

Rafał Roszak

streszczenie pracy doktorskiej pt: „Właściwości adsorpcyjne i katalityczne funkcjonalizowanych nanomateriałów węglowych – badania teoretyczne”

Celem prowadzonych badań było zaprojektowanie nowych materiałów węglowych, które mogłyby być użyte do adsorpcyjnego przechowywania wodoru oraz do katalizowania elektrochemicznej redukcji tlenu. Oba wspomniane zagadnienia są ze sobą ściśle powiązane i pojawiają się w samochodach z ogniwami paliwowymi zasilanymi wodorem. Aby samochody takie mogły trafić do masowej produkcji konieczne jest rozwiązanie problemu magazynowania wodoru oraz jego efektywnego utleniania w trwałych, tanich i wydajnych ogniwach paliwowych.

Niefunkcjonalizowane materiały węglowe nie nadają się do przechowywania wodoru w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej z powodu zbyt małej energii adsorpcji H₂. Z tego względu pierwszym celem pracy jest zaproponowanie modyfikowanych struktur węglowych, które charakteryzowałyby się większą energią oddziaływania z wodorem i tym samym większą pojemnością sorpcyjną w temperaturze pokojowej. W badaniach skoncentrowano się na strukturach modyfikowanych berylem.

Drugim celem pracy było ustalenie mechanizmu redukcji tlenu na materiałach węglowych z czwartorzędowym azotem wraz z zaproponowaniem optymalnej struktury katalizatora. Mimo iż mechanizm reakcji jest opisany w literaturze nie ma konsensusu odnośnie do mechanizmu redukcji na węglach sąsiadujących z czwartorzędowym azotem. Dla reakcji elektrochemicznej redukcji tlenu na katalizatorach węglowych proponowany jest zarówno mechanizm dwuelektronowy (mniej wydajny przebiegający w środowisku zasadowym według równania: $O_2 + H_2O + 2e \rightarrow OOH^- + OH^-$) jak i czteroelektronowy (wydajniejszy, w środowisku zasadowym prowadzi do bezpośredniej redukcji tlenu do jonów hydroksylowych: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$), a także współistnienie obu. Przyczynę rozbieżności wyników obliczeń teoretycznych można upatrywać w przyjętym modelu hydratacji. Z tego względu w pracy skoncentrowano się także na wpływie rozpuszczalnika na mechanizm redukcji tlenu, jak również na hydratację produktów reakcji. Poznanie mechanizmu umożliwia projektowanie materiałów węglowych, które będą wydajnymi i selektywnymi katalizatorami dla reakcji redukcji tlenu, co również jest celem prezentowanej pracy doktorskiej.

Badania nad materiałami węglowymi domieszkowanymi berylem pokazały, że dimer Be₂ może zastąpić atom węgla w strukturze materiałów węglowych (oraz w związkach chemicznych w których węgiel ma hybrydyzację sp²). Fragment taki adsorbuje jedną cząsteczkę wodoru z energią 5 – 6 kcal/mol. Umieszczenie akceptora wiązania wodorowego w sąsiedztwie Be₂ powoduje nawet dwukrotny wzrost energii adsorpcji wodoru. Adsorpcja w takim układzie opiera się na

oddziaływaniu wodoru z metalem i jednocześnie z akceptorem wiązania wodorowego. Taki mechanizm nie był uprzednio opisany w literaturze i stanowi on trzeci sposób fizysorpcji wodoru. Wspomagana wiązaniem wodorowym adsorpcja wodoru może być stosowana nie tylko na materiałach z fragmentem Be_2 , ale także na materiałach z innymi metalami. W pracy pokazano, że odpowiedni dobór akceptora wiązania wodorowego pozwala zwiększyć energię adsorpcji wodoru na centrach litowych o 50 %, a na centrach magnezowych o około 300 %.

Badania nad mechanizmem reakcji redukcji tlenu pokazały, że opis tego procesu nie jest szczególnie wrażliwy na przyjęty model hydratacji (w przeciwieństwie do tego co postulowano w literaturze). Istniejące w literaturze rozbieżności, co do mechanizmu procesu (dwuelektronowy czy czteroelektronowy) upatrywać należy w fakcie, że obie drogi mają niską barierę energetyczną i dodatkowo są często bardzo zbliżone do siebie. Otrzymane przez autora wyniki wskazują, że w przypadku materiałów węglowych z czwartorzędowym azotem drobne zmiany modelu hydratacji powodują na tyle istotne zmiany wielkości barier reakcji, iż nie można wiarygodnie określić, która z dróg będzie faworyzowana.

Za selektywność procesu redukcji tlenu odpowiada dysocjacja jonu OH^- lub OOH^- z grupy OOH przyłączonej do materiału węglowego. Projektowanie materiałów do selektywnej redukcji tlenu prowadzi do wniosku, że selektywność procesu zależna jest nie tylko od rodzaju domieszek, ale również od konformacji grupy OOH . Najwyższą selektywność względem pożądanego procesu bezpośredniego uzyskuje się na materiałach w których atom węgla, do którego przyłącza się tlen (i grupa OOH), związany jest z dwoma atomami boru i jednym azotem.