



Politechnika
Wrocławska

Autoreferat
przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych
określonych w art. 16 ust. 2 ustawy

Bartłomiej M. Szyja

01.04.2019

I Imię i nazwisko

Bartłomiej M. Szyja

II Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Doktor nauk technicznych w zakresie Technologii Chemicznej, 2004,
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny,
Tytuł rozprawy doktorskiej: "Modelowanie zjawisk fizykochemicznych w katalizatorze Pt/Al₂O₃"

Magister inżynier, kierunek: Chemia, zakres: Informatyka chemiczna, 2000,
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny,
Tytuł pracy magisterskiej: "Dyfuzja i adsorpcja w materiałach mikroporowatych"

III Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2004-2006: Asystent naukowo-dydaktyczny,
Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla,
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

2006-2011: Pracownik naukowy (postdoc),
Wydział Inżynierii Chemicznej i Chemii, Uniwersytet Techniczny w Eindhoven, Holandia

2012-2014: Pracownik naukowy (postdoc),
Instytut Teorii Ciała Stałego, Westfalski Uniwersytet Wilhelma, Münster, Niemcy

2015-obecnie: Adiunkt naukowo-dydaktyczny,
Zakład Chemii i Technologii Paliw, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

IV Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

a Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

Określenie czynników wpływających na efektywność procesów związanych z utylizacją CO₂ z wykorzystaniem metod chemii obliczeniowej.

b Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy

H1 DFT modeling of CO₂ adsorption on Cu, Zn, Ni, Pd/DOH zeolite
D Smykowski[✉], B Szyja, J Szczygieł
Journal of Molecular Graphics and Modelling 41 (2013) 89-96
IF: 2.022; Cytowania: 9

H2 GCMC simulations of CO₂ adsorption on zeolite-supported Ir₄ clusters
D Smykowski[✉], B Szyja, J Szczygieł
Journal of Molecular Graphics and Modelling 50 (2014) 35-43
IF: 1.722; Cytowania: 4

H3 Synergy between TiO₂ and Co_xO_y sites in electrocatalytic water decomposition
BM Szyja[✉], RA van Santen
Physical Chemistry Chemical Physics 17 (2015) 12486-12491
IF: 4.449; Cytowania: 4

H4 Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Formates by a Lutidine-Derived Ru–CNC Pincer Complex: Theoretical Insight into the Unrealized Potential

- GA Filonenko, D Smykowski, BM Szyja, G Li, J Szczygieł, EJM Hensen, EA Pidko[✉]
ACS Catalysis 5 (2015) 1145-1154
IF: 9.307; Cytowania: 54
- H5 The role of Ir₄ cluster in enhancing the adsorption of CO₂ on selected zeolites –GCMC simulations
D Smykowski[✉], K Nowak, R Łużny, J Szczygieł, BM Szyja[✉]
Journal of Molecular Graphics and Modelling 59 (2015) 72-80
IF: 1.722; Cytowania: 0
- H6 A DFT study of CO₂ hydrogenation on Faujasite supported Ir₄ clusters: on the role of water for selectivity control
BM Szyja[✉], D Smykowski, J Szczygieł, EJM Hensen, EA Pidko[✉]
ChemCatChem 8 (2016) 2500-2507
IF: 4.803; Cytowania: 6
- H7 Supported Ru Metalloporphyrins for Electrocatalytic CO₂ Conversion
K Szkaradek, K Buzar, EA Pidko, BM Szyja[✉]
ChemCatChem 10 (2018) 1814-1820
IF: 4.674; Cytowania: 1
- H8 2-electron reduction of CO₂ by graphene supported Ru complexes - on the role of electron donation
B.M. Szyja[✉]
ChemElectroChem, 5 (2018) 2105-2112
IF: 4.446 (za rok 2017); Cytowania: 0
- H9 Tuning the hematite (110) surface properties to enhance its efficiency in photoelectrochemistry
A Podsiadły-Paszkowska, I Tranca, BM Szyja[✉]
Journal of Physical Chemistry C, 123 (2019) 5401–5410
IF: 4.484 (za rok 2017); Cytowania: 0

Całkowity IF prac składających się na osiągnięcie: 37.629 przy liczbie cytowań: 88

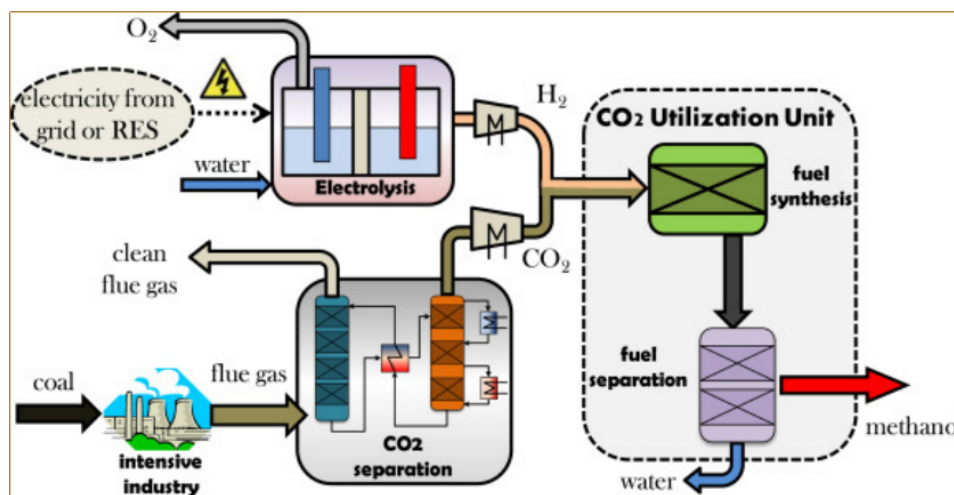
c Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie.

Utylizacja CO₂ jest niezwykle złożonym procesem, pomimo że sama cząsteczka jest niewielka, a jej budowa prosta. Wynika to z faktu, że słowo “utylicacja” jest dosyć pojemne – obejmuje wiele różnych procesów, których celem jest otrzymanie z CO₂ produktów o większej wartości. Badania nad tymi procesami prowadzone są przez liczne grupy na całym świecie, a zainteresowanie redukcją CO₂ ma dwa główne motywy. Pierwszym z nich jest stale rosnące stężenie CO₂ w atmosferze, przez wielu naukowców uznawane za jeden z głównych czynników efektu cieplarnianego. Drugi powód jest ekonomiczny – CO₂ powstaje jako produkt spalania paliw kopalnych i jest wielkotonażowym odpadem, który korzystnie byłoby zagospodarować. Wagę zagadnienia podkreśla na przykład wydawany przez Elsevier od 2013 roku Journal of CO₂ Utilization – poświęcony całkowicie procesom związanym z utylizacją CO₂.

Zagospodarowanie CO₂ może odbywać się na wiele sposobów. Najprostszym technologicznie jest tzw. sekwestracja, czyli wychwyty i składowanie, jednakże jest to jedynie doraźne rozwiązanie, które jedynie odkłada na przyszłość faktyczne zagospodarowanie CO₂. Znacznie istotniejsze są procesy konwersji CO₂ pozwalające na wykorzystanie go jako surowca i pozyskanie bardziej wartościowych produktów. Niezwykle istotny w tym kontekście jest aspekt niekorzystnych termodynamicznie procesów konwersji CO₂, w wyniku czego praktycznie zawsze wymagane jest dostarczanie do układu znacznych ilości energii. Głównym ograniczeniem wynika z tego, że jedynym sensownym rozwiązaniem jest wykorzystanie energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych, gdyż w przeciwnym razie emisja netto CO₂ rosłaby nadal. Podobna sytuacja ma miejsce w procesach uwodornienia CO₂, gdyż w procesach takich jak na przykład reforming parowy etanolu, oprócz pożądanego produktu jakim jest wodór cząsteczkowy (H₂), powstaje również CO₂ jako produkt uboczny. Kwestionuje to oczywiście sensowność całego przedsięwzięcia.

Całość procesów związanych z utylizacją CO₂ jest wzajemnie powiązaną siecią. Jako przykład można podać syntezę metanolu z uwzględnieniem źródła CO₂ i wodoru, przedstawioną na Rysunku 1.



Rysunek 1: Procesy związane z utylizacją CO₂ na przykładzie syntezy metanolu z uwzględnieniem źródła wodoru.[1]

Procesy związane z utylizacją CO₂ można skategoryzować następująco:

1. Pozyskiwanie wodoru koniecznego do uwodornienia CO₂ ze szczególnym uwzględnieniem foto- lub elektrolizy wody z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii.
2. Separacja CO₂ od innych składników gazowych.
 - (a) Wychwyty pierwotny (precombustion capture) – gaz ziemny, poza głównym składnikiem jakim jest metan, zawiera często znaczne ilości CO₂, którego oddzielenie jest korzystne z uwagi na wzrost gęstości energetycznej gazu przed transportem.
 - (b) Wychwyty wtórny (postcombustion capture) – oddzielenie CO₂ ze spalin.
3. Katalityczna redukcja/uwodornienie, które może zachodzić na kilka sposobów w zależności od warunków i parametrów procesu. W tym celu może zostać wykorzystany wodór w postaci cząsteczkowej (H₂) lub obecny w układzie w postaci protonów i elektronów.
 - (a) Katalityczne uwodornienie CO₂ z wykorzystaniem wodoru cząsteczkowego. Konieczne jest zastosowanie odpowiednio aktywnych katalizatorów homo- lub heterogenicznych. Najczęściej stosuje się katalizatory zdolne do wytworzenia wodorków, które następnie atakują cząsteczkę CO₂.

- (b) Elektrokatalityczne uwodornienie CO_2 z wykorzystaniem protonów i elektronów powstałych w procesie elektrolizy. Korzystnie jest aby proces ten był prowadzony równocześnie z elektrolizą wody, gdyż powstające H^+/e^- nie muszą być składowane, a są wykorzystywane na bieżąco. Proces ten, przy założeniu wykorzystania światła do fotolizy wody, jest funkcjonalnym odpowiednikiem procesu fotosyntezy, a układ katalityczny często nazywany jest "sztucznym liściem".

Prace jakie prowadziłem w ciągu ostatnich kilku lat dotyczą wszystkich wymienionych grup procesów związanych z utylizacją CO_2 i z pewnością będą przeze mnie kontynuowane w przyszłości, z uwagi na fakt wspomnianej powyżej złożoności całego procesu i braku efektywnego sposobu redukcji poziomu CO_2 w atmosferze. Kolejność omówienia wyników nie odpowiada kolejności chronologicznej w jakiej powstawały prace, lecz logicznemu układowi badań według schematu procesów przedstawionemu na Rysunku 1. Jako pierwsze zostaną omówione wyniki pozyskiwania wodoru w procesach elektrokatalitycznych.

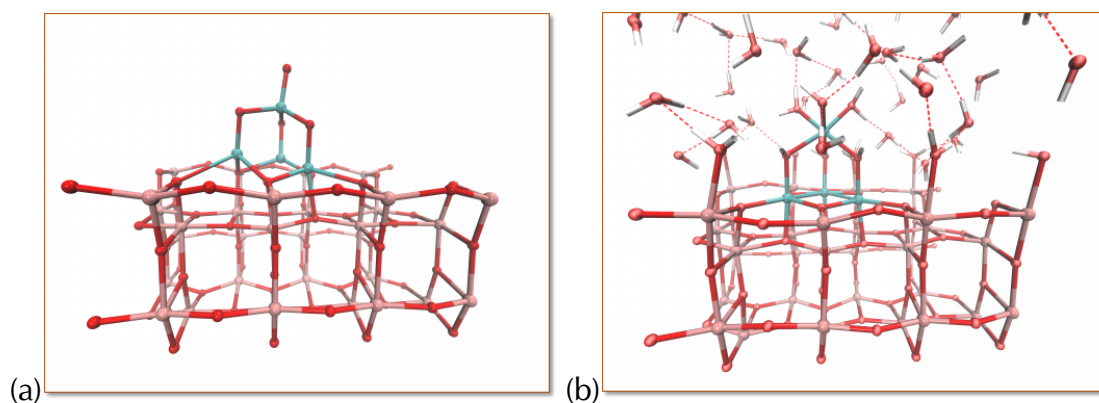
Część 1. Pozyskiwanie wodoru.

Badania jakie prowadziłem w zakresie elektrokatalitycznej dysocjacji wody zostały opisane w pracach [H3] i [H9]. Pierwszą z nich realizowałem w czasie stażu postdoktorskiego na Westfälische Wilhelms-Universität Münster, w ramach współpracy z Technische Universiteit Eindhoven. Celem tej pracy było określenie dokładnej roli rozpuszczalnika w procesie. O ile istnieje konsensus wśród badaczy zajmujących się symulacjami podobnych układów, w myśl którego efekt rozpuszczalnika jest bardzo istotny, o tyle nie istnieje elegancki sposób na jego uwzględnienie.

W procesie elektrokatalitycznym następuje częściowo niezależne od siebie przeniesienie protonów – które przez membranę lub wprost przez rozpuszczalnik dyfundują do półogniwa katodowego – oraz elektronów – których przepływ przez przewodnik kontrolowany jest zwykle potencjostatem. Z uwagi na to reakcja dysocjacji cząsteczki wody jest praktycznie niemożliwa do dokładnego symulowania. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie ciągłego modelu rozpuszczalnika. W modelu tym efekty dwuwarstwy elektrycznej symuluje się za pomocą odpowiedniego rozkładu ładunków punktowych i przenikalności elektrycznej. Nie jest zatem możliwa symulacja dysocjacji wiązania cząsteczki wody, ponieważ formalnie w wyniku reakcji $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}_{(s)} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ powstają protony i elektrony a model nie jest w stanie oddać separacji par H^+/e^- . Usunięcie elektronu z układu nie jest możliwe, gdyż prowadziłoby do sztucznie naładowanego dodatnio układu i konieczność jego kompensacji wpływałaby na rozkład ładunków w dwuwarstwie.

Zaproponowany przeze mnie w pracy [H3] model obliczeniowy wprawdzie nie umożliwia przeprowadzenia takich symulacji, jednakże wykorzystuje cząsteczkowy model rozpuszczalnika, który w przeciwieństwie do modelu ciągłego umożliwia swobodny przepływ protonów w układzie. Symulacje były przeprowadzone dla powierzchni (010) anatazu, z klastrem Co_4O_4 umieszczonym na powierzchni. Różnice między układem z ciągłym i cząsteczkowym modelem rozpuszczalnika widoczne są na Rysunku 2.

O ile model ciągły rozpuszczalnika pozwala na dobre odwzorowanie powierzchni anatazu – geometria ulega zmianie jedynie w niewielkim zakresie (pomijając oczywiście możliwość tworzenia się grup hydroksylowych na powierzchniowych atomach Ti, która zachodzi tylko dla modelu cząsteczkowego) o tyle geometria klastra Co_4O_4 zmienia się zasadniczo po umieszczeniu wody w układzie. Symulacja dynamiki molekularnej tego układu dosyć szybko prowadzi do przyłączenia protonów do mostków tlenowych łączących atomy Co leżące w podstawie klastra z atomem Co położonym na jego szczycie. Widoczna jest także zmiana koordynacji atomu Co na szczycie z 4 na 6, przy czym do wolnych miejsc koordynacyjnych przyłączają się cząstecz-



Rysunek 2: Układ z ciągłym (a) i cząsteczkowym (b) modelem rozpuszczalnika. [H3]

ki wody. Istotną cechą badanego układu jest obecność na jego powierzchni wielu możliwych centrów aktywnych dla reakcji. W połączeniu z kilkoma etapami reakcji dysocjacji cząsteczki wody, daje to znaczną liczbę układów które należałoby przebadać. Opracowana przeze mnie koncepcja umożliwiła określenie najstabilniejszej geometrii układu bez wstępnego zakładania ścieżki reakcji oraz bez wielokrotnego powtarzania optymalizacji dla różnych geometrii.

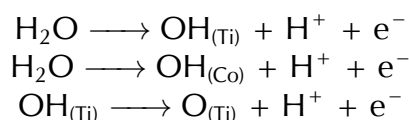
Z uwagi na opisaną powyżej niemożliwość rozdzielenia procesów przeniesienia H^+/e^- wykorzystano stosowaną ogólnie metodę, dzięki której energię protonu i elektronu można odnieść do $\frac{1}{2}$ cząsteczki H_2 . Przyjmuje się, że w warunkach standardowych na standardowej elektrodzie wodorowej reakcja $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$ jest w stanie równowagi, a zatem energia pary H^+/e^- może zostać obliczona jako $\frac{1}{2} E(H_2)$ [2, 3, 4]. W konsekwencji entalpię reakcji można wyznaczyć za pomocą wzoru:

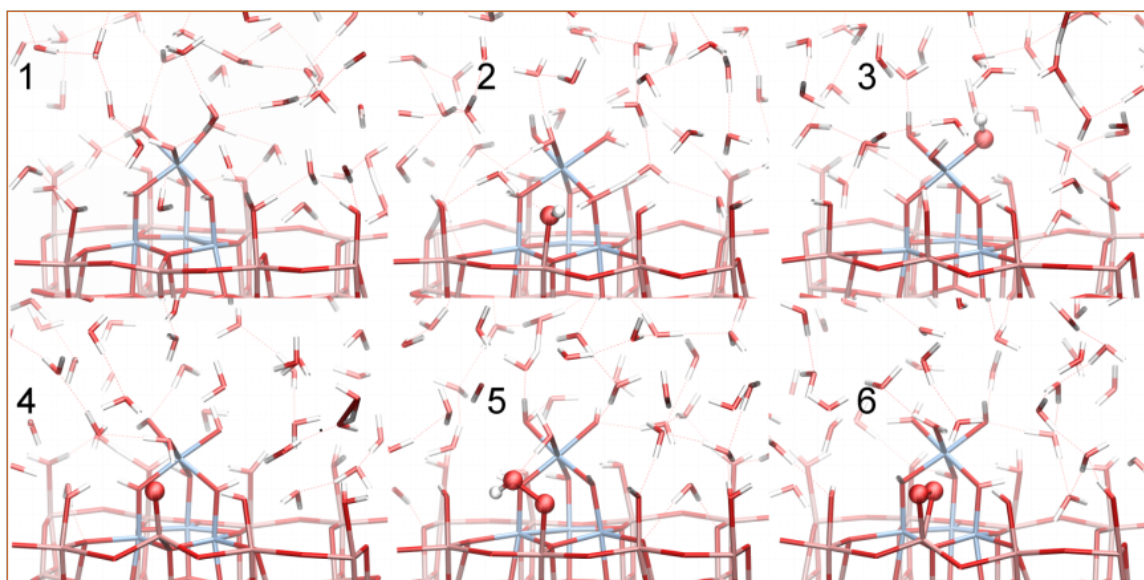
$$\Delta G = \Delta G_{\text{product}} - \Delta G_{\text{reactant}} - eU + k_B T \cdot \ln(a_{H^+}),$$

gdzie ΔG to zmiany entalpii swobodnej danego etapu reakcji, U – potencjał przeniesienia elektronu, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura a a_{H^+} – aktywność protonów w rozpuszczalniku.

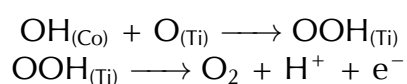
Opracowana przeze mnie koncepcja prowadzenia symulacji zakładała, że z układu, z jednej cząsteczki rozpuszczalnika usuwany był atom wodoru. Układ pozostawał obojętny elektrycznie, lecz znajdował się poza minimum energetycznym. Następnie, uruchamiano symulację dynamiki molekularnej Cara-Parrinello (CPMD), po której stan układu stabilizował się niedaleko minimum. Należy też podkreślić, że z uwagi na model rozpuszczalnika nie można było zastosować zwykłej optymalizacji geometrii, gdyż spowodowałaby ona "zamrożenie" układu w jednym stanie, podczas gdy w rzeczywistości, w ciekłym rozpuszczalniku dochodzi do częstej zmiany układu wiązań wodorowych. Dynamika molekularna pozwala na uśrednienie stanu układu w czasie.

W czasie symulacji układ ulegał relaksacji poprzez kilkukrotne przeniesienie protonów zgodnie z mechanizmem Grotthussa [5] i stabilizował się w określonej konfiguracji geometrycznej. Symulacje prowadzono do momentu ustania procesu Grotthussa, co w żadnym z układów nie trwało dłużej niż 5 ps. W każdym z kolejnych etapów zaobserwowano w układzie zmiany, które zostały przedstawione na Rysunku 3 i doprowadziły do określenia następujących reakcji cząstkowych:

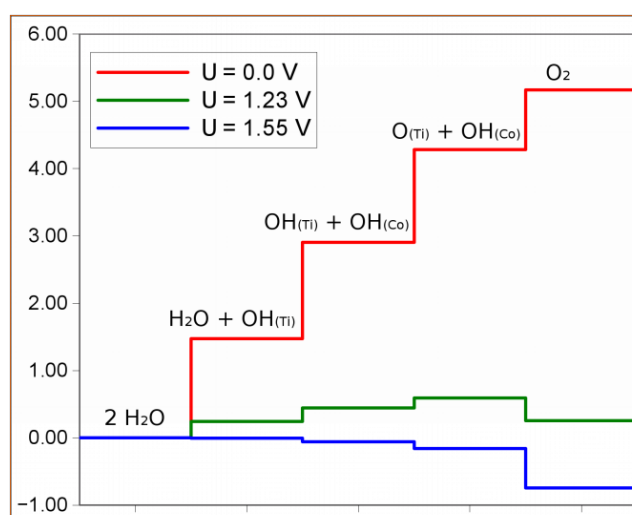




Rysunek 3: Etapy reakcji dysocjacji wody w układzie $\text{Co}_4\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Struktury odmienne w stosunku do poprzedniego są wyróżnione za pomocą kul. [H3]



Określone powyżej stany stacjonarne reakcji zostały następnie zoptymalizowane, a energia swobodna układów została obliczona poprzez uwzględnienie energii punktu zerowego w modelu ciągłym rozpuszczalnika. Pozwoliło to na dokładne obliczenie funkcji termodynamicznych procesu w układzie zawierającym wyznaczoną uprzednio konfigurację grup hydroksylowych i protonów na powierzchni. Wykres energii został przedstawiony na Rysunku 4. Linia czerwona przedstawia energię obliczoną bezpośrednio dla opisanego procesu. Widoczny jest wzrost entalpii swobodnej o około 5 eV odpowiadający ΔG reakcji.



Rysunek 4: Diagram energii reakcji dekompozycji wody na katalizatorze $\text{Co}_4\text{O}_4/\text{TiO}_2$. [H3]

Linia zielona przedstawia proces z uwzględnieniem całkowitej ΔG procesu wytworzenia H_2 i O_2 . Średnia zmiana entalpii swobodnej przypadająca na każdy etap reakcji jest równa 1,23 eV, lecz nawet po uwzględnieniu takiego potencjału zauważalne są bariery na ścieżce reakcji (linia zielona na wykresie 4). Dopiero przyłożenie potencjału równego 1,55 V (1,23 V + 0,32

V nadpotencjału) pozwala na samorzutne zajście procesu. Istotna w tym wypadku jest synergia między centrami aktywnymi na klastrze Co_4O_4 i powierzchni TiO_2 . Grupy hydroksylowe przyłączają się do atomów Ti i Co, co sprzyja obniżeniu nadpotencjału.

Opisany powyżej układ katalityczny wykorzystuje energię elektryczną do umożliwienia zajścia reakcji niekorzystnej z termodynamicznego punktu widzenia. Energia ta, jak już wspomniano, powinna pochodzić ze źródeł odnawialnych – takich jak ogniwa fotowoltaiczne, ale korzystne jest również wykorzystanie bezpośrednio energii świetlnej w celu wytworzenia par elektron-dziura w półprzewodniku. Aby było to możliwe, musi być spełnionych kilka warunków. Przede wszystkim półprzewodnik powinien charakteryzować się odpowiednio wysoko położonym minimum pasma przewodnictwa, jednakże przerwa energetyczna powinna być na tyle mała, aby umożliwiała absorpcję fotonu z zakresu światła widzialnego jakie dociera do Ziemi ze Słońca.

Określenie fotoaktywności hematytu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zostało opisane w pracy [H9]. Praca ta była realizowana pod moim kierownictwem i stanowi część projektu realizowanego w ramach programu M-ERA.NET. Jej celem było określenie roli jaką odgrywają heteroatomy w powierzchni hematytu w zwiększeniu aktywności fotokatalitycznej. Powierzchnia (110) hematytu badana w pracy charakteryzuje się złożoną budową geometryczną i strukturą elektronową. Powierzchnia jest zakończona atomami O, a kolejną warstwę tworzą cztery rodzaje atomów Fe – położone "płytko" (hill) i "głęboko" (valley), a każdy z nich może mieć moment magnetyczny skierowany w górę lub w dół. Tabela 1 zawiera wartości energii wiązania heteroatomu (Co, Ti i Ni), podstawiającego każdy z czterech rodzajów atomów Fe w powierzchni. W wielu przypadkach znaczna różnica energii wiązania wskazuje na możliwość powstania centrów aktywnych katalitycznie.

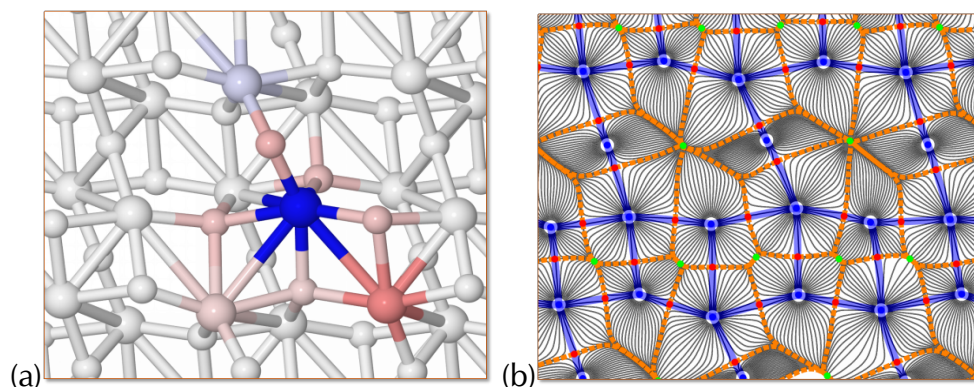
Tabela 1: Wartości energii wiązania (eV) heteroatomu w różnych pozycjach na powierzchni (110) hematytu.

		Ti	Co	Ni
hill	μ_{\downarrow}	2,1	2,0	0,9
	μ_{\uparrow}	2,1	1,8	0,9
valley	μ_{\downarrow}	1,4	0,7	0,6
	μ_{\uparrow}	1,4	0,6	0,6

Najsłabsze oddziaływania zaobserwowane zostały dla atomów Ni. Są one na tyle słabe, że należy przyjąć że stabilność takich układów będzie niewielka. Potwierdza to suma rzędów wiązań (sum of bond orders - SBO) określona za pomocą metody DDEC6. Dla atomu Ni^{II} jest ona większa niż optymalna wartość 2 i wynosi 2,24-2,44 w zależności od położenia atomu, co wskazuje na obsadzenie orbitali anytwiążących. Najsilniejsze oddziaływania występują dla atomów Ti i Co w konfiguracji "hill-up". W obu tych przypadkach suma rzędów wiązań jest mniejsza od optymalnej 3 (dla Co^{III}) i 4 (dla Ti^{IV}), zatem efekt katalityczny w tych przypadkach będzie silniejszy niż dla Ni.

Istnienie tego efektu potwierdza również zmiana ładunków cząstkowych na heteroatomie Ti oraz sąsiadujących z nim atomach powierzchni hematytu a także rozkład linii pola wektorów gradientu gęstości elektronowej pokazane na Rysunku 5a i b. Kolor na Rysunku 5a odpowiada dodatniej (niebieski) i ujemnej (czerwony) różnicy ładunków cząstkowych. Największą różnicę zaobserwowano dla atomu Ti, który znajduje się na IV stopniu utlenienia. Różnica jest również wyraźnie zauważalna dla wszystkich sąsiadujących atomów O i Fe w dalszej strefie koordynacyjnej. Podobne różnice w charakterze chemicznym atomów są widoczne na rozkładzie linii pola wektorów gradientów gęstości elektronowej wyznaczonym metodą Quantum Theory of Atoms

in Molecules (QTAIM). Atomy o największej różnicy ładunku wykazują największe odchylenia od rozkładu dla czystego hematytu.



Rysunek 5: (a) Różnica ładunków powstająca przy podstawieniu atomu Fe heteroatomem Ti. Kolor niebieski oznacza dodatni, a czerwony – ujemny ładunek cząstkowy. (b) Pole wektorów gradientu gęstości elektronowej dla tego samego układu. Rozmieszczenie atomów na rysunkach (a) i (b) jest identyczne. [H9]

Ponadto udało się określić, że podstawienie powierzchni hematytu heteroatomami nie wpływa korzystnie na współczynnik absorpcji fotonów w zakresie światła widzialnego. Jest to najprawdopodobniej spowodowane niewielką liczbą heteroatomów w powierzchni co przekłada się na niewielką gęstość stanów domieszkowych zaobserwowanych dla układu. Jest to spójne z zaobserwowaną niewielką różnicą w wielkości przerwy energetycznej. Dla różnych układów z heteroatomami wartość ta waha się od 1,4 do 1,6 eV, w porównaniu z wartością 1,5 eV obliczoną dla czystego hematytu.

Część 2. Wychwył CO_2 .

Kolejną grupą procesów związaną z utylizacją CO_2 jest adsorpcja CO_2 , czyli punkt drugi na przedstawionej powyżej liście. Z punktu widzenia projektowania procesu technologicznego interesującym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie sorbenta jako katalizatora uwodornienia CO_2 , a układem spełniającym konieczne warunki jest Ir_4/FAU . Fojazyt jest naturalnym zeolitem, którego syntetyczne odmiany X i Y różniące się stosunkiem Si do Al, wykorzystywane są często w przetwórstwie paliw. Układ ten (oraz pochodne) stanowił podstawę prac [H2], [H5] i [H6]. Prace te prowadzone były pod moim kierunkiem, ponadto praca [H6] była wynikiem współpracy z Technische Universiteit Eindhoven.

Obecność klastrów irydu w sieci krystalicznej zeolitów była badana przed grupy Röscha [6] i Gatesa [7]. Stwierdzono, że stabilnym położeniem klastra Ir_4 jest pierścień 6-członowy. Ponadto, grupa Berenta Smita stwierdziła, że struktura fojazytu stanowi dobry materiał do adsorpcji CO_2 .

Celem prac [H2] i [H5] było określenie wpływu klastra Ir_4 na intensywność adsorpcji CO_2 . Parametry oddziaływań $\text{CO}_2/\text{zeolit}$ zostały zaczerpnięte z literatury [8], jednakże nie były dostępne parametry dla oddziaływań CO_2/iryd . Parametry te zostały dopasowane do serii geometrii referencyjnych, których energie zostały określone z użyciem metody DFT.

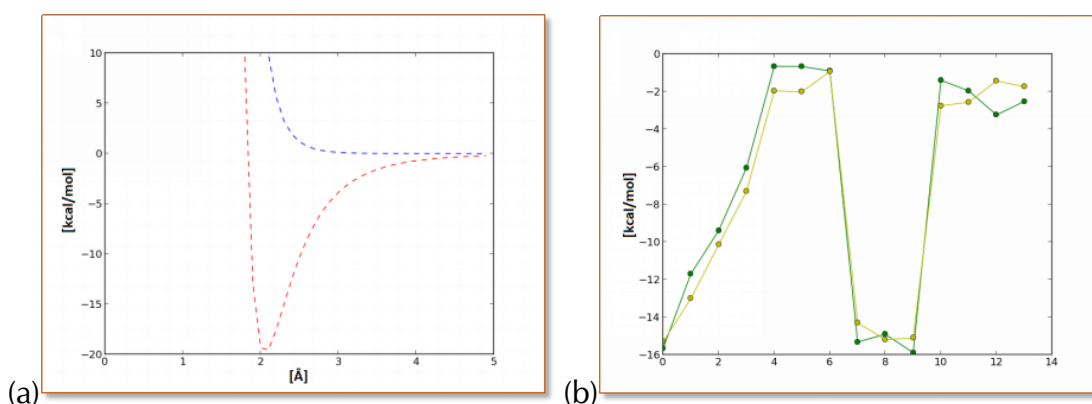
Tabela 2: Parametry potencjału Lennarda-Jonesa określone dla badanego układu.

	Ir-C	Ir-O
D_0 [kcal/mol]	19,89078	0,000920
R_0 [Å]	2,052552	4,558424

Co ważne, zaproponowana przeze mnie metoda umożliwiła uwzględnienie również akty-

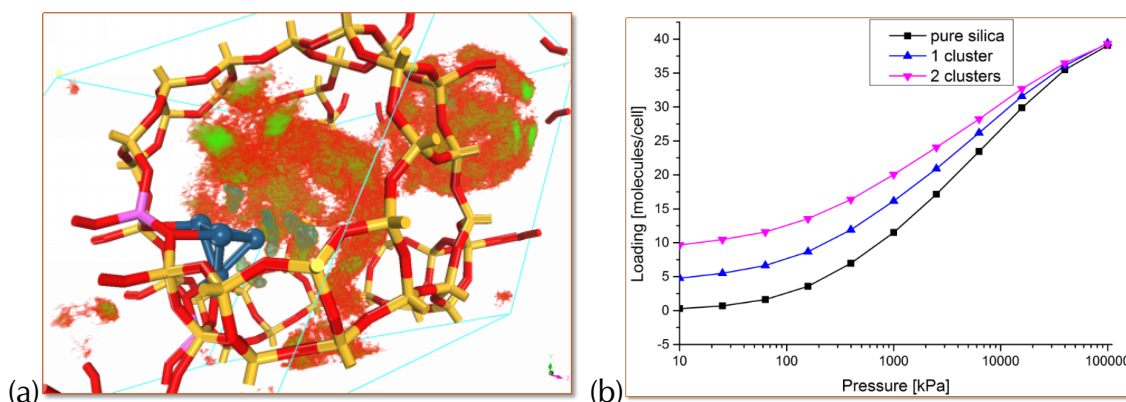
wacji cząsteczki CO₂ na klastrze irydu. Cząsteczka CO₂ przyłączona do klastra Ir₄ zmienia swoją geometrię w wyniku aktywacji. Kąt wewnętrzny dla zoptymalizowanej struktury zmienia się ze 180° na około 130°. Taka cząsteczka oddziałuje nieco inaczej z klastrem niż cząsteczka o geometrii liniowej, zatem zmianę geometrii należy uwzględnić w symulacjach.

Można to osiągnąć poprzez wygenerowanie szeregu konformacji cząsteczki CO₂ i wykorzystywanie ich w procedurze obliczeniowej. Takie rozwiązanie nie jest korzystne, ponieważ aktywacja cząsteczki CO₂ zachodzi tylko w pobliżu klastra Ir₄ i tylko tam powinna być obserwowana zmiana geometrii cząsteczki CO₂. Wykorzystane przeze mnie rozwiązanie opierało się na takim dopasowaniu parametrów potencjału Lennarda-Jonesa, aby energia oddziaływania liniowej cząsteczki z klastrem Ir₄ odpowiadała oddziaływaniu cząsteczki aktywowanej. Dzięki temu zabiegowi możliwe było wykorzystanie jedynie liniowych cząsteczek CO₂ w całej objętości porów, przy czym efekt aktywacji odzwierciedlony był w energii oddziaływania (liniowa cząsteczka oddziałuje identycznie jak gdyby była ugięta). Parametry oddziaływań zebrane są w Tabeli 2.



Rysunek 6: (a) Potencjał Lennarda-Jonesa dla par Ir-C (czerwony) i Ir-O (niebieski) (b) Referencyjna (żółty) i dopasowana (zielony) krzywa energii dla różnych geometrii cząsteczki CO₂ względem klastra Ir₄. [H2]

Wykorzystując określone parametry przeprowadzone zostały symulacje Grand-Canonical Monte Carlo (GCMC) dla cząsteczek CO₂ w porach foajzytu zawierającego jeden lub dwa klastry Ir₄. Dla porównania przeprowadzone zostały również symulacje dla foajzytu bez klastra.



Rysunek 7: Rozkład masy (a) i izotermy adsorpcji (b) CO₂ w strukturze foajzytu w pobliżu klastra Ir₄. [H2]

Uzyskane wyniki wskazują na poprawienie właściwości adsorpcyjnych foajzytu względem CO₂ w wyniku dodania jednego lub dwóch klastrów Ir₄. Jest to pozornie sprzeczne z intuicją,

ponieważ obecność klastra wewnątrz porów zeolitu zmniejsza jego dostępną objętość. Wyjaśnienie tego zjawiska jest przedstawione na Rysunku 7a. Silniejsze oddziaływania cząsteczki CO_2 z klastrem irydu powodują immobilizację cząsteczek w niewielkiej odległości od klastra, co jest widoczne jako obszary o kolorze niebieskim. Obszary te są bardzo zlokalizowane, w przeciwieństwie do rozmytego obszaru w kolorze czerwonym, odpowiadającemu słabszym oddziaływaniom z cząsteczkami CO_2 . Delokalizacja jest wynikiem dużej mobilności cząsteczek i w konsekwencji nie sprzyja ich dobremu upakowaniu. Efekt ten jest przedstawiony na Rysunku 7b w postaci izoterm adsorpcji. W niskim ciśnieniu liczba cząsteczek zaadsorbowanych w komórce elementarnej jest niewielka i obecność klastra wpływa na poprawienie właściwości adsorpcyjnych w największym stopniu. Jest to spowodowane silnym oddziaływaniem z cząsteczkami CO_2 , które stabilizują układ. W wysokich ciśnieniach efekt ten zanika, ponieważ wszystkie dostępne centra adsorpcji są już zajęte.

Podobne zjawisko zaobserwowałem dla układów o innej sieci krystalicznej, co zostało przedstawione w pracy [H5]. Przebadane zostały zeolity o sieciach EMT, SAO, SBS, SBT oraz IWS. Charakteryzowały się one obecnością w sieci pierścieni 6-członowych, zgodnie z założeniami poprzemiej pracy oraz prac grup Roscha i Gatesa. Podobnie jak dla przypadku fojazytu, również w pozostałych strukturach obecność jednego lub dwóch klastrów Ir_4 wpływa na poprawienie własności sorpcyjnych względem CO_2 w niskich ciśnieniach. Jednakże, w przeciwieństwie do fojazytu, ten korzystny wpływ może się utrzymywać nawet w wysokich ciśnieniach. Wiąże się to ze zwiększoną objętością porów badanych układów, przez co zwiększone ciśnienie wciąż nie powoduje wysycenia wszystkich dostępnych centrów adsorpcji.

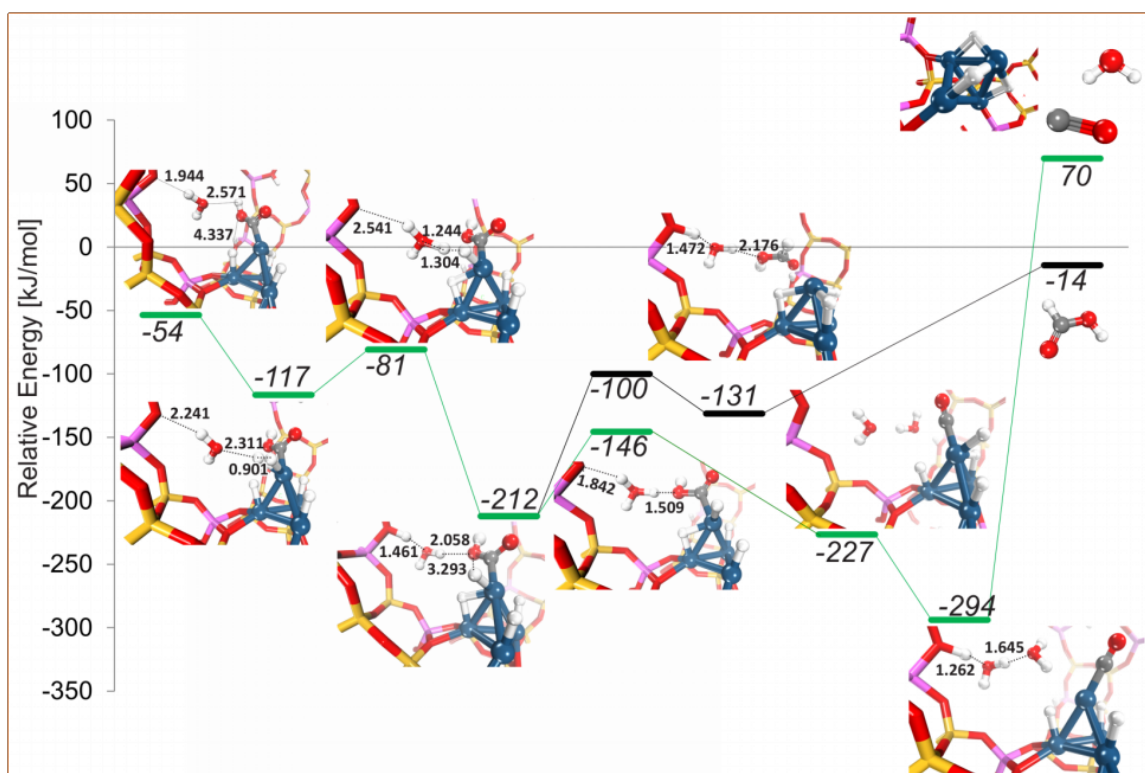
Część 3. Konwersja CO_2 .

Taki klaster, poza poprawieniem własności adsorpcyjnych, może stanowić centrum aktywne w reakcji uwodornienia, ponieważ może na nim zajść reakcja dysocjacji cząsteczki wodoru, a powstałe w ten sposób wodorki mogą atakować cząsteczkę CO_2 . Aktywność katalityczna układu Ir_4/FAU była badana pod moim kierownictwem we współpracy z grupą prof. Emiela Hensena z Technische Universiteit Eindhoven, a wyniki współpracy zostały opisane w pracy [H6]. W pracy tej określiłem możliwe ścieżki reakcji redukcji/udowornienia CO_2 na klastrze Ir_4 z udziałem wodoru pochodzącego bądź z wodoru cząsteczkowego dysocjującego na klastrze Ir_4 , bądź z udziałem wodorów z centrów kwasowych Brønsteda fojazytu. Celem pracy było określenie wpływu wody na selektywność procesu.

Pierwszym etapem uwodornienia jest wytworzenie karboksylu z CO_2 , które może zajść z wykorzystaniem wodorku z klastra Ir_4 . Ten etap jest niekorzystny z punktu widzenia kinetyki – towarzyszy mu bariera o wysokości 143 kJ/mol, a przyczyną jest fakt, że wodorek musi zostać utleniony do protonu. Reakcja może również zajść przy asyście cząsteczki wody. Wówczas dochodzi tylko do przeniesienia protonu z centrum Brønsteda, czemu towarzyszy bariera mniejsza niż 100 kJ/mol.

Drugi etap reakcji (Rysunek 8) decyduje o selektywności procesu, gdyż w tym etapie wodorek może zostać przeniesiony na atom węgla z wytworzeniem kwasu mrówkowego. Może też zostać uwodorniony atom tlenu, w wyniku czego powstanie woda i karbonyl na klastrze Ir_4 . Karbonyl jest silnie związany z klastrem Ir_4 – energia dysocjacji wynosi około 250 kJ/mol, należy zatem przyjąć, że katalizator ulegnie zatruciu. Wyrażną w tym etapie jest rola wody, która w znaczącym stopniu decyduje o selektywności procesu. Cząsteczka wody również w tym etapie może uczestniczyć w przeniesieniu protonu na atom tlenu, co jest krokiem limitującym ten etap reakcji. Bariera w tym kroku wynosi ok 50 kJ/mol, zatem przy udziale wody taka reakcja będzie zachodziła bardzo łatwo. Należy podkreślić, że przy wytworzeniu CO jako produkt uboczny powstaje cząsteczka wody, co stanowi efekt autokatalityczny.

Istnieje też alternatywna ścieżka reakcji, która prowadzi do wytworzenia kwasu mrówkowe-



Rysunek 8: Profil energetyczny procesu uwodornienia CO_2 na klastrze Ir_4 . [H6]

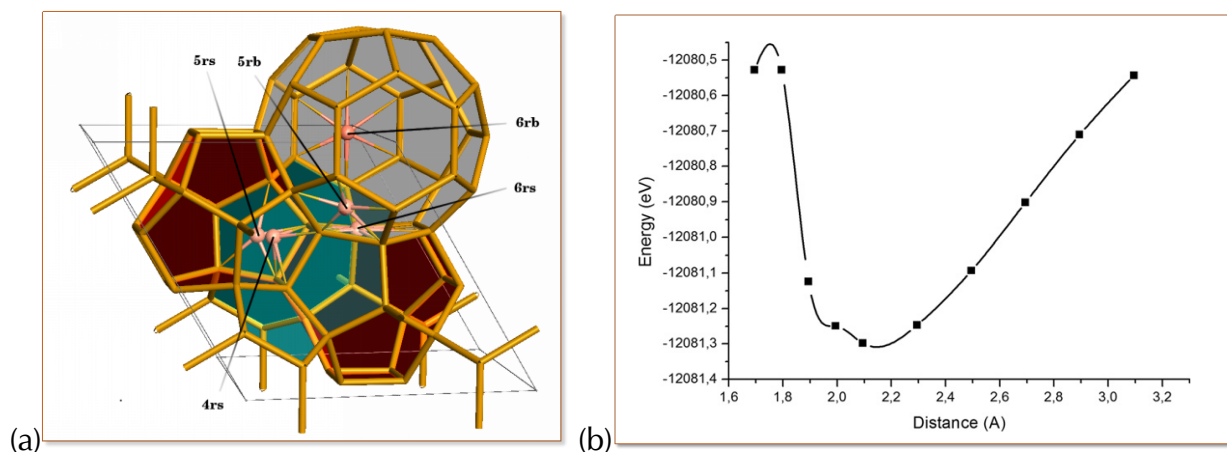
go, który znacznie łatwiej ulega oddysocjowaniu od centrum aktywnego. Energia aktywacji tego procesu jest stosunkowo wysoka i w środowisku bezwodnym wynosi 114 kJ/mol, choć i tak jest niższa niż analogiczna bariera w ścieżce do CO w środowisku bezwodnym (146 kJ/mol).

W układzie tym zachodzi swoiste współgranie układu z wodą. Z jednej strony w pierwszym etapie obecność wody obniża barierę aktywacji, co w praktyce umożliwia zajście reakcji. Z drugiej strony przy obecności wody drugi etap reakcji prowadzi do zatrucia katalizatora w wyniku procesu autokatalitycznego. Należy przyjąć, że w praktyce reakcję taką będzie trzeba prowadzić z usuwaniem wody z układu.

Ostatnim (chronologicznie pierwszym) układem zeolitowym, który badałem w kontekście redukcji CO_2 był zeolit DOH. Prace te prowadziłem będąc na stażu post-doktorskim w Münster, wkrótce po tym gdy objąłem rolę promotora pomocniczego doktoranta D. Smykowskiego. Celem pracy [H1] gdzie zostały opisane wyniki badań, było określenie oddziaływań z pozasieciowym kationem: Cu, Zn, Ni i Pd na +2 stopniu utlenienia.

Układ został przeze mnie wybrany do badań, z uwagi na charakterystyczną budowę (Rysunek 9a). Jednostki strukturalne tego zeolitu zawierają 4-, 5- i 6-członowe pierścienie, które mogą stanowić miejsca dla oddziaływania z pozasieciowymi kationami. Ponadto topologia układu sprzyja badaniu oddziaływań z kationem pozasieciowym, ponieważ występujące w nim pierścienie łączą różne podjednostki strukturalne – jest możliwe zatem, że na oddziaływanie z kationem wpływ będzie mieć również otoczenie cząsteczki CO_2 .

Odnalezienie globalnego minimum energii oddziaływania jest zadaniem nietrywialnym. Na potrzeby pracy opracowałem algorytm poszukujący najkorzystniejszych położeń wewnątrz struktury DOH, stanowiący swoistą modyfikację algorytmu Monte Carlo. Było to konieczne, ponieważ w dostępnej wersji algorytm opiera się na każdorazowym określeniu energii układu składającego się z sieci zeolitu i cząsteczki CO_2 . Przy wykorzystaniu szybkich metod obliczeniowych, typu pól siłowych, jest to wykonalne, jednakże klasyczne pola siłowe nie uwzględniają



Rysunek 9: (a) Jednostki strukturalne zeolitu DOH, wraz z zaznaczonymi położeniami kationów. (b) Krzywa energii całkowitej układu CO₂-zeolit. [H1]

reaktywnych oddziaływań, które były konieczne w pracy.

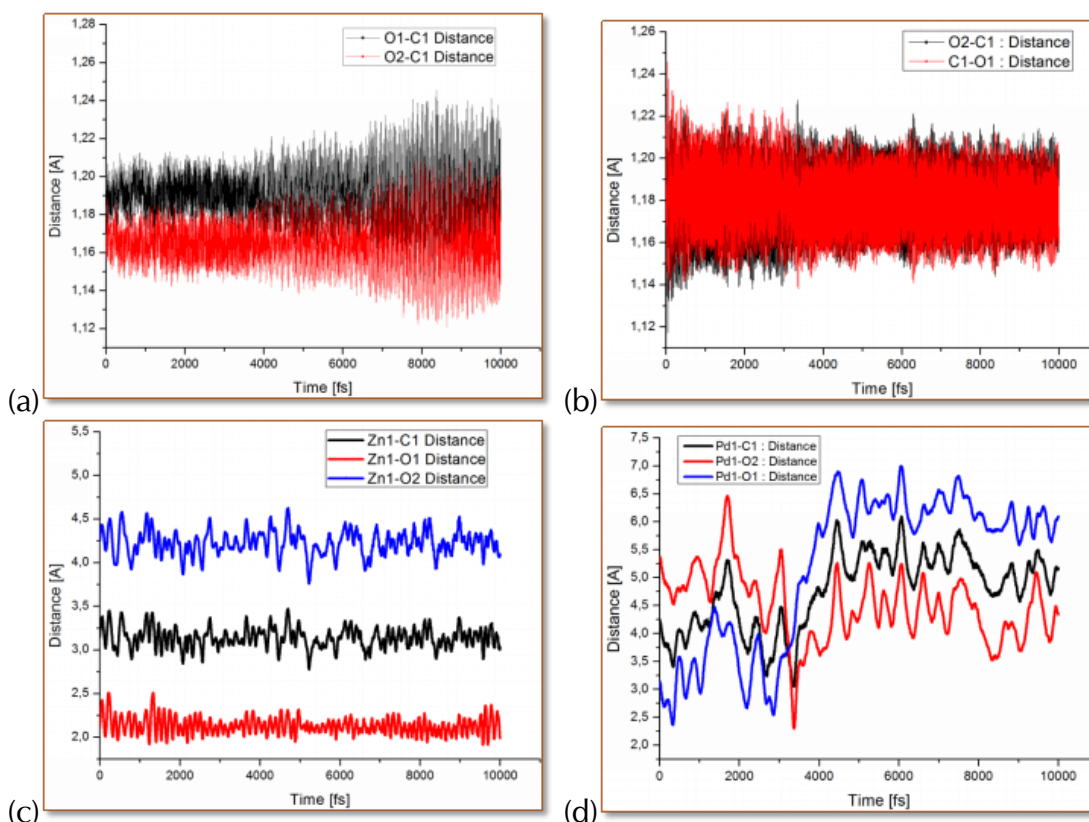
Obliczenia z wykorzystaniem opracowanego przeze mnie algorytmu składały się z dwóch etapów: pierwszym było wyznaczenie krzywej energii oddziaływania cząsteczki CO₂ w zależności od odległości od centrum aktywnego (Rysunek 9b). Obliczenia zostały wykonane dla klastra wyciętego z badanego zeolitu, aby uniknąć na tym etapie oddziaływań cząsteczki CO₂ z otoczeniem. Określono, że optymalna odległość kontaktu jest równa ok. 2,1 Å. Drugi etap polegał na losowaniu położenia cząsteczki wewnątrz porów zeolitu i zaakceptowaniu bądź odrzuceniu ich na podstawie kryterium geometrycznego. Dzięki połączeniu go w pierwszym etapie z energetycznym uzyskałem znaczne przyspieszenie działania algorytmu, jednak kosztem dokładności. Dokładność nie jest potrzebna na tym etapie, gdyż po wygenerowaniu optymalnych ułożeń, geometrie otrzymanych układów i tak były optymalizowane z uwzględnieniem otoczenia.

Energia oddziaływania dla układu CO₂/DOH jest równa 0,7 eV i w większości przypadków obecność kationu pozasieciowego czyni oddziaływania silniejszymi. Wyjątkiem jest układ z kationem Ni w konfiguracji 6rs, gdzie energia oddziaływania jest równa zaledwie 0,2 eV. Najsilniejsze oddziaływania zostały zaobserwowane dla kationu Zn w konfiguracji 5rb i energia była równa 1,2 eV. Tak silne oddziaływanie może spowodować aktywację cząsteczki CO₂. W celu potwierdzenia takiej możliwości przeprowadzone zostały symulacje dynamiki molekularnej na poziomie DFT w układach o najkorzystniejszej energii oddziaływania.

Rysunek 10 przedstawia zmiany geometryczne obserwowane w czasie dynamiki molekularnej. Wyraźnie widoczna jest aktywacja cząsteczki CO₂ w układzie z kationem Zn, co potwierdza znaczne skrócenie jednego oraz wydłużenie drugiego z wiązań między atomami C a O w cząsteczce CO₂. Wyraźna jest również immobilizacja atomu tlenu leżącego blisko kationu Zn. Dla odmiany – żaden z tych efektów nie jest widoczny dla układu zawierającego pozasieciowy kation Pd. Odległości C-O są równe podczas trwania całej symulacji, a cząsteczka CO₂ zmienia swoją orientację względem kationu.

Ostatnim układem badanym przeze mnie w kontekście redukcji CO₂ z wykorzystaniem wodoru cząsteczkowego jest homogeniczny układ zawierający kompleks kleszczowy Ru jako katalizator. Praca [H4] ma charakter teoretyczno/eksperymentalny i opisuje badania jakie prowadziłem wraz z grupą eksperymentalną kierowaną przez prof. E. Pidko i prof. E. Hensena z Technische Universiteit Eindhoven.

Zaproponowany przez prof. Pidko układ katalityczny w postaci kompleksu kleszczowego



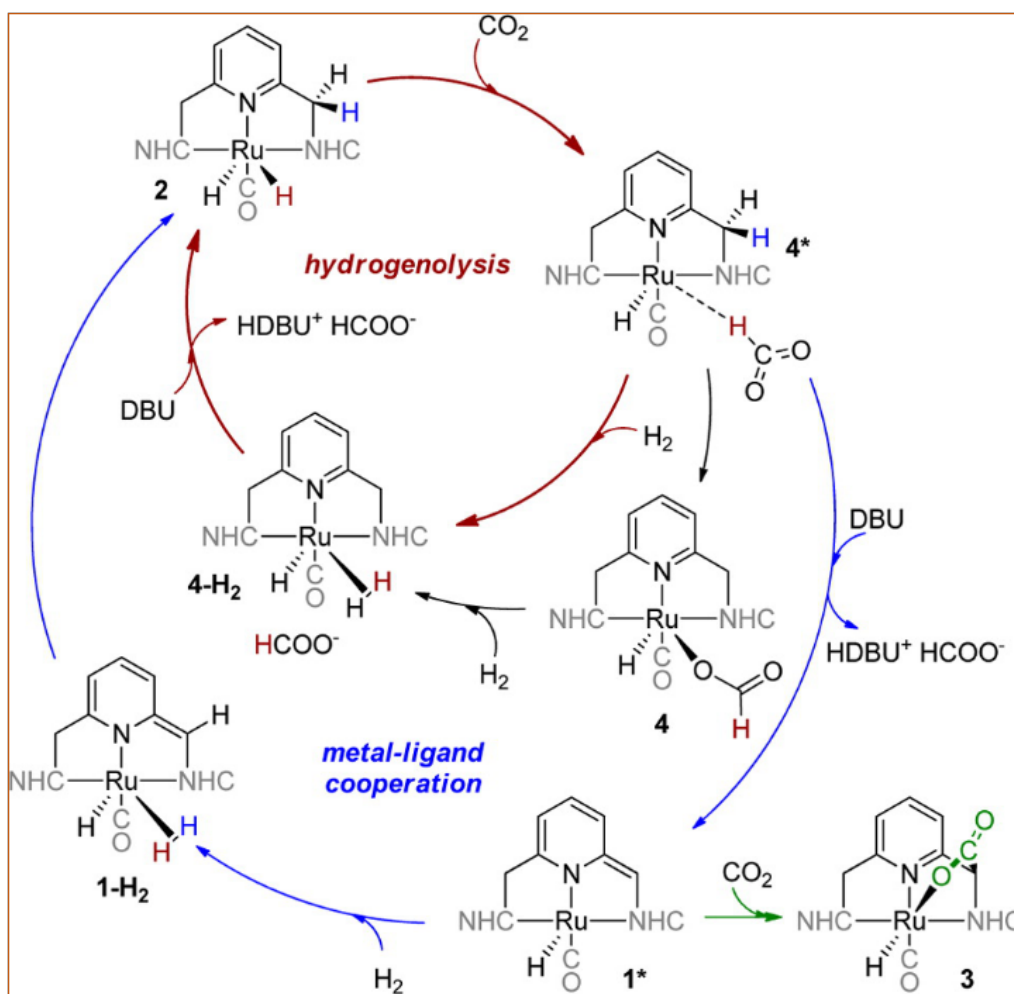
Rysunek 10: Odległości C-O1 i C-O2 w czasie w układzie z Zn (a) i Pd (b). Odległości M-O1, M-C i M-O2 w czasie w układach z Zn (c) i Pd (d).

Ru charakteryzował się wysoką wydajnością, lecz szybko ulegał dezaktywacji. Celem części teoretycznej pracy było określenie mechanizmu reakcji, a przez to czynników powodujących dezaktywację katalizatora.

Cykle katalityczne układu przedstawia Rysunek 11. Najważniejszym spośród nich jest cykl hydrogenolizy przedstawiony kolorem czerwonym. Do uwodornionej formy kompleksu Ru (2) koordynuje się cząsteczka CO_2 , a następnie wodorek przenoszony jest na atom węgla cząsteczki CO_2 . Powstający w wyniku tego etapu kompleks jonu mrówczanowego z cząsteczką katalizatora (4*), trudno ulega dysocjacji na katalizator i produkty reakcji. Konieczne jest wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej zasady DBU, która wiążąc się z protonem przyjmuje ładunek dodatni i łatwo kompleksuje jon mrówczanowy. W wyniku tego etapu regenerowany jest katalizator (2) i cykl zostaje zamknięty. Istotne w tym cyklu jest przyłączenie cząsteczki wodoru, która ulega dysocjacji heterolitycznej – jeden z atomów w postaci wodorku przyłącza się do centrum Ru katalizatora, a drugi do zasady w postaci protonu. Należy podkreślić, że w cyklu tym wszystkie reakcje zachodzą jedynie na centrum Ru, bez udziału ligandu.

Alternatywna ścieżka uwzględnia kooperację między metalem a ligandem i jest przedstawiona kolorem niebieskim na Rysunku 11. Atom wodoru na ramieniu liganda może zostać łatwo oddysocjowany, szczególnie w obecności zasady w mieszaninie reakcyjnej. W wyniku tego kompleks (4*) może zostać przekształcony w (1*), który charakteryzuje się wolnym miejscem koordynacyjnym. W miejscu tym może przyłączyć się cząsteczka wodoru (1-H_2), która podobnie jak w cyklu hydrogenolizy ulega dysocjacji heterolitycznej. Jeden z atomów odtwarza wodorek na centrum Ru, a drugi przyłącza się do ramienia liganda, odtwarzając cząsteczkę katalizatora (2).

W wolnym miejscu koordynacyjnym struktury (1) może również przyłączyć się cząsteczka CO_2 , która wiąże się z centralnym jonem Ru poprzez atom tlenu, a z ramieniem liganda (które

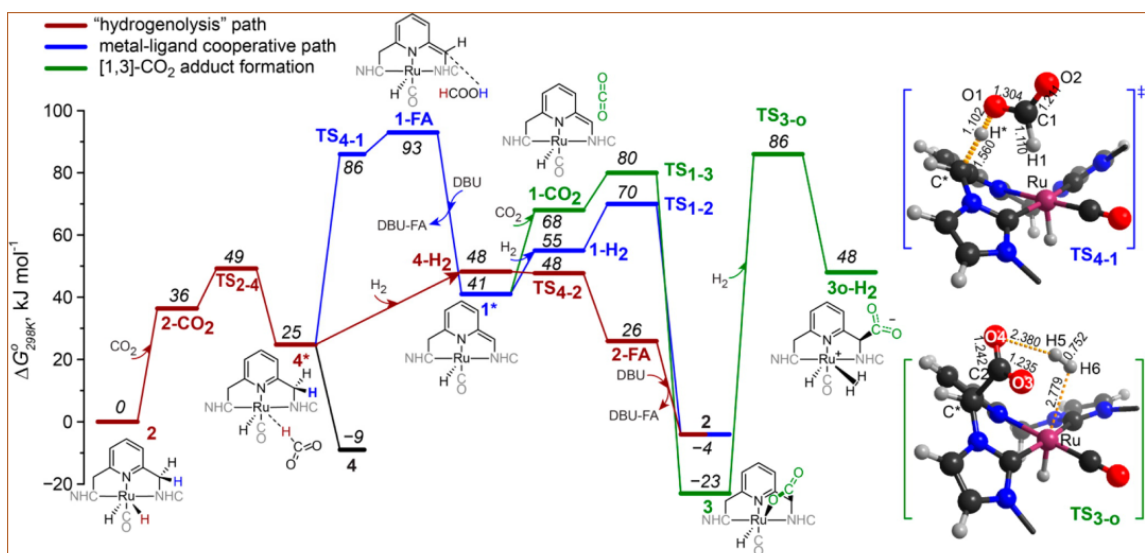


Rysunek 11: Cykle katalityczne konwersji CO₂ przez kompleks kleszczowy Ru-CNC. [H4]

również pozostaje wolne) poprzez atom węgla. Prowadzi to do powstania adduktu (3), który nie ulega dalszym przemianom.

Na Rysunku 12 przedstawiony jest diagram energii reakcji uwodornienia. Kolory odpowiadają poszczególnym cyklom katalitycznym przedstawionym na Rysunku 11. Najkorzystniejszy pod względem kinetycznym jest cykl hydrogenolizy, który charakteryzuje się najniższą barierą (49 kJ/mol) dla stanu przejściowego odpowiadającego przyłączeniu cząsteczki CO₂. Cykl kooperacji metalu i liganda charakteryzuje się nieco wyższą barierą (68 kJ/mol) dla etapu dysocjacji DBUH⁺ HCOO⁻ od katalizatora. Cykl ten nie jest preferowany energetycznie, jednak bariera nie jest na tyle wysoka, aby reakcja w ogóle nie mogła zajść. Dopóki w wolne miejsce koordynacyjne przyłącza się cząsteczka H₂, cykl ulega zamknięciu i układ wykazuje wysoką aktywność.

Prowadzone pod moim kierownictwem obliczenia doprowadziły do wniosku, że za dezaktywację katalizatora odpowiada tworzenie adduktu CO₂ z katalizatorem. Ścieżka ta jest możliwa jedynie w wypadku powstania wolnego miejsca koordynacyjnego na atomie Ru, co z kolei możliwe jest dopiero po dysocjacji DBUH⁺ HCOO⁻. Ponieważ etap ten charakteryzuje się nieco wyższą barierą kinetyczną, w niskim zakresie temperatur katalizator będzie wolniej ulegać dezaktywacji. Potwierdzają to wyniki eksperymentalne, które dowodzą, że w wysokiej temperaturze TOF katalizatora jest wysokie, ale znacznie szybciej osiągnane jest plateau. Katalizator ulega również dezaktywacji w niskim zakresie temperatur – mimo że znacznie wolniej – takie warunki prowadzenia procesu są w dalszym ciągu niekorzystne.



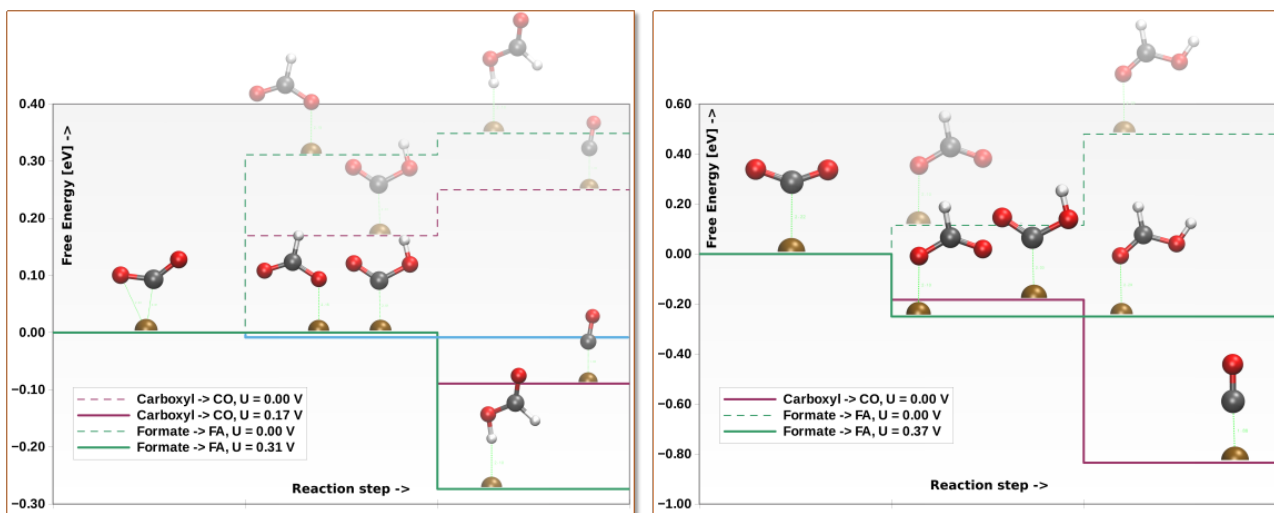
Rysunek 12: Diagram energii reakcji uwodornienia CO₂ przez kompleks kleszczowy Ru. [H4]

Rozwiązaniem problemu było zwiększenie ciśnienia cząstkowego wodoru w układzie katalitycznym. W takim wypadku wzrasta znacznie prawdopodobieństwo przyłączenia cząsteczki H₂ do wolnego miejsca koordynacyjnego, przez co cykl kooperacji zostanie zamknięty bez możliwości wytworzenia adduktu z CO₂. Jest to rozwiązanie korzystne również ze względu na możliwość prowadzenia procesu w wysokiej temperaturze, co przekłada się na wysoką wartość TOF.

Co ciekawe kompleks kleszczowy Ru zachowuje interesujące właściwości również w zupełnie innych warunkach, mianowicie w procesie elektrokatalitycznym. Prace nad tym i pokrewnymi układami prowadziłem w ramach projektu Opus finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Opracowana przeze mnie koncepcja prowadzenia badań opiera się na teoretycznej pracy grupy prof. Rossmeisla [9]. W badaniach tych został zaproponowany układ katalityczny zbudowany z grafenu, w którym cztery atomy węgla zostały podstawione azotem, przez co w powierzchni powstało miejsce koordynacyjne o charakterze analogicznym do centrum cząsteczki porfiryny. Układ taki ma jednak zasadnicze wady – przede wszystkim podstawienie atomów węgla azotem w czterech specyficznych miejscach jest wyjątkowo trudne eksperymentalnie, o ile w ogóle możliwe. Po drugie – modyfikacja takiego centrum jest możliwa jedynie poprzez wykorzystanie różnych rodzajów jonów metalu skoordynowanych w centrum. Opracowany przeze mnie układ jest zbudowany w podobny sposób, lecz centrum koordynacyjne nie jest umieszczone w płaszczyźnie grafenu, a umieszczone ponad nią.

Niesie to za sobą dwie ważne konsekwencje. Po pierwsze model opiera się na założeniu, że możliwy jest przepływ elektronów między nośnikiem a cząsteczką aktywną. Takie przeniesienie elektronu w zależności od budowy układu może być kosztowne energetycznie. Druga konsekwencja jest bardzo korzystna – nie ma znacznych ograniczeń dotyczących budowy otoczenia centrum aktywnego. Wiadomym jest, że ligandy mogą w znacznym stopniu wpłynąć na aktywność katalityczną na przykład poprzez swoje właściwości elektronodonorowe/akceptorowe.

Badania prowadzone przeze mnie dotyczyły kompleksów kleszczowych rutenu na płątku grafenu i zostały opisane w pracy [H8]. Celem pracy było wyznaczenie aktywności układów w procesie dwuelektronowej redukcji CO₂ oraz ich selektywności względem CO lub HCOOH. W kontekście badań ważna jest budowa kompleksów, a w szczególności rodzaj ligandów w bezpośrednim otoczeniu koordynacyjnym z jonem Ru. Oba badane przeze mnie układy cha-



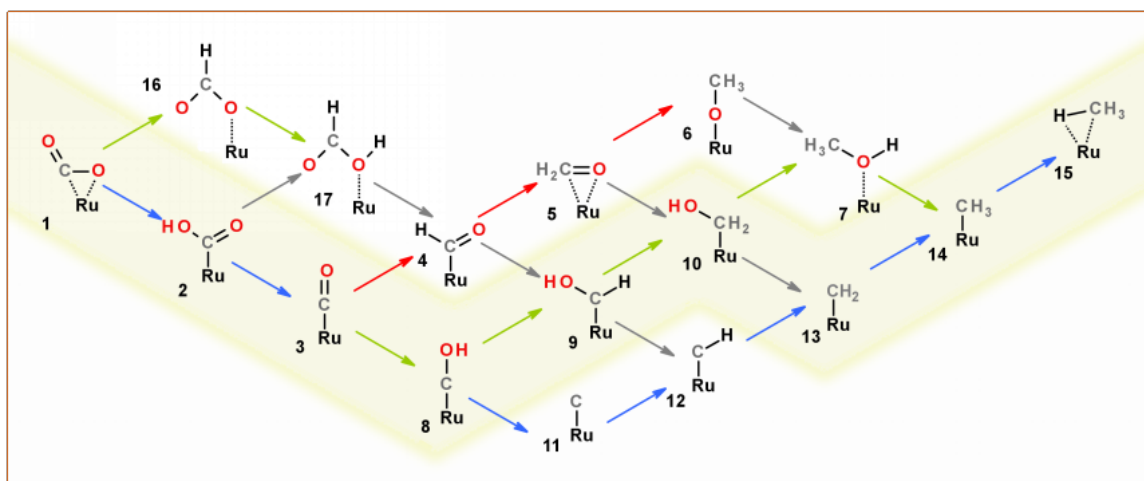
Rysunek 13: Diagramy energii swobodnej dwuelektronowej redukcji CO_2 do CO i HCOOH na kompleksach kleszczowych Ru. (a) kompleks typu Pidko, (b) kompleks typu Tu. [H8]

rakteryzują się otoczeniem NCN (azot-węgiel-azot) jonu rutenu, różnią się jednak geometrią. Kompleks typu Pidko posiada dodatkowe grupy metylenowe pomiędzy pierścieniami imidazolowymi a pierścieniem pirydynowym. Wpływa to korzystnie na ułatwienie zmian konformacji tego układu – struktura płaska jest mniej stabilna w fazie gazowej, jednak stabilizuje się w wyniku oddziaływań z grafenem. Kompleks typu Tu nie wykazuje takiej giętkości i pozostaje płaski niezależnie od obecności nośnika. Jest to również odzwierciedlone w energii oddziaływania z grafenem, gdzie płaski kompleks Tu wykazuje oddziaływania silniejsze o 0,5 eV. Należy także pamiętać, że kompleksy są obecne w układzie jako kationy i silne oddziaływania z grafenem wynikają z oddziaływań typu kation- π .

Rysunek 13 przedstawia wyresy energii swobodnej reakcji 2-elektronowej redukcji CO_2 na kompleksach kleszczowych typu Pidko i Tu. Należy zwrócić uwagę, że wykresy te nie przedstawiają pełnych cykli katalitycznych i zaniebdują takie czynniki jak energia koordynacji CO_2 do centrum aktywnego kompleksu czy energii dysocjacji produktów. Wykres obrazuje za to kluczowe etapy reakcji z punktu widzenia elektrokatalizy, czyli energię swobodną przeniesienia elektronu do układu.

Pierwszy etap procesu może zajść na dwa sposoby – poprzez wytworzenie mrówczanu (HCOO^-) lub karboksylu ($-\text{COOH}$). Na kompleksie typu Pidko obie te ścieżki prowadzą "w górę", co wiąże się z koniecznością wydatkowania energii w celu umożliwienia zajścia tego procesu. Podobnie dalsze ścieżki – wytworzenie kwasu mrówkowego (HCOOH), które może nastąpić zarówno z kompleksu Ru-COOH jak i Ru..HCOO^- jest procesem o dodatniej ΔG . Aby otrzymać kwas mrówkowy z CO_2 wykorzystując kompleks Pidko jako elektrokatalizator konieczne jest dostarczenie do układu energii poprzez przyłożenie odpowiedniego potencjału. Proces taki zachodzi poprzez karboksyl, gdyż w tym wypadku nadpotencjał konieczny do wytworzenia produktu pośredniego jest blisku zera, i prawie cała energia zostaje spożytkowana dla pokonania ΔG . Podobnie proces ten zachodzi na kompleksie typu Tu, jednak w tym wypadku nadpotencjał jest nieco większy, a proces zachodzi poprzez jon mrówczanowy jako produkt pośredni.

Alternatywą jest ścieżka do CO , który może być wytworzony jedynie poprzez kompleks Ru-COOH . Widoczna jest tu znaczna różnica między oboma kompleksami. W przypadku kompleksu typu Pidko konieczne jest przyłożenie nadpotencjału w wysokości 0,17 V. Na kompleksie typu Tu proces ten zachodzi spontanicznie – bez nadpotencjału, a ΔG reakcji jest ujemna. Nale-



Rysunek 14: Ścieżki elektrokatalicznego uwodornienia CO_2 na Ru-porfirynie. Żółtym tłem jest wyróżniona ścieżka preferowana energetycznie. [H7]

ży jednak pamiętać, że jak wspomniałem wcześniej, proces ten nie odpowiada całemu cyklowi katalicznemu, a kończy się na wytworzeniu kompleksu Ru-CO. Kompleks taki jest znacznie bardziej stabilny na układzie typu Tu (0,85 eV vs. 0,1 eV), co świadczy o silniejszym oddziaływaniu Ru..CO. Należy przyjąć, że oddysocjowanie karbonylu z układu będzie trudne i katalizator będzie łatwo uległ dezaktywacji. W przeciwieństwie do tego, kompleks typu Pidko nie wykazuje podobnego problemu i sprzyja reakcji zarówno do HCOOH jak i CO. Jego wadą tego układu jest jedynie niska selektywność.

Ujawnia się tu kluczowa rola grafenu w układzie. Kompleks typu Tu umieszczony na warstwie grafenu wykazuje bardzo niewielkie różnice względem fazy gazowej. Ścieżka do HCOOH w obu przypadkach wymaga przyłożenia nadpotencjału w wysokości około 0,4 V, a do CO zachodzi spontanicznie i prowadzi do silnie związanego kompleksu Ru..CO. W przeciwieństwie do tego kompleks typu Pidko tworzy wiązania wodorowe z jonem mrówczanowym i kwasem mrówkowym, co dodatkowo stabilizuje układ i przyczynia się do jego większej selektywności. Ważnym wnioskiem w tym kontekście jest możliwość sterowania selektywnością poprzez nadpotencjał. Przy przyłożeniu 0,22 V proces przebiega według ścieżki $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOO}^- \rightarrow \text{HCOOH}$, a do otrzymania CO konieczne jest przyłożenie 0,3 V. Wówczas proces będzie przebiegał poprzez karboksyl i o selektywności będzie decydowała bardziej ujemna ΔG . Należy także zauważyć, że słabsze oddziaływanie z karbonyłem będzie również sprzyjało łatwej dysocjacji CO.

Podobna rola grafenu została również opisana w pracy [H7]. Praca ta jest częścią realizowanego przeze mnie projektu "Sztuczny liść na bazie grafenu" finansowanego przez NCN i została wykonana przez kierowany przeze mnie zespół i przy współpracy prof. Pidko z Technische Universiteit Delft. Badany układ był zbliżony do omówionych w pracy [H8], jednak fazą aktywną na warstwie grafenu była Ru-porfiryna. W pracy tej przebadane zostały wszystkie możliwe ścieżki elektrokatalicznego uwodornienia CO_2 prowadzące do związków C_1 . Ścieżki przedstawione są na Rysunku 14. Początkowe etapy są podobne do omówionych wcześniej dla kompleksów Ru-CNC typu Tu – możliwe jest otrzymanie HCOOH przy stosunkowo niewielkim nadpotencjale, lecz korzystniejszą termodynamicznie jest ścieżka do kompleksu Ru..CO. Układ taki jest bardzo stabilny termodynamicznie – znacznie bardziej niż kompleksy typu Pidko czy Tu. Oznacza to, że dwuelektronowa redukcja zawsze będzie prowadzić do szybkiej dezaktywacji katalizatora.

Energia stabilizacji tego układu jest równa około 2 eV, zatem oddysocjowanie CO jest mało prawdopodobne, jednakże dalsza konwersja tego układu do Ru-CHO jest bardziej ko-

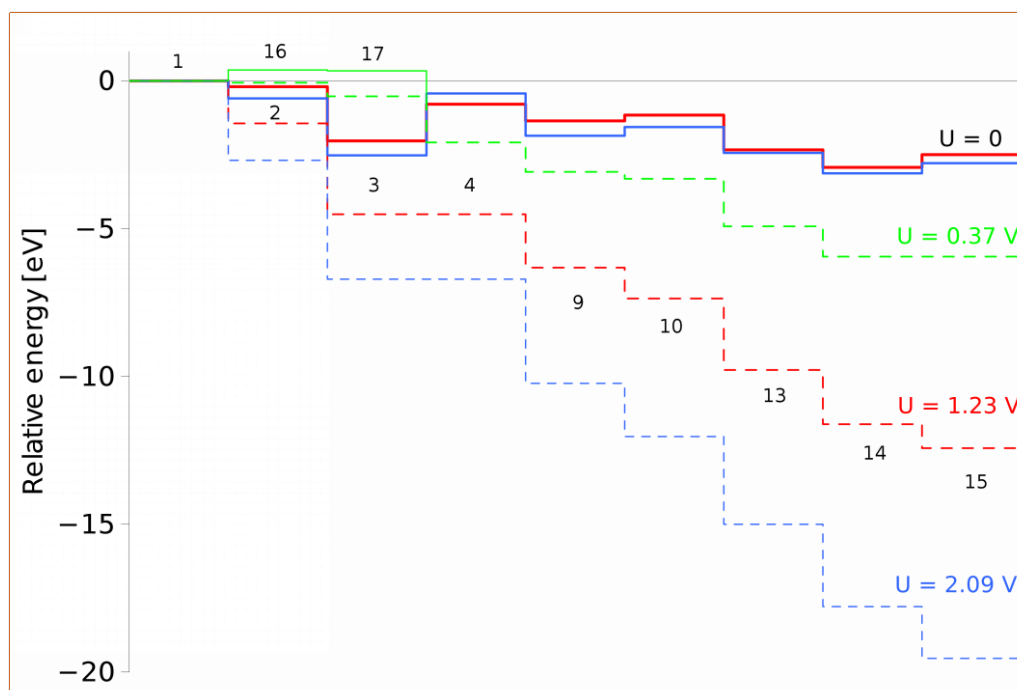
rzystna energetycznie. Etap ten otwiera drogę do dalszych etapów uwodornienia, w wyniku których można otrzymać CH_3OH lub CH_4 . W obu tych ścieżkach etapem limitującym jest $\text{Ru}-\text{CO} \rightarrow \text{Ru}-\text{CHO}$, który wymaga dostarczenia 1,32 eV energii co przekłada się na nadpotencjał w wysokości 2,09 V.

Ponownie ujawnia się tu rola grafenu, który znacznie ułatwia zajście procesu. Mechanizm działania jest jednak inny niż w przypadku kompleksów badanych w pracy [H8]. Rysunek 15 przedstawia profile energetyczne reakcji uwodornienia CO_2 . Linia zielona przedstawia ścieżkę do HCOOH , która jest w tym układzie mało prawdopodobna. Mimo że wymaga przyłożenia niewielkiego nadpotencjału, kompleks $\text{Ru}-\text{CO}$ jest preferowany termodynamicznie. Linie czerwona i niebieska przedstawiają odpowiednio układ w fazie gazowej i na grafenie. Widoczna jest częściowa destabilizacja kompleksu $\text{Ru}-\text{CO}$ i jednoczesna stabilizacja $\text{Ru}-\text{CHO}$, przez co wyraźnie zmniejsza się ΔG etapu limitującego. W wyniku tego proces może zachodzić przy znacznie mniejszym nadpotencjale – 1,23 V.

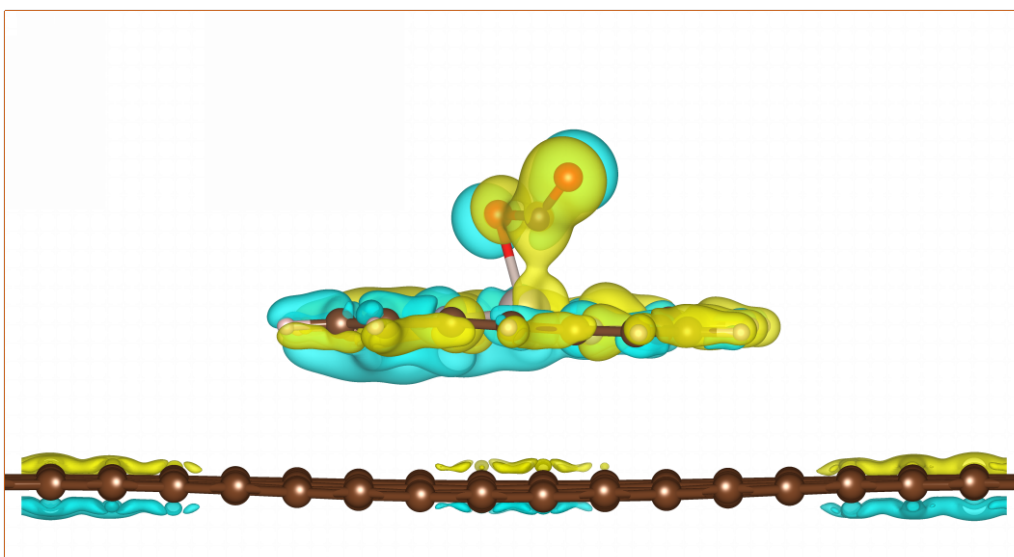
Jak wspomniano, porfiryra jest sztywnym i płaskim układem, zatem za korzystny wpływ grafenu jest odpowiedzialny inny czynnik niż geometryczny. Rysunek 16 przedstawia rozkład gęstości elektronowej w układzie. Kolorem niebieskim i żółtym oznaczono odpowiednio obszary o zmniejszonej i zwiększonej gęstości. Zmiany widoczne są jedynie lokalnie na porfiryry, co oznacza że nie następuje przepływ ładunku między grafenem a porfiryry. Można zaobserwować za to repolaryzację ładunku, czyli zmianę rozkładu w obrębie cząsteczki porfiryry. Oznacza to, że rozkład taki jest bardziej korzystny dla procesu i to on jest odpowiedzialny za obniżenie koniecznego do zajścia reakcji nadpotencjału.

Podsumowanie osiągnięcia.

H1 Opracowanie metody identyfikacji preferowanych położenia cząsteczek CO_2 w zeolicie DOH uwzględniającej chemisorpcję.



Rysunek 15: Profile energetyczne elektrokataitycznego uwodornienia CO_2 do CH_4 . Linie ciągłe przedstawiają energie względem kompleksu $\text{Ru}-\text{CO}_2$, linie przerywane przedstawiają te same ścieżki z uwzględnieniem nadpotencjału. [H7]



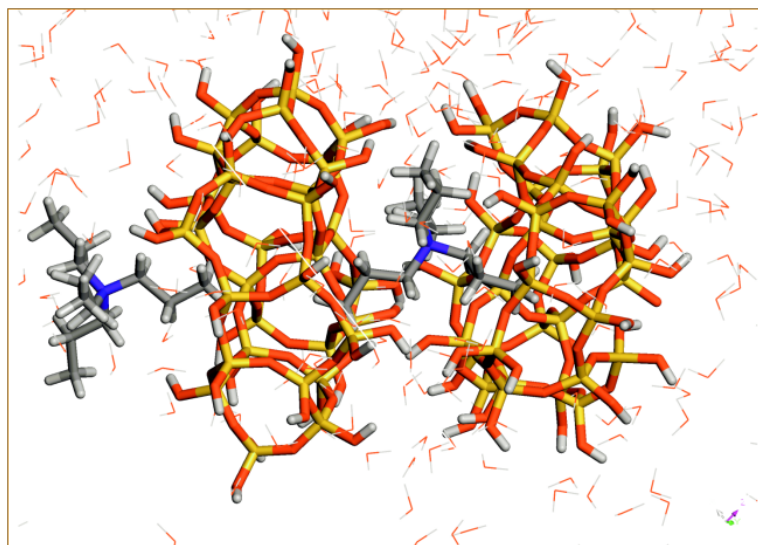
Rysunek 16: Różnica rozkładu gęstości elektronowej w układzie w fazie gazowej względem układu na warstwie grafenu. [H7]

- H1 Identyfikacja roli różnych kationów zewnętrznych w aktywacji cząsteczki CO₂.
- H2 Parametryzacja potencjału Lennarda-Jonesa z uwzględnieniem oddziaływań Ir–CO₂.
- H2, H5 Określenie wpływu klastrów Ir₄ na poprawę adsorpcji CO₂ przez wybrane zeolity.
- H2, H5 Identyfikacja mechanizmu działania klastra Ir₄ w adsorpcji przez unieruchomienie cząsteczek CO₂.
- H3 Opracowanie metody uwzględnienia dynamicznej roli rozpuszczalnika w elektrokatalitycznym rozkładzie wody.
- H3 Identyfikacja roli jonów Co i Ti w ułatwianiu reakcji dysocjacji wody poprzez stabilizację poszczególnych produktów pośrednich.
- H4 Określenie mechanizmu reakcji uwodornienia CO₂ do mrówczanu poprzez kompleks kleszczowy Ru.
- H4 Identyfikacja mechanizmu dezaktywacji w/w katalizatora.
- H6 Określenie mechanizmu ścieżek uwodornienia i redukcji CO₂ na klastrach Ir₄ na nośniku fojazytowym.
- H6 Identyfikacja możliwości kontrolowania selektywności w/w procesu przez wodę.
- H7 Określenie profilu termodynamicznego elektroredukcji CO₂ na porfirynach na nośniku grafenowym.
- H8 Oszacowanie możliwości redukcji elektrokatalitycznej CO₂ przez kompleksy kleszczowe Ru.
- H7, H8 Identyfikacja roli grafenu w obniżaniu nadpotencjału elektroredukcji CO₂.
- H9 Wyznaczenie roli domieszki powierzchniowej w poprawie właściwości fotoaktywnych hematytu.

Moje zainteresowania naukowe dotyczą głównie katalizy obliczeniowej i tym właśnie tematem zajmowałem się od czasu ukończenia studiów doktoranckich. Jednym z najważniejszych tematów podjętych przeze mnie był proces syntezy zeolitów. Zeolity są jednym z najpopularniejszych układów katalitycznych, głównie ze względu na ich charakterystyczną budowę krystaliczną i wynikające z niej właściwości. Zeolity posiadają regularną strukturę mikroporowatą wynikającą z sieci połączeń między tetraedrycznymi jednostkami strukturalnymi (tzw. T-sites). W czasie stażu post-doktorskiego w grupie prof. Rutgera van Santena badałem wzajemne oddziaływania składników mieszaniny reakcyjnej – kwasu krzemionkowego, jonów tetrapropyloamonowych i wody. Istnieją dwie częściowo wykluczające się hipotezy powstawania kryształów zeolitów. Obie z nich zakładają, że wzrost kryształu następuje głównie poprzez wbudowanie drugorzędowych jednostek strukturalnych, zbudowanych z wielu monomerów. Główna różnica pomiędzy hipotezami polega na tym, że w jednej z nich drugorzędowe jednostki mają taką samą strukturę jak rosnący kryształ, podczas gdy druga - że oligomery mają inną strukturę, i przyjmują strukturę krystaliczną w dalszym etapie syntezy. Eksperymenty potwierdzające obecność fazy krystalicznej w tzw. czystym roztworze bądź amorficznego ciała stałego nie doprowadziły do jednoznacznych konkluzji.

Moje badania zostały opisane w pracach P9 - P12. Kluczową poczynioną przeze mnie obserwacją, jest wzajemna orientacja jonów TPA^+ (tzw. Structure Directing Agent – SDA) i oligomerów Si_{11} . Aby osiągnąć strukturę zgodną z kryształem MFI, konieczne jest wytworzenie 4 wiązań pomiędzy dwoma oligomerami Si_{11} . Proces tworzenia wiązań zachodzi łatwiej w kontakcie z kationami na przykład jonami TPA^+ , w tym czasie oligomery Si_{11} "owijają" się wokół TPA^+ . W miarę postępu reakcji, jon TPA^+ zostaje wypchnięty z tworzącego się poru i zajmuje miejsce, które w dalszych etapach procesu stanie się przecięciem prostego i sinusoidalnego poru w strukturze MFI.

Ta obserwacja jest kluczowa z kilku powodów. Po pierwsze zmienia się rola jonu TPA^+ w czasie procesu. O ile w początkowych etapach jego obecność obniża barierę aktywacji i ułatwia zajście reakcji oligomeryzacji Si, o tyle na etapie pre nukleacji i wzrostu kryształów jego rolą jest właściwe zorientowanie wzajemne drugorzędowych jednostek budowy (Secondary Building Units – SBU), które określa się mianem prekursorów. Co ważne – długość łańcuchów



Rysunek 17: Stabilna konfiguracja układu prekursor Si_{33} – TPA^+ – woda.

węglowodorowych jonu tetraalkiloamonowego determinuje w dużym stopniu rodzaj sieci w jakiej krystalizuje zeolit. Grupy propylowe z TPA^+ sprzyjają powstaniu struktury MFI, natomiast grupy butylowe z TBA^+ przy dodatkowej kontroli warunków sprzyjają powstaniu podobnej do MFI struktury MEL, która również należy rodziny zeolitów "pentasil". Grupy metylowe jomów TMA^+ są znacznie mniejsze i wykorzystanie tego jonu prowadzi do wykrystalizowania zupełnie innej struktury SOD. Efektem który jest za to odpowiedzialny jest stabilizacja struktury jednostki drugorzędowej – grupy alkilowe C_3 i C_4 są w stanie łatwo penetrować kanał prekursora, dzięki temu zachowuje on swój kształt. Stabilną orientację prekursorów otrzymaną w wyniku symulacji dynamiki molekularnej przedstawia Rysunek 17. W przeciwieństwie do tego jon TMA^+ posiada zbyt krótkie grupy alkilowe, które nie są w stanie zapobiec zapadnięciu się struktury prekursora, przez co struktura rodziny "pentasil" nie powstaje.

Obserwacje te doprowadziły do powstania kolejnej serii artykułów poświęconych syntezie zeolitów: P13, P15-P17. Prace te opisują badania prowadzone w grupie prof. Emiela Hensena, w której byłem odpowiedzialny za część obliczeniową projektu oraz za nadzorowanie pracy doktoranta R. Rohlinga, który wykonał część obliczeń. Projekt dotyczył syntezy zeolitów o hierarchicznej budowie porów. Do syntezy wykorzystuje się złożone SDA, posiadające dwa jony amonowe połączone łańcuchem C_6 i boczne łańcuchy C_1 lub C_3 . Ponadto, do jednego z jonów amonowych przyłączony jest długi łańcuch C_{16} lub C_{22} – tzw. mezoporogen, którego rolą jest zablokowanie wzrostu kryształu w danym kierunku, przez co w strukturze powstają wolne przestrzenie o rozmiarze mezoporów, a kryształy zeolitu mają formę nano-arkusików.

Od początku niejasna była rola krótkich (C_1) łańcuchów bocznych, które zgodnie z wynikami opisanymi wcześniej, powinny niekorzystnie wpływać na rodzaj otrzymanego kryształu. Ponadto zastosowanie łańcuchów C_3 , które zgodnie z przewidywaniami powinno poprawić jakość otrzymanych kryształów – prowadziło do otrzymania w eksperymencie zupełnie innej struktury (MEL zamiast MFI) i morfologii (nano-igły zamiast nano-arkusików). Przeprowadzone przeze mnie symulacje pozwoliły na wyjaśnienie efektu działania SDA. Różnice względem syntezy "klasycznych" zeolitów wynikają z różnych możliwości ułożenia względem siebie cząsteczek SDA. Jony tetraalkilowmaonowe są symetryczne i z racji małych rozmiarów mogą koordynować ułożenie nie więcej niż dwóch prekursorów względem siebie. Cząsteczki SDA zawierające mezoporogen są znacznie większe i są w stanie koordynować ułożenie nawet pięciu prekursorów w bardzo specyficznym ułożeniu. Krótkie łańcuchy boczne (C_1) nie są w stanie stabilizować prekursorów w układzie prostopadłym względem siebie i jedyna możliwość to ułożenie równoległe, co skutkuje powstaniem równoległych nano-arkusików. Łańcuchy C_3 prowadzą do powstania układu prostopadłego, przez co wzrost kryształów utrudniony jest w dwu płaszczyznach – co tłumaczy powstawanie nano-igieł.

Kolejnym tematem jaki podjąłem była mechanochemiczna aktywacja wiązań – czyli reakcje chemiczne zachodzące pod wpływem siły mechanicznej. Prace P19 i P21 dotyczą układu Au-BDT, który może być wykorzystywany jako tzw. tranzystor molekularny. Badania prowadzone przeze mnie w grupie prof. Doltsinisa w czasie stażu post-doktorskiego w Westfälische Wilhelms-Universität Münster polegały na określeniu przepływu prądu elektrycznego przez układ w zależności od przyłożonej siły. Na potrzeby projektu opracowałem procedurę uwzględniania siły w symulowanym układzie poprzez stopniowe zwiększanie rozmiarów pudełka periodycznego w ramach jednej symulacji dynamiki molekularnej. Wyniki uzyskane przeze mnie pozwoliły na określenie wpływu konformacji cząsteczki BDT na natężenie przepływającego prądu. Ponadto udało się także określić warunki, kiedy siła działająca na układ jest zbyt duża i doprowadza do rozerwania układu.

Powyższe prace miały wyłącznie charakter teoretyczny, ale udało mi się nawiązać współpracę z grupą prof. R. Sijbesma z Technische Universiteit Eindhoven, która prowadziła badania

eksperymentalne dotyczące mechanochemii. Współpraca doprowadziła do powstania dwóch artykułów – P18 i P20. Prace te okazały się bardzo wartościowe dla grupy eksperymentalnej, ponieważ dostarczyły informacji na temat mechanizmu aktywacji wiązań. Z drugiej strony, eksperymenty umożliwiły weryfikację założeń i modelu obliczeniowego.

Pozostałe prace (P22-P31) stanowią wątki poboczne w mojej działalności i są najczęściej efektem współpracy z grupami eksperymentalistów. Na uwagę zasługuje tu praca P27, która jest związana tematycznie z cyklem publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe (p. IV). Praca ta została zainicjowana przez dr Dianę Tranca i prof. Rutgera van Santena, a moja rola sprowadziła się do analizy i interpretacji wyników oraz współudziału w pisaniu manuskryptu. Mój udział w projekcie szacuję na 15% i z tego powodu zdecydowałem nie uwzględniać tej pracy w cyklu H.

Na uwagę zasługują także prace P29 i P30, ponieważ dotyczą układów fotoaktywnych i które w znacznym stopniu wpłynęły na moje bieżące zainteresowania naukowe – bezpośrednią fotoredukcję CO₂.

V Literatura

- [1] K. Atsonios, K. D. Panopoulos, and E. Kakaras, "Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 2, pp. 792 – 806, 2016.
- [2] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J. Nørskov, "Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces," *Chemical Physics*, vol. 319, pp. 178–184, dec 2005.
- [3] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, and J. Nørskov, "Electrolysis of water on oxide surfaces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 607, pp. 83–89, sep 2007.
- [4] H. A. Hansen, I. C. Man, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, and J. Rossmeisl, "Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 1, pp. 283–290, 2010.
- [5] D. Marx, "Proton transfer 200 years after von Grothuss: Insights from ab initio simulations," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 9, pp. 1848–1870, 2006.
- [6] G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, and N. Rösch, "Density functional study of hydrogen adsorption on tetrairidium supported on hydroxylated and dehydroxylated zeolite surfaces," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 14484–14492, oct 2007.
- [7] S. Kawi and B. C. Gates, "Iridium clusters in NaX zeolite cages: Synthesis, reactivity, and characterization by infrared and extended x-ray absorption fine structure spectroscopies," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 8824–8830, may 1995.
- [8] J. Perez-Carbajo, I. Matito-Martos, S. R. G. Balestra, M. N. Tsampas, M. C. M. van de Sanden, J. A. Delgado, V. I. Águeda, P. J. Merkling, and S. Calero, "Zeolites for CO₂-CO-o₂ separation to obtain CO₂-neutral fuels," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, pp. 20512–20520, may 2018.
- [9] V. Tripkovic, M. Vanin, M. Karamad, M. E. Björketun, K. W. Jacobsen, K. S. Thygesen, and J. Rossmeisl, "Electrochemical CO₂ and CO reduction on metal-functionalized porphyrin-like graphene," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 18, pp. 9187–9195, 2013.