Cl}_2]_2\text{MeOH}$. Uzyskane nanocząstki metaliczne Pd są stabilizowane i aktywowane przez centra azotu w matrycy kompleksu wzmacniając proces elektrokatalitycznej redukcji CO_2 .

Układy katalityczne oparte na palladzie scharakteryzowano następującymi technikami fizykochemicznymi: skaningową mikroskopią elektronową z mikroanalizą rentgenowską, transmisyjną mikroskopią elektronową, spektroskopią w podczerwieni, rentgenowską spektroskopią fotoelektronów oraz metodami elektrochemicznymi: chronowoltamperometrią cykliczną i chronoamperometrią.

Aktywność katalizatorów palladowych w procesie elektrowodnorodności CO_2 została określona przez zastosowanie odpowiedniego potencjału redukcji w eksperymencie chronoamperometrycznym, w celu określenia ładunku utleniania produktów redukcji. Eksperymenty przeprowadzono w roztworze wodorowęglanu potasu. Głównym produktem uzyskanym w procesie elektrowodnorodności CO_2 na nanostrukturalnych układach palladowych jest tlenek węgla (II). Produkt zidentyfikowano przy użyciu metody elektrochemicznej (woltamperometria inwersyjna z zatężaniem).

Sposobem na zwiększenie efektywności procesów elektrochemicznych jest umieszczenie materiału katalitycznego w odpowiednich matrycach. W pracy podjęto próbę zwiększenia efektywności procesu elektrowodnorodności CO_2 poprzez umieszczenie nanocząstek palladu na nośniku węglowym. Pomiaru elektrochemiczne przeprowadzone w obecności CO_2 potwierdzają aktywujący wpływ Vulcanu XC-72 oraz wielościennych nanorurek węglowych na komercyjne nanocząstki palladu.

Jednym z najważniejszych wyzwań w elektrokatalitycznej redukcji CO_2 jest opracowanie nowych katalizatorów o dużej zdolności do aktywacji cząsteczki CO_2 , wysokiej selektywności względem poszukiwanego produktu oraz odpowiedniej trwałości. W tym kontekście interesujący jest katalizator miedziowy. Syntezę cząstek miedzi zrealizowano w obecności stabilizatora wielocząsteczkowego polimeru poliwinylpirolidonu, zapobiegającego ich aglomeracji.

Idea wykorzystania nanocząstek platyny zrealizowano w oparciu o zdolność tego metalu do ulegania szybkim i odwracalnym procesom adsorpcji wodoru. Platyna jest jednym z bardziej aktywnych układów katalitycznych w procesie elektrowodnorodności cząsteczek organicznych w warunkach pracy niskotemperaturowego ogniwa paliwowego. Pallad i platyna wykazują znacząco odmienne właściwości wobec redukcji CO_2 ze względu na różne interakcje z zaadsorbowanymi związkami pośrednimi, takimi jak CO_{ads} lub COOH_{ads} . Ponadto Pd posiada zdolność do absorpcji wodoru co stanowi obiecującą perspektywę w reakcji elektrochemicznej redukcji CO_2 . Produkcja gazu syntezowego ($\text{CO}:\text{H}_2 = 0,5$) z CO_2 i wody jest szczególnie istotna, ponieważ można go wykorzystać do wytwarzania węglowodorów z mieszaniny tlenku węgla (II) oraz wodoru dzięki katalitycznym reakcjom typu Fischera – Tropscha.

Problemem pojawiającym się w trakcie elektrowodnorodności CO_2 jest zatrucie powierzchni katalitycznej elektrody przez półprodukty powstające w trakcie tego procesu, głównie adsorbaty typu CO, które blokują powierzchnie katalityczną i przyczyniają się do

spadku efektywności pracy układu. Ruten tworzy grupy hydroksylowe pochodzące z aktywacji cząsteczek wody, które mogą być wykorzystywane w reakcji usuwania CO podczas utleniania przy niższych wartościach potencjału niż dla Pt, w wyniku czego uzyskuje się wyższe wydajności prądowe.

Woltamperometria cykliczna jest szeroko stosowaną metodą elektroanalityczną do badań procesów redukcji CO₂. Jednak ze względu na fakt, iż sygnałowi katodowemu można przypisać proces redukcji CO₂ oraz wydzielania wodoru (dwa nakładające się na siebie procesy) interpretacja woltamperogramów cyklicznych jest niezwykle trudna i nie pozwala uzyskać wystarczająco dużo informacji o procesie elektroredukcji dwutlenku węgla. Dlatego powinny być łączone z innymi technikami umożliwiającymi uzyskanie lepszego wglądu na przebieg reakcji redukcji dwutlenku węgla.

Celem pracy było również opracowanie szybkiej i czulej metody wykrywania produktów pośrednich i produktów wytworzonych z CO₂ *in situ* za pomocą wirującej elektrody z pierścieniem. W tej pracy wykorzystano elektrodę dyskową z węgla szklanego z polikrystaliczną platynową elektrodą pierścieniową. Pełnią one funkcję dwóch elektrod pracujących. W warunkach wirowania elektrodę pierścieniową Pt wykorzystano do wykrywania tworzącego się produktu pośredniego/produktu podczas reakcji redukcji CO₂ na dysku z węgla szklanego pokrytym katalizatorem.