

STRESZCZENIE POPULARNONAUKOWE

Kataliza redoksowa stanowi jedną z najważniejszych gałęzi katalizy heterogenicznej. Kontroluje ona najistotniejsze procesy przemysłowe (selektywne utlenianie węglowodorów, CO-PROX, reforming parowy) i stanowi podstawę kluczowych technologii dotyczących ochrony środowiska (katalityczne spalanie metanu, rozkład podtlenku azotu, dopalanie sadzy i redukcja tlenków azotu). Niestety, obecnie stosowane katalizatory komercyjne w dużej mierze oparte są na słabo dostępnych a przez to zagrożonych wahaniami cen rynkowych metalach szlachetnych. Opracowane dotychczas tańsze systemy bazują zazwyczaj na metalach przejściowych i ich tlenkach. Mimo iż takie katalizatory stanowią doskonałe układy modelowe często nie spełniają rygorystycznych wymogów stawianych przez przemysł wykazując niewystarczającą aktywność, selektywność czy stabilność. Badania modelowe prowadzone w oparciu o tlenki metali przejściowych pozwalają, przy wykorzystaniu odpowiedniego połączenia eksperymentalnych i obliczeniowych technik badawczych, wnikać w naturę procesu katalitycznego na poziomie atomowym. Wyniki wskazują iż nawet proste ideowo reakcje katalizowane na centrach redoksowych są wieloetapowymi procesami kontrolowanymi przez naturę i dostępność centrów aktywnych, ich własności elektronowe i warunki prowadzonego procesu. Optymalny katalizator powinien spełniać zasadę złotego środka – odpowiednio stabilizować substraty i zapewniać ich wstępną aktywację prowadzącą do osłabienia wiązań, z drugiej strony umożliwiać łatwą desorpcję produktów prowadzącą do odtworzenia centrum aktywnego i pozwalającą na zamknięcie cyklu katalitycznego. Okazuje się że w prostych jednoskładnikowych układach które charakteryzują się podobieństwem centrów aktywnych akcja katalityczna może być mało wydajna gdyż katalizator skutecznie działa w jednym z etapów cyklu katalitycznego ale nie jest aktywny w innych jego stadiach. Dlatego też kompozytowe (wieloskładnikowe) materiały katalityczne mogą wykazywać przewagę nad układami jednoskładnikowymi i w dzisiejszych czasach stanowią awangardę badań nad nowymi materiałami katalitycznymi. Szczególnie obiecujące w kontekście katalizy redoksowej są kompozyty tworzące heterozłącza które oparte są na pozostających w kontakcie tlenkach o różnej wartości przerwy energetycznej (dodatkowo w takich podukładach może występować różny typ przewodnictwa).

Hipoteza badawcza zakłada, że dla heterozłącza z odpowiednim dopasowaniem obu matryc tlenkowych zachodzi optymalna interakcja obu podukładów. Takie optymalne dopasowanie ułatwia tworzenie wiązań chemicznych i umożliwia efektywny kontakt prowadzący do obustronnej modyfikacji struktur elektronowych. W ten sposób interfejsy oparte na tych tlenkach mogą być zaangażowane w skoordynowane działanie katalityczne, w którym jeden z pierwiastków będzie pełnił rolę tlenku redoksowego ułatwiającego aktywację wiązań reagentów, a drugi będzie rezerwuarem tlenu sieciowego sprzyjającego rekombinacji końcowych produktów reakcji katalitycznych. Dlatego katalityczny efekt redoks w wyżej wymienionych procesach będzie wynikał z efektu synergistycznego związanego z obecnością obu faz tlenkowych.

Aby opracować optymalne materiały katalityczne, zsyntetyzuje się szereg katalitycznych materiałów tlenkowych (różniących się wielkością ziaren i składem). Układy te zostaną scharakteryzowane przy użyciu zaawansowanych technik mikroskopowych, zbadana zostanie ich aktywność katalityczna, a głębszy wgląd w możliwe mechanizmy katalityczne zostanie uzyskany poprzez eksperymenty z odczynnikami znakowanymi izotopowo. Dla zrozumienia na poziomie molekularnym aktywności katalitycznej heterozłącza planowane jest szeroko zakrojone modelowanie molekularne metodami chemii kwantowej, które dostarczy niezbędnych informacji o atomowej i elektronowej strukturze centrów aktywnych, charakterystykach przenoszenia ładunku, a także o sposobie oddziaływania katalizatora z reagentami w rzeczywistych warunkach procesu (przy użyciu modelowania termodynamicznego ab initio). Wyniki tego projektu będą podstawą do określenia zależności struktura-aktywność, a uzyskany szczegółowy opis stanu chemicznego katalizatora w warunkach rzeczywistych (p, T) stanowić będzie dogodną podstawę do rzetelnego modelowania możliwych ścieżek reakcji powierzchniowych, ujawniając kluczowe czynniki kontrolujące aktywność katalityczną opracowanych heterozłączy. Dzięki temu początkowe układy można będzie optymalizować poprzez domieszkowanie heterokationami a finalnie opracowane kompozyty katalityczne zawierające heterozłącza będą służyć jako aktywne i trwałe katalizatory do zastosowania w procesach redoks.