

Abstrakt

Rozprawa doktorska pt. „Modelowanie molekularne katalizatorów do redukcji ditlenku węgla” dotyczy badania zjawisk fizykochemicznych oraz mechanizmów reakcji redukcji ditlenku węgla na wybranych rodzajach katalizatorów hetero- oraz homogenicznych przy użyciu metod chemii teoretycznej. Badania na poziomie molekularnym poprzedzono uzupełniającymi symulacjami termodynamicznymi (rozdział 2). Dotyczą one obliczeń składów równowagowych wynikających z termodynamiki, przy założeniu głównych i pobocznych produktów reakcji oraz kierunków redukcji CO₂ dla różnych warunków temperatury i ciśnienia. Symulacje zaprezentowane w tym rozdziale zrealizowano przy użyciu pakietu oprogramowania ASPEN.

W zakresie analizy na poziomie molekularnym, praca składa się z dwóch zasadniczych części – jedna obejmuje badanie adsorpcji ditlenku węgla na zeolitach, natomiast druga obejmuje katalizę. Część dotycząca adsorpcji (rozdział 3) składa się z dwóch podrozdziałów. Przedmiotem badań w pierwszym z nich (3.1) jest adsorpcja ditlenku węgla na zeolicie typu DOH zawierającym kationy wybranych metali. Na tym etapie posłużono się zaimplementowaną w oprogramowaniu *SIESTA* metodą funkcjonatu gęstości (*ang. DFT, Density Functional Theory*) oraz własnym algorytmem (*Docking Tool*) służącym do generowania położeń cząsteczek adsorbentu.

Drugi rozdział (3.2) obejmuje modelowanie adsorpcji ditlenku węgla na wybranych typach zeolitów zawierających klaster irydu. W tym przypadku przeprowadzono symulacje Monte Carlo (wykorzystując pakiet *Accelrys Materials Studio*). W ramach tej części badań dokonano także parametryzacji pola siłowego w oparciu o obliczenia DFT, celem stworzenia pola zawierającego parametry dla klastrów irydu, które nie są dostępne w literaturze.

Druga część pracy, dotycząca katalitycznej redukcji ditlenku węgla, składa się z rozdziału obejmującego katalizę heterogeniczną (rozdział 4) oraz kolejnego, którego przedmiotem jest kataliza homogeniczna (rozdział 5). W rozdziale poświęconym katalizie heterogenicznej, badane były mechanizmy reakcji uwodornienia ditlenku węgla na jednym z układów, opisanym w rozdziale dotyczącym adsorpcji, którym jest fojazyt zawierający klaster irydu. Do tego celu użyto metody DFT (pakiet *VASP*) oraz metody NEB (*Nudged Elastic Band*) dla określania MEP (*minimum energy path*) co umożliwiło określenie barier energetycznych.

Rozdział 5 poświęcony katalizie homogenicznej, dotyczy badania aktywności katalitycznej kompleksów kleszczowych rutenu w reakcji uwodornienia ditlenku węgla do kwasu mrówkowego. Na tym etapie badań wyznaczono mechanizmy reakcji, które odpowiadają zarówno za aktywność katalizatora jak również za jego potencjalną dezaktywację. Obliczenia realizowane były przy użyciu metody DFT (pakiet Gaussian).

Każdy z niezależnych rozdziałów stanowi osobną, zamkniętą całość, będącą treścią opublikowanych prac bądź materiałów przygotowanych do publikacji. Wszystkie rozdziały łączy temat pracy doktorskiej dotyczący projektowania katalizatorów do redukcji ditlenku węgla, a każdy z nich prezentuje odmienne podejście (kataliza hetero- i homogeniczna oraz elektrokataliza) do zagadnienia utylizacji CO₂, dzięki czemu praca doktorska stanowi spójną całość.

This PhD thesis entitled "Molecular modelling of carbon dioxide reduction catalysts" is focused on theoretical investigation of physicochemical phenomena as well as carbon dioxide reduction mechanisms on selected hetero- and homogeneous catalysts. Molecular-level studies have been supplemented by thermodynamic simulations (chapter 2), which are concerning the equilibrium composition of potential CO₂ reaction products in selected temperature and pressure conditions. Simulations presented in this chapter have been performed using ASPEN software package.

The molecular modelling studies consist of two main parts – the first one is focused on adsorption of carbon dioxide on zeolites, while the other one concentrates on catalysis. The adsorption part (chapter 3) involves two subchapters. In the first one (3.1) the subject of the study was the adsorption of CO₂ on cation-exchanged DOH zeolite. Within this part, a self-developed algorithm (Docking Tool) in combination with SIESTA implementation of Density Functional Theory has been used.

The second subchapter (3.2) is focused on modelling of CO₂ adsorption on iridium cluster-containing zeolites. In this case a series of Monte Carlo simulations has been performed. This required the fitting of forcefield parameters for iridium clusters (unavailable in literature) taking DFT calculations as a reference.

The second part of the thesis involves investigation of catalytic activity of heterogeneous (chapter 4) as well as homogeneous (chapter 5) catalysts in reduction of carbon dioxide. In chapter 4, the activity of faujasite-supported Ir₄ clusters was the subject of examination. For this purpose Plane Waves DFT (VASP) in combination with Nudged Elastic Band method has been used, which allowed to calculate the minimum energy paths and activation barriers and indicate the most preferable reaction paths.

Chapter 5 presents investigation of the catalytic activity of homogeneous catalyst (ruthenium pincer complex) in hydrogenation of carbon dioxide into formic acid. Within this study a cycle of reaction mechanisms has been identified which are responsible for catalytic activity as well as for deactivation of the complex.

Every chapter forms an independent, integral study, published or prepared for publication in high impact journals. All of the chapters are however merged by the subject of the thesis, which is the design of catalysts for CO₂ reduction. Each chapter presents an alternative approach for utilization of carbon dioxide, which makes the whole thesis a consistent integrity.