

Kataliza heterogeniczna, tj. taka, w której reagenty i katalizator są w odmiennych stanach skupienia, pełni kluczową rolę w produkcji złożonych związków chemicznych, konwersji gazów toksycznych i cieplarnianych, a także procesach mających na celu wytworzenie tzw. „czystej” energii. W szczególności, reakcje pomiędzy gazowymi reagentami i katalizatorem w formie ciała stałego są wykorzystywane w procesach utlenienia i odwodornienia, takich jak na przykład konwersja etylobenzenu do styrenu. Powszechnie używane katalizatory stałe składają się ze stanowiących centra aktywne reakcji nanocząstek metali szlachetnych naniesionych na nieaktywne chemicznie podłoża. Sama reakcja zachodzi na powierzchni nanocząstek, ponieważ atomy znajdujące się głębiej nie są dostępne dla gazowych reagentów. Skutkuje to niską efektywnością wykorzystania potencjalnie aktywnych atomów, co stanowi kluczowy parametr wpływający na koszt i wydajność katalizatora. W ostatnim czasie intensywnie badane są tak zwane katalizatory jednoatomowe, tj. katalizatory, w których centra aktywne stanowią pojedyncze atomy lub kilkuatomowe klastry metalu umieszczone w chemicznie niereaktywnych matrycach. Charakteryzują się one maksymalną efektywnością wykorzystania potencjalnie aktywnych atomów i wysoką aktywnością katalityczną w wielu ważnych z punktu widzenia przemysłu reakcjach. Wspomniana aktywność jest wynikiem złożenia wielu czynników fizycznych i chemicznych, takich jak na przykład transfer ładunku elektrycznego, które jak do tej pory są jednak w dużej mierze niezbadane.

Celem projektu jest określenie roli efektów transferu ładunku elektrycznego pomiędzy gazowymi reagentami i centrami aktywnymi katalizatorów jednoatomowych w procesach konwersji wybranych gazów cieplarnianych. Badania będą ukierunkowane na określenie mechanizmów reakcji w skali atomowej, co umożliwi optymalizację katalizatorów przemysłowych. Transfer elektronów od molekuł gazowych do katalizatora, lub w kierunku przeciwnym, odpowiada nie tylko za wiązanie molekuł do powierzchni, ale także ich dysocjację i dalszą aktywność chemiczną względem innych molekuł. Hipoteza projektu zakłada, że kontrolowana modyfikacja struktury elektronowej katalizatora jednoatomowego, poprzez domieszkowanie typu p- lub n-, pozwoli na zmaksymalizowanie jego aktywności katalitycznej. Modelowe reakcje będą stanowiły procesy redukcji podtlenku azotu (N₂O) oraz dwutlenku węgla (CO₂). N₂O i CO₂ są dwoma z trzech głównych gazów cieplarnianych, które stanowią produkty uboczne wielu procesów przemysłowych. Ich rozpad jest istotny nie tylko z punktu widzenia dbałości o środowisko naturalne, ale stanowi także etap pośredni wielu reakcji utlenienia, takich jak na przykład utlenianie tlenku węgla (CO) (innego szkodliwego dla środowiska związku chemicznego) do CO₂ z wykorzystaniem N₂O. Molekuły N₂O i CO₂ są termodynamicznie stabilne, dlatego intensywnie poszukiwane są materiały, które promowałyby ich katalityczny rozpad (lub przynajmniej oddziaływały z nimi, pozwalając na ich detekcję). Modelowe katalizatory badane w ramach projektu będą składały się z pojedynczych atomów i kilkuatomowych klastrów żelaza (Fe) zagnieżdżonych w matrycy epitaksjalnego grafenu (Gr). Żelazo, dzięki potencjałowi oksydacyjno-redukcyjnemu i niskiemu kosztowi jednostkowemu, jest idealnym kandydatem do tworzenia katalizatorów jednoatomowych. Konieczne jest jednak opracowanie odpowiednich matryc, w których atomy Fe mogłyby być zagnieżdżone. Z ekonomicznego punktu widzenia dobrze by było, gdyby takie matryce składały się z powszechnie dostępnych na Ziemi pierwiastków. Grafen, 2-wymiarowa heksagonalna alotropowa forma węgla o unikatowych właściwościach fizycznych, takich jak na przykład wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne, jest w tym kontekście materiałem obiecującym. Posiada on również unikatową strukturę elektronową, będąc półprzewodnikiem o zerowej przerwie energetycznej. Jeśli chodzi o właściwości chemiczne, powierzchnia strukturalnie idealnego grafenu jest chemicznie nieaktywna, a chemisorpcja może zachodzić jedynie na defektach i krawędziach płatków grafenowych. Wspomniana unikatowa struktura elektronowa czyni natomiast domieszkowany grafen elastycznym materiałem jeśli chodzi o oddawanie/przyjmowanie elektronów do/od adsorbujących molekuł. Co istotne z punktu widzenia przedstawionego projektu, właściwości elektronowe epitaksjalnego grafenu mogą być w łatwy sposób modyfikowane poprzez wytworzenie warstwy Gr na różnych podłożach lub interkalację różnymi pierwiastkami (co skutkuje domieszkowaniem typu p- lub n-). Opublikowane w ostatnim czasie prace teoretyczne wskazują na wysoką aktywność katalityczną jednoatomowych katalizatorów Fe-Gr w reakcjach rozpadu N₂O i CO₂ oraz kluczową rolę efektów transferu ładunku pomiędzy katalizatorem i molekułami. Te tezy zostaną eksperymentalnie zweryfikowane w ramach niniejszego projektu.

Badania będą prowadzone z wykorzystaniem zaawansowanych technik badawczych: skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej (STM/STS) – atomowo-rozdzielczych metod pozwalających na określenie struktury elektronowej katalitycznie aktywnych centrów i zaadsorbowanych molekuł, oraz odbiciowo-absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni z modulacją polaryzacji (PM-IRRAS) – dostarczającej informacji na temat siły wiązania i geometrii zaadsorbowanych molekuł. Dzięki systematycznym badaniom, projekt znaczaco poszerzy obecny stan wiedzy na temat roli efektów transferu ładunku elektrycznego w procesach katalitycznych i dostarczy wskazówek umożliwiającą racjonalne projektowanie przemysłowych katalizatorów jednoatomowych w oparciu o strukturę elektronową.