

Podjęty temat badań dotyczy katalizatorów opartych na złocie, które odpowiednio przygotowane wykazują pożądane właściwości w łagodniejszych warunkach reakcyjnych niż układy konkurencyjne. Zaproponowanie wyjaśnienia obserwowanych doświadczalnie zjawisk wymaga fizycznej i chemicznej intuicji, otwartego umysłu i kreatywności popartych zdobytym wcześniej doświadczeniem naukowym. Zebranie dowodów potwierdzających stawiane hipotezy jest zadaniem tym bardziej ambitnym. Taki jest **główny cel badań** tej rozprawy doktorskiej – **wyjaśnienie sposobu działania katalizatorów złotych**. Ponadto dane tego rodzaju mają zasadnicze znaczenie dla dalszego rozwoju technologii i przygotowania rozwiązań aplikacyjnych.

Postawiona **hipoteza tłumaczy aktywność złota cyklicznymi zmianami struktury powierzchni nanokryształów** będącymi jednocześnie przyczyną i konsekwencją jej oddziaływań z inną fazą. W literaturze opisano prawdopodobne mechanizmy reakcji zachodzących na powierzchni złota, w wyniku których substraty są selektywnie przekształcane w potrzebne produkty. Jednak aktywna rola samej powierzchni złota nie została dokładnie przedstawiona. Jej właściwości zostały przypisane szczególnym cechom kryształów o rozmiarach nanometrycznych: a) dużemu stosunkowi ekspozycji przez nanokryształy powierzchni do ich objętości; b) obecności dużej liczby atomów budujących ściany nanokryształów, znajdujących się w narożach i krawędziach, więc posiadających mniejszą liczbę sąsiadów (są to tzw. atomy niskokoordynowane); c) występowaniu naładowanych elektrycznie nanokryształów wskutek przeniesienia ładunku z nośnika, na którym są osadzone; d) kwantowym efektem rozmiaru, które mogą prowadzić m.in. nawet do utraty właściwości metalicznych przez złoto. Zakładano także, że powierzchnia cząstek złota jest stabilna i nieruchoma oraz nie podlega przemianom w trakcie aktów reakcyjnych. Z wyjątkiem efektów kwantowych, pozostałe cechy można uzyskać na inne sposoby niż poprzez zmniejszenie rozmiaru kryształów.

Wstępne wyniki podjętych w tej rozprawie badań pokazują, że przedstawienie cząstek złota w postaci fragmentu idealnej, odpowiednio ukształtowanej sieci krystalicznej jest niewłaściwe, przez co rzeczywiste zachowanie nanokryształów jest niedostrzegane. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru kryształów decydujący wpływ na ich właściwości zaczyna mieć pomijalny wcześniej fakt posiadania przez nie powierzchni o zmiennych warunkach energetycznych i elektronowych. Jej oddziaływanie z innymi molekułami (ich adsorpcja fizyczna lub chemiczna) zmienia te warunki, więc struktura nanokryształu, którego powierzchnia jest ważnym elementem budowy, także podlega tym zmianom. W efekcie po usunięciu produktów (ich desorpcji) powierzchnia kryształu powróci do swojego pierwotnego stanu gotowa do kolejnego aktu reakcyjnego.

Te **cykliczne zmiany można wykryć z pomocą Nanokrystalicznej Dyfrakcji Rentgenowskiej (NDR)** – techniki opracowanej i rozwijanej w laboratorium, w którym pracuję. Technika ta opiera się na klasycznej proskowej dyfrakcji rentgenowskiej, ale różni się od niej strategią pomiarową i interpretacji danych. W warunkach kontrolowanego składu atmosfery gazowej w szczelnej komorze pomiarowej (czyli w warunkach *operando*) **monitoruje się szereg parametrów** m.in. ewolucję kąta, pod którym promieniowanie rentgenowskie jest rozpraszane na próbce badanego katalizatora. Obserwowane zmiany są przedstawione w funkcji składu strumienia gazów poreakcyjnych opuszczających komorę. Następnie są **interpretowane** w oparciu o wyniki komputerowych symulacji atomistycznych przewidujących oczekiwane wartości mierzonych parametrów. Dzięki opracowanym autorskim metodom wyznaczania informacji strukturalnych zawartych w danych pomiarowych możliwe jest skonstruowanie modelu budowy katalizatora i śledzenie dynamiki jej zmian. **Technikami dopełniającymi** analizę katalitycznego działania złota są: **XAS** (z j. ang.: X-Ray Absorption Spectroscopy) pozwalająca odróżnić zachowanie atomów powierzchniowych ich innego stanu energetycznego; oraz **in-situ TEM** (Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa, będąca przedmiotem stażu) umożliwiającą obserwację zmian pojedynczego nanokryształu.

W celu uzyskania jak najpełniejszego obrazu aktywności katalitycznej złota **badają się układy oparte na różnych wybranych nośnikach** (tlenkowych, węgla) **oraz zawierające kryształy złota o zdefiniowanym rozmiarze**. Ich **działanie jest testowane w reakcjach** selektywnego utleniania tlenku węgla (II) (tzw. czadu) zawartego w strumieniu wodoru oraz reakcji konwersji tlenku węgla (II) z parą wodną, obie prowadzące do otrzymania tlenku węgla (IV) (dwutlenku węgla). Te dobrze poznane jednoetapowe reakcje ułatwiają jednoznaczna interpretację zbieranych danych.

Realizowane badania łączą więc klasyczne metody analizy aktywności i wydajności katalizatorów (pomiar stężeń związków opuszczających przepływowy układ reakcyjny) z fizycznym podejściem pokazującym nowe spojrzenie na dynamiczne zmiany powierzchni stanowiącej jako całość centrum aktywne katalizatora. **Wyjaśnienie mechanizmu działania katalizatorów złotych** na poziomie fizykochemicznym **umożliwi** zdecydowanie bardziej precyzyjne i przewidywalne projektowanie przemysłowych układów, co skróci czas potrzebny na ich weryfikację, końcową optymalizację i wdrożenie.