



**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
IM. HENRYKA NIEWODNICZAŃSKIEGO  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Trójskładnikowy katalizator Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C do elektrochemicznego  
utleniania etanolu: synteza i charakteryzacja fizykochemiczna

**Elżbieta Drzymała**

Praca na stopień doktora nauk fizycznych wykonana pod kierunkiem:  
Promotor rozprawy: dr hab. inż. Magdalena Parlińska-Wojtan, Prof. IFJ PAN  
Promotor pomocniczy: dr inż. Joanna Depciuch

Kraków 2019

## *Podziękowania*

*Składam serdeczne podziękowania*

***dr hab. inż. Magdalenie Parlińskiej-Wojtan, prof. IFJ PAN***

*za możliwość realizacji pracy doktorskiej pod jej kierownictwem, za każdą cenną poradę, wyrozumiałość, wszechstronną pomoc okazaną w trakcie realizacji pracy oraz za poświęcony czas, którego zawsze jest za mało.*

*Pragnę również podziękować promotorowi pomocniczemu, dr inż. Joannie Depciuch za życzliwość oraz pomoc w pomiarach FTIR.*

*Dziękuję również: dr Andrzejowi Kowalowi, dr Alexeyemu Maximenko, dr hab. Andrzejowi Budziakowi, dr hab. Ewie Juszyńskiej-Gałgźce, dr Annie Pajor-Świerzy, dr Robertowi Socha oraz prof. dr hab. Mikołajowi Dontenowi, za wszelką pomoc okazaną w trakcie realizacji niniejszej pracy.*

*Pragnę podziękować też pracownikom Oddziału Fizyki Materii Skondensowanej (IFJ PAN) kierowanemu przez prof. dr hab. Marię Massalską-Arodź za życzliwość, która spotykała mnie na każdym kroku.*

*Szczególne podziękowania kieruję również do Grzeška, na którego pomoc zawsze mogłam liczyć.*

*Dziękuję również mojemu Mężowi za okazane wsparcie i cierpliwość.*

*Praca przygotowana w ramach Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IFJ PAN.*

*Badania zawarte w niniejszej pracy były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu pt. „Zbadanie zależności między strukturą a elektrokatalityczną aktywnością nanokatalizatorów do utleniania etanolu” – kierownik Magdalena Parlińska-Wojtan, nr UMO-2014/13/B/ST5/04497*



NARODOWE CENTRUM NAUKI

## Spis treści

<b>Spis treści</b> .....	<b>3</b>
<b>Zestawienie skrótów użytych w pracy</b> .....	<b>5</b>
<b>Streszczenie</b> .....	<b>6</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Wprowadzenie i motywacja</b> .....	<b>8</b>
<b>Rozdział 1. Wstęp</b> .....	<b>11</b>
1.1 Zasada działania ogniwa paliwowego .....	11
1.2 Etanol jako paliwo do DEFC.....	11
1.3 Katalizatory stosowane w reakcji EOR.....	12
1.3.1 Mechanizm/model bifunkcyjalny .....	13
1.3.2 Efekt/model ligandu.....	14
1.3.3 Kontakt metal/tlenek metalu .....	15
1.4 Proces syntezy nanocząstek.....	15
1.4.1 Nukleacja .....	16
1.4.2 Wzrost nanocząstek .....	17
1.4.3 Wpływ rozmiaru na właściwości NPs .....	18
1.4.4 Wpływ struktury i składu chemicznego na właściwości NPs.....	20
1.5 Teoria potencjału zeta .....	21
1.6 Cele i hipotezy pracy .....	22
<b>Rozdział 2. Materiały i metody</b> .....	<b>24</b>
2.1 Materiały .....	24
2.2 Metody.....	24
2.2.1 Syntezy nanocząstek Pt, Re, SnO <sub>2</sub> .....	24
2.2.2 Aktywacja węgla.....	29
2.2.3 Przygotowanie próbek do badań właściwości elektrochemicznych .....	30
2.3 Metody badawcze.....	30
2.3.1 Metody spektroskopowe .....	30
2.3.1.1 Spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).30	
2.3.1.2 Spektroskopia Ramana .....	31
2.3.1.3 Spektroskopia UV-Vis.....	32
2.3.1.4 Spektroskopia korelacji fotonów (PCS) DLS .....	32
2.3.1.5 Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) .....	35

2.3.1.6	Spektroskopia ICP-MS .....	36
2.3.2	Dyfrakcja rentgenowska XRD.....	37
2.3.3	Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa.....	38
2.3.3.1	Dyfrakcja elektronowa (SAED).....	41
2.3.3.2	Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX).....	43
2.3.4	Metody elektrochemiczne.....	43
2.3.4.1	Cykliczna woltamperometria (CV).....	44
2.3.4.2	Chronoamperometria (CA).....	47
<b>Rozdział 3. Wyniki i dyskusja.....</b>		<b>48</b>
3.1	Synteza trójskładnikowego nanokatalizatora Pt/Re/SnO <sub>2</sub> .....	49
3.2	Morfologiczne, strukturalne i fizykochemiczne właściwości nanocząstek tlenku cyny IV (SnO <sub>2</sub> NPs) otrzymanych trzema różnymi metodami syntezy .....	51
3.2.1	Właściwości morfologiczne i strukturalne nanocząstek SnO <sub>2</sub> .....	52
3.2.2	Właściwości fizykochemiczne nanocząstek SnO <sub>2</sub> otrzymanych trzema metodami syntezy .....	66
3.3	Charakterystyka właściwości morfologicznych i strukturalnych metalicznych nanocząstek platyny (Pt NPs).....	71
3.4	Charakterystyka właściwości morfologicznych i strukturalnych metalicznych nanocząstek renu (Re NPs).....	74
3.5	Wykorzystanie oddziaływań międzycząsteczkowych do zaprojektowania i utworzenia kombinacji nanocząstek Pt, Re i SnO <sub>2</sub> .....	84
3.5.1	Rola potencjału elektrokinetycznego w utworzeniu dwuskładnikowych kombinacji nanocząstek Pt i SnO <sub>2</sub> oraz Re i SnO <sub>2</sub> .....	84
3.5.2	Wpływ metody otrzymywania na utworzenie trójskładnikowych kombinacji nanocząstek Pt, Re i SnO <sub>2</sub> .....	90
3.6	Wyznaczenie zależności gęstości prądu w funkcji potencjału elektrody dla nanocząstek Pt, Re, SnO <sub>2</sub> oraz ich kombinacji. ....	98
<b>Rozdział 4. Podsumowanie i wnioski.....</b>		<b>110</b>
<b>ANEKS 1.....</b>		<b>115</b>
<b>Bibliografia .....</b>		<b>123</b>
<b>Spis publikacji .....</b>		<b>129</b>
<b>Spis rysunków .....</b>		<b>130</b>
<b>Spis tabel.....</b>		<b>137</b>

## Zestawienie skrótów użytych w pracy

CA	cykliczna chronoamperometria (ang. <i>cyclic chronoamperometry</i> )
CV	cykliczna woltamperometria (ang. <i>cyclic voltammetry</i> )
DLS (PCS)	dynamiczne rozpraszanie światła (spektroskopia korelacji fotonów) (ang. <i>dynamic light scattering, photon correlation spectroscopy</i> )
ECSA	elektrochemicznie aktywna powierzchnia (ang. <i>electrochemically active surface area</i> )
EDS	spektroskopia rozpraszania energii promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-ray energy dispersive spectroscopy</i> )
EOR	reakcja utleniania etanolu (ang. <i>ethanol oxidation reaction</i> )
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
HAADF	detektor pierścieniowy ciemnego pola (ang. <i>high-angle annular dark field</i> )
HR-TEM	wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>high resolution transmission electron microscopy</i> )
ICP-MS	spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ang. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
NPs	nanocząstki (ang. <i>nanoparticles</i> )
RHE	odwracalna elektroda wodorowa (ang. <i>reversible hydrogen electrode</i> )
SEAD	dyfrakcja elektronów wybranego obszaru próbki (ang. <i>selected area electron diffraction</i> )
(S)TEM	(skaningowo) transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>(scanning) transmission electron microscopy</i> )
XPS	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-Ray diffraction</i> )

## Streszczenie

Jednym z najbardziej wymagających zadań, przed którymi stoi współczesna fizyka i chemia jest poszukiwanie i tworzenie nowych, wydajnych, przyjaznych dla środowiska technologii wytwarzania energii elektrycznej. Interesującą i bardzo popularną alternatywą źródeł energii stają się ogniwa paliwowe zasilane etanolem. Niestety, stosowane w nich katalizatory anodowe nie są wystarczająco wydajne i zamiast pożądanego produktu utleniania etanolu, jakim jest  $\text{CO}_2$ , wytwarzają głównie produkty uboczne. W niniejszej rozprawie przedstawiono nowy katalizator do utleniania etanolu  $\text{Pt/Re/SnO}_2/\text{C}$ . W celu jego otrzymania przeprowadzono szereg badań, w wyniku których zoptymalizowano procedury otrzymywania budujących go składników - nanocząstek Pt, Re oraz  $\text{SnO}_2$ . Następnie wykorzystując oddziaływania międzycząsteczkowe i pomiary potencjału elektrokinetycznego utworzono podwójne ( $\text{Pt/SnO}_2$ ,  $\text{Re/SnO}_2$ ) oraz potrójne kombinacje nanocząstek ( $\text{Pt/Re/SnO}_2$ ). Nowością w przedłożonej pracy było zaproponowanie mechanizmu łączenia nanocząstek wchodzących w skład potencjalnego katalizatora w oparciu o przeciwne wartości potencjałów zeta. Oddziaływania elektrostatyczne między nanocząstkami doprowadziły do pomyślnego otrzymania kombinacji  $\text{Pt/SnO}_2$ ,  $\text{Re/SnO}_2$  oraz  $\text{Pt/Re/SnO}_2$ , co pozwoliło na zapewnienie fizycznego kontaktu pomiędzy poszczególnymi składnikami, istotnego w przebiegu reakcji utleniania etanolu (EOR). W kolejnym etapie zdefiniowano właściwości fizykochemiczne i dyspersyjno-morfologiczne wytworzonych nanocząstek oraz ich dwu i trójskładnikowych kombinacji, co umożliwiło wykazanie fizycznego charakteru oddziaływań pomiędzy nimi.

Analiza właściwości morfologicznych i strukturalnych została oparta na połączeniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HR-STEM, HAADF STEM, SAED) z dyfrakcją rentgenowską (XRD). Dodatkowo w celu określenia składu pierwiastkowego i potwierdzenia połączeń pomiędzy wybranymi kombinacjami nanocząstek wykorzystana została spektroskopia rozpraszania energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Analiza została również uzupełniona o pomiary dynamicznego rozpraszania światła (DLS), spektroskopię fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X (XPS) oraz fourierowską spektroskopię oscylacyjną w podczerwieni (FTIR). Do przygotowania katalizatorów na nośniku węglowym z jednakową zawartością platyny posłużyła spektroskopia mas ICP-MS.

Ostatecznie wszystkie otrzymane nanokatalizatory zostały przetestowane pod kątem aplikacyjności w reakcji utleniania etanolu przy wykorzystaniu technik cyklicznej woltamperometrii, wykazując kilkukrotnie większą wydajność w porównaniu z komercyjnie dostępnym katalizatorem platynowym.

## Abstract

One of the most challenging tasks chemistry and physics is facing nowadays is creating new, efficient and environmentally-friendly technologies for transforming chemical energy into electricity. Such an interesting and very popular alternative as an energy source are fuel cells fueled by ethanol. Unfortunately, the anode catalysts used in Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) are not sufficiently efficient and instead of the desired ethanol oxidation product, which is  $\text{CO}_2$ , they mainly generate by-products. This dissertation presents a new Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C catalyst for oxidation of ethanol. In order to obtain the desired catalyst, a lot of experimental tests were carried out. As a result, procedures for obtaining individual components (Pt, Re and SnO<sub>2</sub> nanoparticles) building catalysts have been optimized. Then using intermolecular interactions and electrokinetic potential measurements, binary (Pt/SnO<sub>2</sub>, Re/SnO<sub>2</sub>) and ternary (Pt/Re/SnO<sub>2</sub>) combinations of the nanoparticles were created. The novelty of this work was to propose an assembly procedure of the nanoparticles, based on opposite values of their zeta potentials. The electrostatic interactions between the nanoparticles led to a successful creation of Pt/SnO<sub>2</sub>, Re/SnO<sub>2</sub> and Pt/Re/SnO<sub>2</sub> combinations. These interactions allowed to create a physical contact places between the individual components, so important in increasing the performance of the ethanol oxidation reaction (EOR). At the next stage, physicochemical and dispersive-morphological properties of the produced nanoparticles and their binary and ternary combinations were defined, which allowed to determine the physical nature of interactions between them.

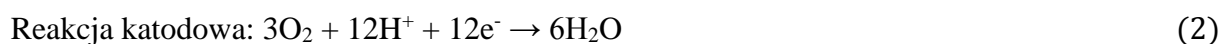
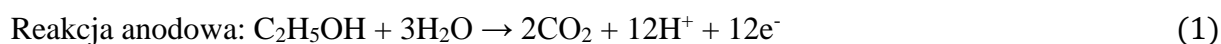
The analysis of morphological and structural properties was based on the combination of transmission electron microscopy (HR-STEM, HAADF STEM, SAED) with X-ray diffraction (XRD). Moreover, to determine the elemental composition and confirm the connections between the selected combinations of the nanoparticles, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used. The analysis was also extended by measurements of dynamic light scattering (DLS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For the preparation of catalysts on the carbon support with the same platinum loading, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used.

Finally, all of the obtained nanocatalysts were tested towards ethanol oxidation reaction using cyclic voltammetry techniques, showing several times higher efficiency compared to the commercially available platinum catalyst.

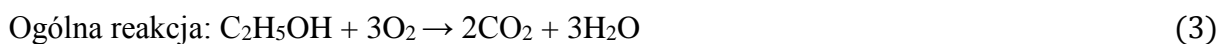
## Wprowadzenie i motywacja

Wzrastające zapotrzebowanie na energię elektryczną, a jednocześnie przyjazna dla środowiska i zdrowia jej produkcja przyczyniły się do wzrostu zainteresowania rozwojem technologii opartych na alternatywnych źródłach energii. Wśród tego rodzaju rozwiązań, coraz większą popularnością cieszą się ogniwa paliwowe, w których dochodzi do przekształcenia energii chemicznej w energię elektryczną. Obecnie skomercjalizowane są ogniwa paliwowe zasilane wodorem. Jednak ze względu na koszty produkcji wodoru, łatwopalność oraz trudności w jego magazynowaniu [1], obserwuje się rosnącą liczbę prac zwracających uwagę na możliwość wykorzystania ciekłych paliw, takich jak metanol [2–4] czy etanol [1,5,6]. Metanol jest pozbawiony wyżej wymienionych wad, jednak ze względu na toksyczność oraz dyfuzję metanolu przez membranę tzw. *crossover* również nie może być określany mianem idealnego paliwa [2]. Jednym z najbardziej obiecujących paliw ze względu na jego niską toksyczność, wysoką gęstość energii i dużą dostępność, a także fakt, że można go uzyskać z biomasy i odpadów rolnych jest etanol [7–11]. Ponadto uprawa roślin do produkcji etanolu pochłania dwutlenek węgla emitowany do atmosfery w czasie pracy ogniwa, co stanowi ostry kontrast z wykorzystaniem paliw kopalnych do pozyskiwania energii [10]. Dlatego też w literaturze obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania technologią ogniwa paliwowych zasilanych etanolem (ang. *direct ethanol fuel cell* - DEFC), które wydają się być obiecującym źródłem energii elektrycznej.

Ogniwo paliwowe zbudowane jest z anody i katody, które są odseparowane elektrolitem. Elektrolit w tym przypadku stanowi membrana do wymiany protonów (ang. *proton exchange membrane* - PEM). Umożliwia ona przepływ kationów, natomiast uniemożliwia przepływ elektronów. Paliwo w postaci mieszaniny etanolu i wody jest dostarczane na anodę ogniwa paliwowego, gdzie ze względu na obecność warstwy katalizatora (np. w postaci nanocząstek) dochodzi do absorpcji etanolu i rozpoczęcia reakcji jego utleniania (ang. *ethanol oxidation reaction* - EOR). W wyniku tej reakcji generowane są elektrony, protony oraz w idealnym przypadku CO<sub>2</sub>. Protony są transportowane przez membranę, a elektrony przepływają zewnętrznym obwodem elektrycznym (w ten sposób generowany jest prąd) [12]. Transportowane protony reagują z dostępnym z powietrza tlenem i tworzą wodę. W wyniku całkowitego utleniania etanolu generowanych jest 12e<sup>-</sup> i powstaje CO<sub>2</sub>, co można zapisać w następujący sposób [1,12]:







Niestety użycie etanolu jako paliwa generuje różne wyzwania. Zerwanie wiązania C-C w cząsteczce etanolu jest głównym problemem i jednocześnie niezbędnym warunkiem do całkowitego utlenienia etanolu do  $CO_2$  [8]. Dodatkowo dochodzą wysokie koszty produkcji katalizatorów [1]. Platyna wykazuje zadowalającą aktywność katalityczną, gdy stosowanym paliwem jest wodór. Jednak nie jest ona najskuteczniejszym katalizatorem anodowym dla reakcji utleniania etanolu (EOR) w ogniwach paliwowych DEFC [9]. Trudności w zrywaniu wiązania pomiędzy węglami wpływają na niską selektywność reakcji w kierunku  $CO_2$ , co nie tylko obniża wydajność energetyczną reakcji [13], ale również prowadzi do powstawania ubocznych produktów utleniania (kwas octowy i aldehyd octowy) [6,7,10]. Innym związkiem pośrednim powstającym podczas utleniania etanolu jest tlenek węgla [14]. Produkty uboczne/pośrednie silnie adsorbują się na powierzchni platyny, blokując miejsca aktywne i uniemożliwiając dalszy przebieg reakcji [14].

Dlatego też kluczowym wyzwaniem dla tej gałęzi nauki jest zaprojektowanie i opracowanie odpowiedniego rodzaju katalizatorów. Zgodnie z literaturą problemy te można rozwiązać poprzez dodanie do platyny innych składników, zarówno metalicznych (Rh) jak i tlenkowych  $SnO_x$  [15–17], które wpływają na poprawę wydajności reakcji EOR. Antolini dokonał przeglądu badań i zanalizował wpływ Sn na aktywność katalizatorów Pt [6,18]. Jej oksofilowe właściwości [8,11,17] ułatwiają tworzenie zaadsorbowanych grup OH ( $OH_{ads}$ ) poprzez adsorpcję dysocjacyjną wody, co z kolei pomaga w usuwaniu zaadsorbowanych związków pośrednich ( $CO_{ads}$ ,  $CH_{x,ads}$ ) blokujących powierzchnię Pt. Obecnie najbardziej wydajnym i selektywnym układem w reakcji utleniania etanolu jest trójskładnikowy nanokatalizator, otrzymany przez Kowala i in. [19], zawierający nanostop platyny i rodu osadzony na tlenku cyny. Grupa ta w innej pracy [20] zasugerowała, że w celu całkowitego utlenienia etanolu niezbędny jest kontakt fizyczny pomiędzy poszczególnymi składnikami katalizatora. Rola kontaktu fizycznego została udokumentowana również w innych pracach [16,21].

Kierując się tymi sugestiami oraz doniesieniami literaturowymi wskazującymi, że rod mógłby zostać zastąpiony przez ren, podjęto próbę wytworzenia nowego katalizatora Pt/Re/ $SnO_2$ /C w sposób kontrolowany. Wybór układu Pt/Re/ $SnO_2$ /C podyktowany był unikatowymi właściwościami każdego z metali, mającymi zastosowanie w procesie utleniania etanolu. Na platynie ma miejsce adsorpcja i dehydrogenacja etanolu [17,19], a ren, podobnie jak rod, zwiększa zdolność do zrywania wiązania C-C w etanolu [22–24]. W literaturze znana jest również jego rola w osłabieniu siły wiązania Pt – CO, co wiąże się ze zmniejszeniem

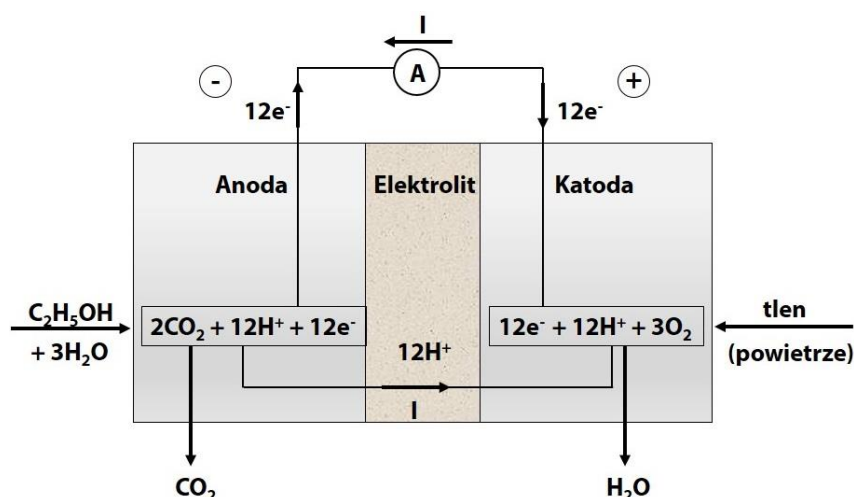
zatrucia (ang. *poisoning*) powierzchni katalizatora przez  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [23,25,26]. W pracy połączono funkcjonalność wynikającą z zastosowanego składu chemicznego oraz, opierając się na tzw. teorii potencjału zeta, wykorzystano oddziaływania międzycząsteczkowe, co pozwoliło na zapewnienie fizycznego kontaktu pomiędzy poszczególnymi składnikami, tak istotnego w przebiegu reakcji utleniania etanolu (EOR). W efekcie zaproponowano mechanizm łączenia nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , Pt oraz Re w sposób kontrolowany.

Niniejsza praca została podzielona na cztery główne części. W pierwszym rozdziale omówiono pokrótce ogniwa paliowe zasilane etanolem oraz katalizatory, które obecnie są w nich stosowane. Ponadto rozdział ten zawiera opis fizycznych efektów, które mogą wpływać na poprawę wydajności stosowanych katalizatorów, zwłaszcza katalizatorów wieloskładnikowych. W tej części pracy przybliżono również jej cele i hipotezy badawcze. W drugim rozdziale zawarto szczegółowy opis procedury syntezy poszczególnych nanocząstek oraz przedstawiono opis zastosowanych metod badawczych, które zostały wykorzystane do zbadania właściwości otrzymanych nanocząstek oraz powstałych z nich kombinacji. Dodatkowo rozdział ten zawiera zwięzły opis podstaw fizycznych użytych technik pomiarowych. W rozdziale trzecim przedstawiono wyniki badań oraz ich dyskusję. Zawarto w nim opis wyników eksperymentów prowadzących do otrzymania trójskładnikowego nanokatalizatora Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ /C oraz pokazano jaki wpływ na ten proces miały oddziaływania międzycząsteczkowe i potencjał elektrokinetyczny. Zostały w nim również umieszczone wyniki badań aplikacyjnych, mające na celu zweryfikowanie możliwości zastosowania otrzymanego trójskładnikowego układu w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem. Rozdział ten został podzielony na sześć podrozdziałów. Dodatkowo dla przejrzystości pracy, otrzymane wyniki badań w podrozdziałach 3.2, 3.3 oraz 3.4 zostały podzielone ze względu na zmieniane parametry procesu otrzymywania nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , Pt oraz Re. W ostatnim rozdziale zawarto podsumowanie otrzymanych rezultatów badań oraz wnioski. Na końcu rozprawy umieszczono spis literatury, z której korzystano w trakcie jej przygotowania.

# Rozdział 1. Wstęp

## 1.1 Zasada działania ogniwa paliwowego

Ogniwo paliwowe zasilane etanolem zbudowane jest z trzech głównych elementów: anody i katody, które są oddzielone elektrolitem, stanowiącym membranę do wymiany protonów (Rys. 1). Zarówno anoda jak i katoda pokryte są warstwą platyny, często w postaci nanocząstek, spełniających rolę katalizatora reakcji. W tym miejscu dochodzi do adsorpcji etanolu i rozpoczęcia reakcji jego utleniania. Membrana PEM umożliwia swobodny przepływ jonów pomiędzy elektrodami, uniemożliwiając jednocześnie ruch elektronów. Elektrony pochodzące z utleniania etanolu są transportowane zewnętrznym obwodem od anody do katody, gdzie następuje redukcja zaadsorbowanego z powietrza tlenu. Jednocześnie, przez membranę, zachodzi dyfuzja protonów wygenerowanych w wyniku reakcji utleniania etanolu. Przetransportowane protony i elektrony reagują z dostępnym z powietrza tlenem tworząc wodę (równanie nr 2). Schemat budowy ogniwa DEFC został przedstawiony na Rys. 1.

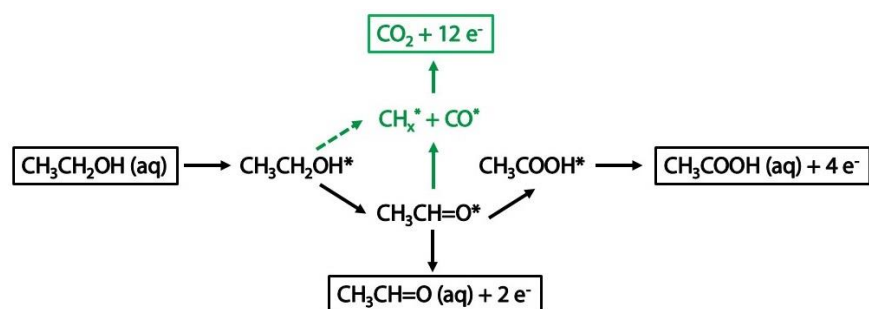


Rys. 1 Schemat budowy ogniwa paliwowego bezpośrednio zasilanego etanolem (DEFC), na podstawie [27].

## 1.2 Etanol jako paliwo do DEFC

W wyniku całkowitego utleniania etanolu generowanych jest 12 elektronów i dwie cząsteczki  $CO_2$  [1,12]. Proces ten jest złożony, ponieważ wiązanie pomiędzy węglami w molekule etanolu wymaga wysokiej energii aktywacji [28]. W konsekwencji, ze względu na trudności w zerwaniu wiązania C-C, zamiast  $CO_2$  będącego produktem całkowitego utleniania, powstają produkty uboczne: aldehyd octowy ( $CH_3CHO$ ) oraz kwas octowy ( $CH_3COOH$ ) (Rys. 2) [11]. Wśród innych produktów pośrednich powstających podczas utleniania etanolu znajduje się również tlenek węgla  $CO$  [14]. Taki przebieg reakcji,

w wyniku której generowanych jest odpowiednio 2 (dla aldehydu octowego) lub 4 (dla kwasu octowego) elektrony, zdecydowanie obniża wydajność wytwarzania energii elektrycznej. Poza tym powstające produkty pośrednie silnie adsorbują się na powierzchni platyny, blokując tym samym miejsca aktywne i uniemożliwiając absorpcję etanolu i dalszy przebieg reakcji [14]. Jednak, jak podkreślają autorzy wielu prac [7,14,29,30], użycie odpowiedniego rodzaju katalizatorów może zminimalizować niepożądane efekty blokowania aktywnych miejsc katalizatora tzw. zatrucia (ang. *poisoning*) przez produkty uboczne reakcji oraz zwiększyć selektywność reakcji EOR w kierunku tworzenia CO<sub>2</sub>.



**Rys. 2** Schematyczne przedstawienie równoległych szlaków utleniania etanolu do aldehydu octowego, kwasu octowego i CO<sub>2</sub> [1].

### 1.3 Katalizatory stosowane w reakcji EOR

Powszechnie stosowanym katalizatorem w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem jest platyna [6,31]. Doniesienia literaturowe wskazują, że ten kosztowny metal może z powodzeniem zostać zastąpiony przez tańszy pallad [32]. Należy jednak zwrócić uwagę na różne środowiska pracy ogniw paliwowych i podkreślić fakt, że katalizatory oparte na palladzie wykazują wyższą wydajność w środowisku zasadowym, podczas gdy te oparte na platynie są stosowane w ogniwach pracujących w środowisku kwasowym [5,12]. Z uwagi na fakt, iż katalizator otrzymany w niniejszej pracy dedykowany jest na anodę ogniwa paliwowego pracującego w środowisku kwasowym, w dalszej jej części zostaną omówione katalizatory oparte na platynie. Platyna odgrywa kluczową rolę, ponieważ na jej powierzchni dochodzi do adsorpcji etanolu i rozpoczęcia reakcji EOR. Niestety katalizatory zawierające wyłącznie platynę sprawdzają się dobrze w przypadku ogniw wodorowych i nie są wystarczające w DEFC, głównie ze względu na wspomniane zablokowanie miejsc aktywnych poprzez silnie adsorbujące związki pośrednie oraz niską selektywność reakcji w kierunku otrzymania CO<sub>2</sub> [6]. W celu złagodzenia tych efektów, badania w dziedzinie ogniw paliwowych zasilanych etanolem skupiają się na opracowaniu dwuskładnikowych oraz trójskładnikowych katalizatorów opartych na bazie Pt [33]. Zauważono, że dodatek innych

metali, bądź też ich tlenków, może zdecydowanie zwiększyć aktywność Pt w reakcji utleniania alkoholi. Wśród najczęściej badanych i opisywanych znajdują się katalizatory platynowe z dodatkiem cyny (PtSn) oraz rutenu (PtRu) [6,29,34]. Ich dodatek zwiększa tolerancję platyny na CO, co wpływa na poprawę wydajności reakcji EOR zgodnie z zaproponowanym w literaturze mechanizmem bifunkcyjnym oraz efektem ligandu, opisanymi poniżej. Poza Ru i Sn dodaje się również W, Co, Rh, Mo i inne, ale nie tworzą one tak wydajnych układów jak wspomniane PtRu oraz PtSn. Z kolei na bazie dwuskładnikowych układów tworzone są kolejne generacje katalizatorów zawierające trzy i więcej składników. Dodatek rodu jako trzeciego składnika poprawia selektywność reakcji w kierunku tworzenia CO<sub>2</sub>, ponieważ pomaga w rozerwaniu wiązania pomiędzy węglami [11,17]. Niestety w przeciwieństwie do cyny nie wspiera aktywacji wody niezbędnej w kolejnych etapach utleniania [9]. Dlatego zainteresowania autorów prac najczęściej skupiają się na trójskładnikowych układach PtRuSn [1], PtRhSn [9], PtIrRh [35] czy PtRhSnO<sub>2</sub> [16,19], aby połączyć potencjał zarówno składników oksofilowych (tzn. wykazujących duże powinowactwo do tlenu) (Sn, Ru), jak i tych pomagających w aktywacji wiązania C-C (Rh, Ir). Zdolność do rozrywania wiązania pomiędzy węglami została również udokumentowana dla renu [22–24]. Jednak w przeciwieństwie do rodu, z którym platyna tworzy jednorodny stop PtRh, ren charakteryzuje się odmienną strukturą krystalograficzną, co utrudnia proces otrzymania stopu PtRe.

### 1.3.1 Mechanizm/model bifunkcyjny

Eksperymenty związane z modyfikacją platyny dodatkiem cyny skupiają się na utworzeniu stopu PtSn, bądź obecności nanocząstek tlenku cyny SnO<sub>x</sub> w bliskim sąsiedztwie Pt. Jak zauważono w literaturze obecność cyny zarówno w formie stopu jak i w formie tlenku wpływa na poprawę wydajności reakcji EOR. Zgodnie z mechanizmem (modelem) bifunkcyjnym, oksofilowy charakter cyny i jej tlenków umożliwia tworzenie grup OH<sub>ads</sub> pochodzących z dysocjacji wody przy niższych potencjałach niż platyna. Proces ten sprzyja utlenieniu zaadsorbowanego CO do CO<sub>2</sub> i zmniejsza stopień zablokowania powierzchni Pt przez pośrednie produkty utleniania etanolu, w tym również CO. Efekt ten niejednokrotnie został opisany w literaturze [8,30,33,36]. Ponadto Liu i in. [29] zauważyli, że obecność cyny w stopie Pt<sub>3</sub>Sn wpływa na obniżenie wartości początkowego potencjału, w którym rozpoczyna się reakcja EOR. Z kolei Jiang i in. [37] pokazali, że SnO<sub>x</sub> w pobliżu nanocząstek Pt dostarcza różnych form tlenu (ang. *oxygen species*), które przyczyniają się do usuwania CO zaadsorbowanego na powierzchni Pt. Podkreślili oni

również w swojej pracy, że katalizatory Pt-SnO<sub>x</sub> są bardziej skuteczne podczas utleniania etanolu w porównaniu ze stopem PtSn. Ich zdaniem efekt ten wynika z tego, że w katalizatorze Pt-SnO<sub>2</sub> nie zmienił się parametr sieciowy platyny, co sprzyja adsorpcji etanolu, podczas gdy sąsiadujący z platyną SnO<sub>2</sub> pozwala „uwolnić” aktywne katalitycznie miejsca [38]. Niestety w przypadku Pt-SnO<sub>2</sub>/C nie obserwuje się poprawy selektywności reakcji EOR w kierunku wytwarzania CO<sub>2</sub> w porównaniu z Pt/C [36]. Dlatego też pojawiły się propozycje włączenia trzeciego składnika, który miałby za zadanie wyeliminować ten problem.

### 1.3.2 Efekt/model ligandu

Drugi mechanizm tzw. efekt (model) ligandu związany jest z osłabieniem siły wiązania pomiędzy platyną a zaadsorbowanymi na jej powierzchni pośrednimi produktami utleniania etanolu, najczęściej najsilniej adsorbującego CO (Pt-CO) [14,39]. Wynika on z interakcji platyny z innymi metalami oraz często ze zmiany szerokości pasma d [40,41]. Interakcje pomiędzy wiązaniami różnych metali, określane jako „efekt ligandu” pomiędzy atomami powierzchni mogą skutkować modyfikacją powierzchniowej struktury elektronowej, zmieniając w ten sposób właściwości powierzchniowe. Kitchin i in. [40] pokazali, że trudno jest jednoznacznie oddzielić efekty wynikające z odkształceń sieci oraz z efektu ligandu, ponieważ zwykle występują razem i są ze sobą silnie związane. Delpeuch i in. [39] przedstawili wyniki potwierdzające, że utworzenie stopu Rh i Sn z Pt prawdopodobnie prowadzi do przesunięcia środka pasma Pt 5d w wyniku oddziaływań w sieci pomiędzy atomami Pt i Rh, co skutkuje słabszą adsorpcją CO na atomach stopu Pt, a tym samym przyspiesza reakcję EOR. Podobnie Ru, w oparciu o model ligandu, zmienia powierzchniowe właściwości chemiczne Pt osłabiając siłę wiązania Pt – CO [30]. Podstawą tej argumentacji jest to, że energia wiązania adsorbantu do powierzchni metalu jest w dużej mierze zależna od struktury elektronowej samej powierzchni [42]. Autorzy prac podkreślają jak powszechne jest to zjawisko, zwłaszcza w przypadku stopów metali czy nanocząstek typu rdzeń-otoczka (ang. *core-shell*) [9,30,41,43], ale nie wykluczają również jego wpływu, gdy nanocząstki znajdują się w bliskim kontakcie. Dou i in. [44] wykazali silną interakcję między Pt a nośnikiem SnO<sub>2</sub> i zasygnalizowali transfer elektronów między Pt i SnO<sub>2</sub>. Mimo tego, że Pt i Sn nie występowały w postaci stopu, ich sąsiedztwo okazało się wystarczające. Doniesienia literaturowe wskazują również na podobne właściwości renu. Jego obecność w pobliżu platyny w katalizatorach (podobnie jak cyny) osłabia energię wiązania między produktami pośrednimi, a powierzchnią platyny, skutkując jednocześnie zwiększeniem szybkości reakcji w niższych

temperaturach i zmniejszeniem stopnia zablokowania katalitycznie aktywnych powierzchni [23,24].

### 1.3.3 Kontakt metal/tlenek metalu

Kontakt pomiędzy nanocząstkami metalicznymi i tlenkowymi (ang. *metal-metal oxide interface*) jest jednym z „parametrów” wpływających na poprawę wydajności reakcji EOR [16,20,21,45]. Wynika to z faktu, że miejsca na styku metal/tlenek są najbardziej aktywne. Poza tym uważa się, że oddziaływania metal/nośnik (tlenkowy) są zlokalizowane, to znaczy, że wpływają tylko na reaktywność miejsc, które znajdują się w odległości poniżej 1 nm od powierzchni granicznej [46]. Wśród takich miejsc najbardziej aktywne powinny być te znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie. Suchorski i in. [46] pokazali, że nanocząstki palladu znajdujące się w pobliżu miejsca styku metal/tlenek, wykazywały wyższą tolerancję na CO, co czyniło je bardziej odpornymi na zablokowanie przez CO (efekt ligandu). Podobnie, zwiększenie szybkości reakcji na granicy metal/tlenek, przypisane oddziaływaniu pomiędzy zaadsorbowanym na metalu CO, a tlenem słabo związanym przez tlenek, zaobserwowano dla katalizatora Au/TiO<sub>2</sub> [47]. Co więcej, według Zhao i in. [48] efekt ten jest niezależny od metody, która została zastosowana do wytworzenia kontaktu pomiędzy metalem a tlenkiem metalu. W swojej pracy zaprezentowali oni również poprawę wydajności reakcji utleniania alkoholu benzyłowego dla FeO/Pt i wykazali, że jego adsorpcja jest znacznie silniejsza na powierzchni granicznej pomiędzy FeO, a Pt. Podkreślili również, że przy powierzchniach granicznych, energia aktywacji rozszczepienia wiązania O–H jest obniżona w porównaniu z barierą energetyczną, którą należy pokonać przy metalicznej powierzchni Pt, Pd czy Ag. Analogiczne analizy i podobne wnioski wyciągnęli również w przypadku wiązania C–H. Z kolei Zhou i in. [45] wykazali poprawę wydajności reakcji EOR, kiedy powierzchnię platynowej anody wzbogacili nanocząstkami SnO<sub>x</sub>, argumentując wzrost wartości gęstości prądu nie tylko efektem bifunkcyjnym, ale przede wszystkim szczególną rolą powierzchni granicznej pomiędzy Pt/SnO<sub>x</sub>. Wymienione powyżej przykłady badań wskazują na kluczowość kontaktu fizycznego pomiędzy nanocząstkami tworzącymi układ katalityczny i podkreślają, że jest on niezbędnym wymogiem koniecznym do wystąpienia efektu synergicznego (współpracy) między nimi.

## 1.4 Proces syntezy nanocząstek

Przełom polegający na możliwości precyzyjnej kontroli kształtu, rozmiaru, składu czy struktury nanocząstek w znacznym stopniu przyczynia się do otrzymywania nowych

wydajnych katalizatorów [49]. Poprzez zmianę warunków syntezy możliwe jest otrzymanie nanocząstek o różnorodnym kształcie, rozmiarze i składzie. Zrozumienie wpływu zmian parametrów reakcji na otrzymany produkt końcowy jest niezwykle ważne przy projektowaniu nanocząstek do konkretnych zastosowań. Proces otrzymywania nanocząstek można podzielić na dwa etapy: proces zarodkowania (inaczej nukleacji) oraz wzrostu nanocząstek.

#### 1.4.1 Nukleacja

Nukleacja stanowi pierwszy etap każdej syntezy. W procesie tym tworzą się zarodki, które stanowią „matryce” do wzrostu nanocząstek [50,51]. Niestety ze względu na brak odpowiednich metod eksperymentalnych trudno jest obserwować proces nukleacji. Istnieje jednak jego teoretyczny opis. Podczas procesu zarodkowania, w wyniku redukcji jonów lub zerwania wiązań w związku prekursora powstają atomy o zerowej wartościowości (ang. *zero-valence atoms*). Następnie w wyniku zderzeń pomiędzy nimi, atomy zaczynają agregować i dochodzi do wytworzenia małych skupisk atomów (klastrów lub inaczej zarodków) [52]. Powstałe zarodki są niestabilne termodynamicznie, a ich dalszy „los” jest zależny od rozmiaru. Może dojść do ich rozpuszczenia zanim uformują stabilną formę lub jeżeli pokonają barierę energetyczną (ang. *critical free energy barrier*), utworzą formę stabilną i będą mogły kontynuować wzrost. Zgodnie z klasyczną teorią zarodkowania, przy założeniu, że zarodek będzie posiadać idealny kulisty kształt, to w przypadku jego powstania wzrost energii swobodnej układu można opisać następująco [50,53]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (4)$$

gdzie:  $\Delta G$  oznacza całkowitą energię swobodną układu,  $r$  - promień sferycznej cząstki,  $\gamma$  - energię swobodną powierzchni (ang. *surface free energy*),  $\Delta G_v$  - energię swobodną kryształu (ang. *crystal free energy*) definiowaną następująco:

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{v} \quad (5)$$

gdzie:  $k_B$  – stała Boltzmana,  $T$  – temperatura reakcji,  $S$  - przesylenie roztworu (stosunek stężeń substancji rozpuszczonej w stanie nasycenia do warunków równowagi),  $v$  – objętość molowa.

Ze względu na to, że energia swobodna powierzchni  $\gamma$  jest zawsze dodatnia, a energia swobodna kryształu ujemna, możliwe jest znalezienie maksymalnej energii swobodnej, która



zagwarantuje utworzenie formy stabilnej. Zakładając, że różniczka  $d\Delta G/dr = 0$ , można wyznaczyć krytyczną energię swobodą [50,53]:

$$\Delta G_* = \frac{4}{3}\pi\gamma r_*^2 \quad (6)$$

oraz wzór na promień krytyczny:

$$r_* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln(S)} \quad (7)$$

Promień krytyczny odpowiada minimalnemu rozmiarowi, który musi osiągnąć cząstka, aby nie uległa rozpuszczeniu. To samo dotyczy krytycznej wartości energii, która jest wymagana do uzyskania stabilnych cząstek w roztworze [50].

#### 1.4.2 Wzrost nanocząstek

Klasyczny proces wzrostu nanocząstek można podzielić na cztery główne etapy: 1) powstanie w roztworze zarodków stanowiących podstawę do dalszego wzrostu nanocząstek, 2) dyfuzja „rosnących form” (ang. *growth species*) znajdujących się w roztworze w kierunku innych wzrastających w roztworze, 3) adsorpcja tych form na rosnących powierzchniach nanocząstek i 4) wzrost powierzchni nanocząstek poprzez nieodwracalne włączenie zaadsorbowanych form na ich powierzchnię [54]. Ze względu na fakt, że wzrost nanocząstek jest procesem zależnym od dyfuzji, do jego opisu można zastosować pierwsze prawo Ficka [50]:

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (8)$$

gdzie: J - całkowity strumień atomów dyfundujących przez sferyczną płaszczyznę o promieniu x (ilość/powierzchnię i czas), D – współczynnik dyfuzji, C – stężenie składnika w płaszczyźnie przepływu w odległości x. Dla sferycznych nanocząstek znajdujących się w roztworze powyższe równanie można przedstawić następująco:

$$J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (9)$$

gdzie: r – promień nanocząstki,  $\delta$  - odległość od powierzchni cząstki do obecnych w roztworze „rosnących form” (ang. *growth species*),  $C_b$  – całkowite stężenie „rosnących form” w roztworze,  $C_i$  - stężenie „rosnących form” na granicy ciało stałe/ciecz. Ponieważ J jest stałe i niezależne od x, całka z C(x) od (r +  $\delta$ ) do r daje równanie nr 10:

$$J = 4\pi D r (C_b - C_i) \quad (10)$$

Analogicznie równanie to można zapisać dla szybkości reakcji powierzchniowej  $k$ . Zakłada się, że jest ona niezależna od wielkości cząstek:

$$J = 4\pi r^2 k(C_i - C_r) \quad (11)$$

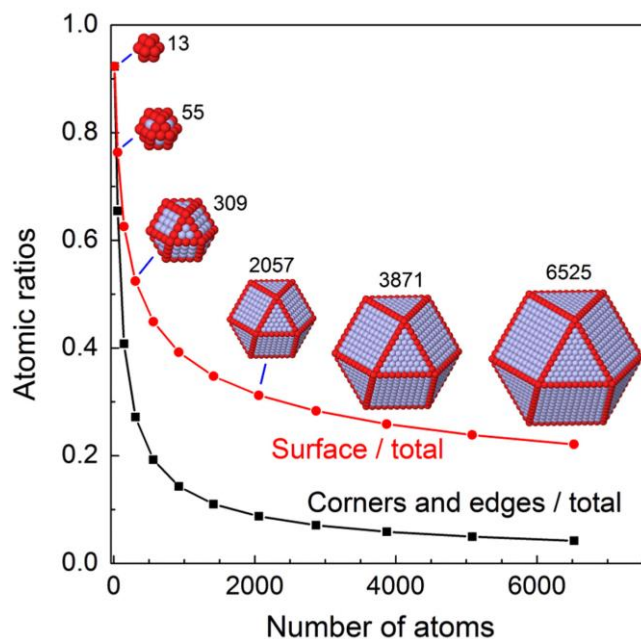
gdzie:  $C_r$  jest rozpuszczalnością cząstek. Na podstawie dwóch ostatnich równań można wnioskować, że wzrost nanocząstek może być ograniczony przez dyfuzję lub szybkość reakcji „form” rosnących na powierzchni [53].

Jeśli procesy zarodkowania i wzrostu zostaną rozdzielone w czasie, wtedy podczas procesu wzrostu nie powstaną żadne nowe zarodki i odwrotnie: nie dojdzie do wzrostu nanocząstek podczas procesu zarodkowania. Dzięki temu można otrzymać cząstki o jednorodnym rozkładzie wielkości. Proces wzrostu można również opisać za pomocą mechanizmu zwanego dojrzewaniem Ostwalda (ang. *Ostwald ripening*), w którym większe zarodki rosną kosztem mniejszych, a mianowicie mniejsze cząsteczki rozpuszczają się ze względu na ich większą rozpuszczalność, przyczyniając się w ten sposób do wzrostu większych [49].

### 1.4.3 Wpływ rozmiaru na właściwości NPs

Nanocząstki ze względu na małe rozmiary wykazują specyficzne właściwości chemiczne, fizyczne i często również katalityczne [55]. Jest to związane z zwiększonym stosunkiem liczby atomów lub jonów powierzchniowych i przypowierzchniowych do tych znajdujących się wewnątrz danej cząstki. Wynikiem tego jest duża powierzchnia właściwa nanomateriałów. Mimo tego, że zsyntetyzowane nanomateriały często różnią się od idealnej, pożądanej struktury, procent atomów powierzchniowych w funkcji wielkości nanocząstek zachowuje się w ten sam sposób (Rys. 3). Dlatego w badaniach często dąży się do obniżenia rozmiaru nanocząstek do takiego, który oferowałby pożądane właściwości. Atomy powierzchniowe i narożne są tymi, które wykazują najwyższą aktywność [56]. Dzięki dużemu stosunkowi powierzchni do objętości nanocząstki z powodzeniem znajdują zastosowanie w reakcjach katalitycznych. Dodatkowo to właśnie atomy powierzchniowe ogrywają kluczową rolę w tych procesach. Dlatego w literaturze obserwuje się rosnące zainteresowanie syntezą nanocząstek pod kątem kontroli ich rozmiaru i składu chemicznego, ponieważ parametry te wpływają bezpośrednio na ich właściwości [57,58]. Dodatkowo mniejsze nanocząstki wykazują silniejsze właściwości oksofilowe w porównaniu z większymi, z powodu wyższego stosunku atomów krawędziowych i narożnych do powierzchniowych [59]. Kontrola tych parametrów jest dobrze udokumentowana dla

nanocząstek większych niż 5 nm [57]. Otrzymywanie mniejszych nanocząstek jest trudniejsze i wymaga racjonalnego projektowania i precyzyjnej metodologii syntetycznej. Na Rys. 3 pokazano jak zmienia się procent atomów powierzchniowych w funkcji wielkości nanocząstek.



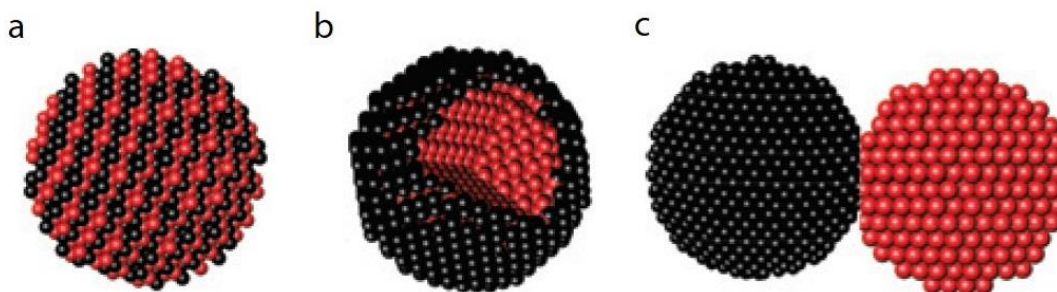
**Rys. 3** Stosunki: atomów powierzchniowych do całkowitej liczby atomów (czerwone kółka) i atomów w miejscach narożnych i krawędziowych do całkowitej liczby atomów (czarne kwadraty) dla nanocząstek w kształcie sześciokąta. Inne kształty wykazują podobną zależność liczby atomów powierzchniowych w funkcji rozmiaru [60].

W literaturze znajduje się wiele badań potwierdzających wpływ rozmiaru na właściwości otrzymanych nanocząstek bądź też układów na nich bazujących. Jak wykazał Zhou i in. [61], osadzanie małych  $\sim 2$  nm nanocząstek  $\text{SnO}_2$  na polikrystalicznej elektrodzie Pt prowadzi do znacznego zwiększenia aktywności w reakcji utleniania metanolu (MOR), jednak efekt ten praktycznie zanika, kiedy zwiększymy rozmiar nanocząstek  $\text{SnO}_2$  do 20 nm. Wpływ rozmiaru, według autorów pracy, jest związany ze słabszym związaniem zaadsorbowanych grup OH na Sn niż w przypadku dużych nanocząstek, co pozwala na łatwiejsze ich uwalnianie i jednocześnie prowadzi do bardziej skutecznego utleniania zaadsorbowanego na powierzchni Pt tlenku węgla, czyniąc ją doskonałym katalizatorem w reakcji MOR. Z kolei zdaniem Pereza i in. [62] zmniejszenie rozmiaru nanocząstki powoduje silniejszą adsorpcję anionów (w szczególności OH) na jej powierzchni. Gdy zaadsorbowane OH działa jako „promotor reakcji”, tak jak w przypadku utleniania związków pośrednich na Pt, wówczas wzrost właściwości oksofilowych wynikający ze spadku rozmiaru nanocząstek powoduje wzrost aktywności właściwej dla reakcji utleniania etanolu. Jednak

z drugiej strony, wzrost charakteru oksofilowego związany z pokryciem powierzchni różnymi formami tlenu może prowadzić do zmniejszenia aktywności właściwej, ponieważ grupy OH na tych cząstkach mogą skutecznie blokować miejsca aktywne niezbędne na etapie adsorpcji etanolu. W konsekwencji może to doprowadzić do spadku aktywności właściwej. Dlatego autorzy podkreślają, że zdolność do wiązania OH nie powinna być ani zbyt słaba ani zbyt silna, a regulować można ją właśnie rozmiarem nanocząstki. Z kolei jak zauważył An i in. [63] rozmiar nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na aktywność katalityczną, ale jego zmiana może w znaczący sposób wpływać na siłę oddziaływań metal-nośnik w badanych przez niego katalizatorach Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dlatego tak istotne jest zwrócenie uwagi na cały zakres czynników mogących wpłynąć na właściwości otrzymywanego nanomateriału.

#### 1.4.4 Wpływ struktury i składu chemicznego na właściwości NPs

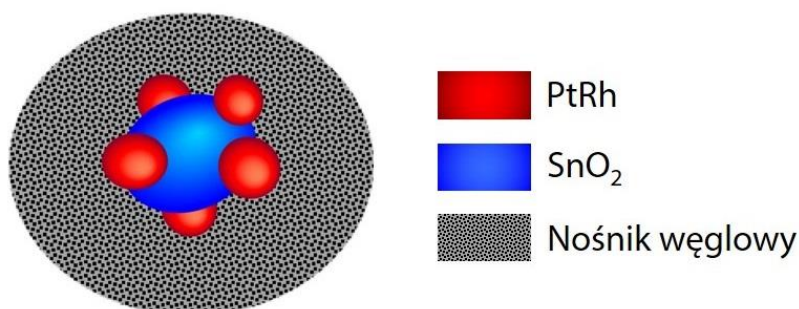
Na wielofunkcyjność otrzymywanych nanocząstek ma również wpływ ich struktura oraz skład chemiczny. Istnieje wiele prac o syntezach nanocząstek dwuskładnikowych [29,43], trójskładnikowych [9,64], a nawet czteroskładnikowych [65]. Wieloskładnikowe nanocząstki mogą się różnić ze względu na układ atomów, co zostało schematycznie przedstawione na Rys. 4 na przykładzie nanocząstek PtRu [43].



**Rys. 4** Graficzne przedstawienie modelu struktury typu: a) uporządkowany stop; b) nanocząstka typu: rdzeń otoczka; c) połączone nanocząstki monometaliczne na przykładzie bimetalicznego układu Pt–Ru [43].

W przypadku reakcji EOR potwierdzona została rola miejsc styku pomiędzy nanocząstkami (bądź atomami różnych pierwiastków w nanocząstce) wchodzącymi w skład katalizatora. Dodanie kolejnych pierwiastków w celu uformowania stopu poprawia właściwości katalityczne głównie dzięki modyfikacji stanów elektronowych na powierzchni nanocząstek. Przykładem tego typu katalizatora jest już wspomniany układ PtRh osadzony na większych nanocząstkach SnO<sub>2</sub>, który obecnie jest uważany za najbardziej wydajny

katalizator w reakcji EOR [15,19]. PtRh występuje w nim w formie stopu. Jego graficzny schemat został przedstawiony na Rys. 5.



**Rys. 5** Graficzne przedstawienie układu nanocząstek PtRh/SnO<sub>2</sub> na nośniku węglowym.

Z kolei Higuchi i in. [16] badali katalizator o tym samym składzie, ale Pt i Rh zostały zsyntetyzowane w postaci osobnych nanocząstek pozostając przy tym w częściowym kontakcie. Autorzy podkreślili, że nie jest jasne, czy w tym przypadku konieczne jest otrzymanie stopu, czy wystarczający jest fizyczny kontakt pomiędzy składnikami. Badania przeprowadzone przez Parka i in. [66] pokazują, że kontrola składu stopu PtRh pozwala na poprawę aktywności katalitycznej. Z drugiej strony Roth i in. [67] wskazują, że formowanie stopu nie wydaje się być kluczowym wymogiem dla poprawy wydajności elektrokatalitycznej, o ile nanocząstki pozostają ze sobą w bliskim kontakcie. Istotny bez wątpienia jest natomiast skład chemiczny tworzonych układów. Jest to związane z unikalną i indywidualną rolą każdego składnika w szlaku utleniania etanolu. Na powierzchni platyny ma miejsce adsorpcja etanolu, co pozwala na rozpoczęcie reakcji EOR. Rolą Rh, czy wspomnianego Re, jest rozszczepienie wiązania C-C w molekuie etanolu, podczas gdy SnO<sub>2</sub> dostarcza grup OH do utleniania związków pośrednich [17].

## 1.5 Teoria potencjału zeta

Jednym z głównych czynników determinujących interakcje nanocząstek w zawiesinie jest ich ładunek [68]. Wobec tego poza określeniem rozmiaru nanocząstek, niezbędne do ich właściwej charakterystyki jest również określenie ich ładunku powierzchniowego. Dostępną eksperymentalnie metodą pomiaru ładunku nanocząstek jest zmierzenie wartości tzw. potencjału zeta. Potencjał zeta, również określany jako potencjał elektrokinetyczny, jest potencjałem na tzw. płaszczyźnie poślizgu/ścianania cząstki koloidalnej poruszającej się w polu elektrycznym [68,69]. Odzwierciedla on różnicę potencjałów między podwójną warstwą elektryczną elektroforetycznie ruchomych cząstek, a obecną wokół nich warstwą dyspergatora, dostarczając informacji o charakterze ładunku powierzchniowego. Zasadniczo

ładunek nanocząstek metalicznych i tlenkowych można łatwo kontrolować poprzez zmianę pH roztworu zawierającego nanocząstki. Znajomość wartości potencjału zeta daje możliwość połączenia nanocząstek o przeciwnych jego wartościach. Dodatkowe informacje związane z teorią potencjału zeta oraz opis poszczególnych warstw i płaszczyzn znajdujących się w pobliżu nanocząstki został przedstawiony w rozdziale zawierającym opis metod eksperymentalnych (2.3.1.4).

## 1.6 Cele i hipotezy pracy

Jednym z najbardziej perspektywicznych trójskładnikowych układów znanych w literaturze z doskonałymi właściwościami utleniającymi etanol, jest układ zawierający nanocząstki tlenku cyny (IV) ( $\text{SnO}_2$ ) oraz nanostop platyna-rod (PtRh) otrzymany przez grupę Adzic'a [15,17,19]. Analiza doniesień literaturowych wskazuje, że rod mógłby zostać zastąpiony przez ren. W ramach pracy podjęto próbę zastąpienia rodu w trójskładnikowym nanokatalizatorze PtRh/ $\text{SnO}_2$ /C przez ren. W związku z powyższym, za główny cel pracy doktorskiej obrano wytworzenie, scharakteryzowanie oraz zastosowanie trójskładnikowego katalizatora Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ /C jako materiału anodowego w ogniwie paliwowym zasilanym etanolem. Na tak postawiony główny cel pracy składały się następujące cele szczegółowe:

- Zaprojektowanie efektywnego katalizatora poprzez kontrolę rozmiaru, kształtu i składu chemicznego tworzących go nanocząstek.
- Opracowanie procedury otrzymania trójskładnikowego nanokatalizatora Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ /C.
- Dobór odpowiednich parametrów procesu otrzymywania indywidualnych nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , Pt oraz Re mających wchodzić w skład projektowanego katalizatora.
- Połączenie nanocząstek Pt, Re i  $\text{SnO}_2$  zoptymalizowanych na wcześniejszym etapie prac wykorzystując oddziaływania międzycząsteczkowe i zapewniając fizyczny kontakt pomiędzy nimi.
- Zdefiniowanie właściwości fizykochemicznych i dyspersyjno-morfologicznych wytworzonych nanocząstek oraz ich dwu i trójskładnikowych kombinacji, a następnie wykazanie fizycznego i/lub chemicznego charakteru oddziaływań pomiędzy nimi.
- Zbadanie właściwości elektrochemicznych wybranych układów dwu- i trójskładnikowych w perspektywie ich potencjalnego wykorzystania jako materiał anodowy w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem.

- Porównanie uzyskanych wyników badań w ramach przeprowadzonej charakterystyki fizykochemicznej i strukturalnej z wynikami dla dostępnego komercyjnie katalizatora platynowego (Pt TANAKA).

W oparciu o przegląd dotychczasowych doniesień literaturowych postawiono następujące tezy badawcze:

1. Podwyższenie temperatury oraz wydłużenie czasu syntezy poprawia stopień krystaliczności otrzymanych nanocząstek platyny, renu i tlenku cyny.
2. Możliwe jest połączenie większych nanocząstek SnO<sub>2</sub> z mniejszymi, metalicznymi nanocząstkami Pt i Re zapewniając kontakt fizyczny pomiędzy nimi, w sposób w pełni kontrolowany, w oparciu o różnice w wartościach potencjału elektrokinetycznego ( $\zeta$ ) poszczególnych nanocząstek (wykorzystując oddziaływania elektrostatyczne).
3. Możliwe jest otrzymanie metodami syntezy chemicznej trójskładnikowego układu zawierającego ren jako składnik katalizatora mającego potencjalne zastosowanie w reakcji utleniania etanolu.
4. Wytworzone trójskładnikowe nanokatalizatory Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C będą bardziej aktywne w katalitycznych procesach utleniania etanolu w porównaniu z komercyjnie dostępnym katalizatorem platynowym.

## Rozdział 2. Materiały i metody

### 2.1 Materiały

Jako prekursorzy metali do otrzymania nanocząstek wykorzystano dwuwodny chlorek cyny ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pięciowodny chlorek cyny ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), kwas heksachloroplatynowy ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), chlorek renu ( $\text{ReCl}_3$ ) oraz nadrenian amonu ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ).  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  oraz  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  zakupiono w Sigma Aldrich, natomiast  $\text{ReCl}_3$  w Alfa Aesar. Pozostałe odczynniki, do których należały: kwas cytrynianowy ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), glikol etylenowy ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), wodny roztwór amoniaku ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), wodorotlenek sodu ( $\text{NaOH}$ ) oraz borowodrek sodu ( $\text{NaBH}_4$ ) zakupiono w Avantor Performance Materials Poland S.A. Polywinyłpyrrolidone (PVP) oraz 5% roztwór Nafionu zakupiono w Sigma Aldrich, a węgiel aktywny Vulcan XC-72R w Cabot Corporation. Roztwory  $\text{SnCl}_2$  oraz  $\text{SnCl}_4$ , w zależności od użytej metody syntezy, zostały przygotowane przy użyciu wody dejonizowanej lub glikolu etylenowego.

### 2.2 Metody

#### 2.2.1 Syntezy nanocząstek Pt, Re, $\text{SnO}_2$

*a) Otrzymanie trójskładnikowego układu metodą bezpośredniej syntezy z trzech prekursorów*

Prekursory (6 mg  $\text{ReCl}_3$ , 10 mg  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  i 50 mg  $\text{SnCl}_2$ ) rozpuszczono osobno w glikolu etylenowym, a następnie poddano działaniu ultradźwięków przez kilka minut. Rozpuszczone prekursory zmieszano ze sobą i umieszczono w kolbie okrągłodennej. Łączna objętość mieszaniny reakcyjnej wynosiła 40 ml. Następnie otrzymany roztwór ogrzano do temperatury  $160^\circ\text{C}$ , którą podtrzymywano przez 90 minut. W kolejnym etapie podniesiono temperaturę do  $180^\circ\text{C}$  i utrzymywano w niej roztwór przez 60 minut. Ostatecznie ogrzano roztwór do temperatury wrzenia rozpuszczalnika ( $196^\circ\text{C}$ ) i trzymano przez trzy godziny pod chłodnicą zwrotną. Reakcję przeprowadzono w atmosferze argonu.

*b) Otrzymanie nanocząstek  $\text{SnO}_2$  metodą poliolową*

Nanocząstki  $\text{SnO}_2$  zsyntetyzowano stosując zmodyfikowaną metodę poliolową [70]. W tym celu przygotowano roztwór chlorku cyny (II) w glikolu etylenowym: odważono 0,2 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i rozpuszczono je w 10 ml glikolu etylenowego. Następnie otrzymany roztwór został dodany do 40 ml mieszaniny wody destylowanej (1 ml) i glikolu etylenowego (39 ml), tak, aby zachować stały stosunek wody do glikolu (0,02). Średni rozmiar cząstek zależy



od początkowego stosunku molowego  $[H_2O]/[C_2H_6O_2]$ , dlatego też niezbędna jest niewielka ilość wody. Zgodnie z literaturą [70], zbyt duża ilość wody powoduje powstawanie niepożądanych aglomeratów, a jej brak z kolei hamuje proces tworzenia się nanocząstek. Następnie otrzymany roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez odpowiedni czas (Tabela 1). We wszystkich syntezach początkowo klarowny roztwór przy temperaturze około  $170^\circ C$  uzyskał lekko słomkowe zabarwienie. Dwie ostatnie syntezy zostały przeprowadzone w środowisku zasadowym. Po zmieszaniu ze sobą roztworu chlorku cyny z mieszaniną wody i glikolu etylenowego, przy użyciu 0,5 M roztworu wodorotlenku sodu w glikolu (NaOH-EG) dostosowano odczyn roztworu odpowiednio do  $pH \approx 6$  lub  $pH \approx 10$ . Tabela 1 zawiera zestawienie wybranych do pracy syntez nanocząstek  $SnO_2$  wraz ze zmienianymi parametrami procesu.

**Tabela 1** Parametry zmieniane podczas syntezy nanocząstek  $SnO_2$  metodą polioliową.

Nr syntezy	Ilość prekursora: $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ [g]	Stosunek wody do glikolu	Czas grzania w temp $190^\circ C$ [h]	Trzymanie w $130^\circ C$ [h]	Ilość glikolu (ml)	Ilość wody (ml)	Dodatkowe uwagi
P1	0,2	0,02	1	-	49	1	
P2	0,2	0,02	4	-	49	1	
P3	0,3	0,02	4	1	49	1	
P4	0,2	-	5	1	50	0	
P5	0,2	0,02	3	-	49	1	Prekursor wstrzyknięto do glikolu o temp. $190^\circ C$
P6	0,2	0,02	6	-	98	2	
P7	0,3	0,02	6	1	98	2	Dodano 0,5 M NaOH-EG, roztwór o $pH=10$
P8	0,3	0,02	6	1	98	2	Dodano 0,5 M NaOH-EG, roztwór o $pH=6$

*c) Otrzymanie nanocząstek  $SnO_2$  metodą mikrofalową*

Syntezę nanocząstek  $SnO_2$  metodą wspomaganą mikrofalowo wykonano opierając się na procedurach zaproponowanych przez Zhu i in. [71] oraz Subramaniana i in. [72]. W tym celu sporządzono osobno roztwór  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  oraz kwasu cytrynowego o stężeniach kolejno 0,1 M oraz 0,031 M. Następnie przygotowane roztwory zmieszano ze sobą w stosunku 3:5,

3.3:5, 3.75:5 oraz 4.5:5 (Tabela 2). Tak przygotowane mieszaniny umieszczano w kuchence mikrofalowej i grzano przez różne czasy przy stałej mocy – 40 W. Otrzymane nanocząstki SnO<sub>2</sub> odplukano w etanolu i wodzie destylowanej. W Tabeli 2 zebrano parametry zmieniane podczas syntezy nanocząstek SnO<sub>2</sub> metodą mikrofalową.

**Tabela 2** Parametry zmieniane podczas syntezy nanocząstek SnO<sub>2</sub> metodą mikrofalową.

Nr syntezy	Stosunek SnCl <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O oraz kwasu cytrynowego	Czas trwania syntezy [min]	Moc mikrofalni [W]
M1	3:5	15	40
M2	3,5:5	12,5	40
M3	4,5:5	15	40
M4	3,75:5	15	40
M5	3:5	30	40

*d) Otrzymanie nanocząstek SnO<sub>2</sub> metodą koprecypitacji (strącania)*

W celu otrzymania nanocząstek SnO<sub>2</sub> metodą strącania, przygotowano 25 ml 0,1 M roztworu chlorku cyny (IV) w wodzie destylowanej. Następnie dodawano kroplami 25% roztwór amoniaku ciągle mieszając. Zabieg ten kontynuowano do uzyskania pH ≈ 9. W ten sposób otrzymano biały osad nanocząstek SnO<sub>2</sub>, który przepłukano wodą destylowaną i poddano dalszej charakteryzacji. Próbką w części wynikowej została oznaczona jako C1.

*e) Otrzymanie nanocząstek Pt metodą poliolową*

Roztwór H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> otrzymano poprzez rozpuszczenie 50 mg H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>•6H<sub>2</sub>O w 40 ml glikolu etylenowego. Na mieszadle magnetycznym mieszano roztwór w temperaturze pokojowej aż do całkowitego rozpuszczenia prekursora. Następnie, (ciągle mieszając) przy użyciu 0,5 M roztworu wodorotlenku sodu w glikolu (NaOH-EG) podniesiono wartość pH roztworu do 12. Tak otrzymany roztwór trzymano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 160°C przez 180 minut. W czasie reakcji, początkowo pomarańczowy roztwór zaczął zmieniać barwę na czarną w okolicach temperatury 100°C. Uzyskaną zawiesinę nanocząstek strącono i przemyto etanolem i wodą destylowaną. Jako eksperyment kontrolny wykonano również syntezę w środowisku kwasowym (bez dodatku NaOH-EG). W doświadczeniu tym roztwór niemal natychmiast zmienił barwę na czarną w temperaturze 136°C, w przeciwieństwie do środowiska zasadowego, gdzie zmiana barwy następowała w niższych temperaturach (~ 100°C) i stopniowo.

*f) Otrzymanie nanocząstek Re metodą poliolową*

Wstępną procedurę syntezy nanocząstek Re metodą poliolową, opracowano na podstawie wcześniejszych badań związanych z nanocząstkami rutenu [73]. Zdecydowano się na to ze względu na brak prac o syntezie nanocząstek renu z wykorzystaniem prekursora  $\text{ReCl}_3$ . Dodatkowo metaliczne nanocząstki rutenu wydawały się być odpowiednie, ze względu na taką samą strukturę krystalograficzną (hcp) oraz podobne wartości stałej sieciowej obu pierwiastków. W celu otrzymania nanocząstek renu rozpuszczono 16 mg  $\text{ReCl}_3$  w 1 ml wody destylowanej i dodano do 40 ml glikolu etylenowego. Tak otrzymany roztwór grzano pod chłodnicą zwrotną odpowiednio przez 90 minut w  $160^\circ\text{C}$ , następnie przez 45 minut w  $180^\circ\text{C}$  i ostatecznie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 180 minut. Po rozpuszczeniu roztwór charakteryzował się ciemnoczerwonym kolorem, następnie po około 10 minutach w  $160^\circ\text{C}$  zmienił barwę na szaro-zieloną, a później poprzez bezbarwną aż do intensywnie żółtej w  $180^\circ\text{C}$ . Reakcję prowadzono w atmosferze argonu.

*g) Otrzymanie nanocząstek Re metodą koloidalną*

Opierając się na procedurze zaproponowanej przez Bedia i in. [74] przygotowano 5 ml 0,02 molowego roztworu  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  oraz 20 ml 0,02 molowego roztworu PVP w wodzie destylowanej. Następnie zmieszane roztwory umieszczono na płytce grzejącej z mieszadłem magnetycznym i oczyszczano z tlenu przez przepuszczanie przez niego argonu w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  przez 45 minut przy obrotach 400/minutę. Następnie dodano wodny roztwór  $\text{NaBH}_4$  o zmiennym stężeniu (Tabela 3). Tak przygotowany roztwór mieszano przez 4 h przy obrotach 400/min w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w celu usunięcia tlenu rozpuszczonego w wodzie i zminimalizowania warunków utleniających. Po dodaniu  $\text{NaBH}_4$  roztwór zmienił barwę na czarną bądź ciemnoszarą, co świadczy o pojawieniu się nanocząstek. Tabela 3 przedstawia zestawienie wybranych do pracy syntez nanocząstek Re wraz ze zmieniającymi parametrami procesu.

**Tabela 3** Parametry zmieniane podczas syntezy nanocząstek Re metodą koloidalną.

Nr syntezy	Stężenie i objętość prekursora	Stężenie PVP (stosunek PVP:Re)	Stężenie NaBH <sub>4</sub>	Temperatura	Czas grzania [h]
1	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20 ml 0,2 M	5 ml 0,1 M	50°C	2
2	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20 ml 0,2 M	5 ml 0,1 M	50°C	4
3	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20 ml 0,2 M	10 ml 0,5 M	50°C	4
4	5 ml 0,04 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20 ml 0,2 M	5 ml 0,1 M	50°C	4
5	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	-	10 ml 0,5 M	50°C	4 (bez PVP)
6	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20 ml 0,2 M	10 ml 0,5M	50°C	4 (bez argonu)
7	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20 ml 0,1 M	10 ml 0,5 M	70°C	4
8	5 ml 0,04 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	20 ml 0,2 M	5 ml 1M	50°C	4
9	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> (+ amoniak do pH=12)	20 ml 0,2 M	10 ml 0,5 M	50°C	4
10	5 ml 0,02 M NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> (+ HCl do pH=2)	20 ml 0,2 M	10 ml 0,5 M	50°C	4

*h) Utworzenie dwuskładnikowych kombinacji nanocząstek Pt/SnO<sub>2</sub> oraz Re/SnO<sub>2</sub>*

W celu utworzenia dwu oraz trójskładnikowych kombinacji nanocząstek zmierzono potencjały zeta odpowiednich roztworów zawierających nanocząstki Pt, Re i SnO<sub>2</sub> w funkcji pH. Następnie chcąc wytworzyć podwójne kombinacje Pt/SnO<sub>2</sub> oraz Re/SnO<sub>2</sub> dostosowano pH roztworów poszczególnych składników w taki sposób, aby potencjały elektrokinetyczne  $\zeta$  wykazywały przeciwne wartości. W ten sposób wykorzystując oddziaływania elektrostatyczne możliwe było połączenie („udekorowanie”) większych nanocząstek tlenkowych SnO<sub>2</sub> z mniejszymi metalicznymi Pt oraz Re.

*i) Utworzenie trójskładnikowych kombinacji nanocząstek Pt, Re oraz SnO<sub>2</sub>*

W celu otrzymania trójskładnikowej kombinacji nanocząstek wykorzystano dwie metody:

- 1) Na nanocząstkach SnO<sub>2</sub>, których procedura otrzymywania została opisana w punkcie 2.2.1b, przeprowadzono syntezę nanocząstek Pt i Re metodą polioliową. W tym celu do 20 ml roztworu nanocząstek SnO<sub>2</sub> dodano uprzednio rozpuszczone w glikolu etylenowym prekursorzy Pt i Re (6 mg ReCl<sub>3</sub>, 10 mg H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>). Przy użyciu 0,5 M roztworu NaOH podniesiono pH roztworu do około 11. Następnie chcąc zapewnić całkowitą redukcję chlorku renu przeprowadzono syntezę w warunkach opisanych w punkcie 2.2.1a, a mianowicie trzymano roztwór pod chłodnicą zwrotną kolejno w temperaturze 160°C przez 90 minut, w temperaturze 180°C przez 60 minut i ostatecznie w temperaturze wrzenia (196 °C) przez trzy godziny. Reakcję w celu

zminimalizowania warunków utleniających prowadzono w atmosferze argonu (*I metoda syntezy*).

- 2) Po pomyślnym utworzeniu podwójnej kombinacji nanocząstek Re/SnO<sub>2</sub> (opisanej w punkcie 2.2.1h) zmierzono ponownie potencjał zeta w funkcji pH, a następnie dodano kroplami zawiesinę nanocząstek Pt. Przed dodaniem nanocząstki Pt zostały kilkakrotnie przepłukane w etanolu aż do osiągnięcia pH kwasowego (około 4), które zgodnie z wynikami powinno zapewnić pożądany efekt połączenia (przeciwnie potencjały zeta nanocząstek Pt i Re/SnO<sub>2</sub>). Obydwa roztwory wcześniej sonikowano, aby zmniejszyć ryzyko wystąpienia aglomeratów. Powstałą w ten sposób mieszaninę nanocząstek mieszano przez noc (*II metoda syntezy*).

### 2.2.2 Aktywacja węgla

Materiały węglowe, na które nanoszone są nanocząstki, również mają kluczowy wpływ na aktywność katalizatora. Generalnie są często używane jako nośniki, ponieważ zapewniają dobrą przewodność elektryczną, charakteryzują się wysoką porowatością i oferują dużą powierzchnię właściwą, co pozwala na równomierne rozłożenie i zakotwiczenie nanocząstek metali czy tlenków metali. Dodatkowo charakteryzują się odpornością zarówno na środowisko kwasowe jak i zasadowe [75–78]. Powierzchnia właściwa węgla aktywnego Vulcan XC-72R użytego do badań wynosi około 240 m<sup>2</sup>/g. Obecnie, zgodnie z doniesieniami literaturowymi uważa się, że materiały węglowe (ang. *carbon blacks*) są wciąż najlepszymi nośnikami pod względem dyspersji nanocząstek katalizatorów platynowych [76]. Przygotowanie powierzchni węgla jest istotnym aspektem, który należy uwzględnić przy projektowaniu wysoce aktywnych katalizatorów. Wykazano bowiem, że obecność utlenionych grup na powierzchni węgla poprawia aktywność katalityczną w kierunku reakcji EOR i sprzyja zakotwiczeniu nanocząstek na nośniku węglowym [79–81]. W niniejszej pracy funkcjonalizację węgla Vulcan XC-72R przeprowadzono używając kwasu azotowego V (HNO<sub>3</sub>). Na początku, w celu utworzenia grup funkcyjnych na powierzchni węgla, proszek zanurzono w 0,7 M wodnym roztworze kwasu HNO<sub>3</sub> przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Po tym etapie węgiel odplukano wodą destylowaną do pH neutralnego, a następnie suszono przez 10 h w temperaturze 100°C. Ostatecznie aktywowany węgiel z utworzonymi na powierzchni grupami funkcyjnymi, po naturalnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej został użyty jako nośnik dla zsyntetyzowanych metalicznych i tlenkowych nanocząstek.

### 2.2.3 Przygotowanie próbek do badań właściwości elektrochemicznych

Otrzymane nanocząstki SnO<sub>2</sub>, Pt i Re odwirowano, a następnie przemyto etanolem i wodą destylowaną w celu pozbycia się pozostałości po syntezie. Następnie rozproszono je w etanolu i sonikowano przez 30 minut. Równocześnie sonikowano zawieszone w etanolu obliczone ilości węgla aktywnego Vulcan XC-72R. Nanocząstki oraz ich odpowiednie kombinacje (Pt/Re, Pt/SnO<sub>2</sub> oraz Pt/Re/SnO<sub>2</sub>) zostały naniesione na nośnik węglowy poprzez stopniowe wkraplanie ich mieszanin do zawiesiny węgla. Połączone roztwory mieszano przez kolejne 12 h na mieszadle magnetycznym, a następnie odwirowano i przemyto etanolem oraz wodą destylowaną. Otrzymaną czarną mieszaninę suszono w 80°C przez 10 h, a następnie w 200°C przez 1 h. Temperatura 200°C jest niezbędna do usunięcia pozostałości glikolu. Zgodnie z literaturą, w tych warunkach również, jeżeli w nanocząstkach występowałaby czysta Sn, zostanie ona utleniona do SnO<sub>2</sub> [17]. Otrzymano w ten sposób cztery katalizatory: Pt/C, Pt-Re/C, Pt-SnO<sub>2</sub>/C oraz Pt-Re-SnO<sub>2</sub>/C. Wszystkie zostały przygotowane na węglu z taką samą 20% wagową zawartością platyny (ang. *platinum metal loading*).

W kolejnym etapie przygotowano roztwór zawierający 3 ml ultraczystej H<sub>2</sub>O, 1 ml alkoholu izopropylowego i 20 µl Nafionu. Następnie pobrano 500 µl tego roztworu i dodano do 2 mg wysuszonego katalizatora. Roztwór katalizatora w Nafionie sonikowano przez 30 minut, a następnie 10 µl naniesiono na wcześniej wypolerowaną i oczyszczoną elektrodę z węgla szklanego (ang. *glassy carbon electrode* - GCE). Po tym jak rozpuszczalnik wyparował w sposób naturalny, otrzymano elektrodę roboczą pokrytą jednorodną warstwą katalizatora. Tak przygotowany nanokatalizator został poddany dalszym testom i badaniom.

## 2.3 Metody badawcze

W niniejszym rozdziale przedstawiono metody badawcze wykorzystane do określenia struktury, morfologii, składu chemicznego oraz wybranych właściwości elektrochemicznych otrzymanych nanokatalizatorów.

### 2.3.1 Metody spektroskopowe

#### 2.3.1.1 Spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Widma oscylacyjne próbek otrzymano z wykorzystaniem dwóch spektrometrów. Pomiary dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> zostały wykonane na spektrometrze Vertex 70 firmy Bruker w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego. Technika pomiarową była metoda osłabionego całkowitego odbicia (ang. *Attenuated Total Reflectance*- ATR). Sercem przystawki ATR był kryształ diamentu,

który umożliwiał rejestrację widm w całym zakresie średniej podczerwieni ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). W każdym pomiarze wykonano 64 skany próbki z rozdzielczością spektralną  $2 \text{ cm}^{-1}$ . W związku z tym, że mierzone nanocząstki  $\text{SnO}_2$  znajdowały się w ciekłym stanie skupienia, przed pomiarem każdej z próbek, wykonano pomiar widma tła jakim była ciecz, w której zawieszono były nanocząstki (woda lub glikol etylenowy). Ponadto, przed każdym pomiarem kryształ przystawki ATR był dokładnie oczyszczany etanolem.

Natomiast widma trójskładnikowych katalizatorów Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ /C wykonano za pomocą spektrometru EXCALIBUR FTS-3000 mieszczącego się w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Ze względu na niewielką ilość materiału, próbki w stanie stałym zostały zmieszane z wcześniej rozdrobnionym bromkiem potasu (KBr), a następnie, wykorzystując prasę hydrauliczną, zostały uformowane w kształt pastylek. Pastylki te umieszczone zostały pomiędzy okienka KRS-5, a następnie zmierzone z rozdzielczością spektralną  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Liczba skanów przypadająca na każdy pomiar wynosiła 64.

Wszystkie otrzymane widma oscylacyjne analizowano w programie OPUS 7.0 (Bruker Optik GmbH 2011). Wykonano korekcję linii bazowej, wygładzenie widm, gdzie liczba wygładzanych punktów wynosiła 9 w przypadku widm nanocząstek  $\text{SnO}_2$  oraz 5 w przypadku widm trójskładnikowych katalizatorów Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ . Ponadto, aby móc porównywać zmiany ilościowe poszczególnych grup funkcyjnych pomiędzy badanymi próbkami, wykonano normalizację wektorową<sup>1</sup>.

### 2.3.1.2 Spektroskopia Ramana

Pomiarów nanocząstek  $\text{SnO}_2$  otrzymanych trzema różnymi metodami syntezy dokonano z użyciem spektroskopu SmartRaman DXR firmy Thermo Scientific znajdującego się w Centrum Dydaktyczno-Naukowym Mikroelektroniki i Nanotechnologii Uniwersytetu Rzeszowskiego. Badane próbki zostały umieszczone w dedykowanych do metody probówkach NMR Sampling Tubes firmy SpectroLab, a następnie umieszczone w uchwycie spektrometru Ramana. Parametry przy których wykonywano pomiar widm ramanowskich były następujące:

- Długość fali lasera: 780 nm
- Moc lasera: 14 mW
- Zakres siatki dyfrakcyjnej:  $0 \text{ cm}^{-1} - 3300 \text{ cm}^{-1}$

---

<sup>1</sup> W normalizacji wektora obliczana jest przede wszystkim "norma" widma, która jest określona jako pierwiastek kwadratowy sumy kwadratowych maksimów absorpcji widma ( $\text{norm} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_N^2}$ ). Ponadto, każda z maksimów absorpcji odpowiadająca danej wartości liczby falowej jest podzielona przez "normę" w celu uzyskania znormalizowanego widma.

- Korekcja fluorescencji: obecna
- Apertura: szczelina 25  $\mu\text{m}$
- Ogniskowanie:
  - Góra dół: 220
  - Boki: 160
  - Położenie: 2405 do 2450

Otrzymane widma zanalizowano wykorzystując program OPUS 7.0 (Bruker Optik GmbH 2011). Wykonano korekcję linii bazowej oraz wygładzenie widma, gdzie liczba wygładzanych punktów wynosiła 5.

### **2.3.1.3 Spektroskopia UV-Vis**

Pomiar widm elektronowych zsyntetyzowanych nanocząstek SnO<sub>2</sub> wykonano przy użyciu spektrometru Evolution 3000 firmy Thermo Scientific mieszczącego się w Centrum Dydaktyczno-Naukowym Mikroelektroniki i Nanotechnologii Uniwersytetu Rzeszowskiego. Szybkość skanowania zastosowana podczas pomiaru wynosiła 240 nm/min. Próbkę mierzono z rozdzielczością 2 nm, w zakresie fal o długościach od 0 nm do 700 nm.

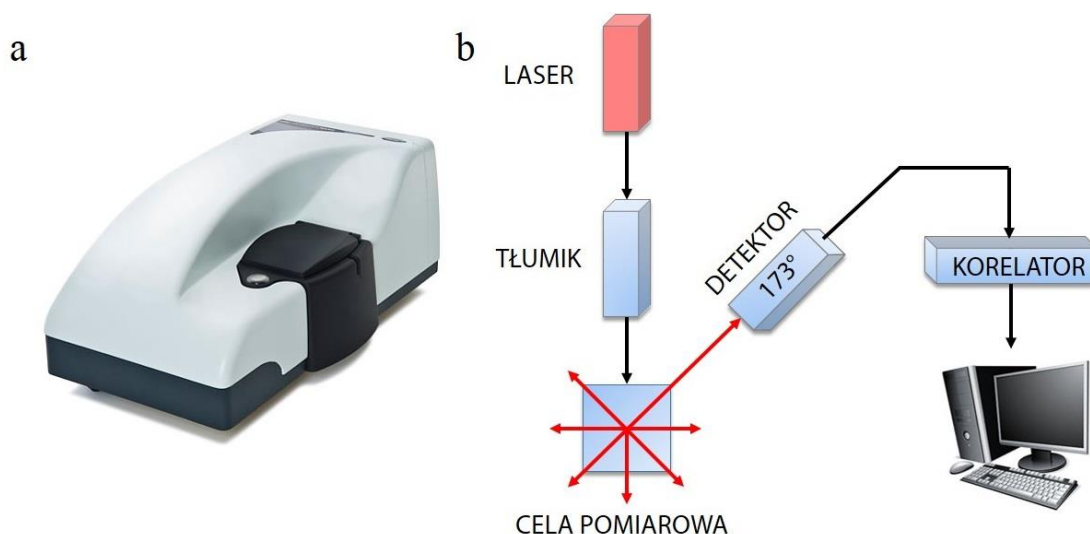
### **2.3.1.4 Spektroskopia korelacji fotonów (PCS) DLS**

Badania metodą dynamicznego rozpraszania światła (ang. *dynamic light scattering* – DLS) inaczej określanej jako spektroskopia korelacji fotonów (ang. *photon correlation spectroscopy* – PCS) przeprowadzono w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Do badań wykorzystano analizator Zetasizer Nano ZS firmy Malvern (Rys. 6a), na którym przeprowadzono analizę wielkości cząstek o rozmiarach nanometrycznych oraz wykonano pomiary potencjału elektrokinetycznego  $\zeta$ . Urządzenie wykorzystuje 4-mW He-Ne laser o długości fali 633 nm. W celu przygotowania próbek do pomiaru rozmiaru, pobrano około 2 ml roztworu badanych nanocząstek oraz poddano je stabilizacji w łaźni ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Następnie tak przygotowaną próbkę umieszczono w kuwecie pomiarowej i poddano analizie polegającej na naświetleniu jej wiązką lasera, a następnie na kilkukrotnym pomiarze intensywności światła rozproszonego przez cząstki obecne w naświetlanej próbce.

Rozkład potencjału zeta w funkcji pH wszystkich rodzajów nanocząstek określono metodą mikroelektroforetyczną za pomocą tego samego analizatora. W pomiarach potencjału zeta wykorzystano model Smoluchowskiego. Każda wartość została wyliczona jako średnia



z trzech kolejnych serii na które składało się 20 pomiarów. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono w temperaturze 25°C.



**Rys. 6** a) Aparat Zetasizer Nano ZS do pomiaru wielkości cząstek; b) zasada działania spektrometru DLS na podstawie [68,69].

Metoda dynamicznego rozpraszania światła (DLS) jest szeroko stosowana do określania średnicy hydrodynamicznej nanocząstek rozproszonych w cieczy. Polega ona na analizie natężenia fluktuacji rozpraszanego światła laserowego jakim oświetlane są cząstki. W praktyce cząstki zawieszona w cieczy są w ciągłym ruchu na skutek ruchów Browna, powstających w wyniku przypadkowych zderzeń z cząsteczkami otaczającej je cieczy. Istotną dla metody DLS cechą ruchów Browna jest to, że małe cząstki poruszają się szybciej, a duże wolniej. Zależność między wielkością cząstki i jej prędkością na skutek ruchów Browna określona jest równaniem Stokesa-Einsteina [68,69]:

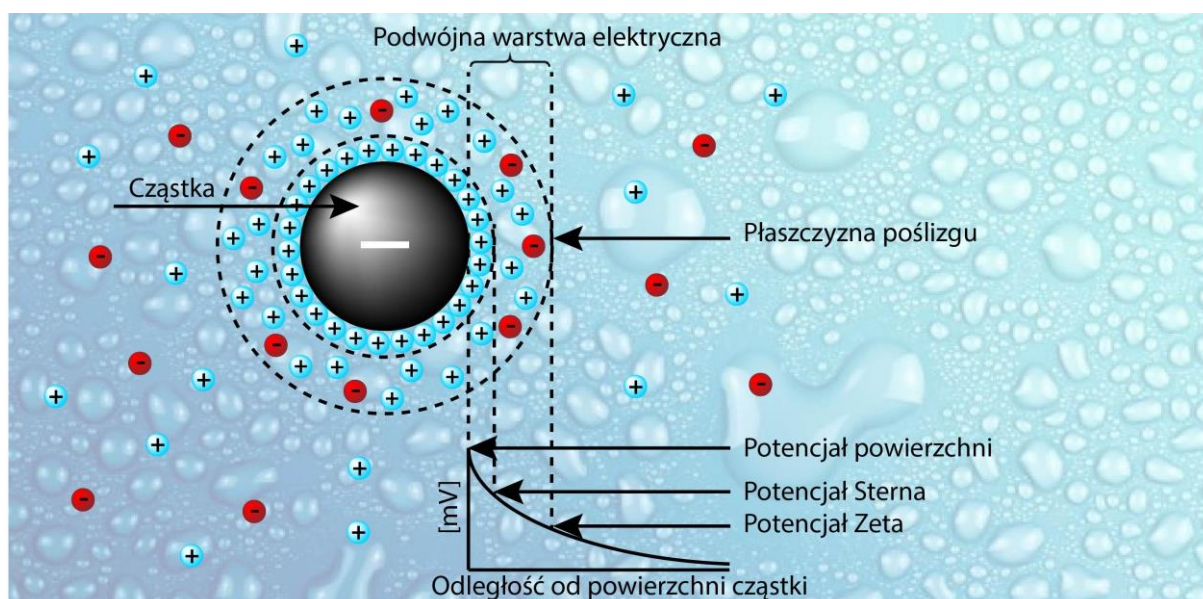
$$D_H = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (12)$$

gdzie:  $D_H$  - średnica hydrodynamiczna,  $k$  - stała Boltzmanna,  $f$  - współczynnik tarcia cząstek,  $\eta$  - lepkość rozcieńczalnika,  $T$  - temperatura bezwzględna [K], a  $D$  – współczynnik dyfuzji.

Pomimo, że podstawowym rozkładem wielkości cząstek wygenerowanym przez technikę DLS jest rozkład po natężeniu światła, przy użyciu teorii Mie [68] można przekształcić go na rozkład po objętości cząstek. W spektroskopii DLS mierzy się natężenie światła rozpraszanego prawie pod kątem 180° (Rys. 6 b). Jest to rozpraszanie wsteczne, które działa w oparciu o technikę nieinwazyjnego wstecznego pomiaru intensywności światła

rozproszonego (ang. *non-invasive back scatter* - NIBS). Dzięki zastosowaniu rozpraszania wstecznego, padająca wiązka światła nie musi przechodzić przez całą próbkę, co eliminuje efekt tzw. wielokrotnego rozpraszania, w którym światło rozproszone przez jedną cząstkę jest ponownie rozpraszane przez inne. Dodatkowo taka konfiguracja zapewnia najwyższą czułość, umożliwia pomiar próbek o większych stężeniach oraz znacząco redukuje efekt rozpraszania od cząstek „zanieczyszczeń”, które zazwyczaj rozpraszają do przodu ze względu na dużo większe rozmiary.

Za pomocą spektrometru DLS możliwy jest również pomiar potencjału elektrokinetycznego, tzw. potencjału zeta ( $\zeta$ ). Potencjał zeta jest to potencjał, który powstaje na granicy zwanej płaszczyzną poślizgu. Warstwa cieczy otaczająca cząstkę składa się z dwóch części (Rys. 7). W warstwie wewnętrznej tzw. warstwie Sterna jony są ściśle związane z cząstką, natomiast zewnętrzną warstwę dyfuzyjną tworzą jony słabiej związane. W obszarze warstwy dyfuzyjnej istnieje hipotetyczna granica, wewnątrz której jony i cząstka tworzą stabilną całość. Podczas ruchu cząstki, jony w obrębie tej granicy, zwanej płaszczyzną poślizgu (lub powierzchnią hydrodynamicznego ścinania), poruszają się wraz z nią, natomiast jony spoza granicy już nie. Potencjał dla tej granicy określany jest potencjałem zeta.



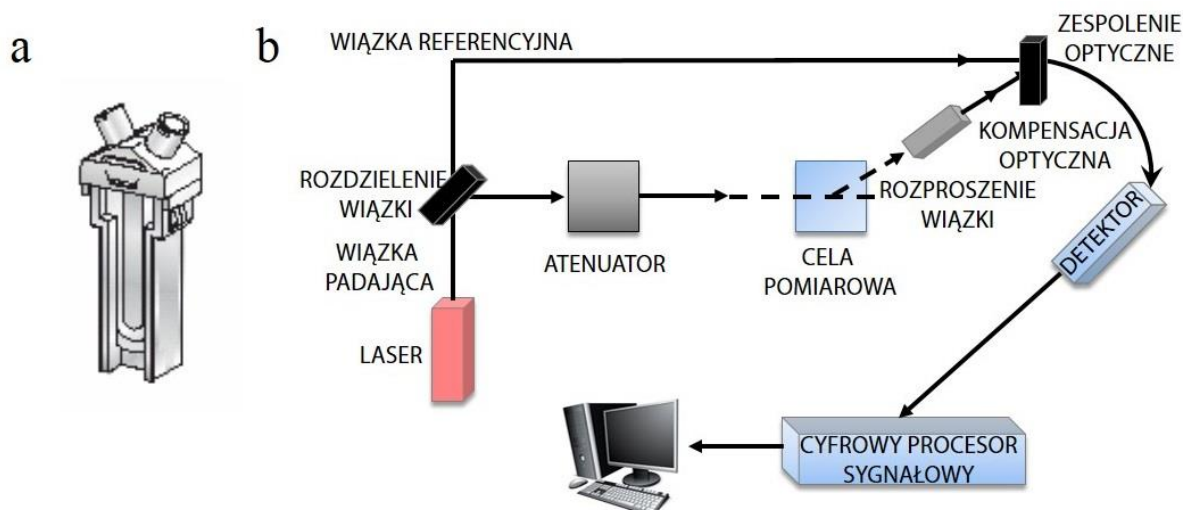
**Rys. 7** Rozmieszczenie jonów w podwójnej warstwie elektrycznej otaczającej nanocząstkę w roztworze oraz przedstawienie płaszczyzn występujących w roztworze, istotnych w pomiarach potencjału zeta. Rysunek na podstawie [68,69].

Wyznaczenie potencjału zeta jest możliwe poprzez pomiar prędkości cząstek w polu elektrycznym z zastosowaniem efektu Dopplera (ang. *Laser Doppler Velocimetry* - LDV) w specjalnych kuwetach z zainstalowanymi elektrodami (Rys. 8 a). Po przyłożeniu napięcia,

cząstki poruszają się w stronę elektrody o przeciwnym ładunku, a ich prędkość mierzona jest i wyrażana w jednostkach natężenia pola elektrycznego jako ich ruchliwość. Schemat pomiaru ruchliwości elektroforetycznej zaprezentowano na Rys. 8 b. Znając prędkość cząstki w polu elektrycznym, czyli jej ruchliwość elektroforetyczną, można wyznaczyć potencjał zeta przy użyciu równania Henry’ego [68]:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(K_\alpha)}{3\eta} \quad (13)$$

gdzie:  $\zeta$  – potencjał zeta,  $U_E$  – ruchliwość elektroforetyczna,  $\varepsilon$  – stała dielektryczna,  $\eta$  – lepkość rozpuszczalnika,  $f(K_\alpha)$  – funkcja Henry’ego. Funkcja Henry’ego przyjmuje dwie wartości  $f(K_\alpha) = 1,5$  lub  $f(K_\alpha) = 1,0$ , w zależności od tego czy stosowane jest przybliżenie Smoluchowskiego czy przybliżenie Huckel’a.



**Rys. 8** a) U-kształtna celka kapilarna (DTS1060) do pomiaru potencjału zeta; b) schemat pomiaru ruchliwości elektroforetycznej na podstawie [68,69].

### 2.3.1.5 Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS)

Badania metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (ang. XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*) przeprowadzono w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Do analizy próbek użyto spektrometru fotoelektronów (ESCA/XPS) z analizatorem półsferycznym EA15 (PREVAC). Źródłem promieniowania Al  $K\alpha$  (1486,6 eV) była lampa RS 40B1 (PREVAC) o mocy 180 W. Energetyczna zdolność rozdzielcza spektrometru dla linii Ag  $3d_{5/2}$  wynosiła 1,0 eV (dla energii przejścia analizatora

równej 100 eV). Spektrometr został skalibrowany zgodnie z normą ISO 15472:2010. Poziom próżni podczas pomiaru widm wynosił około  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar.

Próbki proszkowe zostały wciśnięte w blachę indową, umieszczone na dedykowanym uchwycie, odpompowane do próżni wstępnej i wprowadzone do UHV. Powierzchnia analizy wynosiła 3 mm<sup>2</sup>. Na próbce wykonano pomiary widma zbiorczego z krokiem próbkowania 0,25 eV. Krok próbkowania widma szczegółowego w wąskim zakresie wynosił 0,05 eV. Widma zostały opracowane za pomocą programu CasaXPS 2.3.15. Skala energii wiązania elektronów (BE) została skalibrowana na maksimum wzbudzenia Si 2p<sub>3/2</sub> o BE = 103,5 eV, czyli na sygnał od krystalicznej krzemionki przyjętej jako wewnętrzny wzorzec układu. Tło widm zostało przybliżone za pomocą algorytmu Shirley'a, a linie widm dopasowane za pomocą funkcji Voigt'a (złożenie funkcji Gaussa z funkcją Lorentza odpowiednio 70:30). Analizę widm wykonano za pomocą programu QUASES-IMFP-TPP2M Ver 2.2 zgodnie z S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interf. Anal. 21 (1993) 165. W procedurze rozkładu otrzymanych widm przyjęto następujące kryteria doboru parametrów: 1) najmniejsza liczba składowych, 2) szerokość połówkowa piku oparta na wartościach możliwych fizycznie dla danych pierwiastków, 3) rozdzielczość analizatora, 4) skład chemiczny próbek.

Przypisanie określonych stanów chemicznych do otrzymanych składowych wykonano w oparciu o bazę danych NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [82] oraz podręcznik Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [83].

### **2.3.1.6 Spektroskopia ICP-MS**

Spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ang. *inductively coupled plasma mass spectrometry* - ICP-MS) charakteryzuje się dużą czułością, selektywnością, niską granicą oznaczalności oraz szybkością oznaczeń.

Pomiary ICP-MS zostały przeprowadzone na kwadrupolowym spektrometrze mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej Perkin Elmer NexION 300D w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Posłużyły one do przygotowania katalizatorów platynowych z 20% zawartością platyny. Procedura przygotowania próbek do pomiaru przebiegała następująco: w pierwszym etapie próbki poddano intensywnemu mieszaniu i rozpraszaniu w ultradźwiękach przez 15 minut. Następnie pobrano 0,5 ml zawiesiny i odparowano rozpuszczalnik w 50°C (około 2 h). Po tym kroku dodano 2 ml wody królewskiej i przez czas około 40 minut ogrzewano w temperaturze bliskiej wrzenia, aż do rozpuszczenia osadu. Ostatecznie odparowano roztwór do około 0,5 ml. Tak przygotowane próbki poddano pomiarom ICP-MS.

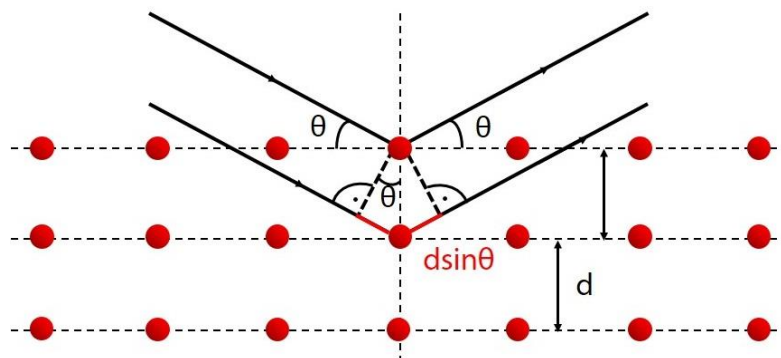
### 2.3.2 Dyfrakcja rentgenowska XRD

Dyfraktometria rentgenowska jest nieniszczącą techniką pomiarową umożliwiającą badanie struktury krystalicznej materiałów za pomocą dyfrakcji promieniowania X. Zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na strukturze krystalicznej zachodzi tylko wtedy, gdy spełnione jest prawo Bragga [84,85]:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (14)$$

gdzie:  $n$  – rząd ugięcia będący liczbą całkowitą,  $\lambda$  – długość fali padającego promieniowania rentgenowskiego,  $d_{hkl}$  – odległość międzypłaszczyznowa płaszczyzn oznaczonych wskaźnikami Millera,  $\theta$  – kąt dyfrakcji, zwany również kątem Bragga.

Wiązka dyfrakcyjna powstaje wtedy, gdy fale odbite od równoległych płaszczyzn wzmacniają się (Rys. 9). Zgodnie z prawem Bragga wzmocnienie promieniowania ugiętego na kolejnych płaszczyznach nastąpi wtedy, gdy różnica dróg optycznych będzie równa całkowitej wielokrotności  $n$  długości fali padającej  $\lambda$ . Odbicie Bragga może zachodzić jedynie dla długości fali  $\lambda \leq 2d$ . Przy znanych odległościach międzypłaszczyznowych i długości fali prawo Bragga określa kąt, pod jakim musi padać fala, aby nastąpiła interferencja konstruktywna (wzmocnienie). Oznacza to, że promienie rentgenowskie padające na kryształ dają maksima promieniowania ugiętego tylko pod pewnymi kątami padania. Zatem, zjawisko dyfrakcji rentgenowskiej ma charakter selektywny i następuje tylko wtedy, gdy wiązka promieni pada na odpowiedni zestaw równoległych płaszczyzn sieciowych pod kątem Bragga, oznaczanym jako  $\theta$ . Ze względu na to, że kąt pod którym następuje wzmocnienie jest równy kątowi padania promieniowania, zjawisko to często bywa nazywane odbiciem.



**Rys. 9** Geometria ugięcia padającej wiązki promieniowania X na płaszczyznach sieciowych o odległości  $d$  w kryształ. Kąt padania  $\theta$  definiowany jest jako kąt pomiędzy wiązką a płaszczyzną odbijającą wiązkę. Rysunek wykonany na podstawie [84].

Pomiary XRD przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej zostały wykonane w Instytucie Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk na dyfraktometrze proszkowym X'Pert PRO firmy Panalytical wyposażonym w źródło monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego  $\text{CuK}\alpha$  (1,5404 Å). Próbki badano w temperaturze pokojowej w zakresie kątów  $2\theta$  od 10 do 100°. W celu wykluczenia jakichkolwiek dodatkowych linii dyfrakcyjnych, próbki umieszczono na płycie krzemowej nie generującej tła (ang. *zero-background*).

Rozmiar nanocząstek  $\text{SnO}_2$  obliczono na podstawie równania Scherrera:

$$D_p = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (15)$$

gdzie:  $D_p$  – średni rozmiar krystalitu (nm), 0,94 – stała Scherrera (K),  $\beta$  – szerokość połówkowa analizowanego piksu (rad),  $\theta$  – kąt Bragga (rad) (kąt pod którym obserwowany jest przyjęty do obliczeń refleks),  $\lambda$  – długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego.

Otrzymane struktury krystaliczne zidentyfikowano na podstawie bazy danych JCPDS (ang. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Refleksy widoczne na dyfraktogramach nanocząstek platyny, pasują do karty JCPDS nr 87–0646, która odpowiada strukturze regularnej fcc z grupą przestrzenną  $Fm\bar{3}m$  (nr 225). Natomiast refleksy widoczne na dyfraktogramach nanocząstek renu, odpowiadające strukturze heksagonalnej renu z grupą przestrzenną  $P63/mmc$  (nr 194), pasują do kart nr 02–1437 oraz 87-0599. Dodatkowo na widmie zidentyfikowano również refleksy pochodzące od  $\text{ReO}_2$  (karta nr 73-1562) oraz  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (karta nr 71-2414). Z kolei nanocząstki tlenku cyny  $\text{SnO}_2$  krystalizują do struktury tetragonalnej z grupy przestrzennej  $P4_2/mnm$  (nr 136) (karta nr 72-1147).

### 2.3.3 Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) jest techniką używaną do badania morfologii materiałów, w tym nanomateriałów, która pozwala na bezpośrednią obserwację ich struktury na poziomie atomowym. Uzyskiwany obraz powstaje w wyniku oddziaływania emitowanej wiązki elektronów z badaną próbką. Zasada działania mikroskopu elektronowego jest podobna do zasady działania mikroskopu świetlnego w trybie prześwietlania próbki, z tą różnicą, że próbka o grubości maksymalnie 100 nm, prześwietlana jest wiązką elektronów. Elektrony charakteryzują się znacznie mniejszą długością fali, co pozwala na zwiększenie

zdolności rozdzielczej. Zgodnie ze wzorem Abby'ego dwa punkty mogą być rozróżnione przez falę, jeżeli nie leżą bliżej niż w odległości równej [86]:

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin\alpha} = \frac{0,61\lambda}{A} \quad (16)$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali,  $n$  – współczynnik załamania światła w powietrzu bądź cieczy immersyjnej,  $\alpha$  – połowa kąta rozwarcia stożka światła przechodzącego przez obiektyw,  $A = n \cdot \sin\alpha$  – apertura numeryczna.

Zatem zastosowanie wiązki elektronów pozwala na zwiększenie zdolności rozdzielczej. W mikroskopie TEM źródłem elektronów jest katoda, która w wyniku emisji polowej (ang. *field emission gun* - FEG) generuje elektrony. Wyemitowane elektrony są rozpędzane w wyniku przyciągania przez anodę (Rys. 10). Długość fali elektronów  $\lambda$  uzależniona jest od pędu, jaki osiągną elektrony pomiędzy katodą a anodą i zgodnie z równaniem de Broglie'a wynosi ona [86,87]:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (17)$$

gdzie:  $h$  – stała Plancka,  $m$  – masa elektronu,  $v$  – prędkość elektronu,  $p = mv$  – pęd elektronu. Różnica potencjałów między katodą i anodą określa napięcie przyspieszającym. Po uwzględnieniu zależności pędu od napięcia przyspieszającego wzór nr 17 przyjmuje postać:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot e \cdot U}} \quad (18)$$

gdzie:  $e$  – ładunek elektronu,  $U$  – napięcie przyspieszające.

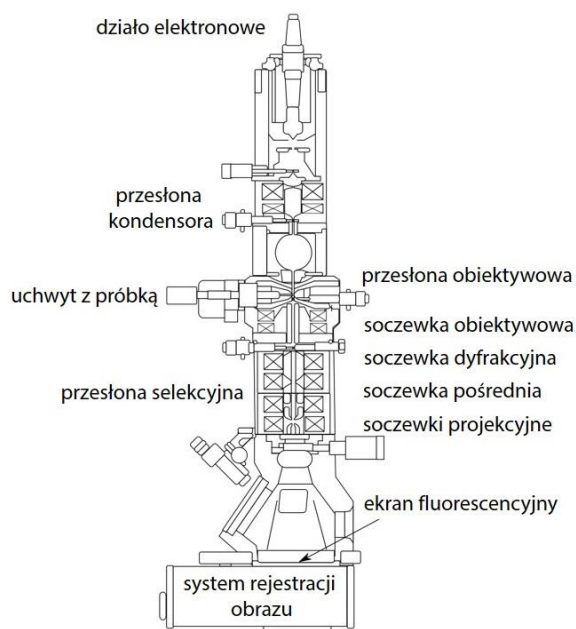
Przy dużych napięciach przyspieszających istotne jest uwzględnienie poprawki relatywistycznej:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \cdot e \cdot U \left(1 + \frac{e \cdot U}{2m_0 c^2}\right)}} \quad (19)$$

gdzie:  $m_0$  – spoczynkowa masa elektronu,  $c$  – prędkość światła. Po wprowadzeniu liczbowych wartości  $m_0$ ,  $e$ , i  $c$  otrzymujemy:

$$\lambda = \frac{1.226}{\sqrt{U (1 + 0.9788 \cdot 10^{-6}U)}} [nm] \quad (20)$$

Wyznaczone z powyższego wzoru wartości długości fali dla napięć przyspieszających: 100, 200 i 300 kV, wynoszą odpowiednio: 3,7; 2,5 i 1,97 pm [86]. Dlatego też im większe napięcie przyspieszające, tym mniejsza długość fali i lepsza rozdzielczość uzyskiwana w mikroskopie. Wyemitowany przez katodę i przyspieszony strumień elektronów jest następnie skupiany w wiązkę przez soczewki elektromagnetyczne (soczewki kondensora) i przesłony. Dzięki temu możliwa jest kontrola wielkości oświetlanego obszaru oraz zmiana biegu elektronów. Część elektronów przechodzi przez badany materiał, a następnie skupiana jest przez układ trzech soczewek: obiektywową, pośrednią i projekcyjną. W dalszej kolejności elektrony przechodzą przez przesłonę i trafiają na ekran fluorescencyjny. Pomiar odbywa się w wysokiej próżni, co jest koniecznym warunkiem powstania stabilnej wiązki elektronów. Na Rys. 10 przedstawiono schemat budowy mikroskopu TEM.



**Rys. 10** Uproszczony schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) [88].

Dodatkowo wiele mikroskopów łączy w sobie zarówno tryby pracy TEM jak i skaningowo - transmisyjny czyli STEM. W trybie STEM wiązka elektronów jest skupiana do małego punktu, który skanuje całą próbkę. Dzięki zastosowaniu detektora położonego osiowo, który rejestruje elektrony odbite pod niewielkim kątem powstaje obraz w jasnym polu. Elektrony ulegające dyfrakcji pod dużymi kątami zbierane są przez wysokokątowy, pierścieniowy detektor ciemnego pola (ang. *high angle annular dark field* - HAADF). Obrazowanie w ciemnym polu wykorzystuje rozpraszanie niekoherentne [89]. Obraz uzyskany przy pomocy detektora HAADF zawiera informację chemiczną tzn. intensywność takich obrazów jest w dużym przybliżeniu proporcjonalna do kwadratu liczby atomowej  $Z$  [89]. Oznacza to, że im wyższa liczba atomowa, tym jaśniejszy obszar składający się z tego



pierwiastka. Efekt ten jest nazywany kontrastem Z [87,89,90]. Zaletą tego trybu obrazowania jest możliwość wizualnego odróżnienia chemicznie różnych obiektów obecnych w analizowanej próbce.

Obrazy umieszczone w rozprawie doktorskiej zostały uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI wyposażonego w system skanowania STEM, detektory skaningowo-transmisyjne BF (ang. *bright field*), DF (ang. *dark field*) i HAADF, korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, filtr energii elektronów, działo elektronowe o dużej jasności X-FEG oraz spektrometr dyspersji energii EDS, znajdującego się w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. Natomiast rozkłady stężenia pierwiastków w postaci tzw. map EDX zostały wykonane w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego na transmisyjnym mikroskopie elektronowym TALOS F200X firmy FEI. Próbki do analizy STEM otrzymano przez naniesienie kilku kropli zawiesiny zdyspergowanych nanocząstek na pokrytą węglową błonką miedzianą siatkę (AGS160-3) i odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Dla każdej próbki analizowane były nanocząstki pochodzące z różnych części siatki TEM.

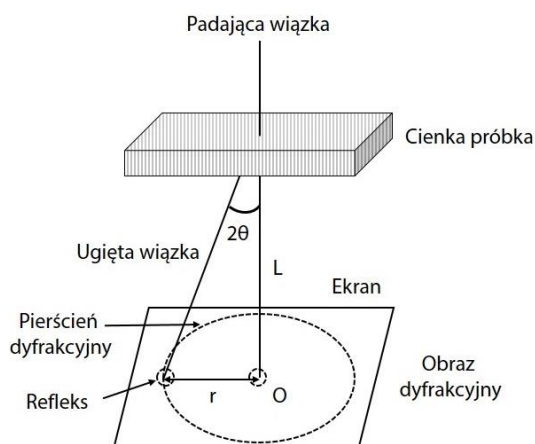
Zdjęcia w trybie klasycznym oraz wysokorozdzielcze HR-STEM wykonane przy użyciu detektora HAADF pozwoliły na zbadanie właściwości morfologicznych i strukturalnych syntetyzowanych nanocząstek. Dodatkowo obrazy HR-STEM zostały wykorzystane do wyznaczenia rozkładu wielkości poszczególnych nanocząstek, pozwoliły na obserwację ich kształtu oraz określenie, czy występuje fizyczny kontakt pomiędzy nanocząstkami Pt, Re i SnO<sub>2</sub> w przypadku dwu- i trójskładnikowych połączeń między nimi. Dla każdej z badanych próbek zmierzono średnicę około 200 cząstek znajdujących się w różnych obszarach siatki TEM.

Dodatkowo przeprowadzono pomiar dyfrakcji elektronów wybranego obszaru próbki (ang. *selected area electron diffraction* - SAED) oraz analizę składu pierwiastkowego poprzez pomiar promieniowania rentgenowskiego (detektor EDS).

### **2.3.3.1 Dyfrakcja elektronowa (SAED)**

Obrazy dyfrakcyjne zostały uzyskane w trybie klasycznym TEM. Metoda ta pozwala na uzyskanie obrazu z bardzo małego obszaru, dlatego często jest określana dyfrakcją selektywną SAED [86]. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów z badaną próbką część wiązki ulega zjawisku dyfrakcji i tworzone są wiązki ugięte. Główna część wiązki przechodzi przez próbkę bez ugięcia. W efekcie powstała dyfrakcja pozwala na otrzymanie obrazu

dyfrakcyjnego w postaci współśrodkowych pierścieni o promieniu  $r$  (odległość refleksu od plamki centralnej). Na Rys. 11 przedstawiono schemat powstawania obrazu dyfrakcyjnego.



**Rys. 11** Schemat powstawania obrazu dyfrakcyjnego przedstawiony geometrycznie, pokazujący zależność pomiędzy wiązką padającą, przechodzącą i ugiętą [91].

Bazując na Rys. 11 można wyznaczyć następującą zależność:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{r}{L} \quad (21)$$

gdzie  $\theta$  – kąt ugięcia wiązki elektronów,  $r$  – odległość refleksu od plamki centralnej, a  $L$  – długość kamery.

Ponieważ kąty ugięcia w przypadku dyfrakcji elektronowej są bardzo małe, w równaniu Bragga (nr 14) przyjmuje się, że  $\operatorname{tg} 2\theta = 2\sin\theta$  i dla  $n = 1$  powyższy wzór po przekształceniach przyjmuje postać [86,91]:

$$rd = L\lambda = C \quad (22)$$

Na jego podstawie możemy wyznaczyć wartość  $r$ . Wartość  $C = \lambda L$  jest nazywana stałą dyfrakcyjną mikroskopu. Efektywna długość kamery zależy od wybranej długości kamery przy dyfrakcji, natomiast długość fali elektronów od napięcia przyspieszającego [91].

Połączenie badań mikroskopowych z informacją krystalograficzną, jaką niosą obrazy dyfrakcyjne, pozwoliło na poszerzenie wiedzy na temat struktury badanych materiałów.

Otrzymane w pracy struktury krystaliczne zidentyfikowano na podstawie bazy danych JCPDS. Refleksy widoczne na obrazach dyfrakcyjnych nanocząstek platyny, pasują do karty JCPDS nr 01-1190, która odpowiada strukturze regularnej fcc. Natomiast refleksy widoczne na dyfraktogramach nanocząstek tlenku cyny  $\text{SnO}_2$  odpowiadające strukturze tetragonalnej

pasują do karty nr 72-1147. Z kolei, zgodnie z danymi zanalizowanymi na podstawie otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych, nanocząstki renu krystalizują do struktury heksagonalnej (karty nr 01-1231 oraz 02-1437).

### **2.3.3.2 Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX)**

Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. *energy dispersive X-ray spectrometry* - EDS lub *energy dispersive X-ray analysis* - EDX) jest techniką używaną do analizy chemicznej próbki. Opiera się ona na analizie promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego w próbce poprzez padającą na nią wiązkę elektronów wytworzonych w mikroskopie [92]. Wysokoenergetyczna wiązka wybija elektrony z wewnętrznej powłoki atomów próbki, a powstałe wolne miejsca zajmowane jest przez elektron z powłoki o wyższej energii. Różnica energii elektronów między tymi dwoma poziomami powoduje powstanie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [86]. Ponieważ energia poziomów energetycznych elektronów w atomach jest różna i charakterystyczna dla danego pierwiastka, możliwa jest analiza składu chemicznego próbki. Wszystkie informacje otrzymane przez spektrometr są następnie przetwarzane i przekształcane w widmo energii kwantów promieniowania X (liczba zliczeń w funkcji zakresu energii mierzonej w eV).

Spektroskopia EDS została wykorzystana do potwierdzenia obecności oczekiwanych nanocząstek oraz określenia składu chemicznego otrzymanych dwu (Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz Re/SnO<sub>2</sub>/C) i trójskładnikowych katalizatorów (Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C). Widma EDS zostały wykonane na transmisyjnym mikroskopie elektronowym S/TEM TITAN 80-300 FEI wyposażonym w polowe działło elektronowe FEG pozwalającym na prowadzenie obserwacji przy napięciu przyspieszającym 300 kV i zewnętrzny analizator EDAX, natomiast mapy rozkładu EDS zostały wykonane na transmisyjnym mikroskopie elektronowym TALOS F200X FEI również wyposażonym w polowe działło elektronowe FEG, ale pracującym przy napięciu przyspieszającym 200 kV wyposażonym w system 4 detektorów wbudowanych w kolumnę mikroskopu tzw. SUPER EDS. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono stosunki atomowe pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami.

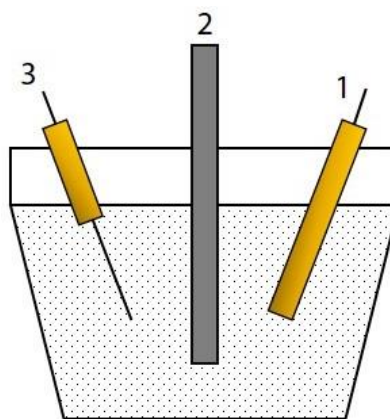
### **2.3.4 Metody elektrochemiczne**

Otrzymane połączenia nanocząstek, a w szczególności układ trójskładnikowy, wydają się być interesujące pod względem zastosowań w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem. Dlatego też przeprowadzono badania aplikacyjne otrzymanych nanostruktur pod względem

zastosowania ich w reakcji utleniania etanolu. W tym celu nanocząstki na nośniku węglowym (preparatyka opisana w rozdziale 2.2.3) wykorzystano jako pracującą elektrodę. Ponadto, w celu określenia wpływu składu otrzymanych potencjalnych katalizatorów na ich właściwości elektrochemiczne do badań wybrano kolejno Pt/C, Pt/Re/C, Pt/SnO<sub>2</sub>/C, Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C oraz porównano je do komercyjnie dostępnego katalizatora platynowego (Pt TANAKA). Jako dwie główne metody zastosowano cykliczną woltamperometrię i chronoamperometrię.

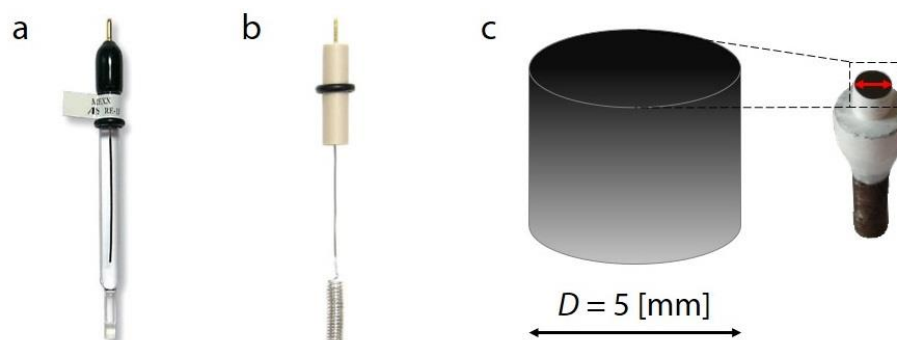
#### 2.3.4.1 Cykliczna woltamperometria (CV)

Pomiary woltamperometryczne zostały wykonane na potencjostacie BIO-LOGIC SP-200 w klasycznym trójelektrodowym układzie z elektrodą roboczą (wskaźnikową), elektrodą odniesienia (referencyjną) i elektrodą pomocniczą (przeciwelektrodą) (Rys. 12).



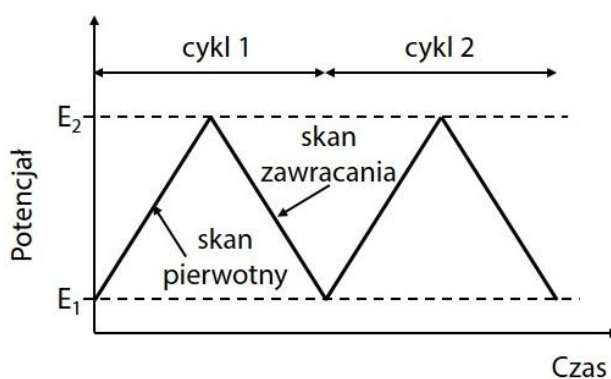
**Rys. 12** Schemat przedstawiający klasyczny zestaw pomiarowy stosowany do badań prowadzonych przy użyciu technik woltamperometrycznych: 1 – elektroda pracująca, 2 – elektroda odniesienia, 3 – elektroda pomocnicza.

Elektrodę odniesienia, względem której mierzony jest potencjał elektrody pracującej stanowiła elektroda chlorosrebrowa (Ag, AgCl|Cl<sup>-</sup>) (Rys. 13a). Elektrodę pomocniczą, która przejmuje prąd płynący przez elektrodę pracującą, zapewniając stałą wartość potencjału elektrody referencyjnej, stanowił drut wykonany z platyny (Rys. 13b). Elektrodę roboczą otrzymano poprzez nakropienie 10 μl zawiesiny katalizatora tworząc jednorodną cienką warstwę na powierzchni krążka węglowego (ang. *glassy carbon electrode* - GCE) (Rys. 13c). Naniesiona warstwa materiału aktywnego została wysuszona naturalnie w temperaturze pokojowej po odparowaniu rozpuszczalnika.



**Rys. 13** a) Elektroda chlorosrebrowa ( $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$ ), b) elektroda pomocnicza w postaci platynowego druczika, c) elektroda robocza z węgla szklistego, po lewej powiększenie krążka węglowego, na który nanoszono otrzymaną zawiesinę katalizatora (ang. *ink*).

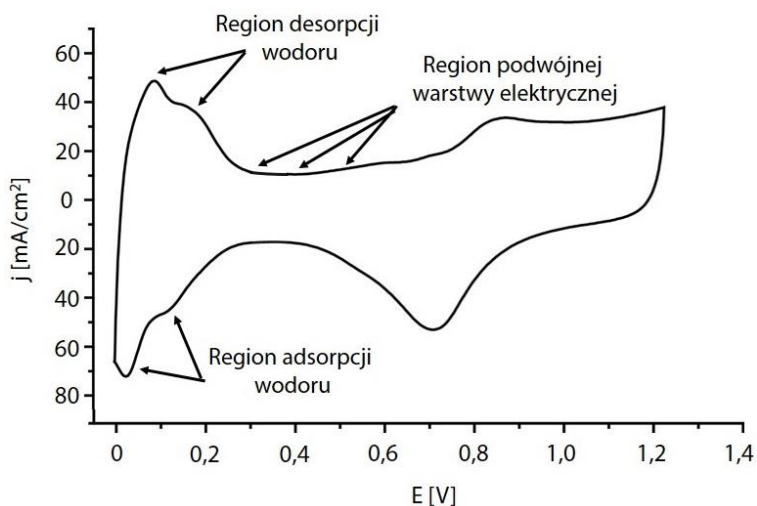
Woltamperometria cykliczna jest najczęściej stosowaną techniką prądową. W trakcie pomiaru do elektrody pracującej jest przykładany liniowo zmieniający się potencjał od wartości  $E_1$  do wartości  $E_2$ , a następnie od wartości  $E_2$  do wartości  $E_1$  ze stałą szybkością. Można więc wyróżnić przebieg pierwotny i powrotny. Natężenie prądu płynącego przez elektrodę roboczą o stałej powierzchni zależy od potencjału tej elektrody w czasie. Krzywa otrzymana w czasie pomiaru i opisująca zależność prąd – potencjał nazywana jest krzywą woltamperometryczną. Na Rys. 14 przedstawiony został przebieg zmian potencjału w czasie.



**Rys. 14** Przebieg zmian potencjału przykładanego do elektrody w woltamperometrii cyklicznej [93].

Woltamperometria cykliczna była wykonywana w zakresie potencjałów od  $-240 \text{ mV}$  do  $800 \text{ mV}$  z szybkością skanowania równą  $50 \text{ mV/s}$ . Wszystkie potencjały podane w pracy zostały przedstawione w odniesieniu do potencjału odwracalnej elektrody wodorowej (ang. *reversible hydrogen electrode* - RHE). Pomiary CV przeprowadzono w  $0,1 \text{ M}$  roztworze kwasu nadchlorowego ( $\text{HClO}_4$ ) (w dalszej części pracy określane jako krzywe CV) lub w  $0,1 \text{ M HClO}_4$  z dodatkiem  $0,5 \text{ M}$  etanolu ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (w dalszej części pracy określane jako krzywe EOR). Przed pomiarem przez roztwór elektrolitu w celu jego odtlenowania przez czas

30 minut przepuszczano argon. Delikatny strumień argonu pozostawiono również nad roztworem podczas wszystkich pomiarów. Na Rys. 15 przedstawiono przebieg krzywej woltamperometrycznej charakterystyczny dla katalizatorów zawierających w swoim składzie platynę.



**Rys. 15** Przykładowy cykliczny woltamperogram dla katalizatorów zawierających Pt, na podstawie [94]. Na krzywej CV zaznaczono charakterystyczne obszary będące przedmiotem analiz.

Wszystkie otrzymane w pracy krzywe charakteryzowały się obecnością regionu desorpcji i adsorpcji wodoru w zakresie napięć od 0 do ~ 0,3 V typowym dla katalizatorów zawierających w swoim składzie platynę [30,44,94–96]. Na podstawie otrzymanych krzywych CV przez scałkowanie powierzchni pod pikiem desorpcji wodoru [97] wyliczono powierzchnię aktywną elektrochemicznie (ang. *electrochemical active surface area* - ECSA). Zgodnie z poniższym równaniem ECSA wynosi [98–100]:

$$ECSA_{Pt} [cm^2] = \frac{Q_H [\mu C]}{210 \left[ \frac{\mu C}{cm^2} \right]} \quad (23)$$

gdzie Q to ładunek desorpcji CO wyrażony w mikrokulombach ( $\mu C$ ), który otrzymujemy dzieląc wartość całki wyliczoną z krzywej CV obszaru desorpcji przez szybkość skanowania. Wkład od podwójnej warstwy elektrycznej został usunięty poprzez wcześniejsze odjęcie pola powierzchni pod podwójną warstwą od pola powierzchni obszaru desorpcji. Zgodnie z literaturą [94,99,101] wartość 210 [ $\mu C/cm^2$ ] jest stała i związana z adsorpcją monowarstwy wodoru na platynie. Określa ona ładunek elektryczny wymagany do utlenienia monowarstwy CO zaadsorbowanej na katalizatorze. Wyliczona w ten sposób aktywna elektrochemicznie powierzchnia pozwoliła na wyliczenie aktywności właściwej (ang. *specific surface area* -

SSA), gdzie uwzględniona została ilość Pt [mg] obecna na powierzchni ( $0,196 \text{ cm}^2$ ) elektrody roboczej:

$$SSA \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{mg}_{\text{Pt}}} \right] = \frac{\text{ECSA}_{\text{Pt}} [\text{cm}^2]}{\text{mg}_{\text{Pt}}} \quad (24)$$

Wartości prądów zostały znormalizowane przez uwzględnienie wartości ECSA wyliczonych na podstawie krzywych CV oraz zawartości platyny [mg]. Powierzchnia platyny na elektrodzie roboczej wynosiła  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (ang. *platinum loading*).

Cykliczna voltamperometria poza umożliwieniem obliczenia elektrochemicznie aktywnej powierzchni katalizatora pozwala również na wyznaczenie wartości potencjału początkowego dla danej reakcji elektrochemicznej [102]. Na podstawie krzywych EOR wyznaczono początkowe wartości potencjałów (ang. *onset potential*), przy których następuje wzrost wartości gęstości prądu wskazujący na rozpoczęcie reakcji utleniania etanolu. Takie same testy elektrochemiczne zostały przeprowadzone dla komercyjnie dostępnego 48% katalizatora platynowego Pt TANAKA. Otrzymane wyniki stanowiły referencję dla katalizatorów syntetyzowanych w ramach pracy. Pomimo różnic w zawartości platyny w przypadku katalizatora komercyjnego (48%) oraz katalizatorów otrzymanych w ramach pracy (20%), dzięki znormalizowaniu wartości gęstości prądu przez uwzględnienie zawartości platyny w katalizatorze, możliwe było wiarygodne i jednoznaczne porównanie ich aktywności w reakcji EOR.

#### 2.3.4.2 Chronoamperometria (CA)

Pomiary chronoamperometryczne przeprowadzono przy stałym napięciu ( $0,45 \text{ V vs. RHE}$ ) przyłożonym do elektrod zanurzonych w roztworze  $0,1 \text{ M HClO}_4$  z dodatkiem  $0,5 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Analogicznie jak w przypadku cyklicznej voltamperometrii, przed każdym pomiarem przez roztwór elektrolitu, w celu jego odtlenowania, przez czas 30 minut przepuszczano argon, a podczas pomiaru pozostawiono delikatny strumień argonu nad roztworem. Każdy z pomiarów CA trwał 30 minut. Do opracowania danych posłużono się oprogramowaniem EC-lab® dostarczonym wraz z potencjostatem BIO-LOGIC SP-200.

## Rozdział 3. Wyniki i dyskusja

W niniejszym rozdziale zawarto opis wyników eksperymentów prowadzących do otrzymania trójskładnikowego nanokatalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C. Scharakteryzowane w tej części pracy układy stanowią część wybranych z spośród wszystkich otrzymanych w ramach rozprawy doktorskiej. Rozdział został podzielony na sześć części. W pierwszej przedstawiono wyniki prowadzące do otrzymania trójskładnikowego nanokatalizatora bezpośrednio z trzech prekursorów jednocześnie (3.1). Trzy kolejne podrozdziały zawierają opis procesu optymalizacji poszczególnych nanocząstek wchodzących w skład nanokatalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C, a mianowicie nanocząstek SnO<sub>2</sub> (3.2), Pt (3.3) oraz Re (3.4). Następnie w podrozdziale 3.5 pokazano, jak wykorzystując oddziaływania międzycząsteczkowe i potencjał elektrokinetyczny, można utworzyć podwójne, a ostatecznie potrójne kombinacje nanocząstek SnO<sub>2</sub>, Pt oraz Re. Ponadto w ostatniej części rozdziału (podrozdział 3.6) zaprezentowano wyniki badań aplikacyjnych, mające na celu zweryfikowanie możliwości zastosowania otrzymanego trójskładnikowego układu w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem.

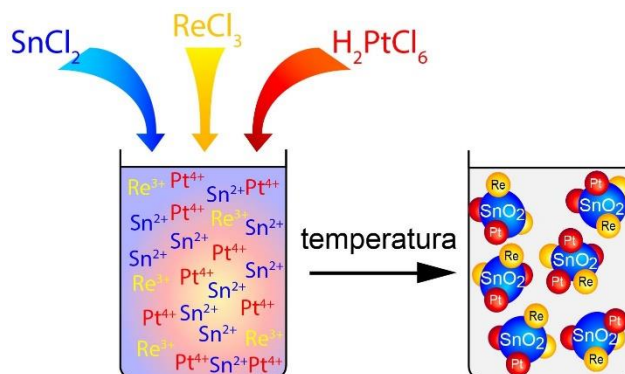
Morfologię otrzymanych struktur zobrazowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz dyfrakcji elektronowej z wybranego obszaru próbki (SAED) określona została struktura krystalograficzna. Dodatkowo do określenia składu pierwiastkowego i potwierdzenia połączeń pomiędzy wybranymi kombinacjami nanocząstek wykorzystana została spektroskopia rozpraszania energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). W celu określenia obecności grup funkcyjnych budujących molekuły wchodzące w skład otrzymanych układów, przeprowadzono badania metodą spektroskopii oscylacyjnej w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Ponadto wyznaczono potencjał elektrokinetyczny oraz rozmiar nanocząstek w roztworze za pomocą analizatora Zetasizer Nano ZS. W wybranych próbkach przeprowadzono analizę walencyjności jonów Sn, Pt oraz Re (XPS). Ostatecznie w celu sprawdzenia wydajności otrzymanych układów nanocząstek w reakcji utleniania etanolu zostały przeprowadzone badania elektrochemiczne (CV, CA).

Wszystkie omawiane w niniejszym rozdziale rezultaty badań, zostały opublikowane w trzech publikacjach z listy JCR [103–105].



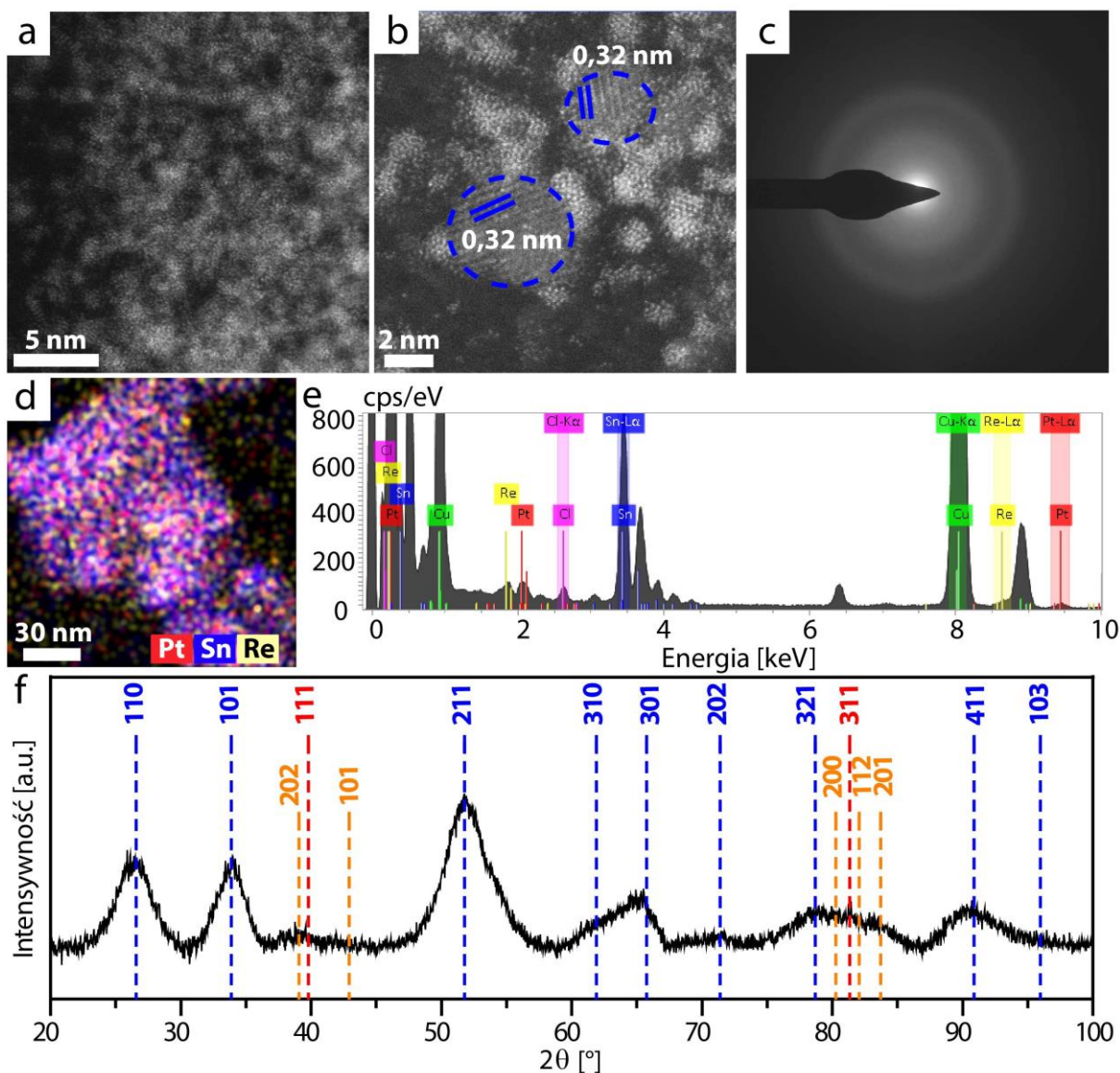
### 3.1 Synteza trójskładnikowego nanokatalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>

W celu otrzymania trójskładnikowego nanokatalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C mającego potencjalne zastosowanie w reakcji utleniania etanolu, przetestowano metodę syntezy bezpośrednio z trzech prekursorów jednocześnie [106]. W tym celu zgodnie ze schematem (Rys. 16) wykorzystano trzy prekursory metali: dwuwodny chlorek cyny (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), kwas heksachloroplatynowy (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O) oraz chlorek renu (ReCl<sub>3</sub>).



**Rys. 16** Schemat ilustrujący syntezę bezpośrednio z trzech prekursorów jednocześnie prowadzącą do otrzymania trójskładnikowego nanokatalizatora zawierającego nanocząstki Pt, Re i SnO<sub>2</sub>.

W wyniku tego procesu otrzymano nanocząstki w formie małych, sub-nanometrycznych skupisk atomowych (Rys. 17a). Na wysokorozdzielczych obrazach HAADF STEM (Rys. 17b), oprócz licznych klastrów metalicznych, zaobserwowano lokalnie występujące małe nanocząstki SnO<sub>2</sub>. Zmierzone odległości między płaszczyznami są równe 0,32 nm, co odpowiada tetragonalnej strukturze SnO<sub>2</sub> (płaszczyzna (110)). Jednak w przeważającej większości próbka składała się ze słabo skrytalizowanych klastrów. Ze względu na ich małe rozmiary i amorficzną strukturę, co potwierdzają rozmyte pierścienie na obrazie dyfrakcyjnym (Rys. 17c), pomiary odległości międzypłaszczyznowych okazały się niemożliwe. W konsekwencji nie było możliwe jednoznaczne zidentyfikowanie, czy są to klastry platyny czy renu. Dlatego też wykonano mapy EDS (Rys. 17d). Pokazały one, że zarówno Pt, Re jak i Sn są obecne w próbce i są stosunkowo równomiernie rozmieszczone. Jednak na widmie EDS oprócz sygnału od Pt, Re i Sn zauważalny jest również sygnał od chloru (Rys. 17e). Stosunkowo intensywny pik od chloru prawdopodobnie pochodzi od pozostałości prekursorów metali użytych do syntezy i sugeruje, że ReCl<sub>3</sub> został zredukowany tylko częściowo, co tłumaczyłoby również niski sygnał od Re na widmie EDS. Sygnał od Cu pochodzi z miedzianej siatki TEM, na którą została naniesiona próbka.



**Rys. 17** a) Obraz HAADF STEM prezentujący ogólną strukturę próbki syntetyzowanej z trzech prekursorów jednocześnie; b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub>; c) dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru na próbce (SAED); d) mapa chemiczna pokazująca rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków; e) widmo EDS potwierdzające obecność Pt, Re oraz Sn; f) dyfraktogram rentgenowski.

Wyniki z dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 17f), zgodnie z tym co pokazała analiza obrazów dyfrakcyjnych SAED (Rys. 17c) oraz wysokorozdzielcze obrazy HAADF STEM (Rys. 17a,b) potwierdzają, że próbka jest słabo skryształizowana. Szerokie refleksy na dyfraktogramie XRD mogą również wskazywać na obecność cząstek o rozmiarach nanometrych [71,107]. Dodatkowo, w zakresie kątów  $2\theta$  od  $37^\circ$  do  $43^\circ$  i od  $75^\circ$  do  $85^\circ$  widoczne są dwa szerokie refleksy. Jest to obszar, w którym występują zarówno refleksy od Re jak i od Pt. Dlatego też trudno jest przypisać poszczególne refleksy w tym obszarze

do konkretnych nanocząstek. Wyraźne są natomiast refleksy przy kątach  $2\theta$  równych  $26,59^\circ$ ;  $33,88^\circ$ ;  $51,79^\circ$ ;  $65,75^\circ$  i  $90,89^\circ$  odpowiadające kolejno płaszczyznom (110), (101), (211), (301) i (411) tetragonalnej struktury  $\text{SnO}_2$ , co również jest zgodne z obrazami HR-STEM (Rys. 17b). Basu i in. [22,106] otrzymali trójskładnikowy układ Pt-Re-Sn stosując metodę impregnacji, również redukując trzy prekursorzy metali jednocześnie, jednak z zupełnie innym skutkiem. Na podstawie przeprowadzonej analizy XRD połączonej z SEM oraz TEM potwierdzili otrzymanie nanostopu Pt-Sn. Ren z kolei uwidoczniła analiza EDS, jednak nie do końca jasne jest, czy powstał stop Pt-Re-Sn, czy może nanocząstki renu uformowały się niezależnie. Podobnie Bach Delpeuch i in. [36,108] otrzymali trójskładnikowy katalizator, w skład którego wchodził rod zamiast renu. Jednak w pracy nie zostało sprecyzowane w jakiej formie został on zsyntetyzowany. Okazuje się, że zastosowana w niniejszej rozprawie procedura syntezy nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. W przeciwieństwie do tego, co zostało założone na schemacie (Rys. 16), nie otrzymano nanocząstek tlenku cyny, które byłyby w fizycznym kontakcie z metalicznymi nanocząstkami Pt i Re. Owszem, na siatce TEM widoczne były pojedyncze nanocząstki tlenku cyny w otoczeniu Pt i Re (Rys. 17b), jednak w zdecydowanej większości w próbce przeważała struktura amorficzna. Jak zauważono w literaturze [16,20,21] to właśnie w miejscach fizycznego kontaktu pomiędzy poszczególnymi nanocząstkami, reakcja utleniania etanolu w potencjalnym katalizatorze przebiega najefektywniej. Próbką otrzymana przy zastosowaniu tej metody zdecydowanie odbiegała od zasugerowanego wzoru i nie zrealizowano powyższych założeń. Dlatego też zmieniono koncepcję otrzymania potencjalnego nanokatalizatora na sposób kontrolowany, łącząc zsyntezowane indywidualnie nanocząstki ze sobą, w taki sposób, aby zapewnić kontakt pomiędzy nimi. Aby osiągnąć tak wyznaczony cel, w pierwszym etapie prac skupiono się na optymalizacji właściwości morfologicznych, strukturalnych i fizykochemicznych indywidualnie zsyntetyzowanych nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , Pt oraz Re.

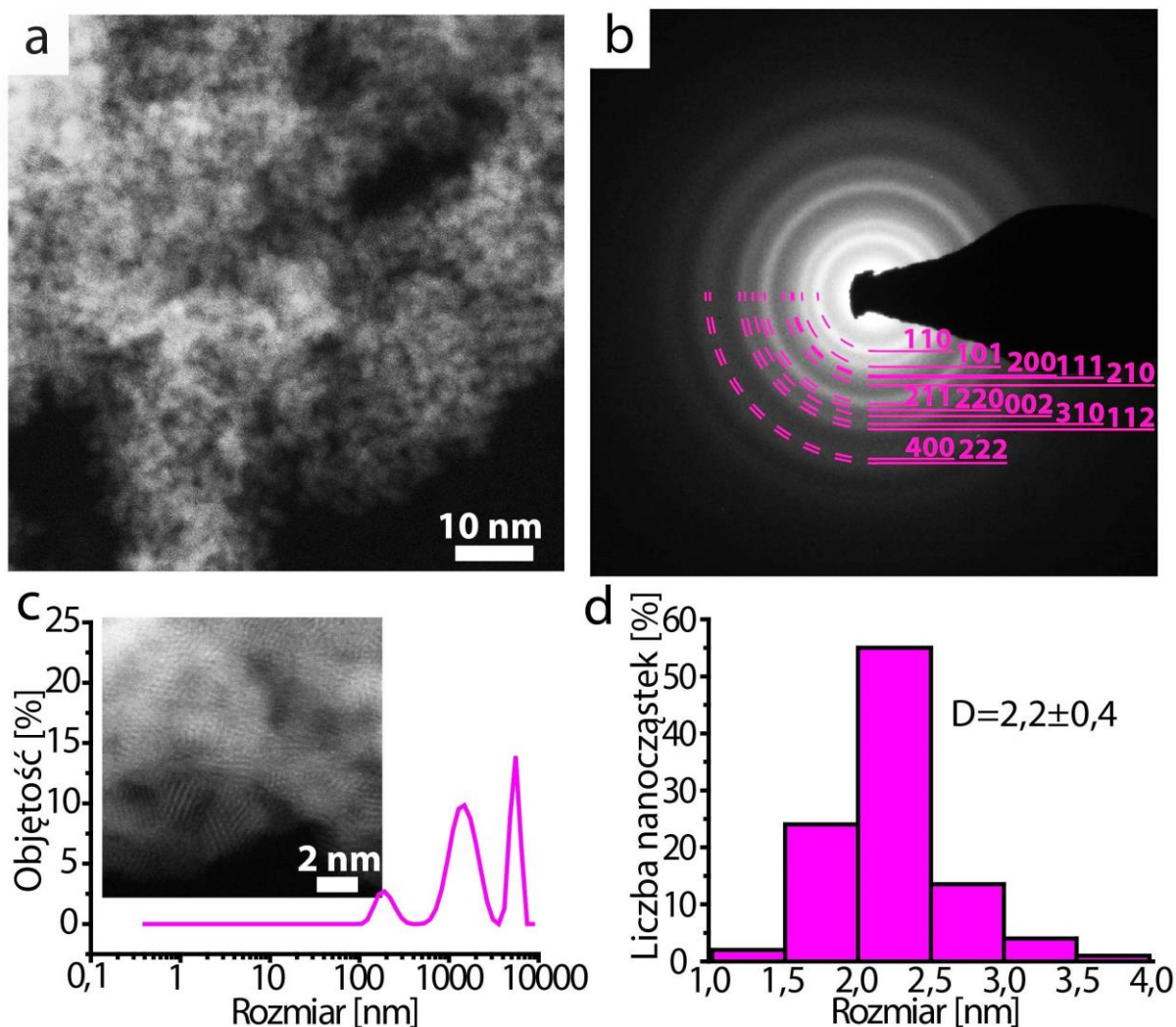
### **3.2 Morfologiczne, strukturalne i fizykochemiczne właściwości nanocząstek tlenku cyny IV ( $\text{SnO}_2$ NPs) otrzymanych trzema różnymi metodami syntezy**

Nanocząstki  $\text{SnO}_2$  syntetyzowano trzema metodami: metodą chemicznego strącania, mikrofalową oraz poliolową. W celu optymalizacji otrzymanych nanocząstek tlenku cyny zbadano wpływ zmiany poszczególnych parametrów syntezy na ich właściwości morfologiczne, strukturalne i fizykochemiczne.

### 3.2.1 Właściwości morfologiczne i strukturalne nanocząstek SnO<sub>2</sub>

#### a) Metoda chemicznego strącania

W wyniku metody chemicznego strącania otrzymano nanocząstki o rozmiarze  $d = 2,2 \pm 0,4$  nm (Rys. 18 d). Sikhwivhilu i in. [109] w swojej pracy do syntezy nanocząstek SnO<sub>2</sub> również używali powyższej metody. Jednak w ich przypadku otrzymane nanocząstki były zdecydowanie większe ( $\sim 16$  nm).



**Rys. 18** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku metody chemicznego strącania C1: a) obraz pokazujący ogólną strukturę próbki; b) zaindeksowana dyfrakcja elektronowa; c) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM wraz z rozkładem wielkości otrzymanym na podstawie pomiarów DLS; d) rozkład wielkości wyznaczony na podstawie zdjęć HRSTEM.

Zdjęcia z transmisyjnej mikroskopii elektronowej pokazują, że nanocząstki otrzymane tą metodą wykazywały bardzo duży stopień aglomeracji (Rys. 18a), co zostało również potwierdzone wynikami otrzymanymi za pomocą metody DLS (Rys. 18c). Na widmach widoczne były aglomeraty o rozmiarze ponad 100 nm. Zgodnie z literaturą [110], na tak silną

aglomerację mogły mieć wpływ jony chloru pozostałe po syntezie. Jednak mimo tak silnego stopnia zaglomerowania, na wysokorozdzielczych obrazach HAADF STEM udało się zaobserwować pojedyncze krystaliczne nanocząstki SnO<sub>2</sub> (Rys. 18c). Na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są ostre i wyraźnie zaznaczone pierścienie (Rys. 18b), które odpowiadają kolejno płaszczyznom (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (400) oraz (222) struktury tetragonalnej tlenku cyny (IV).

Pomimo dobrze zdefiniowanej struktury krystalicznej nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane metodą cytrynianową silnie agregowały, co nie pozwalało na zastosowanie ich w dalszych etapach pracy. Zaglomerowane cząstki trudno jest łączyć z innymi, ponieważ w konsekwencji stopień aglomeracji rośnie, a powierzchnia aktywna zmniejsza się, co wpływa na spadek wydajności reakcji elektrochemicznych. Dlatego też poszukiwano innych metod, które pozwoliłyby na otrzymanie nanocząstek cyny o większych rozmiarach, krystalicznych, stabilnych i niezaglomerowanych w tak silnym stopniu.

#### **b) Metoda mikrofalowa**

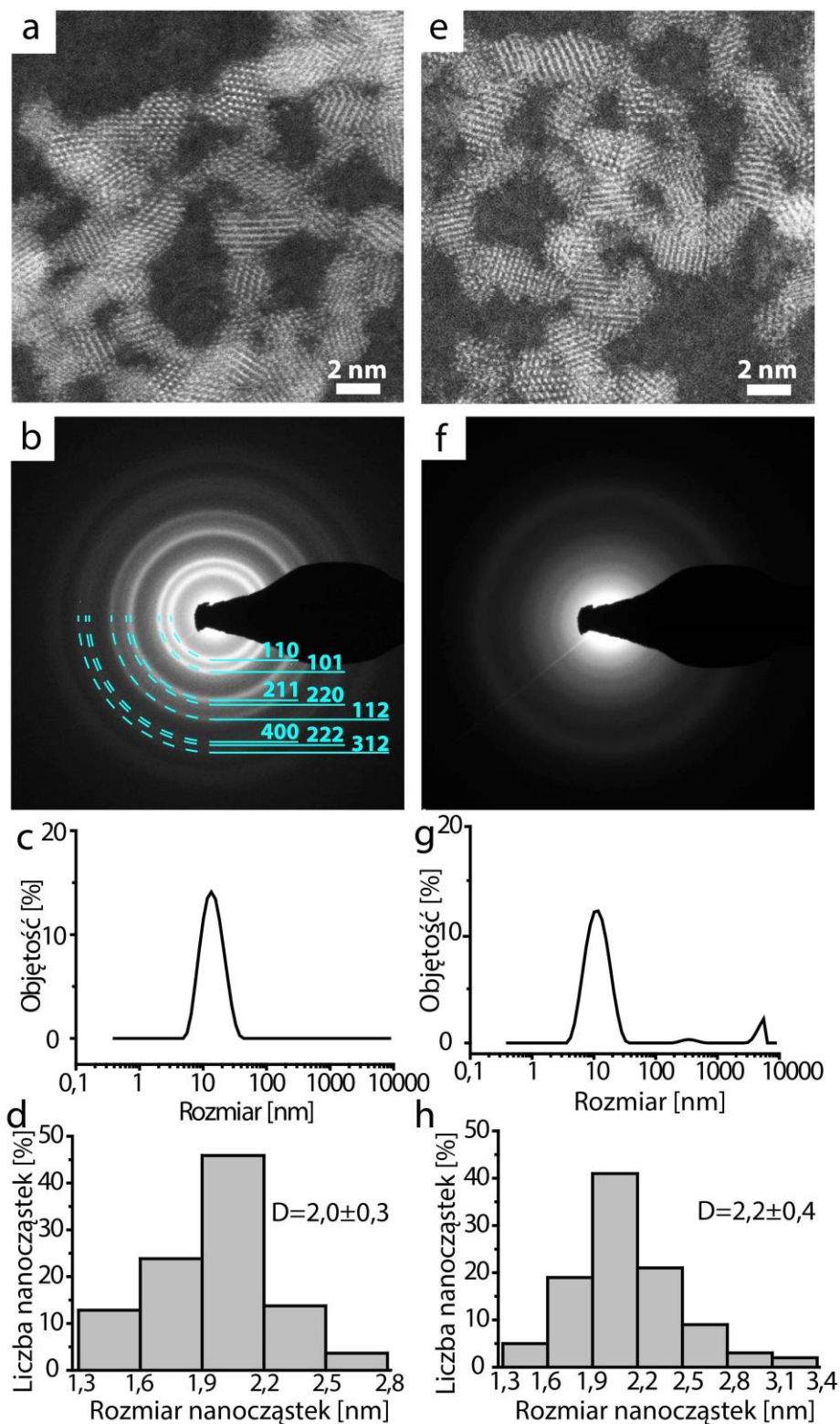
Metody syntezy wspomagane mikrofalowo stają się interesującą techniką syntezy materiałów tlenkowych. Zgodnie z literaturą, kwantowa energia mikrofal jest znacznie niższa od energii wiązań chemicznych, stąd mikrofałe nie osłabiają ani nie przerywają wiązań chemicznych. Nie powodują również przesuwania równowagi reakcji chemicznych [71]. Poza tym reakcja jest prowadzona w wodzie, która jest łatwym do usunięcia i nieszkodliwym rozpuszczalnikiem. Woda jest jednym z najlepszych rozpuszczalników w reakcjach mikrofalowych ze względu na wysoki moment dipolowy. Ponadto, z doniesień literaturowych wiadomo, że wykorzystanie metod syntezy wspomaganych mikrofalowo prowadzi do otrzymania bardzo małych krystalicznych nanocząstek SnO<sub>2</sub> w krótkim czasie [71,107]. Jest to również zgodne z wynikami otrzymanymi w pracy. Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane przy wykorzystaniu metody wspomaganej mikrofalowo, w większości przypadków, charakteryzowały się około 2 nm rozmiarem i krystaliczną strukturą.

- *Wpływ czasu syntezy na właściwości morfologiczne i strukturalne nanocząstek SnO<sub>2</sub>*

W wyniku syntezy trwającej 15 minut otrzymano nanocząstki SnO<sub>2</sub> o jednorodnym rozkładzie wielkości (Rys. 19c,d) i średnim rozmiarze  $d = 2,0 \pm 0,3$  nm wyznaczonym na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych. Zdjęcia HAADF STEM pokazały, że nanocząstki nie są zaglomerowane (Rys. 19a), co prawdopodobnie wynika z wykorzystania w syntezie kwasu cytrynowego. Pod wpływem promieniowania mikrofalowego ulega on rozkładowi

tworząc w rezultacie amorficzny węgiel, który nie tylko wspomaga szybszą reakcję tworzenia SnO<sub>2</sub>, ale także zapobiega aglomeracji poszczególnych nanocząstek, czego skutkiem są bardzo drobne nanokrystaliczne cząsteczki SnO<sub>2</sub> [72]. Powstały amorficzny węgiel poprzez pochłanianie mikrofal generuje ciepło wewnątrz w materiale, co wpływa na formowanie się nanocząstek SnO<sub>2</sub>, a dodatkowo eliminuje potrzebę zastosowania zewnętrznego źródła ciepła [72,107]. Ponadto otrzymane nanocząstki mają dobrze zdefiniowany kształt i są krystaliczne, co potwierdziła również dyfrakcja elektronowa (Rys. 19b). Na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są wyraźne pierścienie, które odpowiadają kolejno płaszczyznom (110), (101), (211), (220), (112), (400), (222) oraz (312) struktury tetragonalnej tlenku cyny (IV).

Zwiększając czas trwania reakcji z 15 min do 30 min, w roztworze zaczęły pojawiać się aglomeraty, co zostało uwidocznione na objętościowym rozkładzie wielkości otrzymanym za pomocą metody DLS, gdzie pojawiają się piki wskazujące na aglomeraty o rozmiarze około 1 μm (Rys. 19g,b). Średni rozmiar nanocząstek wyznaczony na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych wynosił  $2,2 \pm 0,4$  nm. Zaobserwowano również większe nanocząstki o rozmiarze powyżej 3 nm (Rys. 19h). Należy pamiętać, że informacje uzyskane na podstawie obrazów TEM mają charakter lokalny, dlatego dopiero DLS dostarczył informacji na poziomie globalnym uwidaczniając pojawiające się w roztworze aglomeraty. Rozmiar nanocząstek SnO<sub>2</sub> jest zbliżony do tych otrzymanych przez grupę Zhu i in. [71], ale są również prace pokazujące, że przy wykorzystaniu metod wspomaganych mikrofalowo można uzyskać znacznie większe rozmiary rzędu 20 - 50 nm [72]. Na obrazie z dyfrakcji elektronowej widoczne są rozmazane, nieostre pierścienie, co wskazywałoby na przewagę struktury amorficznej (Rys. 19d). Prawdopodobnie ogrzewanie roztworu nanocząstek przez zbyt długi czas doprowadziło do usunięcia amorficznego węgla indukując tym samym kontakt pomiędzy nanocząstkami SnO<sub>2</sub> i prowadząc do aglomeracji [72], a jednocześnie do zmian w ich strukturze krystalicznej. Można by przypuszczać, że rozmyte pierścienie na obrazie dyfrakcyjnym są wynikiem niewielkiego rozmiaru nanocząstek SnO<sub>2</sub>. Jednak, gdyby tak było podobna sytuacja miałaby miejsce na obrazie dyfrakcyjnym uzyskanym dla SnO<sub>2</sub> syntetyzowanego w czasie 15 minut (M1), bo nanocząstki te również charakteryzowały się rozmiarem około 2 nm. Dlatego też można wykluczyć wpływ rozmiaru.

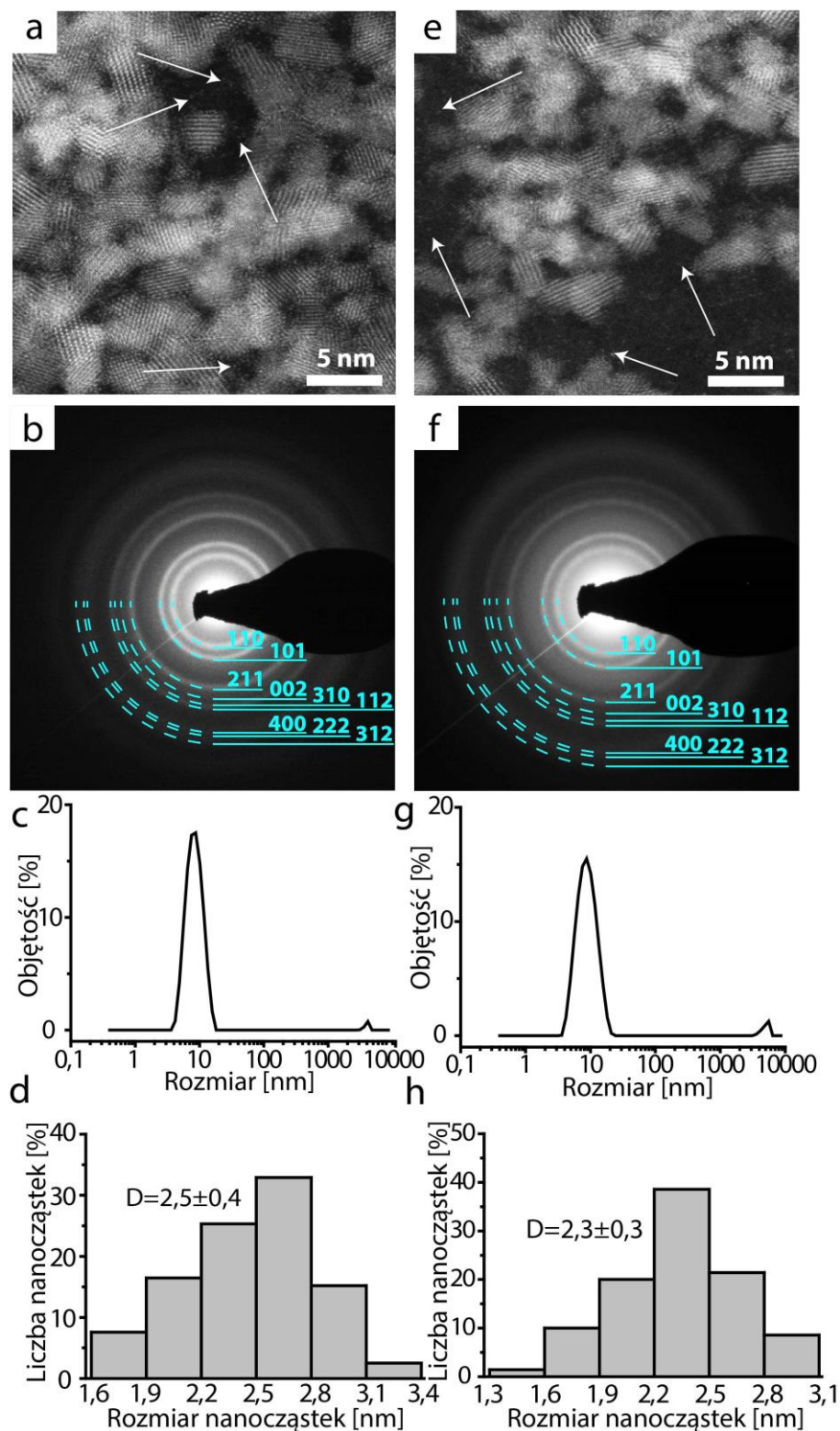


**Rys. 19** a), e) Wysokorozdzielcze obrazy HAADF STEM nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku metody wspomaganą mikrofalowo; b), f) dyfrakcje elektronowe z wybranego obszaru (SAED); c), g) rozmiar cząstek wyznaczony na podstawie udziału procentowego po objętości; d), h) rozkład wielkości uzyskany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych. W lewej kolumnie przedstawiono wyniki dla syntezy trwającej 15 minut M1 (a-d), a w prawej 30 minut M5 (e-h).

- *Wpływ stosunku prekursora cyny do reduktora na właściwości morfologiczne i strukturalne nanocząstek SnO<sub>2</sub>*

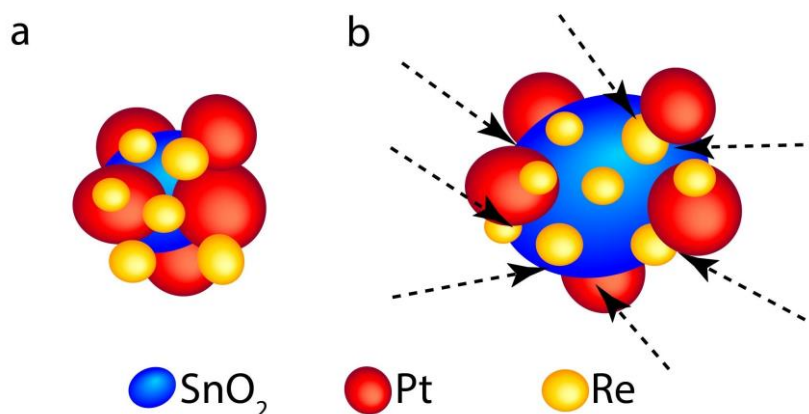
Uzyskane wyniki pokazały, że czas nie wpłynął znacząco na zwiększenie rozmiaru nanocząstek, a zatem w następnym kroku zmieniono stosunek prekursora tlenku cyny do reduktora odpowiednio do 0,9 (Rys. 20a-d) i 0,75 (Rys. 20e-h). Przy stosunku reagentów wynoszącym 0,9, nanocząstki charakteryzowały się średnim rozmiarem  $d = 2,5 \pm 0,4$  nm (Rys. 20d), natomiast przy stosunku 0,75 średnica nanocząstek wynosiła  $d = 2,3 \pm 0,3$  nm (Rys. 20h). Wielkość cząstek i udział procentowy po objętości wyznaczony na podstawie pomiarów DLS, wskazuje w obu przypadkach, na obecność w roztworze jednego rozmiaru cząstek. Rozkład jest stosunkowo jednorodny (Rys. 20c,g). Dla nanocząstek otrzymanych w obydwu syntezach dyfrakcja elektronowa wskazuje na dobrze skryształizowane nanocząstki SnO<sub>2</sub> (Rys. 20b,f). Na obu obrazach dyfrakcyjnych widoczne są ostre wyraźnie zaznaczone pierścienie. Zaobserwowana struktura, identycznie jak w przypadku nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku poprzednich syntez, odpowiada strukturze tetragonalnej tlenku cyny (IV). Na wysokorozdzielczych obrazach HAADF STEM widoczne są małe, krystaliczne około 2 nm nanocząstki tlenku cyny (Rys. 20a,e). Zwiększenie stosunku reagentów z całą pewnością wpłynęło na zwiększenie rozmiaru nanocząstek, jednak w wielu miejscach na siatce TEM zaobserwowano liczne oderwane i poszarpane fragmenty cząstek oraz małe wolne klastry atomów, które zaznaczono białymi strzałkami (Rys. 20a,e). Prawdopodobnie jest to wynik zastosowania zbyt dużego stężenia prekursora.





**Rys. 20** a), e) Wysokorozdzielcze obrazy HAADF STEM nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku metody wspomaganiej mikrofalowo; b, f) dyfrakcje elektronowe z wybranego obszaru (SAED); c), g) rozmiar cząstek wyznaczony na podstawie pomiarów DLS; d), h) rozkład wielkości uzyskany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych. W lewej kolumnie przedstawiono wyniki dla stosunku reagentów 0,9 M3 (a-d), a w prawej 0,75 M4 (e-h).

Podsumowując, wykorzystując metodę mikrofalową, udało się otrzymać niezaglomerowane, krystaliczne nanocząstki  $\text{SnO}_2$  o stosunkowo jednorodnym rozkładzie wielkości. Pomimo tego, że metoda ta zapewnia efektywny i szybki sposób na przygotowanie krystalicznych nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , niestety ich rozmiar był zbyt mały, aby mogły zostać wykorzystane w dalszych badaniach, mających na celu zastosowanie ich jako jednego ze składników wchodzących w skład potencjalnego nanokatalizatora. W badaniach dążono do otrzymania większych, około 5 nm nanocząstek tlenku cyny, ponieważ zgodnie ze schematem (Rys. 21) pozwoliłoby to na uzyskanie możliwie jak największej liczby miejsc kontaktu pomiędzy nanocząstkami. Dodatkowo zastosowany w syntezie kwas cytrynianowy, jako związek organiczny, może zostać zaadsorbowany na powierzchni nanocząstek i spowodować spadek wydajności reakcji utleniania etanolu, jeżeli takie nanocząstki zostaną zastosowane jako jeden ze składników katalizatora.



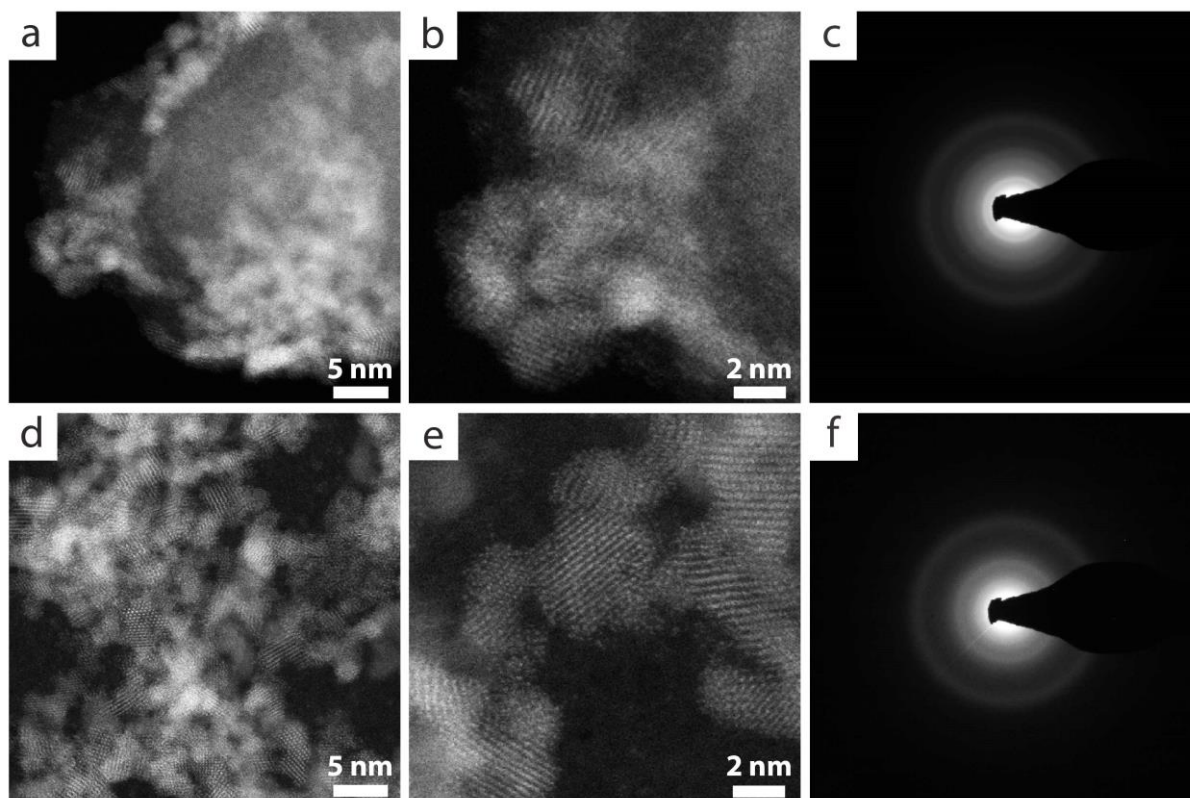
**Rys. 21** Schemat ilustrujący: a) mniejsze 2 nm nanocząstki  $\text{SnO}_2$  oraz b) większe 5 nm nanocząstki  $\text{SnO}_2$  otoczone metalicznymi nanocząstkami Pt i Re. Czarnymi przerywanymi strzałkami zaznaczono miejsca fizycznego kontaktu pomiędzy poszczególnymi składnikami.

### c) metoda polioliowa

W związku z powyższym podjęto próbę syntezy nanocząstek tlenku cyny powszechnie znaną i stosowaną w literaturze metodą polioliową [15,17,70,111–113]. Szerokie wykorzystanie tej metody wynika z wielu zalet jakie oferuje zastosowanie glikolu etylenowego jako rozpuszczalnika. Jego wysoka temperatura wrzenia pozwala otrzymać skryształizowane materiały jeszcze w fazie ciekłej, bez konieczność późniejszej obróbki termicznej, która często skutkuje niekontrolowanym wzrostem rozmiaru nanocząstek i powoduje ich aglomerację [113]. Dodatkowo metody oparte na rozpuszczalnikach polioliowych pozwalają na otrzymanie nanocząstek o jednorodnym rozkładzie wielkości oraz nie wymagają obecności dodatkowych stabilizatorów ograniczających aglomerację cząstek, ponieważ już sam glikol etylenowy pełni funkcję stabilizacyjną [111,112].

W celu optymalizacji nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą polioliową zbadano wpływ czasu reakcji, ilości użytego prekursora, objętości rozpuszczalnika przy zachowaniu stałej ilości prekursora oraz obecności wody w rozpuszczalniku na ich właściwości fizykochemiczne. Jeżeli w opisie nie zaznaczono inaczej, syntezy przeprowadzono w środowisku kwasowym oraz przy stałym stosunku wody do glikolu [H<sub>2</sub>O]/[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>] = 0,02.

- *Wpływ czasu na właściwości morfologiczne i strukturalne nanocząstek SnO<sub>2</sub>*

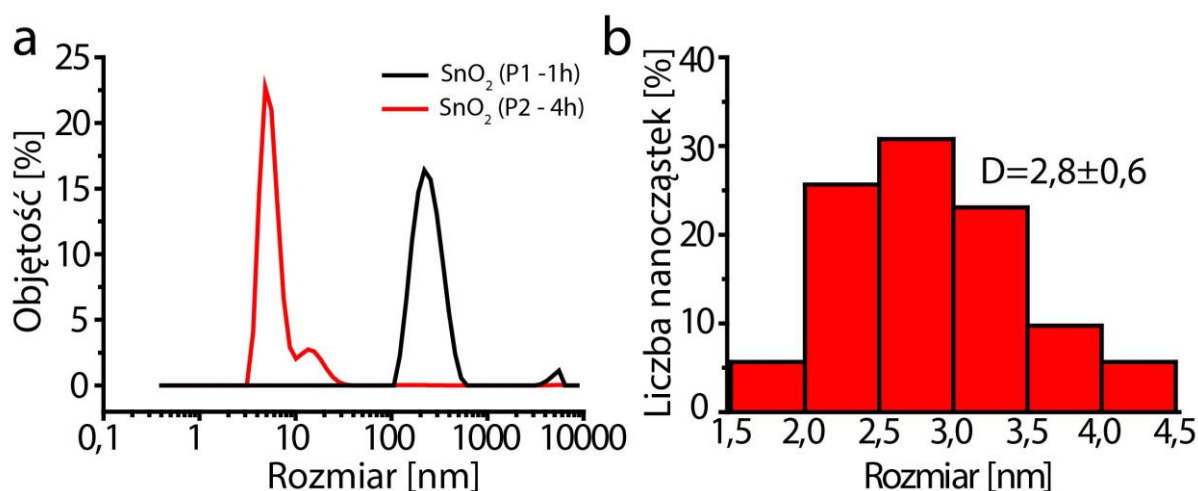


**Rys. 22** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku syntezy metodą polioliową: a), d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b), e) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz c), f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy trwającej 1 h – P1 (a-c); a w dolnym 4 h – P2 (d-f).

Na Rys. 22 przedstawiono jak zmieniła się morfologia nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą polioliową w zależności od czasu trwania syntezy. Nanocząstki otrzymane w czasie syntezy trwającej godzinę wykazywały silną aglomerację – rozmiary aglomeratów były większe niż 100 nm. Potwierdziły to wyniki z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (Rys. 22a) oraz spektroskopii korelacji fotonów (Rys. 23a – czarna linia). Pomimo licznych aglomeratów udało się zaobserwować małe skupiska krystalicznych nanocząstek SnO<sub>2</sub> o rozmiarze około 2 nm (Rys. 22b). Wydłużenie czasu syntezy spowodowało pojawienie się cząstek o mniejszym stopniu aglomeracji. Na zdjęciach

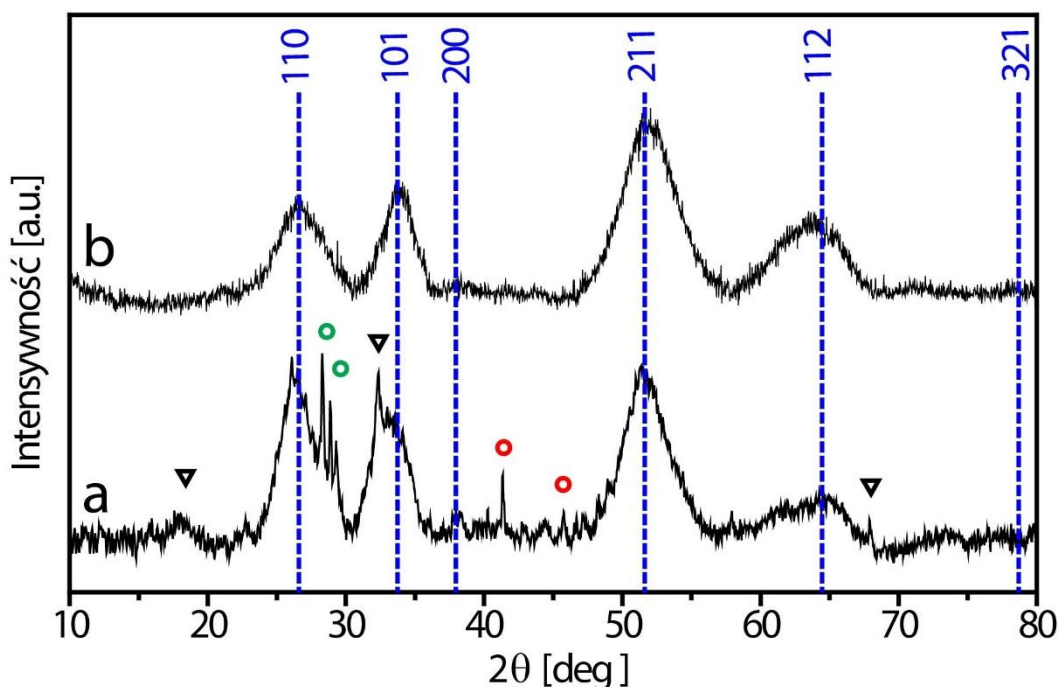
wysokorozdzielczych widoczne są pojedyncze, krystaliczne, około 3 nm nanocząstki (Rys. 22e). Natomiast wyniki z DLS wskazują na ich większy rozmiar (Rys. 23a – czerwona linia). Rozbieżność wyników otrzymanych z pomiarów TEM i DLS wynika z metody pomiaru. Na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych pomiar dokonywany jest bezpośrednio, nie ma na niego wpływu otoczenie analizowanych nanocząstek. Natomiast w technice DLS mierzona jest prędkość ruchów Browna cząstek próbki. Na tej podstawie wyznaczana jest tzw. średnica hydrodynamiczna nanocząstki, a więc mierzona jest ona razem z otoczką rozpuszczalnika [68,69]. W związku z tym uzyskane wyniki mogą różnić się od tego, co zostało zaobserwowane przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej. Na podstawie pomiarów DLS mierzone cząstki zawsze będą większe.

W przypadku wydłużenia czasu trwania reakcji do 4 h nie zaobserwowano żadnych znaczących zmian na obrazach dyfrakcyjnych (Rys. 22c,f). Może to być spowodowane dwoma czynnikami: zbyt niską temperaturą lub zbyt krótkim czasem reakcji, co bezpośrednio wpływa na zarodkowanie i wzrost nanocząstek. Ponieważ temperatura reakcji jest ograniczona przez temperaturę wrzenia rozpuszczalnika stosowanego w syntezie, zakłada się, że wydłużenie czasu reakcji powinno skutkować zredukowaniem większości użytego prekursora cyny, a w konsekwencji prowadzić do poprawy krystaliczności nanocząstek [114]. Zastosowany czas okazał się niewystarczający, jednak po modyfikacji ilości użytego prekursora i wydłużeniu syntezy o kolejną godzinę osiągnięto założony cel, co zostało pokazane w kolejnym podpunkcie rozdziału. Należy jednak zaznaczyć, że niska intensywność pierścieni na obrazie dyfrakcyjnym może również wynikać z małego rozmiaru nanocząstek SnO<sub>2</sub> [71].



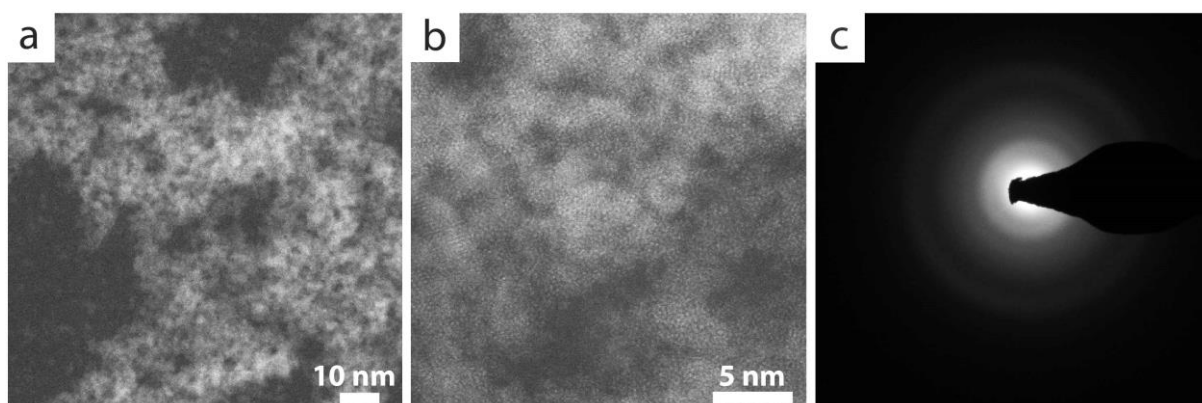
**Rys. 23** a) Rozkład wielkości nanocząstek otrzymany na podstawie pomiarów DLS: czarna linia dla syntezy trwającej 1h (P1), a czerwona dla 4h (P2); b) rozkład wielkości SnO<sub>2</sub> otrzymanego w syntezie trwającej 4h (P2) na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych.

W celu uzupełnienia badań strukturalnych wykonane zostały również pomiary XRD (Rys. 24). Wyniki z dyfrakcji rentgenowskiej pokazują, że otrzymane nanocząstki krystalizują do struktury tetragonalnej grupy przestrzennej  $P4_2/mnm$  (nr 136). Szerokie refleksy na obu dyfraktogramach wskazują na obecność cząstek o rozmiarach nanometrowych. Wyliczony na podstawie dyfraktogramów średni rozmiar nanocząstek  $\text{SnO}_2$  otrzymanych w czasie syntezy trwającej 1h wynosi  $2,4 \pm 0,1$  (wyliczony na podstawie refleksu (211)), natomiast w przypadku wydłużenia czasu do 4h jest równy  $2,3 \pm 0,3$  (wyliczone na podstawie refleksów (110) oraz (211)). Otrzymane wyniki zgadzają się z pomiarami wykonanymi na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych (Rys. 22b, e, Rys. 23b). Dodatkowo dyfraktogram rentgenowski dla nanocząstek syntetyzowanych przez 1 h zawiera znacznie więcej szumów, co wskazuje na heterogeniczny rozmiar nanokrystalitów. Obserwowane na dyfraktogramie a) ostre refleksy mogą wskazywać na obecność większych nanocząstek wielkości  $\sim (3-6)$  nm, bądź zgodnie z danymi z bazy danych JCPDS mogą to być refleksy odpowiedzialne za występowanie nieprzereagowanego, ze względu na zbyt krótki czas syntezy, chloreku cyny (II), chloreku cyny (IV) czy też mogą to być refleksy pochodzące od  $\text{SnO}$  (Rys. 24a). Wydłużenie czasu syntezy pozwoliło na otrzymanie produktu końcowego  $\text{SnO}_2$  bez zanieczyszczeń w postaci pozostałości chloreku cyny (Rys. 24b).



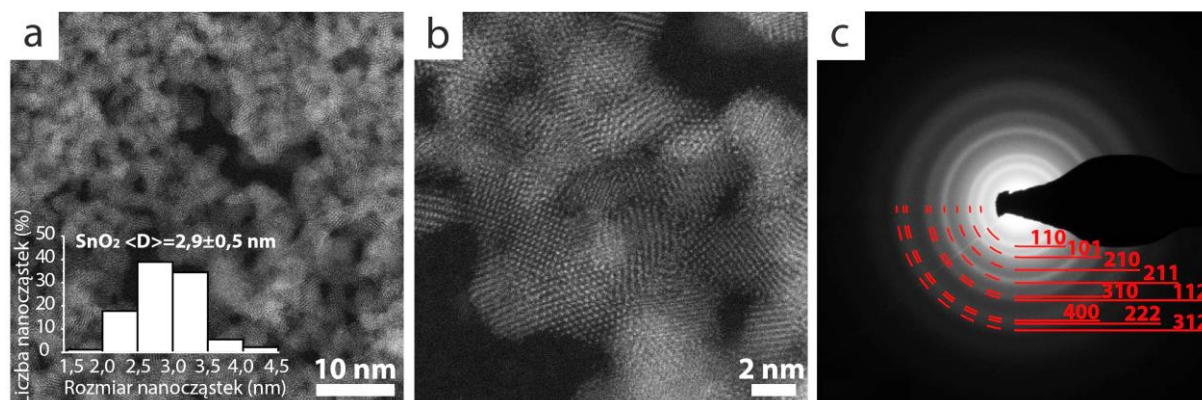
**Rys. 24** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanocząstek  $\text{SnO}_2$  syntetyzowanych metodą: a) polioliwą P1 oraz b) polioliwą z wydłużonym czasem grzania P3. Niebieskie linie przerywane wskazują położenie refleksów dla struktury tetragonalnej  $\text{SnO}_2$ . Dodatkowo trójkątem ( $\nabla$ ) oznaczono refleksy pochodzące od  $\text{SnO}$ , czerwonym okręgiem ( $\circ$ ) od  $\text{SnCl}_2$  oraz zielonym okręgiem ( $\circ$ ) od  $\text{SnCl}_4$ .

Chcąc poprawić stopień krystaliczności syntezowanych nanocząstek, przed dodaniem prekursora podgrzano rozpuszczalnik do 190°C zachowując ten sam czas syntezy. Wyniki tego eksperymentu zostały zaprezentowane na Rys. 25. Na obrazach HAADF STEM nie zaobserwowano krystalicznych nanocząstek (Rys. 25a,b), co zostało również potwierdzone przez dyfrakcję elektronową (SAED) (Rys. 25c). Otrzymane nanocząstki tworzyły silnie zaglomerowaną grupę, w której ciężko było wyróżnić granice pomiędzy nimi.



**Rys. 25** a, b) Zdjęcia HAADF STEM oraz c) dyfrakcja elektronowa nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku syntezy metodą polioliową P5 po wcześniejszym podgrzaniu rozpuszczalnika.

- *Wpływ ilości użytego do syntezy prekursora Sn*

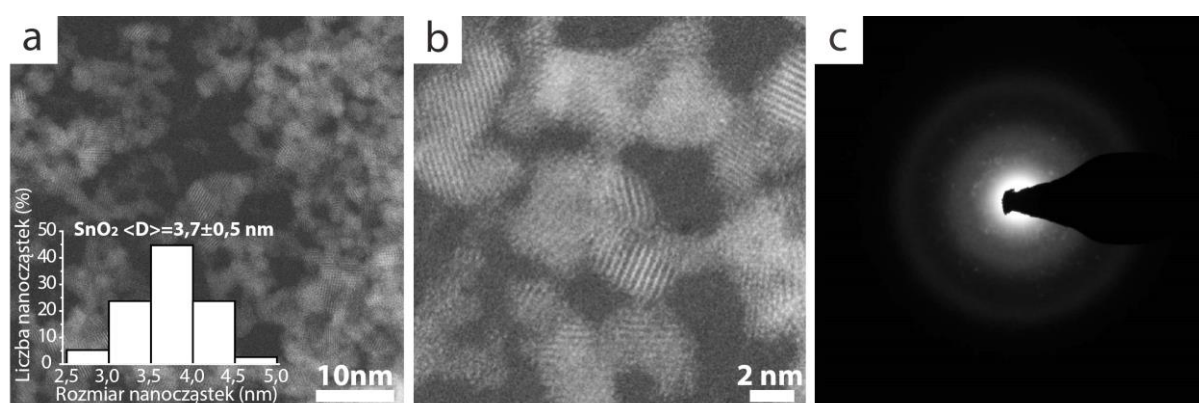


**Rys. 26** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku syntezy metodą polioliową P3 po zwiększeniu ilości prekursora: a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz c) dyfrakcja elektronowa.

Po zwiększeniu ilości prekursora metalu, otrzymano krystaliczne nanocząstki SnO<sub>2</sub> z widocznymi granicami pomiędzy nimi (Rys. 26a,b). Dyfrakcja elektronowa również potwierdziła wysoki stopień krystaliczności (Rys. 26c) badanego materiału w porównaniu z syntezami prowadzonymi w funkcji czasu (Rys. 22c,f). Ostre pierścienie na obrazie dyfrakcyjnym zostały przypisane kolejno płaszczyznom (110), (101), (210), (211), (310),

(112), (400), (222) oraz (312) struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub>. Prawdopodobnie jest to wynik wydłużenia czasu syntezy o godzinę (przetrzymanie w 130°C). Obserwacje TEM pokazały, że rozmiar nanocząstek pozostał stały – około 3 nm (Rys. 26a), mimo tego, że w literaturze zauważono, że zwiększenie stężenia prekursora wpływa na zwiększenie rozmiaru [113]. Dążąc do zwiększenia rozmiaru otrzymanych nanocząstek w kolejnym eksperymencie zwiększono objętość rozpuszczalnika.

- *Wpływ zmiany objętości rozpuszczalnika na właściwości morfologiczne i strukturalne SnO<sub>2</sub>*



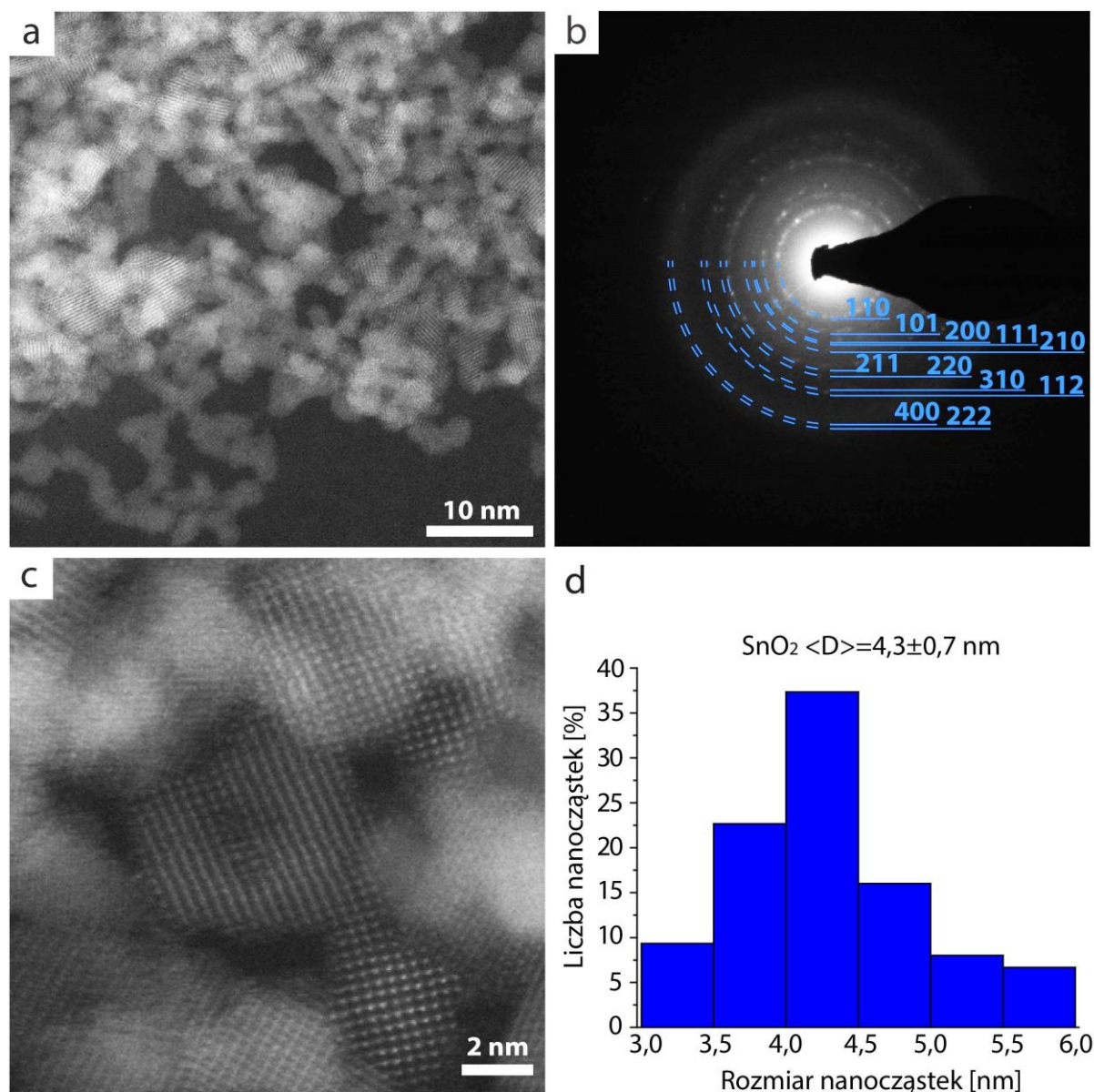
**Rys. 27** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku syntezy metodą poliolową P6 w zwiększonej objętości rozpuszczalnika: a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz c) dyfrakcja elektronowa.

Zgodnie z założeniem po zwiększeniu objętości rozpuszczalnika, średnica nanocząstek wzrosła do  $3,7 \pm 0,5$  nm (Rys. 27a) i nie były one zaglomerowane (Rys. 27a,b). Niestety dyfrakcja elektronowa otrzymanych nanocząstek składała się z dwóch nieostrych pierścieni, co wskazywałoby na przewagę struktury amorficznej (Rys. 27c), bądź też mogło wynikać ze wspomnianego już wcześniej bardzo małego rozmiaru nanocząstek.

- *Wpływ pH roztworu na właściwości morfologiczne i strukturalne SnO<sub>2</sub>*

W celu dalszej optymalizacji i otrzymania nanocząstek o większym rozmiarze, ale jednocześnie przy zachowaniu krystalicznej struktury, zmodyfikowano warunki syntezy zachowując zwiększoną objętość rozpuszczalnika i ilość prekursora, ale prowadząc reakcje w pH = 11 oraz pH = 6 (okolice punktu izoelektrycznego dla SnO<sub>2</sub>) [104]. Dodatkowo podczas syntezy przetrzymano roztwór w temperaturze 130°C przez godzinę, co już we wcześniejszych syntezach wpłynęło na poprawę krystaliczności. Jiang i in. [70] w swojej pracy zauważyli, że wielkość cząstek zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości pH,

a po przekroczeniu  $\text{pH} = 7$ , mimo trwającej sześć godzin syntezy w roztworze nie zaobserwowano obecności nanocząstek. Niezależnie od doniesień literaturowych, w przypadku eksperymentów prowadzonych w ramach pracy, zauważono, że mimo silnie zasadowego  $\text{pH}$  w roztworze wykształciły się nanocząstki  $\text{SnO}_2$ .



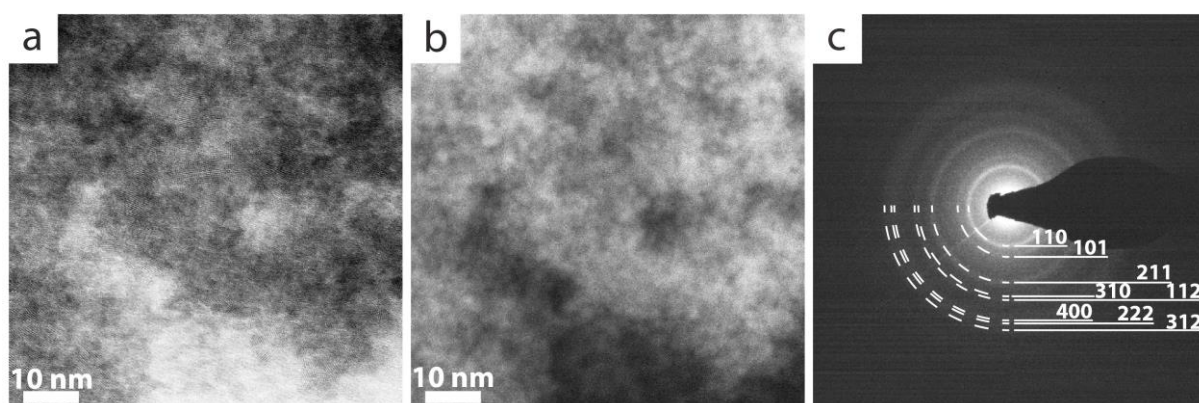
**Rys. 28** Nanocząstki  $\text{SnO}_2$  otrzymane w wyniku metody polioliowej P7: a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b) dyfrakcja elektronowa z zaindeksowanymi płaszczyznami; c) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz d) rozkład wielkości uzyskany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych.

W wyniku syntezy przeprowadzonej przy zasadowym  $\text{pH} = 11$  otrzymano niezaglomerowane nanocząstki  $\text{SnO}_2$  (Rys. 28a). Na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są ostre i wyraźnie zaznaczone pierścienie, które odpowiadają kolejno płaszczyznom (110), (101),



(200), (111), (210), (211), (220), (310), (112), (400) oraz (222). Zaobserwowana struktura odpowiada strukturze tetragonalnej tlenku cyny (IV) należącego do grupy przestrzennej  $P4_2/mnm$  (nr 136). Na wysokorozdzielczych obrazach HAADF STEM widoczne są nanocząstki o rozmiarze około 5 nm (Rys. 28c). Rozkład wielkości uzyskany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych pokazał, że zmiana pH syntezy na zasadowe doprowadziła do otrzymania większych nanocząstek o średnim rozmiarze  $4,3 \pm 0,7$  nm (Rys. 28d), w przeciwieństwie do tego co zostało opisane w literaturze [70].

Synteza przy pH wynoszącym około 6 doprowadziła do otrzymania zdecydowanie mniejszych i silniej zaglomerowanych nanocząstek (Rys. 29a,b). Na dyfrakcji widoczne są wyraźnie zarysowane pierścienie (Rys. 29c), ale nie są one tak ostre jak w przypadku syntezy przeprowadzonej w środowisku zasadowym. Jak wynika z literatury [104] są to okolice punktu izoelektrycznego otrzymanych nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , co mogło mieć wpływ na tak silną aglomerację.

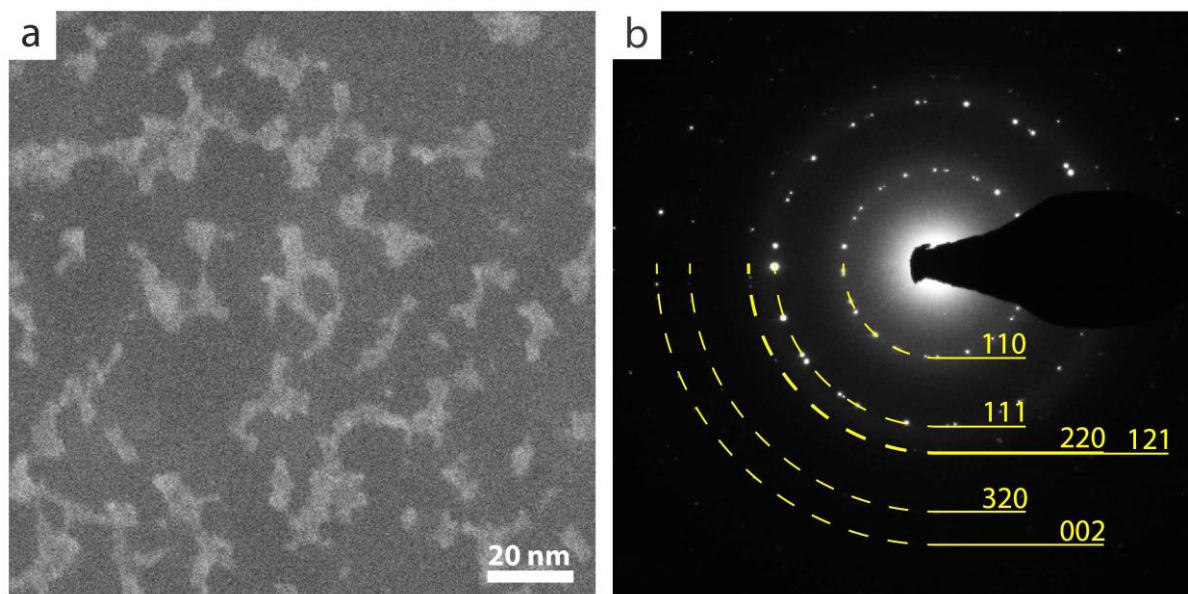


**Rys. 29** a, b) Zdjęcia HAADF STEM oraz c) dyfrakcja elektronowa nanocząstek  $\text{SnO}_2$  otrzymanych w wyniku syntezy metodą poliolową P8 przy pH = 6 (okolice punktu izoelektrycznego dla  $\text{SnO}_2$ ).

- *Wpływ obecności wody w rozpuszczalniku na właściwości morfologiczne i strukturalne  $\text{SnO}_2$*

Po zaobserwowaniu różnic pomiędzy wynikami z eksperymentów przeprowadzonych w ramach pracy, a wynikami dostępnymi w literaturze, zbadano również wpływ obecności wody w rozpuszczalniku (glikolu) na proces tworzenia się nanocząstek  $\text{SnO}_2$ . Syntezę przeprowadzono bez dodania wody do rozpuszczalnika. Na obrazach z mikroskopii elektronowej (Rys. 30a) widoczny jest chlorek cyny użyty jako prekursor do syntezy, co potwierdzono za pomocą dyfrakcji elektronowej (Rys. 30b). Mimo tego, że synteza była prowadzona przez 6 h, w roztworze nie zaobserwowano nanocząstek  $\text{SnO}_2$ . W tym przypadku otrzymane wyniki są zgodne z tym co zostało wcześniej zaobserwowane w literaturze [70].

Potwierdzono, że do wytworzenia nanocząstek wymagana jest minimalna obecność wody w roztworze.



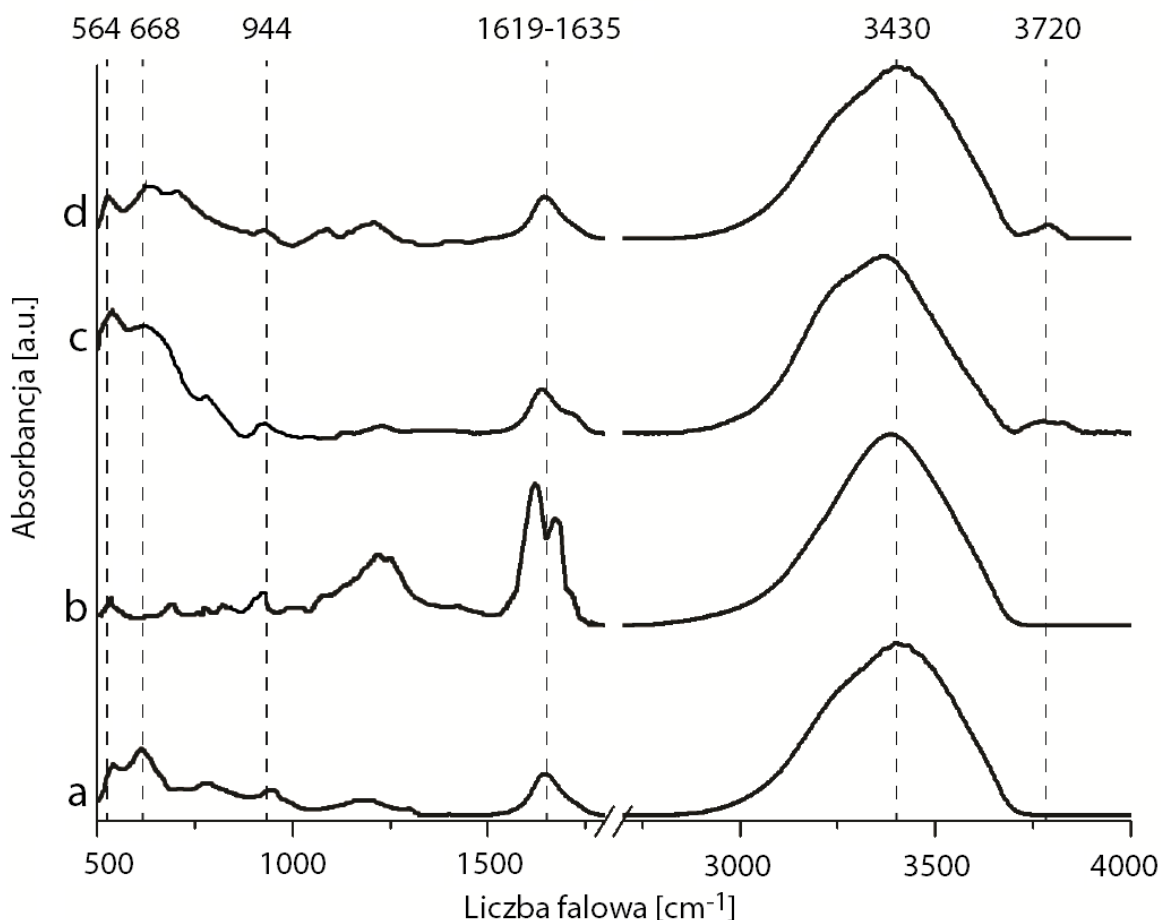
**Rys. 30** a) Obraz HAADF STEM oraz c) dyfrakcja elektronowa nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku syntezy metodą polioliową P4 prowadzoną bez użycia wody. Na obrazie zaindeksowane zostały płaszczyzny charakterystyczne dla chlorku cyny SnCl<sub>2</sub>.

### 3.2.2 Właściwości fizykochemiczne nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych trzema metodami syntezy

W celu określenia wartościowości cyny (Sn) oraz obecności produktów pośrednich w zsyntetyzowanych nanocząstkach tlenku cyny, wykonano pomiary spektroskopowe w zakresie średniej podczerwieni (400 cm<sup>-1</sup> – 4000 cm<sup>-1</sup>). W otrzymanych widmach zwrócono uwagę na obecność maksimów absorpcji odpowiadających drganiom: SnO (tlenek cyny (II)), SnO<sub>2</sub> (tlenek cyny (IV)), Sn(OH)<sub>4</sub> (wodorotlenek cyny (IV)) oraz wodorotlenowych grup OH pochodzących z H<sub>2</sub>O oraz SnCl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### a) Metoda mikrofalowa

Z widm FTIR wynika, że we wszystkich zsyntetyzowanych nanocząstkach SnO<sub>2</sub> występuje cyna czterowartościowa, o czym świadczą maksima przy wartości liczby falowej 944 cm<sup>-1</sup>. Najwyższą wartość absorpcji przy liczbie falowej 944 cm<sup>-1</sup> obserwuje się dla nanocząstek otrzymanych w czasie 30 minut (synteza M5) o strukturze widocznej na Rys. 19e-h (Rys. 31b). Najwyższa ilość produktu końcowego jakim jest SnO<sub>2</sub> wynika najprawdopodobniej z wydłużonego czasu syntezy. Niemniej jednak nanocząstki otrzymane przy tych parametrach syntezy okazały się być słabiej skryształizowane (Rys. 19f).



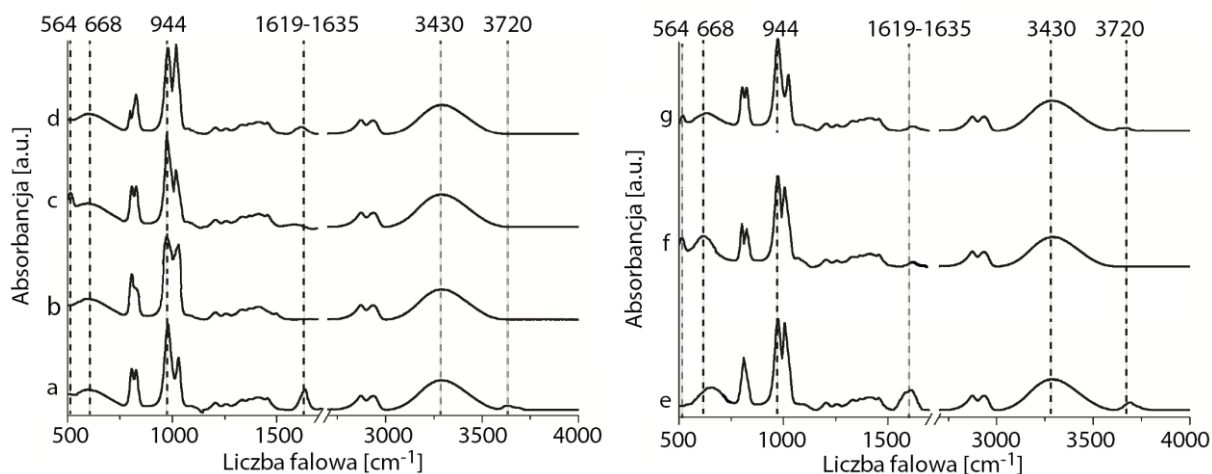
**Rys. 31** Zestawienie widm FTIR dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą mikrofalową: a) M1; b) M5; c) M3; d) M4.

Dodatkowo dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku syntez M1 i M5 przy stosunku reagentów 3:5 (Rys. 19, Rys. 31a,b), nie obserwuje się pików przy wartości liczby falowej 3720 cm<sup>-1</sup> odpowiadającego drganiom OH pochodzącym z H<sub>2</sub>O zaadsorbowanej na powierzchni SnCl<sub>4</sub> [115]. Oznacza to, że w próbkach tych jest mało chlorków, a przez to większość cyny pochodzącej z substratu, będzie tworzyła produkt przejściowy bądź produkt końcowy. Obecność tego drgania dla dwóch pozostałych próbek (M3 i M4) (Rys. 31c,d), oznacza, że SnO<sub>2</sub> pochodzące z tych syntez mogą być niestabilne. We wszystkich próbkach obecne jest drganie od wody zaadsorbowanej na powierzchni SnO<sub>2</sub> [116,117]. Zapobiega to agregacji nanocząstek [110], co potwierdziły również zdjęcia z transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wartość maksimum absorbancji zaznaczonych na Rys. 31 wraz z przypisanymi im grupami funkcyjnymi dla poszczególnych próbek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą mikrofalową przedstawia Tabela 4.

**Tabela 4** Rodzaje drgań grup funkcyjnych wraz z przypisaną im liczbą falową [116–120], występowaniem w danej próbce oraz wartością absorbancji. Litera **X** oznacza brak drgania danej grupy funkcyjnej.

Liczba falowa (cm <sup>-1</sup> )	Rodzaj drgania grup funkcyjnych oraz ich występowanie				
	Rodzaj drgania	Wartość absorbancji (a.u.)			
		M1	M5	M3	M4
564	Rozciągające drganie Sn-O pochodzące z Sn(OH) <sub>4</sub> – <b>produkt przejściowy dla SnO<sub>2</sub></b>	0,257	0,211	0,411	0,211
668	Rozciągające drganie Sn-O-Sn pochodzące z Sn(OH) <sub>4</sub> - <b>produkt przejściowy dla SnO<sub>2</sub></b>	0,301	0,103	0,394	0,258
944	Rozciągające drganie O-Sn-O (Sn(IV)) – <b>cyna IV-wartościowa</b>	0,131	0,249	0,215	0,198
1619-1635	Drganie OH pochodzące z H <sub>2</sub> O zaadsorbowanej na powierzchni SnO <sub>2</sub>	0,251	0,425	0,173	0,241
3430	Drganie OH pochodzące z H <sub>2</sub> O zaadsorbowanej na powierzchni SnO <sub>2</sub> (Sn(IV)) – <b>cyna IV-wartościowa</b>	0,801	0,712	0,625	0,814
3720	Drganie OH pochodzące z H <sub>2</sub> O zaadsorbowanej na powierzchni SnCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>X</b>	<b>X</b>	0,201	0,204

#### b) Metoda poliolowa



**Rys. 32** Zestawienie widm FTIR dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntezowanych metodą poliolową; a) P1; b) P2; c) P3; d) P6; e) P5; f) P7; g) P8.

Rys. 32 przedstawia zestawienie widm siedmiu analizowanych próbek SnO<sub>2</sub> syntezowanych metodą poliolową. Z analizy spektroskopowej wynika, że w zależności od modyfikacji parametrów syntezy obserwuje się różnice w występowaniu grup funkcyjnych oraz w ich zawartości – świadczą o tym różnice w wartościach maksimum absorbancji

w obrębie badanych próbek. Najważniejszymi różnicami są drgania zanikające przy wartości liczby falowej  $564\text{ cm}^{-1}$  (rozciągające drganie Sn-O pochodzące z  $\text{Sn(OH)}_4$  – produkt przejściowy dla  $\text{SnO}_2$ ) w próbkach P1, P2 oraz P6 (Rys. 32a,b,d). Oznaczać to może, że w próbkach jest niskie stężenie produktów przejściowych, z których można otrzymać końcowy produkt jakim jest  $\text{SnO}_2$  lub, że cyna pochodząca z substratu nadal jest związana z chlorem, co oznacza, że reakcja została zatrzymana zbyt wcześnie. Związki chemiczne zawierające chlor powodują aglomerację nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , dlatego należy je wyeliminować [110]. Ważnym faktem jest również brak drgania OH pochodzącego z  $\text{H}_2\text{O}$  zaadsorbowanej na powierzchni  $\text{SnCl}_4\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3720\text{ cm}^{-1}$ ) w próbkach P2, P3, P5, P7 (Rys. 32b,c,e,f). Oznacza to, że w próbkach tych jest mało chlorków, a przez to większość cyny pochodzącej z substratu będzie tworzyła produkt przejściowy, bądź produkt końcowy. Drganie to jest natomiast widoczne dla nanocząstek syntezowanych przez godzinę, co może być związane ze zbyt krótkim czasem reakcji i obecnością w roztworze nieprzereagowanego chlorku cyny (Rys. 32a). Podobnie jest ono obecne również w próbkach, zawierających nanocząstki słabiej skryształizowane (Rys. 32d,g), odpowiednio P6 (Rys. 27) oraz P8 (Rys. 29). Należy zaznaczyć, że  $\text{Sn(OH)}_4$  jest produktem przejściowym dla  $\text{SnO}_2$ , a pomiary FTIR wykonywano na roztworach nanocząstek, a nie suchych proszkach. Pozostała w większości próbek część produktu pośredniego, powinna utworzyć produkt końcowy  $\text{SnO}_2$  podczas wygrzewania w atmosferze tlenowej w trakcie przygotowywania katalizatora na nośniku węglowym. Nanocząstki o największym otrzymanym rozmiarze P7 (Rys. 28), charakteryzują się zarówno wysokimi wartościami absorpcji dla produktu pośredniego jak i końcowego (Rys. 32f). We wszystkich próbkach obecne jest drganie od produktu końcowego przy wartości liczby falowej  $944\text{ cm}^{-1}$  oraz od wody zaadsorbowanej na powierzchni  $\text{SnO}_2$ , która zgodnie z literaturą [110] zapobiega aglomeracji nanocząstek.

Charakterystyka wiązań wraz z ich występowaniem, a także wartością absorpcji dla poszczególnych próbek  $\text{SnO}_2$  syntetyzowanych metodą polioliową została przedstawiona w Tabeli 5.

**Tabela 5** Rodzaje drgań grup funkcyjnych wraz z przypisaną im liczbą falową [116–120], występowaniem w danej próbce oraz wartością absorbancji. **X** oznacza brak drgania danej grupy funkcyjnej.

Liczba falowa (cm <sup>-1</sup> )	Rodzaj drgania grup funkcyjnych oraz ich występowanie							
	Rodzaj drgania	Wartość absorbancji (a.u.)						
		P1	P2	P3	P5	P6	P7	P8
564	Rozciągające drganie Sn-O pochodzące z Sn(OH) <sub>4</sub> – produkt przejściowy dla SnO <sub>2</sub>	X	X	0,397	0,411	X	0,415	0,385
668	Rozciągające drganie Sn-O-Sn pochodzące z Sn(OH) <sub>4</sub> - produkt przejściowy dla SnO <sub>2</sub>	0,332	0,375	0,341	0,431	0,397	0,402	0,351
944	Rozciągające drganie O-Sn-O (Sn(IV)) – cyna IV-wartościowa	0,838	0,892	0,805	0,835	0,836	0,836	0,828
1619-1635	Drganie OH pochodzące z H <sub>2</sub> O zaadsorbowanej na powierzchni SnO <sub>2</sub>	0,271	X	0,101	0,181	0,268	0,178	0,142
3430	Drganie OH pochodzące z H <sub>2</sub> O zaadsorbowanej na powierzchni SnO <sub>2</sub> (Sn(IV)) – cyna IV-wartościowa	0,411	0,457	0,455	0,399	0,458	0,451	0,448
3720	Drganie OH pochodzące z H <sub>2</sub> O zaadsorbowanej na powierzchni SnCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,152	X	X	X	0,161	X	0,124

Na podstawie wszystkich otrzymanych wyników, do dalszych badań wybrano nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane metodą poliolową (P7). W porównaniu z omawianymi w kolejnych podrozdziałach 3.3 oraz 3.4 metalicznymi nanocząstkami Pt i Re charakteryzowały się one większym rozmiarem. Jest to szczególnie ważne, ponieważ zgodnie ze schematem (Rys. 21) umożliwi to uzyskanie większej liczby miejsc fizycznego kontaktu pomiędzy cząstkami, a tym samym wpłynie na zwiększenie efektywności otrzymanego układu, mającego znaleźć zastosowanie w reakcji utleniania etanolu. Dodatkowo nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane tą metodą miały dobrze zdefiniowaną strukturę krystaliczną. Zgodnie z literaturą wysoki stopień krystaliczności nanomateriałów stanowi istotne zagadnienie z punktu widzenia optymalizacji właściwości takich materiałów. Katalizatory, bądź też

tworzące je nanocząstki, jako materiały funkcjonalne zasadniczo wymagają wysokiej krystaliczności w celu rozwinięcia pełnego potencjału ich właściwości i pełnionych funkcji [113].

Spośród nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu trzech różnych metod syntezy, wybrano te charakteryzujące się najmniejszym stopniem aglomeracji, największym rozmiarem oraz krystaliczną strukturą, a następnie porównano otrzymane wyniki. Poza wspomnianą w rozdziale charakterystyką, rozszerzono wyniki badań o pomiary wykonane za pomocą spektroskopii Ramana, UV-Vis oraz EDS. Rozpraszanie Ramana jest bardzo wrażliwe na strukturę materiałów nanokrystalicznych i jest często stosowane do badania struktury nanoproszków SnO<sub>2</sub> [107]. Natomiast na widmie UV-Vis możliwe jest uchwycenie zmian wskazujących na zmianę wartościowości cyny [70]. Jak się okazało uzyskane wyniki doskonale korelują z wynikami badań uzyskanymi za pomocą mikroskopii transmisyjnej oraz dyfrakcji elektronowej i rentgenowskiej. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [103] oraz przedstawione w Aneksie 1.

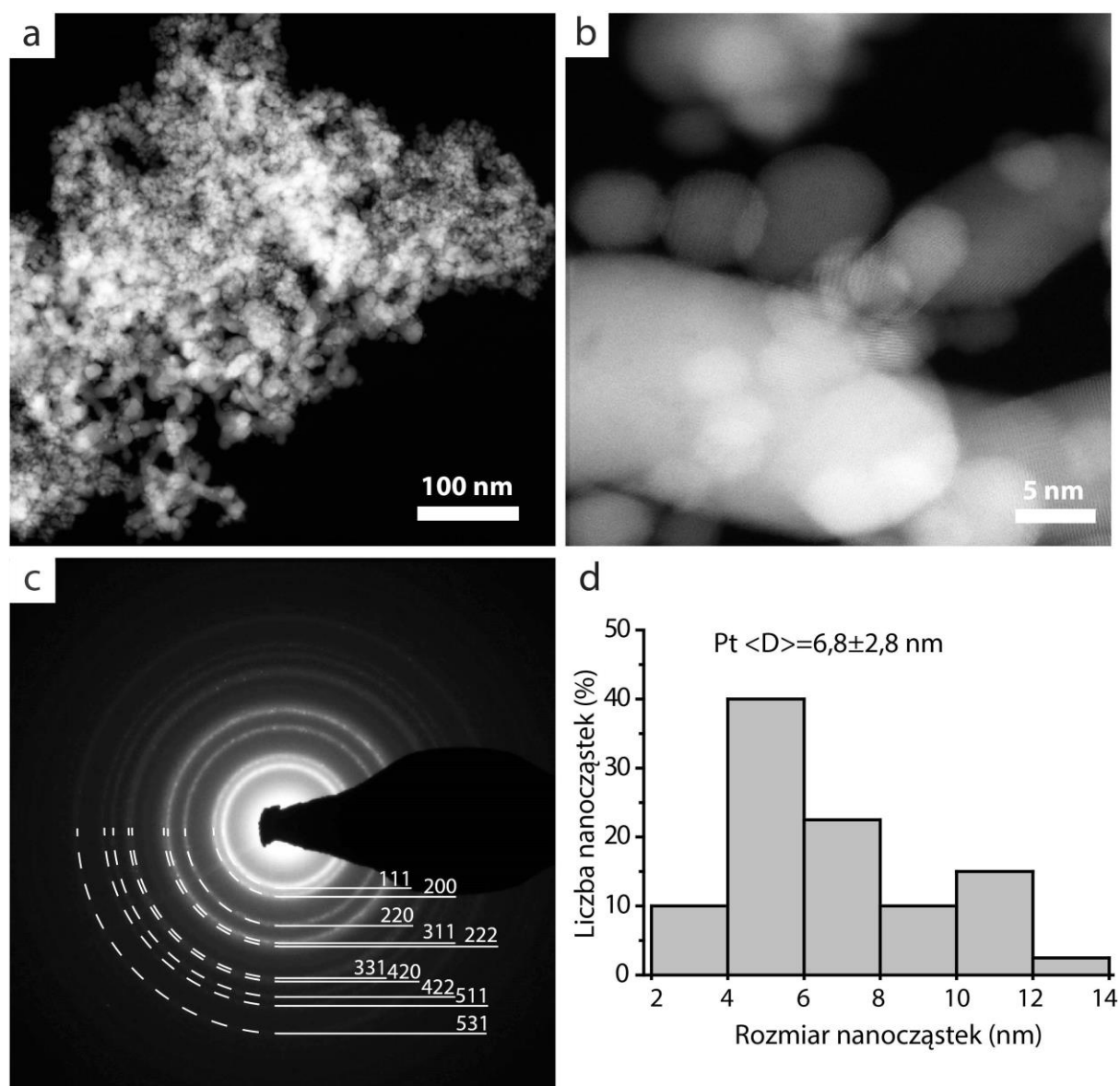
### **3.3 Charakterystyka właściwości morfologicznych i strukturalnych metalicznych nanocząstek platyny (Pt NPs)**

Z analizy literaturowej wynika, że ładunek cząstek metalicznych można łatwo kontrolować poprzez zmianę pH roztworu [104,121]. Chcąc łączyć nanocząstki w kombinacje multimetaliczne wykorzystując oddziaływania elektrostatyczne i zmieniając ładunek nanocząstek poprzez zmianę wartości pH roztworu, należało zbadać wpływ pH na właściwości morfologiczne i strukturalne nanocząstek Pt. W związku z powyższym wykonano syntezę nanocząstek platyny zarówno w środowisku kwasowym jak i zasadowym (z dodatkiem NaOH).

- *Wpływ pH roztworu na właściwości morfologiczne i strukturalne metalicznych nanocząstek platyny*

Przy kwasowym pH otrzymano nanocząstki o zdecydowanie większym rozmiarze około  $6,8 \pm 2,8$  nm (Rys. 33d). Dyfrakcja elektronowa pozwoliła na identyfikację struktury badanych nanocząstek (Rys. 33c). Na obrazie dyfrakcyjnym z wybranego obszaru (SAED) zostały zaindeksowane płaszczyzny charakterystyczne dla platyny o strukturze regularnej (fcc). Dodatkowo nanocząstki platyny charakteryzowały się nierównomiernym rozkładem

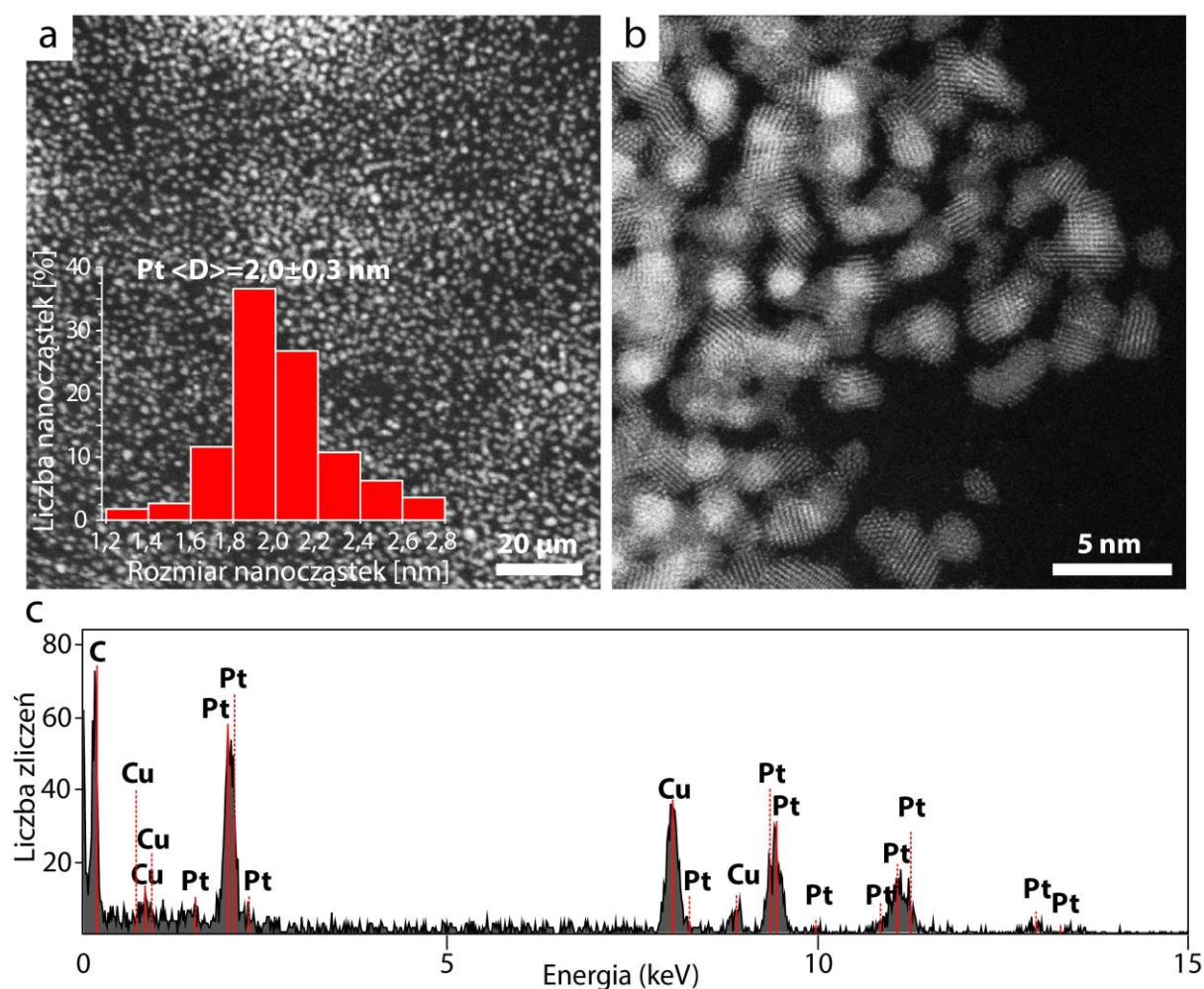
wielkości, zróżnicowanym kształtem (Rys. 33b) i wykazywały znaczny stopień aglomeracji (Rys. 33a). Otrzymana zawiesina nanocząstek była niestabilna, a nanocząstki wytrącały się z roztworu po kilku godzinach od zakończonej syntezy. W przypadku metalicznych nanocząstek Pt, transmisyjna mikroskopia elektronowa była wystarczająca, aby wykazać, że materiał otrzymany w środowisku kwasowym nie wykazywał pożądanych właściwości morfologicznych. Biorąc pod uwagę cel do jakiego miały być zastosowane (kontrolowane łączenie), nanocząstki o tak silnym stopniu aglomeracji i dużym rozrzucie wielkości nie mogły zostać wykorzystane w kolejnych etapach badań.



**Rys. 33** Nanocząstki platyny zsyntetyzowane metodą polioliową przy pH kwaśnym: a) obraz przedstawiający ogólną strukturę próbki (zdjęcie poglądowe); b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM; c) dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru na próbce (SAED); d) rozkład wielkości cząstek otrzymany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych.



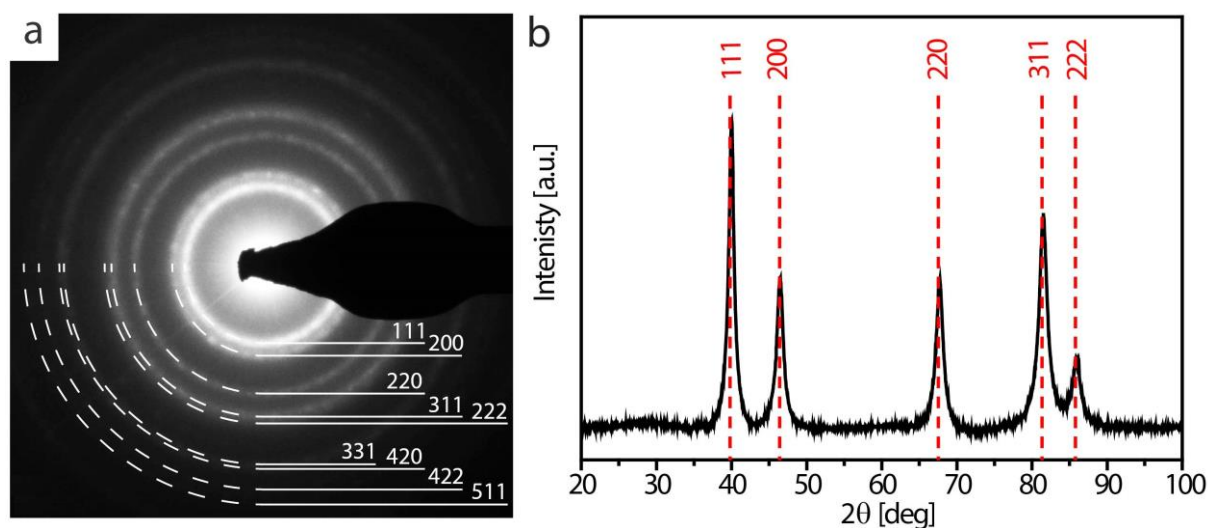
Nanocząstki platyny otrzymane w środowisku zasadowym w równomiernym stopniu pokrywały siatkę TEM, co zostało potwierdzone na zdjęciach HAADF STEM (Rys. 34a). Ponadto charakteryzowały się jednorodnym rozkładem wielkości, a ich średni rozmiar wyliczony na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych wynosił  $2,0 \pm 0,3$  nm. Zdjęcia wysokorozdzielcze (Rys. 34b) potwierdziły, że otrzymano sferyczne, dobrze skrytalizowane i niezaglomerowane nanocząstki platyny. Dodatkowo widma EDS potwierdziły obecność Pt bez widocznego sygnału od chloru (Rys. 34c), co świadczy o przereagowaniu całego prekursora metalu. Widoczny na widmie sygnał od węgla i miedzi pochodzi od siatki TEM pokrytej filmem węglowym, na którą została naniesiona analizowana próbka.



**Rys. 34** a) Zdjęcie poglądowe przedstawiające nanocząstki platyny syntetyzowane metodą poliolową przy pH zasadowym przy mniejszym powiększeniu wraz z rozkładem wielkości; b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek platyny; c) widmo EDS potwierdzające obecność platyny.

Na obrazie dyfrakcyjnym z wybranego obszaru na próbce zostały zaindeksowane płaszczyzny charakterystyczne dla platyny o strukturze regularnej (fcc) (Rys. 35a).

Dodatkowo identyfikacja otrzymanej struktury została przeprowadzona również na wysuszonym proszku za pomocą pomiarów XRD (Rys. 35b). Na widmie dyfrakcyjnym widoczne są charakterystyczne dla metalicznej platyny refleksy przy  $2\theta = 39,8^\circ$ ;  $46,4^\circ$ ;  $67,5^\circ$ ;  $81,3^\circ$  i  $85,8^\circ$  odpowiadające kolejno płaszczyznom (111), (200), (220), (311) oraz (222). Refleksy widoczne na dyfraktogramach odpowiadają strukturze regularnej (fcc) z grupą przestrzenną Fm3m (nr 225), co pokrywa się z analizą obrazów dyfrakcyjnych SAED. Nie stwierdzono obecności dodatkowych refleksów pochodzących od innych struktur i płaszczyzn.

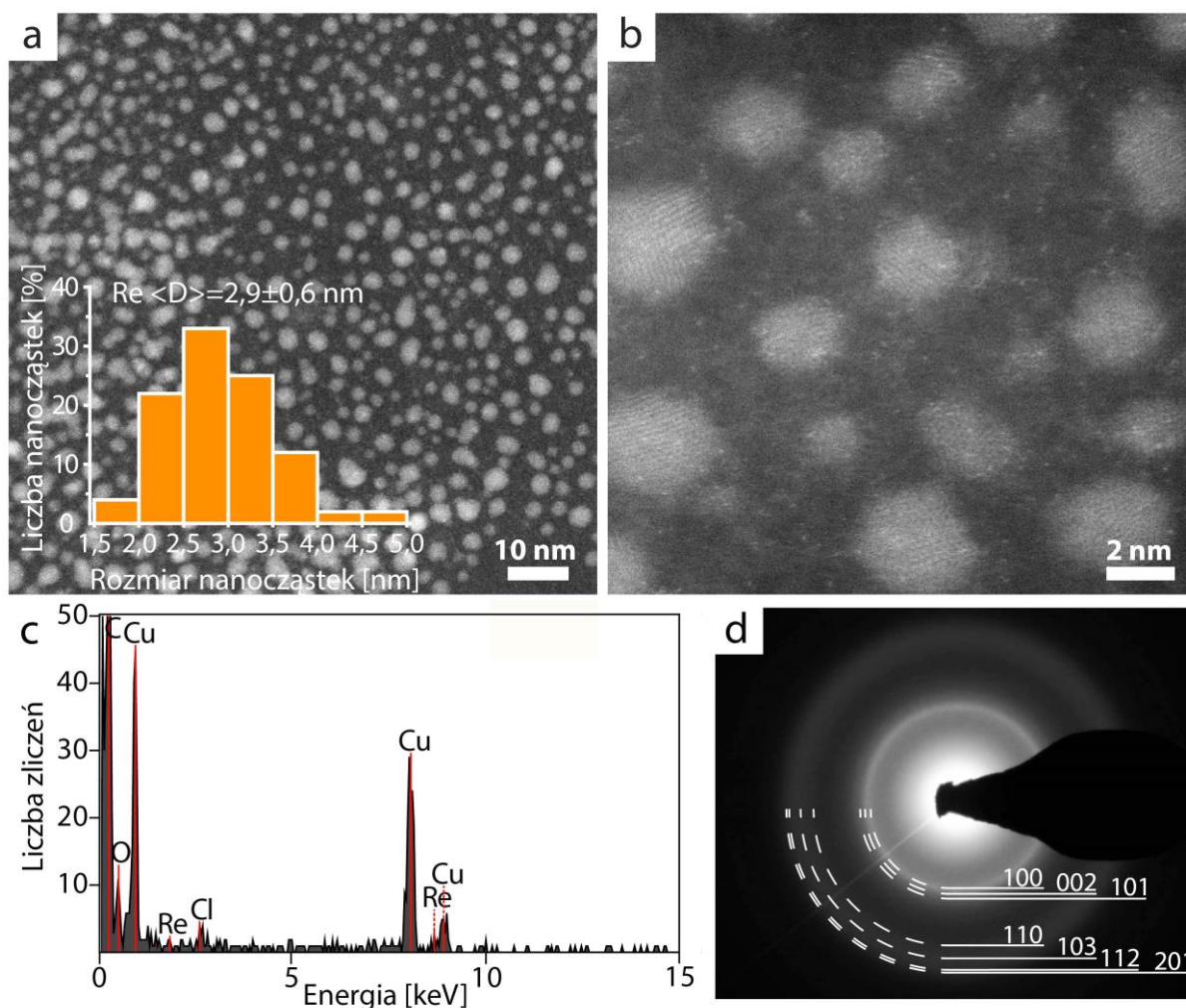


**Rys. 35** a) Dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru na próbce (SAED) oraz b) dyfrakcja rentgenowska (XRD) nanocząstek Pt syntetyzowanych w środowisku zasadowym.

### 3.4 Charakterystyka właściwości morfologicznych i strukturalnych metalicznych nanocząstek renu (Re NPs)

Nanocząstki renu syntetyzowano przy wykorzystaniu dwóch metod syntezy: koloidalnej [74] oraz poliolowej. Ze względu na małą liczbę doniesień literaturowych o syntezie nanocząstek renu z  $\text{ReCl}_3$ , dostosowano protokół syntezy zaczerpnięty z pracy opisującej proces otrzymywania nanocząstek rutenu [73]. W obu przypadkach zastosowano różne prekursor soli oraz reduktory. W metodzie poliolowej jako rozpuszczalnik i jednocześnie reduktor został użyty glikol etylenowy (stąd nazwa metody), zaś jako prekursor metalu posłużył chlorek renu ( $\text{ReCl}_3$ ) (Rys. 36). W drugim rodzaju syntez tzw. koloidalnych jako prekursor metalu został użyty nadrenian amonu ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ), natomiast jako reduktor wykorzystano borowodorek sodu ( $\text{NaBH}_4$ ) (Rys. 37-Rys. 44).

### a) Metoda poliolowa



**Rys. 36** a) Zdjęcie poglądowe przedstawiające nanocząstki renu syntetyzowane metodą poliolową przy mniejszym powiększeniu wraz z rozkładem wielkości; b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek renu; c) widmo EDS oraz d) dyfrakcja elektronowa.

Nanocząstki Re otrzymane metodą poliolową miały rozmiar ok. 3 nm (Rys. 36a,b) i amorficzną strukturę, co zostało potwierdzone za pomocą dyfrakcji elektronowej (SAED) (Rys. 36d). Nieostre pierścienie o niskiej intensywności mogą być również konsekwencją małego rozmiaru nanocząstek, ponieważ na obrazie wysokorozdzielczym uwidoczniona została struktura krystaliczna (Rys. 36b). Rozmiar nanocząstek rutenu otrzymanych w pracy, na podstawie której dostosowano protokół syntezy, wynosił 5,4 nm [73]. Należy jednak zauważyć, że dodatkowo autorzy stosowali PVP do stabilizacji nanocząstek, co jak zauważyli, wpłynęło na wzrost ich rozmiaru. Zmiany w nasyceniu koloru roztworu w początkowych etapach syntezy również wykazywały podobną tendencję do tych obserwowanych w literaturze. Dodatkowo widma EDS pokazały bardzo niski sygnał od Re.

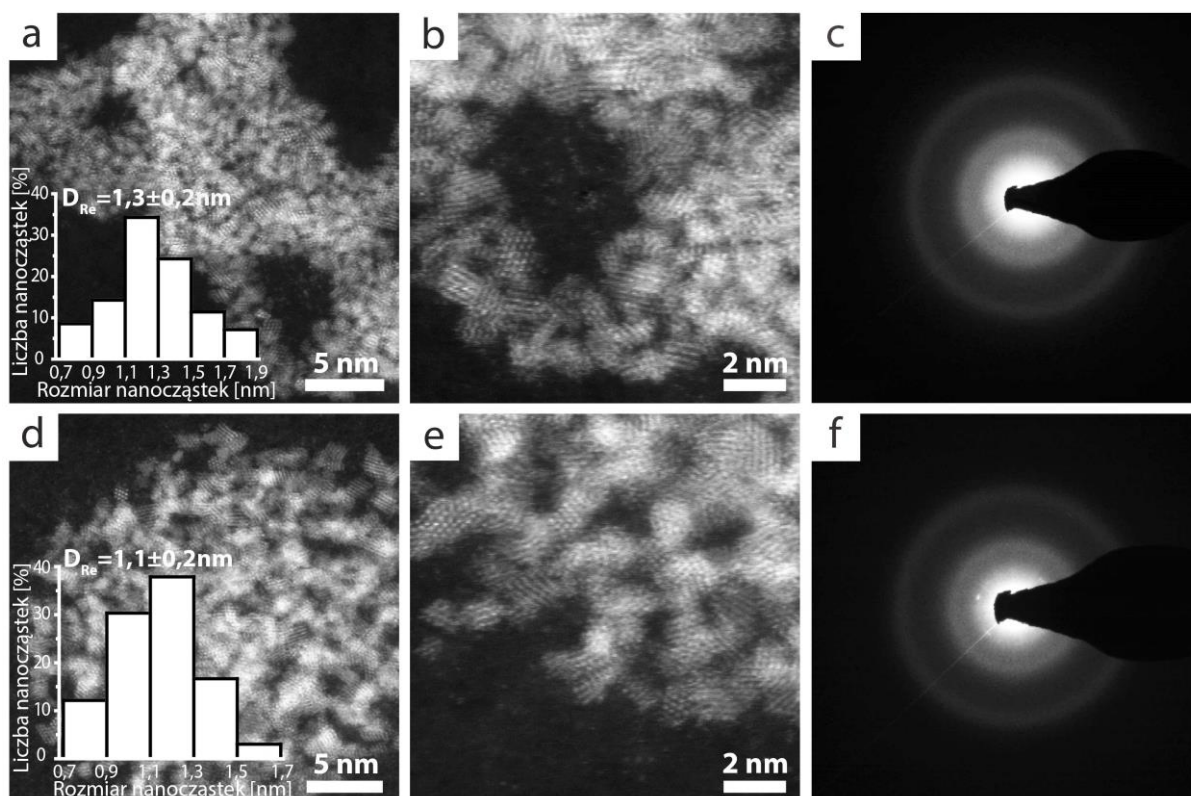
Widoczny jest natomiast sygnał od chloru, co może świadczyć o tym, że nie cały prekursor został zredukowany i utworzył produkt końcowy (Rys. 36c). Wydajność syntezy okazała się bardzo niska. Biorąc pod uwagę dane otrzymane na podstawie pomiarów TEM, zdecydowano o przeprowadzeniu syntezy nanocząstek renu opisaną w literaturze metodą koloidalną [74].

### b) Metoda koloidalna

W celu otrzymania nanocząstek renu o pożądanych właściwościach, zbadano wpływ czasu, temperatury, stężenia prekursora, pH roztworu oraz stężenia reduktora na przebieg procesu oraz produkt końcowy.

- *Wpływ czasu prowadzenia syntezy na właściwości morfologiczne i strukturalne nanocząstek Re*

Zdjęcia wysokorozdzielcze HAADF STEM nanocząstek renu syntetyzowanych przy wykorzystaniu metody koloidalnej (Rys. 37) pokazują, że zarówno w wyniku syntezy prowadzonej przez dwie, jak i cztery godziny, otrzymano małe nanocząstki o widocznej strukturze krystalicznej.

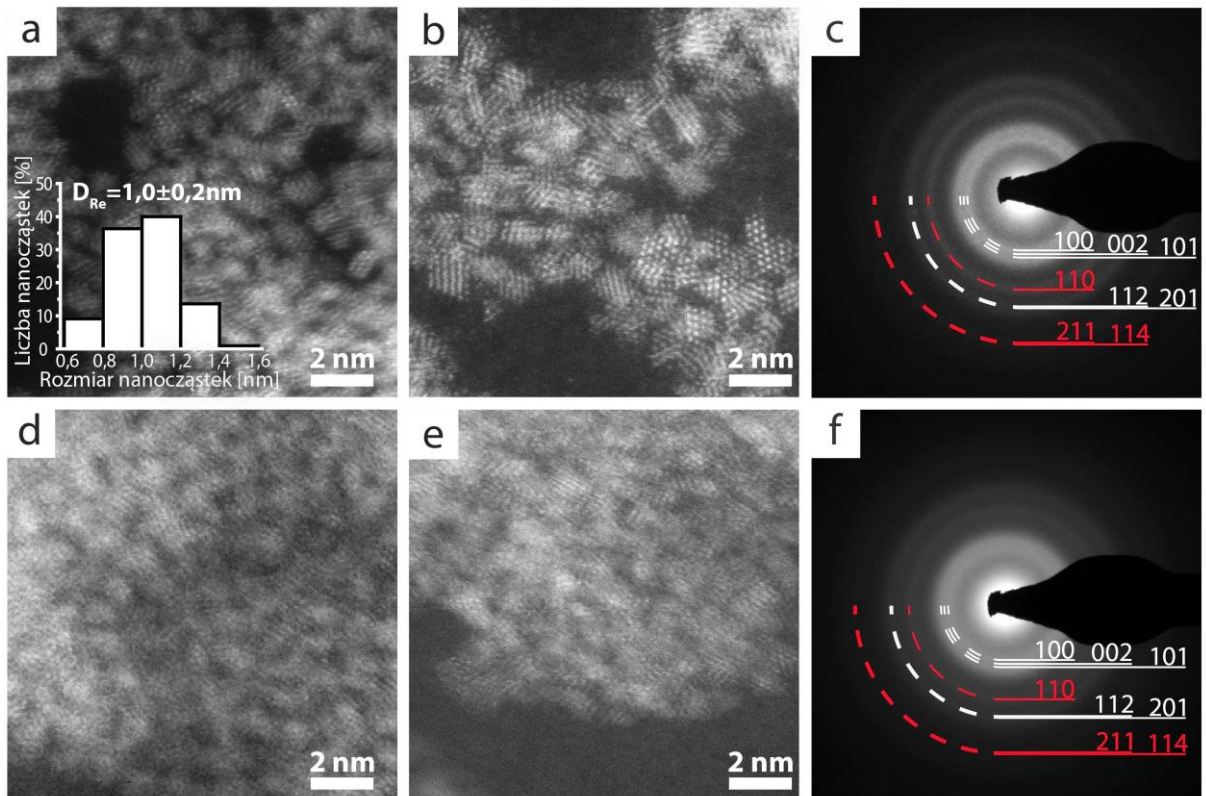


**Rys. 37** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej: a, d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ich ogólną strukturę wraz z rozkładem wielkości; b, e) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz c, f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy nr 1 trwającej 2h (a-c); a w dolnym nr 2 trwającej 4 h (d-f).

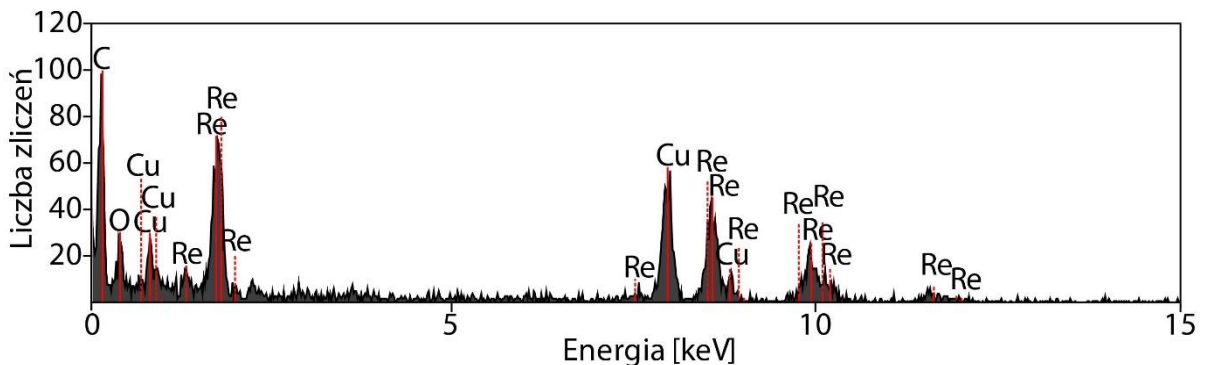
W wyniku syntezy trwającej dwie godziny otrzymano nanocząstki renu o rozmiarze  $d = 1,3 \pm 0,2$  nm (Rys. 37a). Na obrazie wysokorozdzielczym widoczne są małe poszarpane fragmenty cząstek, co może być wynikiem zbyt krótkiego czasu trwania syntezy (Rys. 37b). W celu poprawy stopnia krystalizacji oraz zredukowania ilości pojawiających się poszarpanych fragmentów cząstek, wydłużono czas trwania syntezy do 4 h, jednak nie zauważono oczekiwanych zmian (Rys. 37d-f). Nanocząstki miały minimalnie mniejsze rozmiary ( $d = 1,1 \pm 0,2$  nm) i charakteryzowały się stosunkowo nieregularnym kształtem. Na siatce TEM nadal można było zaobserwować pojedyncze małe skupiska atomów, ale w zdecydowanie mniejszej ilości. Wydłużenie czasu syntezy nie spowodowało również widocznych zmian na obrazach dyfrakcyjnych (Rys. 37c, f). Poza tym wydajność obu syntez była bardzo niska, na siatce TEM znaleziono zaledwie kilka skupisk nanocząstek Re.

- *Wpływ temperatury na morfologię i strukturę otrzymanych nanocząstek Re*

W dwóch kolejnych eksperymentach (nr 3 i 7) użyto 10 ml 0,5 M NaBH<sub>4</sub> (Rys. 38). Wpłynęło to na wzrost wydajności syntezy. Nanocząstki Re syntetyzowane w temperaturze 50°C (nr 3) charakteryzowały się jednorodnym rozkładem wielkości o średnim rozmiarze około 1 nm (Rys. 38a,b), a na obrazie dyfrakcyjnym zaobserwowano dwa dodatkowe pierścienie (Rys. 38c – czerwone linie). Dodatkowo dla nanocząstek syntezowanych tą metodą wykonano pomiar EDS (Rys. 39). W przeciwieństwie do nanocząstek Re otrzymanych metodą poliolową na widmie widoczny jest znacznie wyższy sygnał pochodzący od Re. Po zwiększeniu temperatury syntezy do 70°C (nr 7) dodatkowe pierścienie na obrazie dyfrakcyjnym nie są już tak wyraźne (Rys. 38f – czerwone linie). Zgodnie z literaturą [74], zbyt wysoka temperatura może powodować powstawanie nanocząstek tlenkowych, o czym może świadczyć niższy kontrast na zdjęciach HAADF STEM (Rys. 38d,e) w porównaniu z nanocząstkami otrzymanymi w temperaturze 50°C (Rys. 38b). Dodatkowo nanocząstki otrzymane w temperaturze 70°C tworzą aglomeraty uniemożliwiające wyznaczenie ich średnicy (Rys. 38d,e). Może to być również wynik obniżenia stężenia PVP. Zgodnie z pracą Bedia i in. [74] podwyższenie temperatury wpływa na zwiększenie rozmiaru do około 5 nm i powoduje większy rozrzut wielkości, jednak w niniejszych eksperymentach nie zaobserwowano podobnych zależności. Główną przeszkodą okazał się zbyt silny stopień aglomeracji. Jednak na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych można jednoznacznie wywnioskować, że zmiana temperatury nie spowodowała zwiększenia rozmiaru nanocząstek. Co więcej, podwyższenie temperatury nie wpłynęło również na poprawę krystaliczności otrzymanych nanocząstek.



**Rys. 38** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku syntezy koloidalnej: a, d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b, e) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz c, f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy nr 3 przeprowadzonej w temperaturze 50°C (a-c); a w dolnym dla syntezy nr 7 w 70°C (d-f).

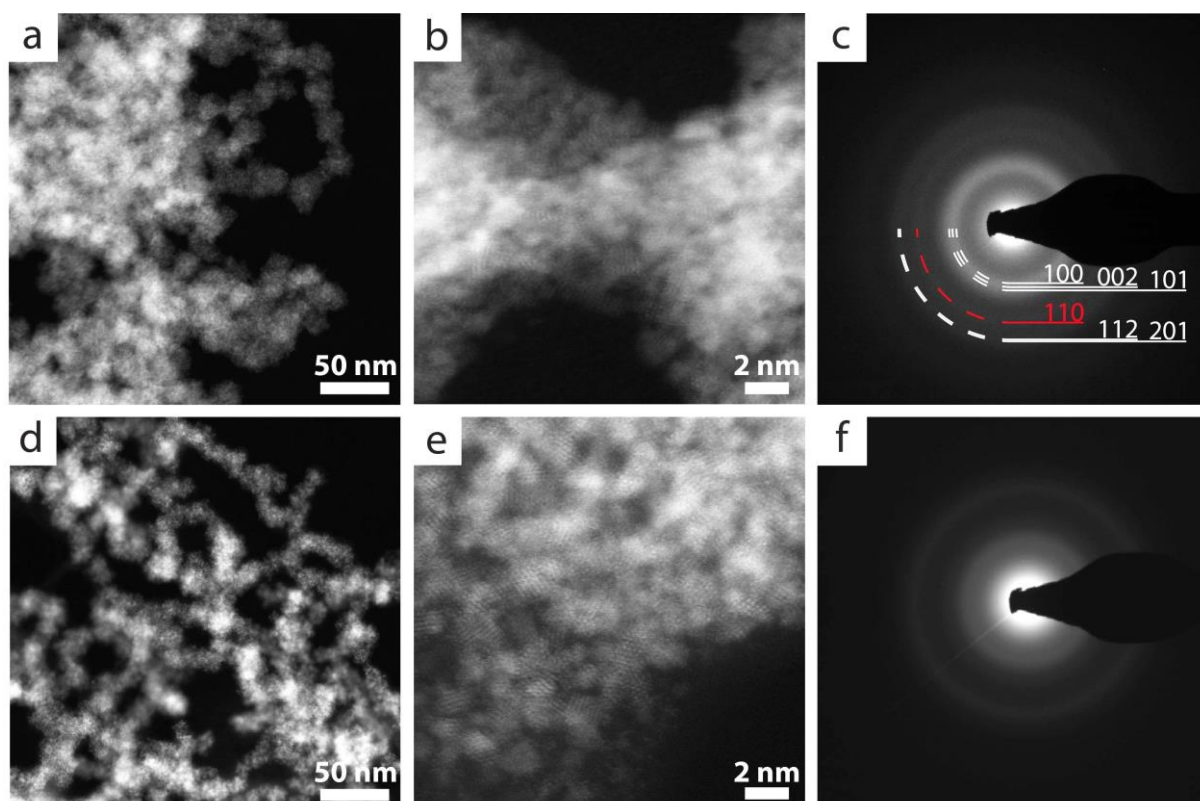


**Rys. 39** Widmo EDS dla nanocząstek renu otrzymanych metodą koloidalną nr 3.

- *Wpływ stężenia prekursora i reduktora na morfologię i strukturę otrzymanych nanocząstek renu*

We wspomnianej wcześniej pracy, Bedia i in. [74] pokazali również, że zwiększenie stężenia reduktora przy wysokich temperaturach około 70 - 80°C powoduje powstawanie dużych aglomeratów złożonych z bardzo małych nanocząstek. W przypadku

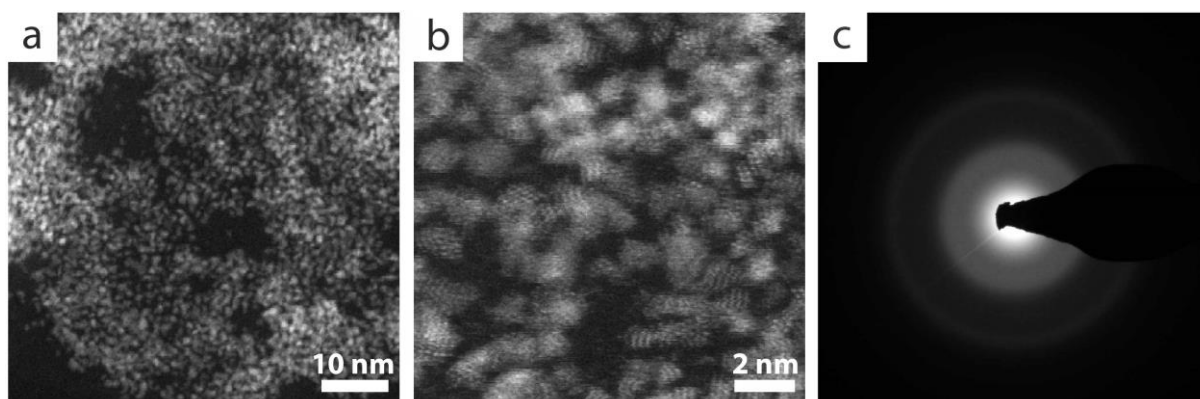
przeprowadzonych eksperymentów, zauważono taką zależność już w temperaturach rzędu 50°C (Rys. 40).



**Rys. 40** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej: a, d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b, e) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz c, f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla stężenia reduktora równego 0,1 M (synteza nr 4) (a-c); a w dolnym 1 M (synteza nr 8) (d-f).

Wykorzystanie wyższego stężenia prekursora renu ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) pozwoliło na otrzymanie znacznie większych ilości syntetyzowanego materiału (Rys. 40). Jednak w obu syntezach otrzymano silnie zagregowane nanocząstki. Dodatkowo przy zwiększeniu stężenia reduktora do 1 M (Rys. 40d,e) na siatce TEM znaleziono niewiele skupisk nanocząstek, które tworzyły poszarpane cząstki o nieregularnym kształcie. Nanocząstki otrzymane przy 1-molowym roztworze reduktora były niestabilne i sedymentowały po kilku minutach od zakończenia syntezy (Rys. 40d-f). Najprawdopodobniej był to wynik zbyt dużego stężenia reduktora. Z kolei przy niższym stężeniu reduktora na obrazach dyfrakcyjnych uwidocznił się dodatkowy pierścień (Rys. 40c – czerwona linia). Jednakże pozostałe okręgi dyfrakcyjne nadal były silnie rozmyte. Ze względu na silny stopień aglomeracji przeprowadzenie pomiaru wielkości nanocząstek okazało się niemożliwe.

Dodatkowo wykonano również eksperymenty kontrolne prowadząc syntezę nanocząstek renu bez argonu (Rys. 41) oraz bez czynnika stabilizującego (w tym przypadku PVP) (Rys. 42). Argon, jako gaz obojętny ma za zadanie zapewnić warunki przeciwtleniające w roztworze reakcyjnym i wyprzeć z niego tlen. Otrzymane nanocząstki nie agregowały (Rys. 41a). Na obrazie wysokorozdzielczym HAADF STEM widoczne są pojedyncze nanocząstki (Rys. 41b). Poza tym słabszy kontrast (w porównaniu z poprzednimi nanocząstkami renu) na obrazie HAADF STEM może być związany z występowaniem tlenku renu, co jest skutkiem atmosfery utleniającej. Ponadto, po dodaniu związku redukującego do roztworu, zmienił on barwę na jasno szarą, w przeciwieństwie do syntez prowadzonych w atmosferze gazu obojętnego, gdzie roztwory zawierające nanocząstki renu przybierały niemalże czarny kolor. Na obrazie dyfrakcyjnym nie ma zauważalnych zmian, nadal widoczne są dwa silnie rozmyte pierścienie (Rys. 41c).

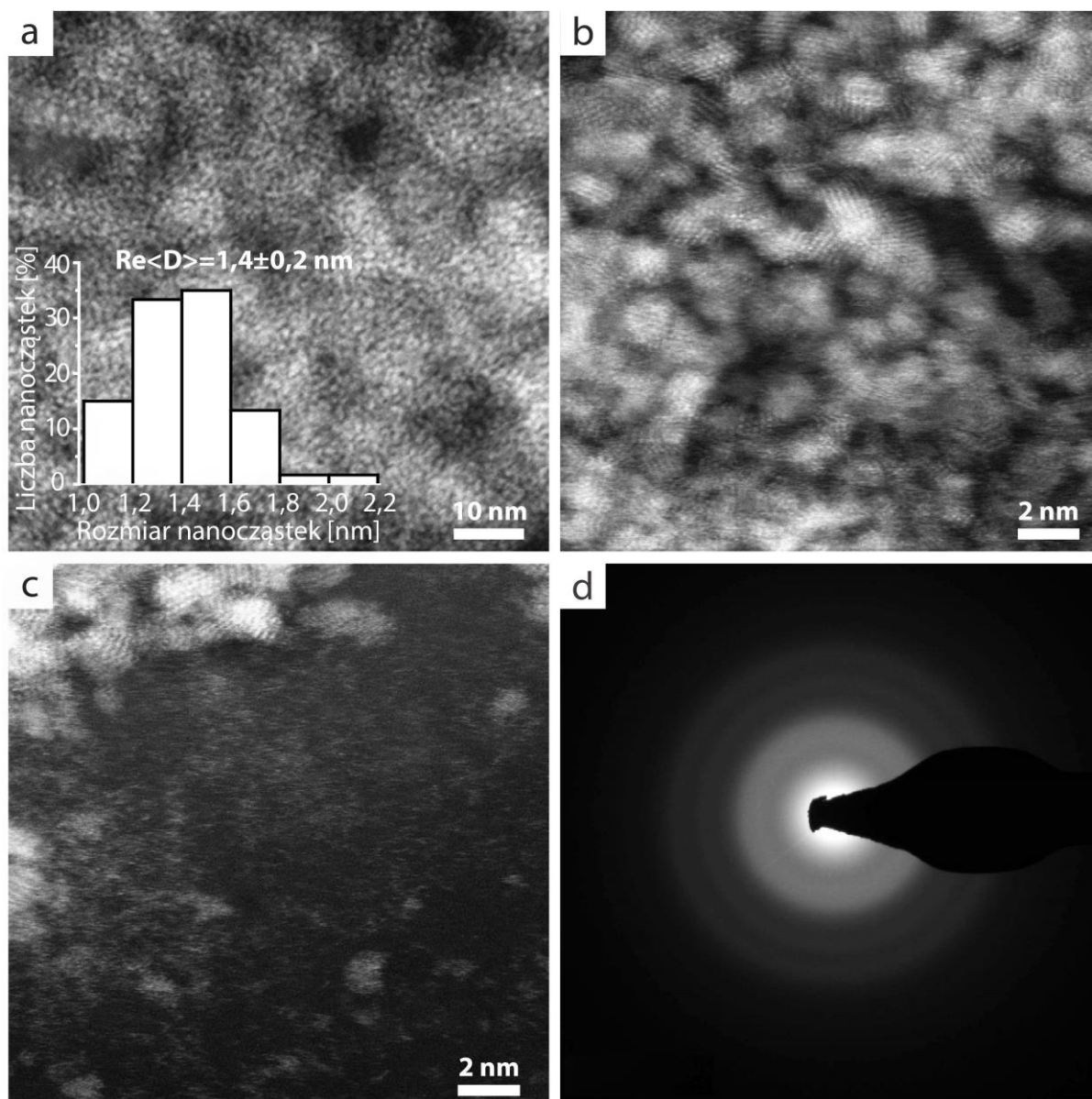


**Rys. 41** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej nr 6 prowadzonej bez argonu a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz c) dyfrakcja elektronowa.

Z kolei nanocząstki renu syntetyzowane bez czynnika stabilizującego, jakim był PVP, są większe od uzyskanych we wszystkich poprzednich syntezach (Rys. 42a). Jest to zgodne z obserwacjami opisanymi w pracy Yan'a i in. [73], którzy zauważyli, że zwiększone stężenie PVP powoduje spadek rozmiaru nanocząstek. Na zdjęciach wysokorozdzielczych widoczne są nanocząstki o nieregularnym kształcie, od małych 1 nm po zdecydowanie większe ponad 2 nm (Rys. 42b). Poza tym na siatce TEM widoczne są liczne, poszarpane fragmenty cząstek oraz pojedyncze klastry, które mogą być wynikiem obecności nieprzereagowanego nadrenianu amonu (Rys. 42c), bądź brakiem obecności czynnika stabilizującego i zapobiegającego aglomeracji. Na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są dwa rozmyte



pierścienie, co wskazywałoby na przewagę amorficznej struktury w zsyntetyzowanym materiale (Rys. 42d).

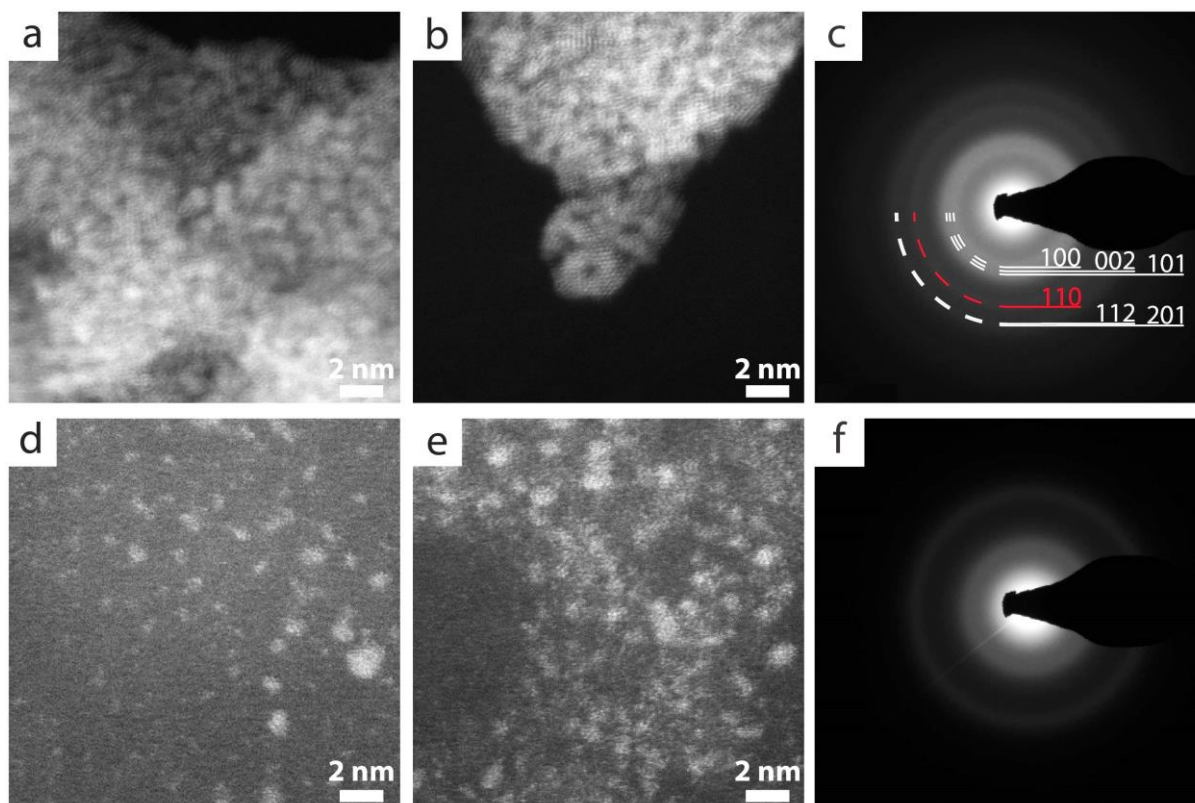


**Rys. 42** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej nr 5 prowadzonej bez czynnika stabilizującego - PVP a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b, c) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz d) dyfrakcja elektronowa.

- *Wpływ pH syntezy na morfologię i strukturę otrzymanych nanocząstek renu*

Eksperymenty mające na celu zbadanie wpływu środowiska reakcji (Rys. 43) pokazały jak zmienia się morfologia i struktura syntetyzowanych nanocząstek w zależności od pH. Synteza prowadzona w środowisku zasadowym pozwoliła otrzymać dobrze skryształizowane nanocząstki (Rys. 43a). Jednak stopień ich aglomeracji (Rys. 43b) nie

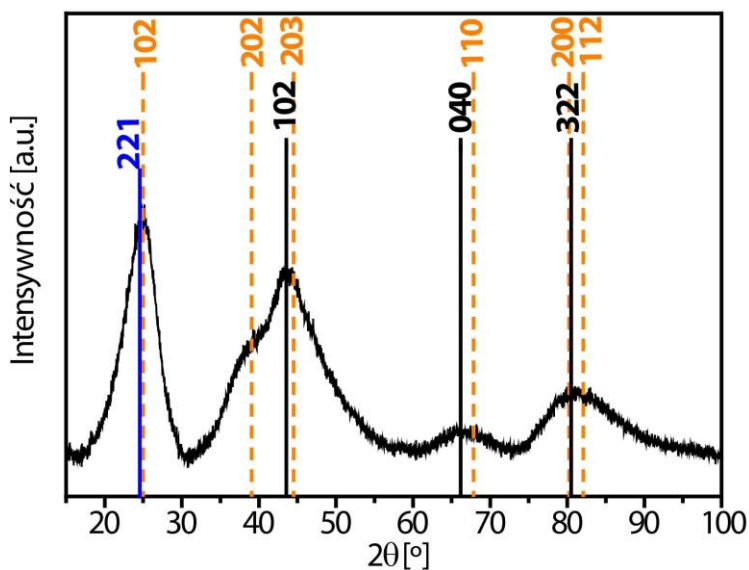
pozwalają na ich zastosowanie w metodzie opartej na kontrolowanym łączeniu z nanocząstkami platyny i tlenku cyny. Na obrazie dyfrakcyjnym (Rys. 43c), podobnie jak w eksperymencie przeprowadzonym bez PVP, widoczny jest dodatkowy pierścień (zaznaczony na czerwono). Z kolei w środowisku kwasowym w roztworze obecne są jedynie silnie poszarpane fragmenty nanocząstek (Rys. 43a,b). Wydajność syntezy jest niska, a dyfrakcja elektronowa wskazuje na strukturę amorficzną bądź też na obecność bardzo małych obiektów (Rys. 43c).



**Rys. 43** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej: a), b), d), e) wysokorozdzielcze zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki oraz c), f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy nr 9 przebiegającej w środowisku zasadowym (a-c); a w dolnym nr 10 w środowisku kwasowym (d-f).

Dodatkowo dla nanocząstek renu otrzymanych za pomocą syntezy nr 3 (Rys. 38a-c), które charakteryzowały się najmniejszym stopniem aglomeracji, jednorodnym kształtem i rozmiarem gwarantującym wysoką powierzchnię aktywną, przeprowadzono identyfikację otrzymanej struktury na wysuszonym proszku za pomocą pomiarów XRD. Na widmie dyfrakcyjnym widoczne są refleksy charakterystyczne dla metalicznego renu przy kątach  $2\theta = 24,96^\circ; 39,08^\circ; 44,51^\circ; 67,86^\circ; 80,26^\circ$  oraz  $82,07^\circ$  przypisane odpowiednio płaszczyznom (102), (202), (203), (110), (200) oraz (112), które odpowiadają strukturze heksagonalnej

z grupą przestrzenną  $P63/mmc$  (nr 194). Dodatkowo na widmie zidentyfikowano również refleksy pochodzące od  $\text{ReO}_2$  przy  $2\theta = 43,58^\circ$ ;  $66,18^\circ$  oraz  $80,51^\circ$  odpowiadające kolejno płaszczyznom (102), (040) oraz (322). Należy jednak zauważyć, że zgodnie z bazą danych, refleksy te mają bardzo niską intensywność i prawdopodobnie wkład od części metalicznej jest zdecydowanie większy. Bardzo blisko refleksu dyfrakcyjnego pochodzącego od czystego Re przy  $2\theta=24,96^\circ$  występuje również refleks przy  $2\theta = 24,62^\circ$  o bardzo wysokiej intensywności, który odpowiada płaszczyźnie (221)  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .



**Rys. 44** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanocząstek renu syntetyzowanych metodą koloidalną nr 3. Czarnymi liniami zostały zaznaczone refleksy dyfrakcyjne pochodzące od tlenku renu (IV)  $\text{ReO}_2$ , a pomarańczowymi przerywanymi od renu metalicznego. Dodatkowo na niebiesko zaznaczono refleks pochodzący od tlenku renu (VII)  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

Obie metody syntezy, zarówno polioliowa jak i koloidalna, pozwoliły na otrzymanie nanocząstek renu. Bedia i in. [74] na podstawie przeprowadzonych badań wywnioskowali, że rodzaj zastosowanego przez nich prekursora nie wpłynął na rozmiar oraz morfologię otrzymanych nanocząstek. W przeciwieństwie do tych doniesień, w przypadku nanocząstek renu syntezowanych w ramach pracy przy wykorzystaniu dwóch różnych metod, zaobserwowano zarówno różnice w morfologii jak i rozmiarze w zależności od użytego prekursora. Nanocząstki renu syntetyzowane metodą koloidalną były zdecydowanie mniejsze, oferując tym samym większą powierzchnię aktywną. Ponadto, były one lepiej skryształizowane w porównaniu do tych otrzymanych w metodzie polioliowej (Rys. 36a,b). Wydajność syntezy, a co się z tym jednocześnie wiąże, ilość otrzymanego materiału była znacznie wyższa.

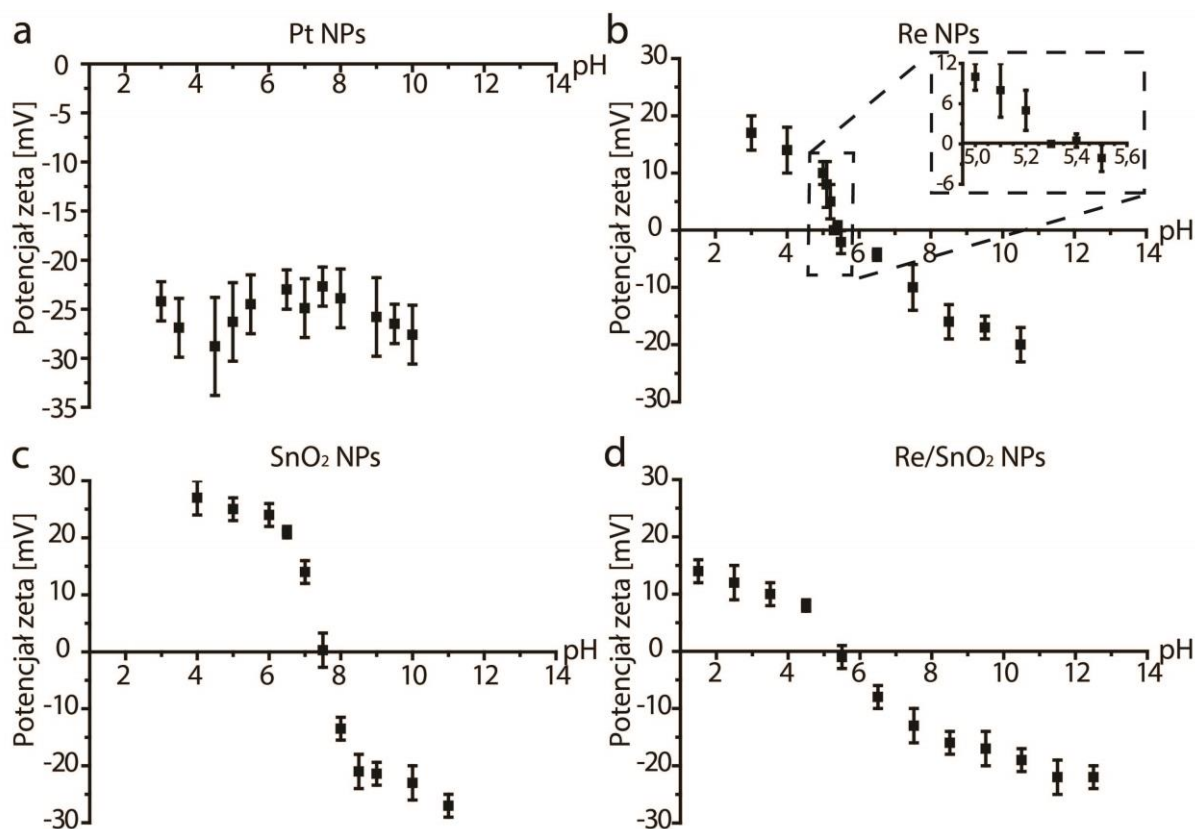
### **3.5 Wykorzystanie oddziaływań międzycząsteczkowych do zaprojektowania i utworzenia kombinacji nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub>**

Po zoptymalizowaniu i otrzymaniu nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub> o najbardziej korzystnych właściwościach strukturalnych i morfologicznych rozpoczęto działania mające na celu połączenie nanocząstek zapewniając kontakt fizyczny pomiędzy poszczególnymi składnikami potencjalnego katalizatora.

#### **3.5.1 Rola potencjału elektrokinetycznego w utworzeniu dwuskładnikowych kombinacji nanocząstek Pt i SnO<sub>2</sub> oraz Re i SnO<sub>2</sub>**

Jednym z głównych czynników określających interakcje nanocząstek w zawieszynie jest ich ładunek. Obecność tego ładunku powoduje, że nanocząstki odpychają się nawzajem, a ich zawieszyna pozostaje stabilna kinetycznie. Jest to zgodne z teorią DLVO (nazwaną od pierwszych liter nazwisk jej autorów Derjaguin i Landau, Verwey i Overbeek), która ilustruje fizyczny opis stabilizacji cząstek koloidalnych. Założenia tej teorii wskazują, że stabilność koloidu zależy od sumy przyciągających sił van der Waalsa oraz sił odpychania elektrostatycznego wynikających z obecności podwójnych warstw elektrycznych obydwu naładowanych jednoimiennie powierzchni [68]. Jednakże, w mieszaninie zawierającej zarówno ujemnie, jak i dodatnio naładowane nanocząstki, przyciąganie elektrostatyczne między nimi prowadzi do heteroagregacji (lub aglomeracji). Zasadniczo ładunek nanocząstek metalicznych i tlenków metali można łatwo kontrolować przez zmianę pH zawieszyny [68,121]. Opierając się na tej wiedzy zmierzono wartości potencjału zeta w funkcji pH dla poszczególnych roztworów nanocząstek.

Zmierzone wartości potencjału zeta w funkcji pH roztworu nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub> zostały przedstawione na Rys. 45. Nanocząstki platyny są naładowane ujemnie w całym zakresie pH (Rys. 45a). Ich wartości potencjału zeta mieszczą się w zakresie od około -25 mV do -30 mV i są niezależne od wartości pH roztworu. Nanocząstki renu wykazują dodatni potencjał zeta przy początkowych wartościach pH aż do pH = 5,3, w którym osiągają punkt izoelektryczny. Wartości potencjału zeta wzrastają od około -20 mV do +17 mV wraz z malejącymi wartościami pH. Po przekroczeniu punktu izoelektrycznego nanocząstki renu wykazują ujemne wartości potencjału zeta zaczynające się od -2,1 mV do -20 mV. Dla zakresu pH pomiędzy 5 ~ 5,6 zawierającego punkt izoelektryczny, zebrano więcej danych i przedstawiono je w postaci wstawki (Rys. 45b).

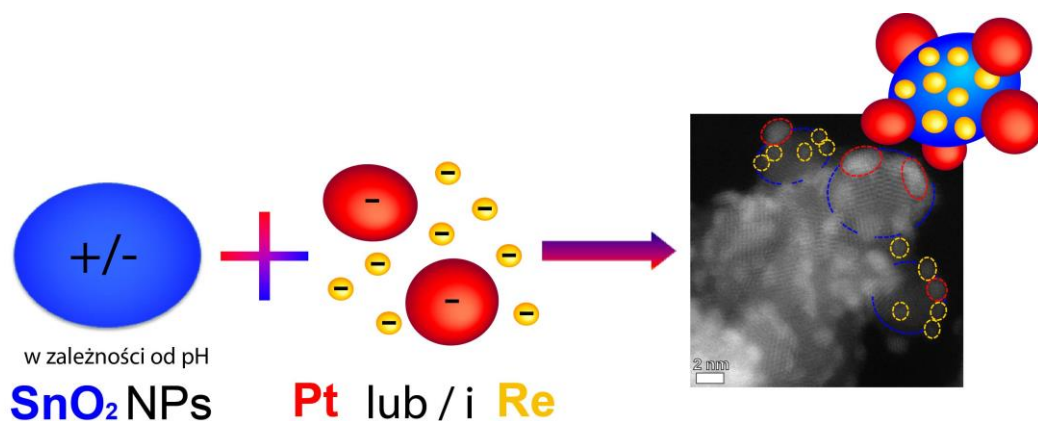


**Rys. 45** Zależność wartości potencjału zeta od pH dla trzech typów nanocząstek: a) nanocząstki platyny syntetyzowane metodą poliolową; b) nanocząstki renu syntetyzowane metodą koloidalną nr 3; c) nanocząsteczki SnO<sub>2</sub> syntetyzowane metodą poliolową P7 w pH zasadowym oraz d) kombinacja nanocząstek Re/SnO<sub>2</sub>. Wstawka w wykresie b przedstawia powiększenie danych dla zakresu pH 5-5,6.

Nanocząstki SnO<sub>2</sub> wykazywały podobną do nanocząstek Re tendencję zmian wartości potencjału zeta w funkcji pH, jednak z przesunięciem punktu izoelektrycznego. Ich wartości potencjału zeta mieszczą się w zakresie od -27 mV do +27 mV i maleją wraz ze wzrostem wartości pH. Nanocząstki SnO<sub>2</sub> osiągają punkt izoelektryczny w pH = 7,5.

Ponadto, zmierzone zostały również wartości potencjału zeta dla dwuskładnikowej kombinacji nanocząstek Re/SnO<sub>2</sub> w funkcji pH (Rys. 45d). Wraz ze wzrostem wartości pH, wartości potencjału zeta zmieniają się od +17 mV do -20 mV, przechodząc przez punkt izoelektryczny w pobliżu pH = 5,5.

Opierając się na zgromadzonych wynikach z potencjału zeta, zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 46, utworzono w sposób kontrolowany dwu (Pt/SnO<sub>2</sub> i Re/SnO<sub>2</sub>) oraz trójskładnikowe kombinacje nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub> (Pt/Re/SnO<sub>2</sub>).

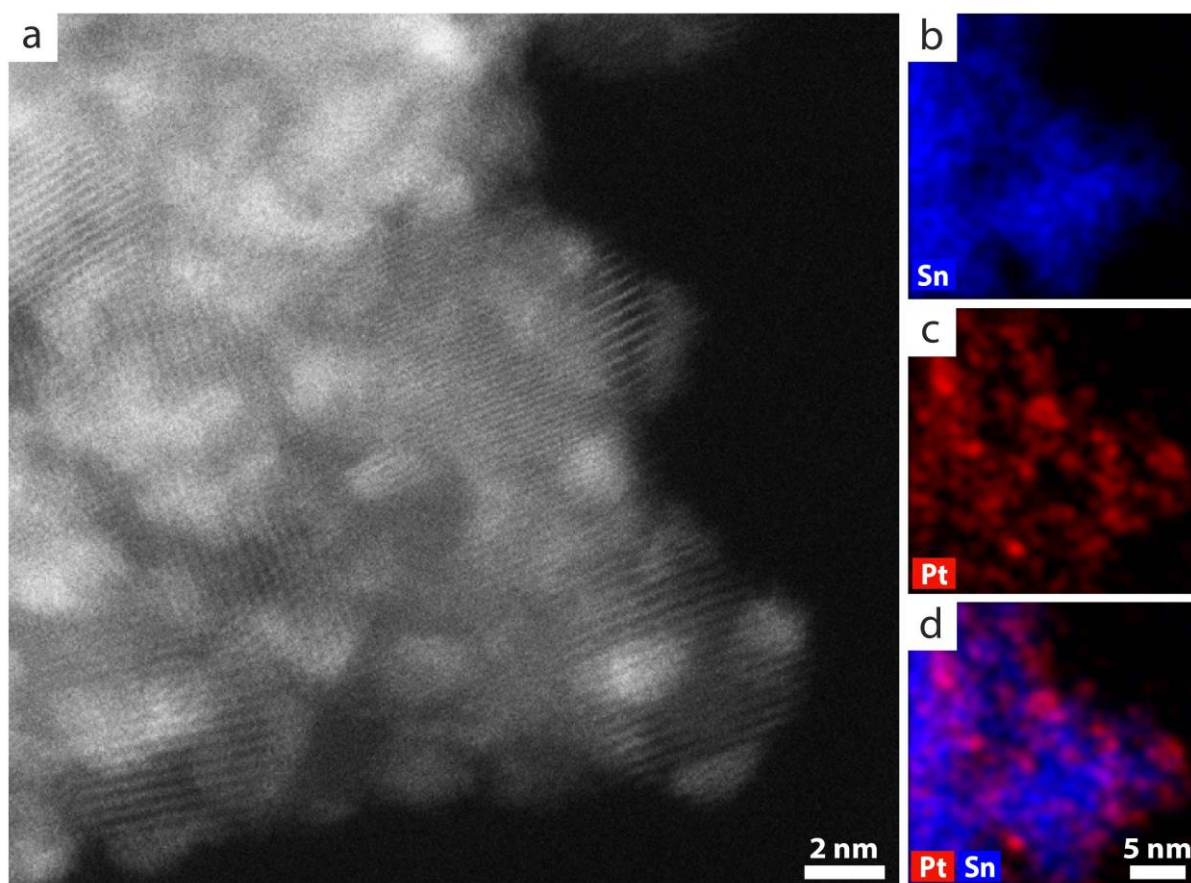


**Rys. 46** Schemat przedstawiający koncepcję kontrolowanego łączenia dodatnio naładowanych nanocząstek  $\text{SnO}_2$  z ujemnie naładowanymi metalicznymi nanocząstkami Pt i Re (poprzez dostosowanie ich wartości pH) w pożądany trójskładnikowy katalizator Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ .

W celu otrzymania pożądanych układów dostosowano wartości pH poszczególnych roztworów zawierających nanocząstki, aby uzyskać odpowiednio nanocząstki o ładunku dodatnim bądź ujemnym. W ten sposób, wykorzystując oddziaływania elektrostatyczne, dodatnio naładowane nanocząstki można było z powodzeniem połączyć z nanocząstkami naładowanymi ujemnie. Z pomiarów potencjału zeta (Rys. 45) wynika, że przy wartości  $\text{pH} = 5$  i poniżej, nanocząstki platyny wykazywały ujemny ładunek ( $-28 \text{ mV}$ ) w przeciwieństwie do nanocząstek  $\text{SnO}_2$ , które w tym zakresie były dodatnio naładowane. Te przeciwne wartości potencjałów zapewniły pomyślną dekorację nanocząstek  $\text{SnO}_2$  nanocząstkami Pt (Rys. 47).

Zgodnie z teorią potencjału zeta, wysokie wartości potencjału (ujemny lub dodatni), zwykle  $|\zeta| > 30 \text{ mV}$ , wskazują na stabilność zawiesiny. Potencjał zeta jako wartość dostarcza informacji o elektrostatycznych siłach odpychających, nie dostarcza natomiast żadnych informacji na temat przyciągających sił van der Waalsa. Dlatego często spotyka się stabilne roztwory nanocząstek charakteryzujące się niskimi wartościami potencjału zeta i odwrotnie. Zatem jeżeli siły przyciągania van der Waalsa stają się słabe, to łagodne odpychanie elektrostatyczne opisywane przez niskie wartości potencjału zeta rzędu  $10\text{--}15 \text{ mV}$ , są wystarczające do zapewnienia stabilności koloidu [68]. Ponadto powszechnie wiadomo, że na oddziaływania elektrostatyczne, oprócz pH, duży wpływ mają również zastosowane w czasie syntezy środki do stabilizacji nanocząstek [68,122]. Często obniżają one wartość potencjału zeta. Glikol użyty w syntezie jako stabilizator i reduktor jest całkowicie usuwany z powierzchni dopiero w końcowym etapie przygotowania katalizatorów (w procesie wygrzewania), wcześniej pozbywamy się tylko jego części przez wielokrotne przepłukanie.

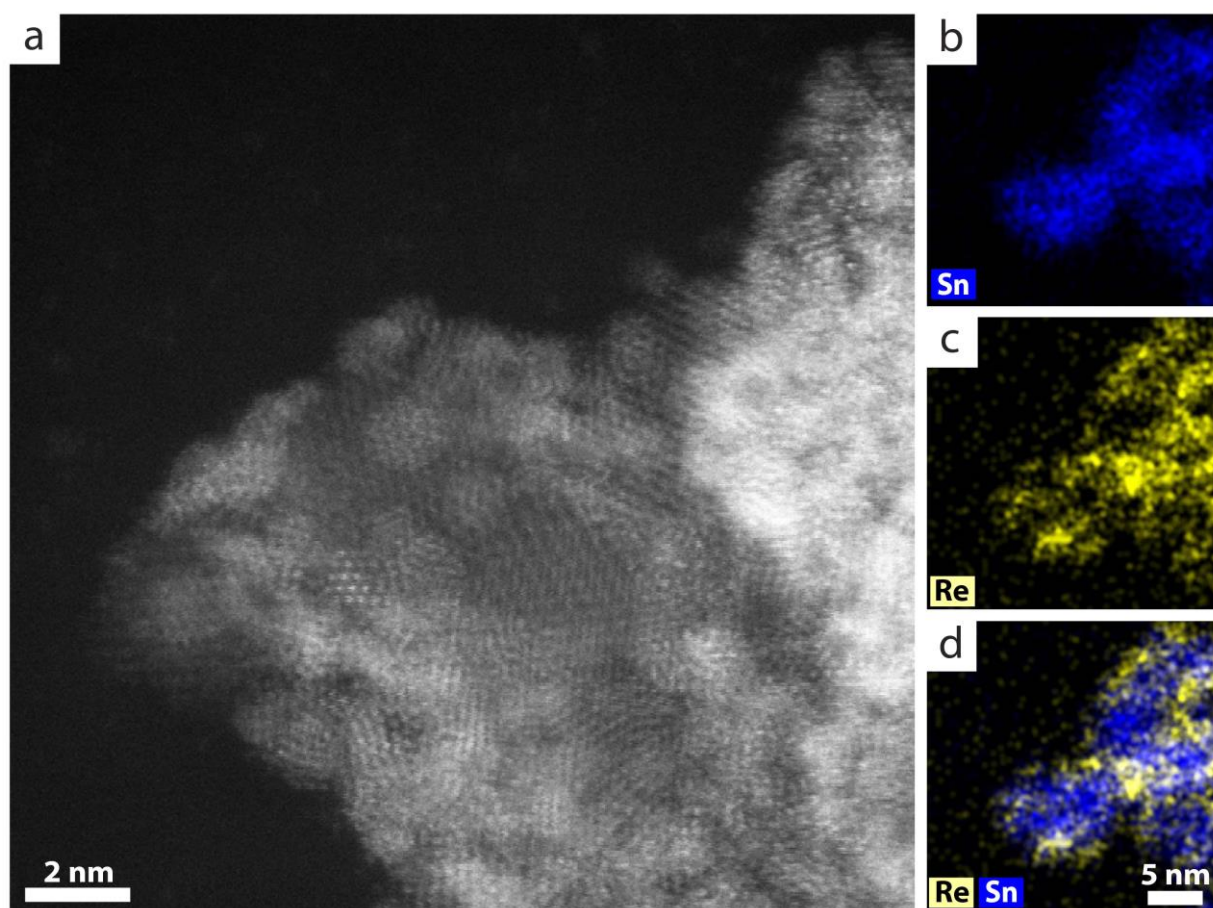
Podobnie sytuacja wygląda z innymi związkami organicznymi, które pozostają na powierzchni nanocząstek po procesie syntezy (np. PVP używany jako stabilizator nanocząstek Re). W celu zweryfikowania, czy binarne kombinacje nanocząstek zostały pomyślnie utworzone, wykonano badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Obrazy HAADF STEM (Rys. 47a) oraz mapy rozkładu chemicznego (Rys. 47b-d) potwierdziły otrzymanie pożądanej struktury (nanocząstki SnO<sub>2</sub> ozdobione nanocząstkami platyny). Ze względu na to, że kontrast w detektorze HAADF zależy od liczby atomowej pierwiastka, łatwo odróżnić metaliczne, jaśniejsze (świecące) nanocząstki Pt od SnO<sub>2</sub> o znacznie słabszym kontraście.



**Rys. 47** a) Wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM połączonych nanocząstek platyny i tlenku cyny oraz mapy rozkładu chemicznego EDX pokazujące rozmieszczenie odpowiednio: b) nanocząstek SnO<sub>2</sub> (niebieski); c) nanocząstek Pt (czerwony) oraz d) nałożenie obu rodzajów.

Podobnie sytuacja wyglądała w przypadku kombinacji nanocząstek Re/SnO<sub>2</sub>. Krzywe potencjału zeta w funkcji pH miały podobny przebieg dla obydwu rodzajów nanocząstek, jednak zmiana potencjału z dodatniego na ujemny następowała przy innych wartościach pH. Pozwoliło to na udekorowanie nanocząstek SnO<sub>2</sub> nanocząstkami Re. Wyregulowano pH roztworów zawierających nanocząstki Re i SnO<sub>2</sub> do wartości, w której

prawdopodobieństwo otrzymania połączeń było największe. Dzięki temu przy wartości pH około 6 nanocząstki Re i SnO<sub>2</sub> charakteryzowały się przeciwnymi wartościami potencjałów zeta (odpowiednio  $\zeta_{\text{Re}} = -4,3 \text{ mV}$  i  $\zeta_{\text{SnO}_2} = +24 \text{ mV}$ ). Obserwacje mikroskopowe STEM (Rys. 48) potwierdziły, że z powodzeniem otrzymano heteroagregaty w postaci nanocząstek SnO<sub>2</sub> udekorowanych nanocząstkami Re. Obserwacje te uzupełniają również mapy EDS, potwierdzające obecność nanocząstek Re na powierzchni SnO<sub>2</sub> (Rys. 48b-d). Należy tutaj również zauważyć, że zsyntetyzowane nanocząstki renu występują często w postaci klastrów  $\sim 1 \text{ nm}$ , zatem mają one wysoką energię powierzchniową. W konsekwencji tego dążą do jej minimalizacji, co również mogło mieć swój udział przy powstawaniu kombinacji Re/SnO<sub>2</sub>. Uzyskany w ten sposób układ został wykorzystany do utworzenia trójskładnikowej kombinacji Pt/Re/SnO<sub>2</sub>.



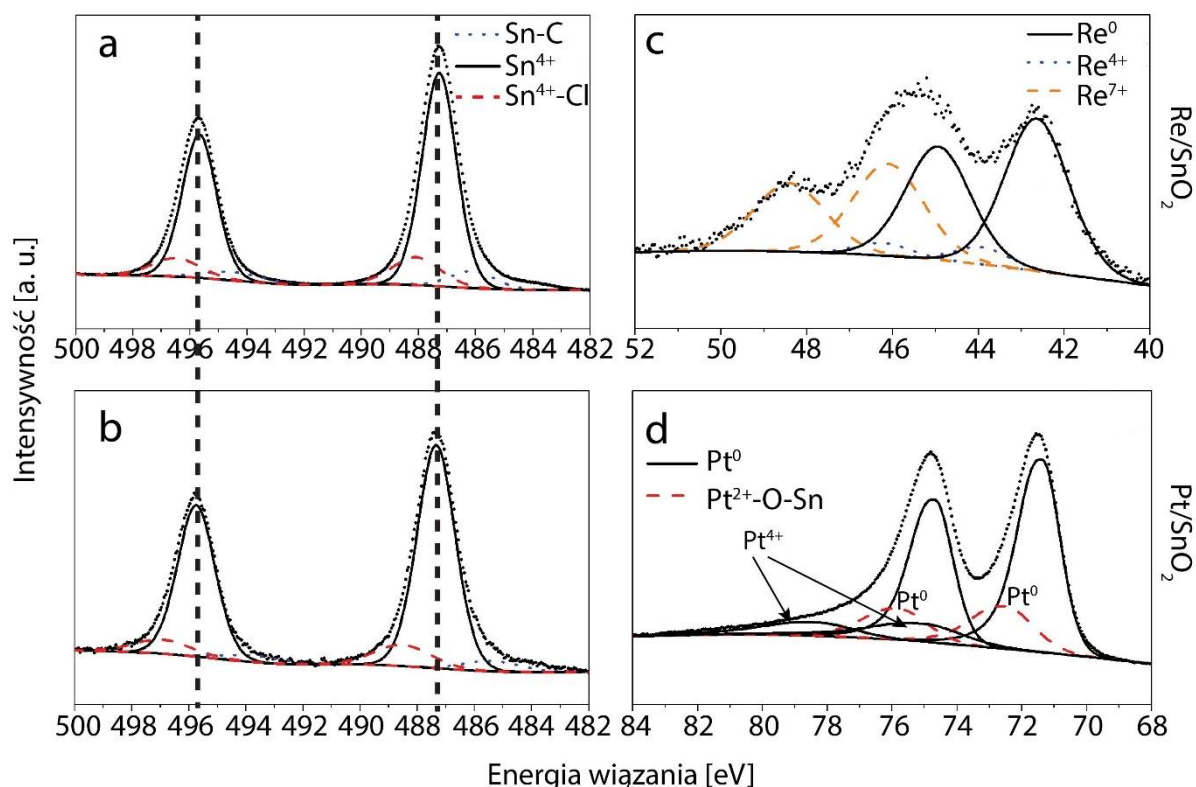
**Rys. 48** a) Wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM połączonych nanocząstek renu i tlenku cyny oraz mapy rozkładu chemicznego EDX pokazujące rozmieszczenie odpowiednio: b) nanocząstek SnO<sub>2</sub> (niebieski); c) nanocząstek Re (żółty) oraz d) nałożenie obu rodzajów.

Otrzymane w ten sposób kombinacje zostały naniesione na węgiel aktywny Vulcan XC-72R, a następnie zostały zbadane za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Analiza XPS dostarczyła informacji o potencjalnym składzie



powierzchni otrzymanych katalizatorów. Stany utleniania Pt, Re i Sn były badane rentgenowską spektroskopią fotoelektronów (XPS) odpowiednio dla poziomów 4f Pt, 4f Re oraz 3d Sn. Na Rys. 49 (a, b) przedstawiono wysokorozdzielcze widmo XPS poziomu 3d Sn otrzymane dla binarnych nanokatalizatorów ReSnO<sub>2</sub> (a) i PtSnO<sub>2</sub> (b).

Widma dla poziomu Sn 3d są podobne dla obydwu próbek (Rys. 49a,b). Wskazują one położenie dubletu pików Sn 3d. Główny z nich ulokowany jest dla energii wiązania odpowiednio 487,34 eV oraz 495,74 eV. Jest to typowe dla czterowartościowej cyny i świadczy o obecności tlenku cyny (IV) SnO<sub>2</sub> [82,83]. Jednakże, ze względu na bardzo podobne energie wiązania, rozróżnienie pomiędzy tlenkiem cyny SnO, a SnO<sub>2</sub> jest bardzo trudne. Poza tym dekonwolucja ujawniła obecność dwóch dodatkowych kompletów pików. Pierwszy z nich, przy energiach wiązania 493,77 i 485,37 eV związany jest z zakotwiczeniem cyny na węglu aktywnym Vulcan XC-72R (uwidocznione wiązanie Sn-C). Drugi natomiast, odpowiednio przy wartościach energii 496,92 i 488,52 eV, pochodzi od czterowartościowej cyny otoczonej chlorem Sn<sup>4+</sup>-Cl. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że dwuwartościowa cyna została utleniona do czterowartościowej, jednak nie powstał końcowy produkt, którym jest SnO<sub>2</sub>.



**Rys. 49** Widmo szczegółowe XPS przedstawiające stany chemiczne, w których znajduje się a, b) Sn; c) Re; d) Pt w skali energii wiązania, dla dwuskładnikowych katalizatorów Re/SnO<sub>2</sub>/C i Pt/SnO<sub>2</sub>/C.

W przypadku widma XPS poziomu 4f Re (Rys. 49d), składowe widma można przypisać trzem dubletom przy energiach wiązania równych 43,91 i 46,21 eV; 46,10 i 48,40 eV; 42,64 i 44,94 eV. Pierwsze dwa wskazują na obecność tlenków renu odpowiednio na IV ( $\text{Re}^{4+}$  - niebieska przerywana linia) i na VII ( $\text{Re}^{7+}$  - pomarańczowa przerywana linia) stopniu utlenienia. Ostatni dublet przy maksimach energii wiązania równej 42,64 i 44,94 eV, wskazuje na obecność metalicznego renu, pomimo, że energia tego dubletu jest o około 1,5 eV wyższa od najwyższej energii obserwowanej dla metalicznego renu i mogłoby to wskazywać na połączenie z węglem. Jednakże, ten wzrost jest wynikiem bardzo małego rozmiaru nanocząstek renu ( $\sim 1$  nm), potwierdzonego przez obserwację HAADF STEM (Rys. 38a). Efekt ten w literaturze określa się jako tzw. efekt stanu wyjściowego (*ang. initial state effect*) [83]. Wyniki te są zgodne z pomiarami otrzymanymi za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) (Rys. 44), które również potwierdziły występowanie nie tylko metalicznego renu, ale również tlenków renu na IV i VII stopniu utlenienia ( $\text{ReO}_2$  oraz  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ).

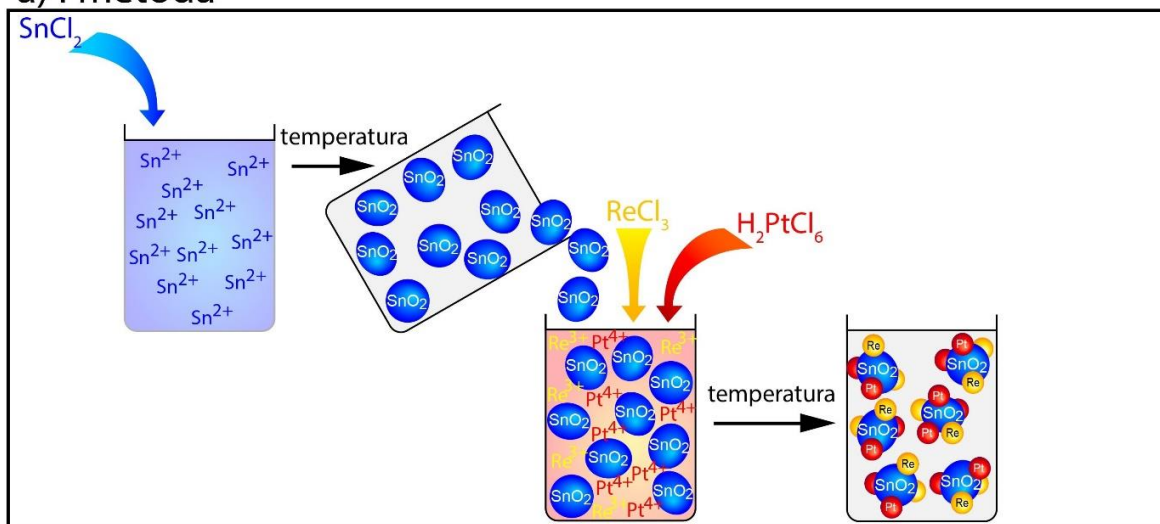
Widmo XPS poziomu 4f Pt wskazuje na obecność trzech dubletów przy wartościach energii wiązania odpowiednio 71,37 i 74,68 eV, 72,48 i 75,78 eV oraz 75,04 i 78,34 eV (Rys. 49d). Pierwszy z nich można przypisać metalicznej Pt, a drugi związany jest z obecnością PtOSn (*ang. platinum tin oxide*) przy energii wiązania równej 72,3 eV. Może to wynikać z interakcji Pt z większymi atomami Sn [123]. Ostatni natomiast wskazuje na obecność  $\text{Pt}^{4+}$ .

### **3.5.2 Wpływ metody otrzymywania na utworzenie trójskładnikowych kombinacji nanocząstek Pt, Re i $\text{SnO}_2$**

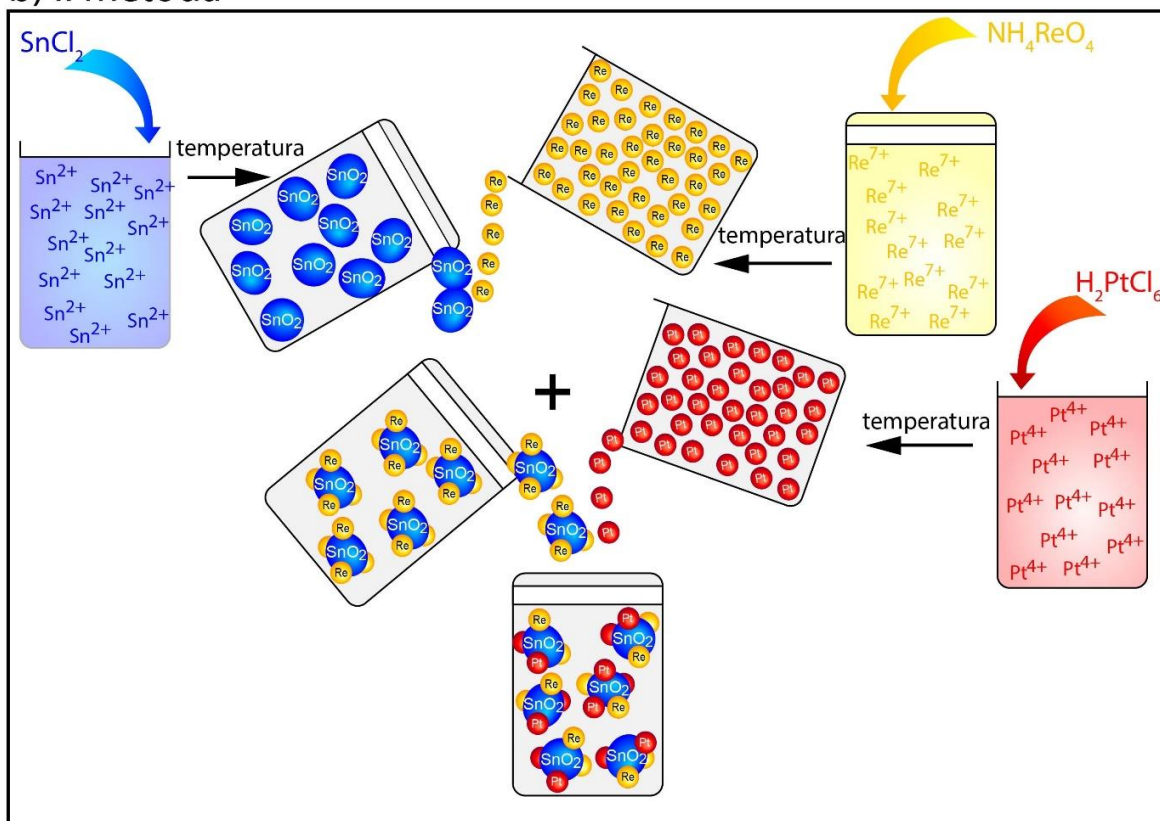
Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w rozdziałach 3.2, 3.3 oraz 3.4 wybrano nanocząstki  $\text{SnO}_2$ , Pt i Re o optymalnych właściwościach do wytworzenia trójskładnikowego katalizatora Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ . Schematy otrzymania kombinacji Pt/Re/ $\text{SnO}_2$  w sposób kontrolowany, zostały przedstawione na Rys. 50. Wykorzystano dwie metody syntezy: I) strącanie (*ang. post precipitation*) Pt i Re na wcześniej otrzymanych nanocząstkach  $\text{SnO}_2$  oraz II) połączenie nanocząstek:  $\text{SnO}_2$  – zsyntezowanych metodą poliolową P7, Pt – otrzymanych metodą poliolową w środowisku zasadowym i Re – wytworzone metodą koloidalną nr 3. Pierwsza z metod została już wcześniej przedstawiona w literaturze, kiedy to Kowal i in. [19] opisali metodę otrzymywania najbardziej wydajnego i selektywnego, względem reakcji utleniania etanolu, układu PtRh/ $\text{SnO}_2$ . Natomiast druga metoda oparta

na kontrolowanym łączeniu nanocząstek Pt, Re, SnO<sub>2</sub> na podstawie wartości potencjału zeta została opisana w pracy [105], w której zawarto część wyników wchodzących w skład rozprawy. W pracy tej po raz pierwszy opisano proces otrzymywania trójskładnikowej kombinacji nanocząstek Pt/Re/SnO<sub>2</sub> w sposób kontrolowany, w oparciu o zmienne wartości potencjału zeta.

### a) I metoda



### b) II metoda

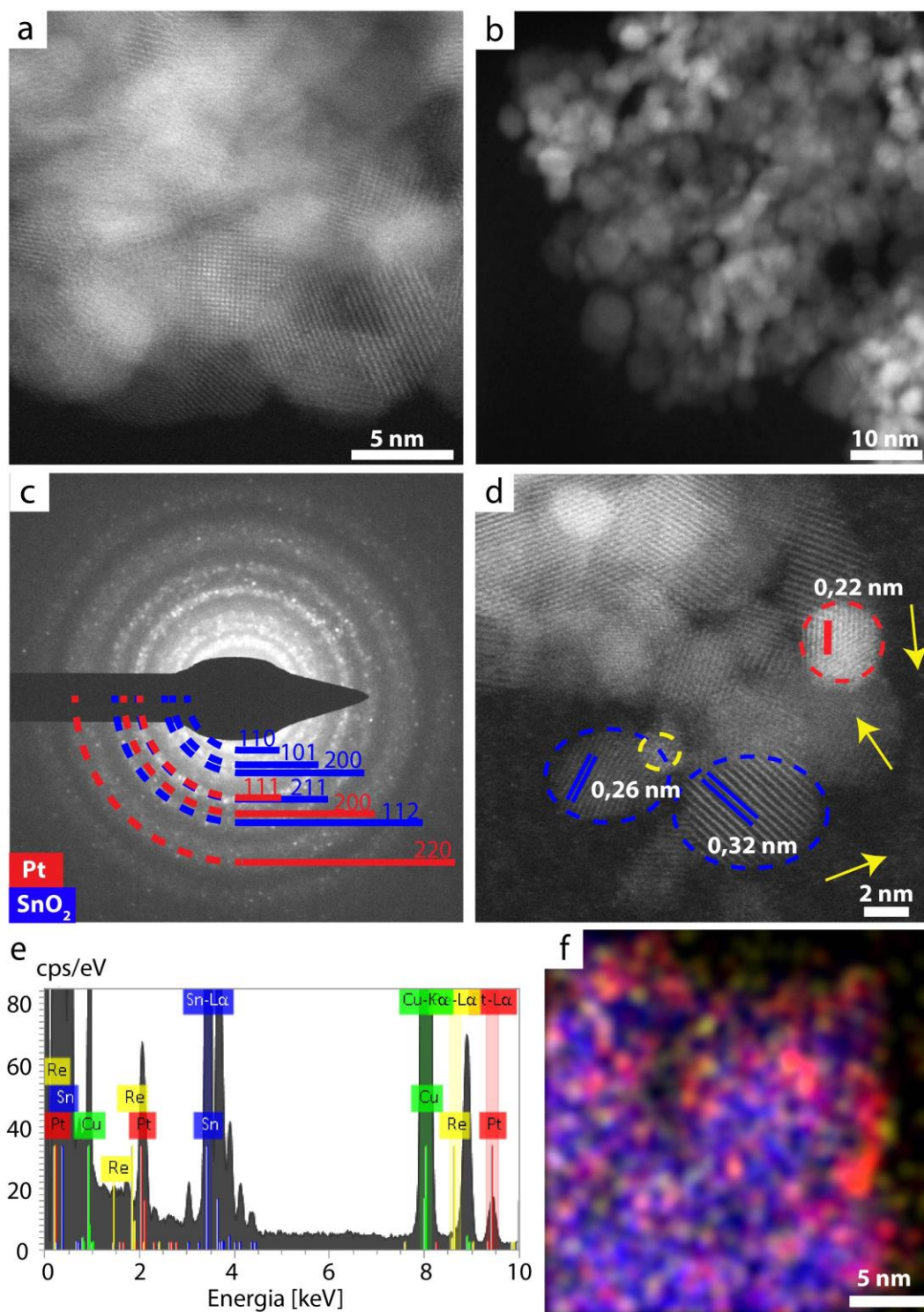


**Rys. 50** Schemat ilustrujący dwie metody syntezy prowadzące do otrzymania trójskładnikowych nanokatalizatorów w skład których wchodzi nanocząstki Pt, Re i SnO<sub>2</sub>.

### **a) I metoda – synteza nanocząstek metalicznych Pt i Re na otrzymanym wcześniej SnO<sub>2</sub>**

W pierwszym podejściu na nanocząstkach SnO<sub>2</sub> otrzymanych metodą poliolową o wydłużonym czasie grzania P3 (rozdział 3.2) przeprowadzono syntezę nanocząstek Pt i Re metodą post-precypitacji. Wysokorozdzielczy obraz nanocząstek SnO<sub>2</sub> oraz ogólną strukturę otrzymanego układu (nanocząstek SnO<sub>2</sub> dekorowanych przez metaliczne nanocząstki) przedstawiono odpowiednio na Rys. 51 a oraz b. Na obrazie dyfrakcyjnym (Rys. 51c) widoczne są wyraźnie zaznaczone ostre pierścienie, co potwierdza wysoce krystaliczną strukturę otrzymanego materiału. Ze względu na mały rozmiar, sygnał od renu nie jest widoczny. Na wysokorozdzielczym obrazie HAADF STEM (Rys. 51d) widoczne są nanocząstki Pt i SnO<sub>2</sub>, które można łatwo odróżnić na podstawie różnych rozmiarów. Ponadto, tlenek cyny charakteryzuje się słabszym kontrastem w porównaniu z cząstkami metalicznymi. W przypadku tej metody ren został zsyntetyzowany w postaci pojedynczych małych klastrów (żółte strzałki), co uniemożliwiło pomiar odległości między płaszczyznami. Dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> zmierzone odległości między płaszczyznami wynoszą odpowiednio 0,32 nm i 0,26 nm, co odpowiada płaszczyznom (110) i (101) struktury tetragonalnej, natomiast dla platyny odległość ta wynosi 0,22 nm, co odpowiada płaszczyźnie (111) struktury regularnej fcc.

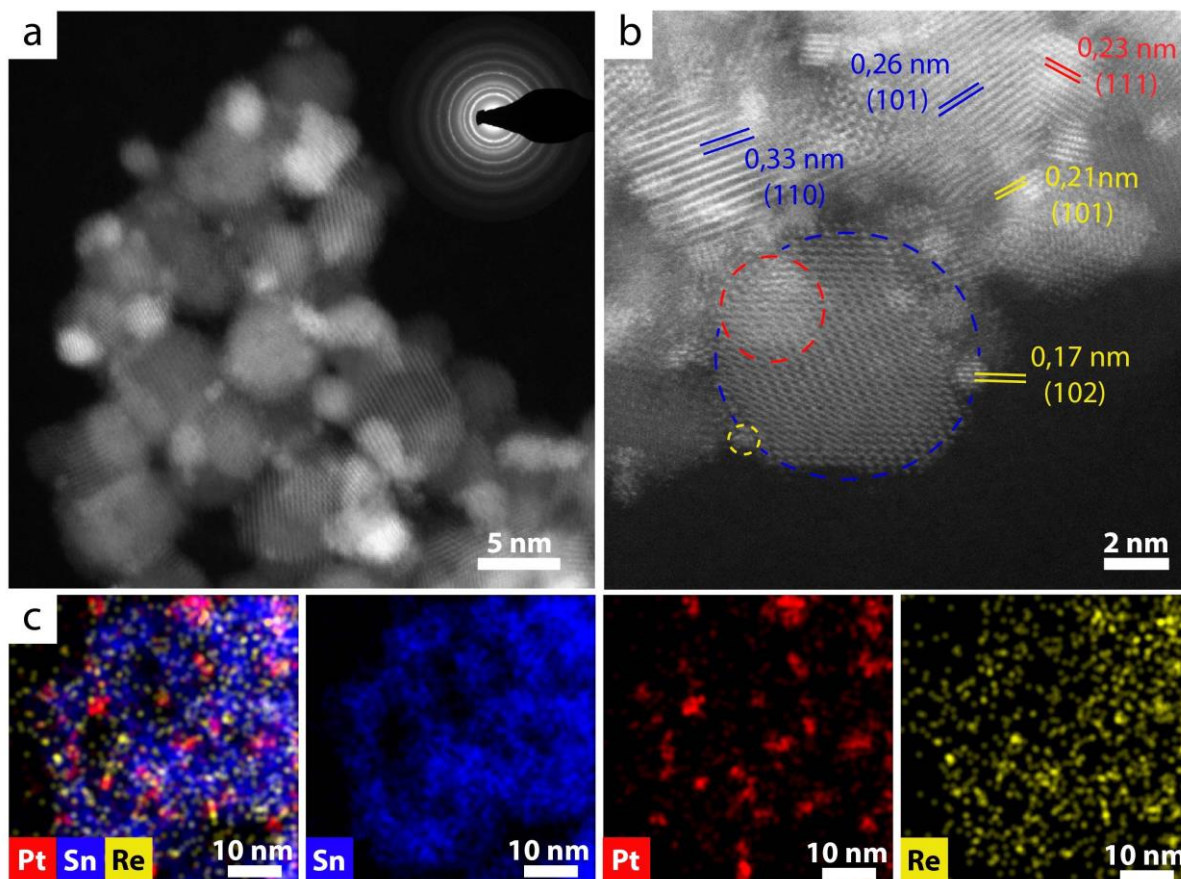
Dodatkowo w celu zweryfikowania obecności nanocząstek Pt i Re na powierzchni SnO<sub>2</sub> zebrano widmo EDS (Rys. 51e), które potwierdziło obecność platyny, renu i cyny, jednak sygnał pochodzący od renu jest bardzo niski. Sygnał od miedzi podobnie jak w poprzednich analizach związany jest z siatką TEM, na którą zostały naniesione próbki. Mapa EDS (Rys. 51f) pokazuje równomierny rozkład nanocząstek Pt i klastrów Re na powierzchni SnO<sub>2</sub>. Dobrze widoczne połączenie Pt z SnO<sub>2</sub> prawdopodobnie wynika z tego, że odplukane do pH około 5 nanocząstki SnO<sub>2</sub> charakteryzowały się dodatnimi wartościami potencjału zeta. W konsekwencji tego wprowadzona w postaci anionu platyna (PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>) w wyniku przyciągających oddziaływań została zdeponowana na dodatnio naładowanej powierzchni SnO<sub>2</sub>, a po redukcji utworzyła pożądaną dwuskładnikową strukturę Pt/SnO<sub>2</sub>.



**Rys. 51** a) Wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM prezentujący nanocząstki SnO<sub>2</sub> użyte do syntezy; b) obraz HAADF STEM prezentujący ogólną strukturę próbki zsyntetyzowanej przy wykorzystaniu pierwszej metody syntezy; c) dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru (SAED); d) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub> z zaznaczonymi odległościami międzyplaszczynowymi dla SnO<sub>2</sub> (niebieski) oraz Pt (czerwony), żółte strzałki wskazują na ren; e) widmo EDS potwierdzające obecność Pt, Re oraz Sn; f) nałożone mapy rozkładu chemicznego pokazujące rozmieszczenie poszczególnych nanocząstek.

## b) II metoda syntezy – kontrolowane łączenie na podstawie potencjału elektrokinetycznego

Zaprezentowany na Rys. 48 w rozdziale 3.5.1 dwuskładnikowy układ Re/SnO<sub>2</sub> został wykorzystany do utworzenia trójskładnikowej kombinacji Pt/Re/SnO<sub>2</sub> (Rys. 52).



**Rys. 52** a) Obraz HAADF STEM prezentujący ogólną strukturę próbki powstałej w wyniku połączenia nanocząstek Pt z kompleksem Re/SnO<sub>2</sub> wraz z dyfrakcją elektronową z wybranego obszaru (SAED); b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub> z zaznaczonymi odległościami międzyplaszczynowymi; c) mapy EDX potwierdzające obecność Pt (czerwony), SnO<sub>2</sub> (niebieski) i Re (żółty) wraz z ich nałożeniem.

Opierając się na danych uzyskanych na podstawie pomiaru wartości potencjału zeta w funkcji pH, w sposób kontrolowany, w pierwszym etapie połączono nanocząstki Re oraz SnO<sub>2</sub>, a następnie dodano otrzymane wcześniej nanocząstki Pt. Wysokorozdzielcze obrazy HAADF STEM pokazują, że nanocząstki SnO<sub>2</sub> znajdują się w bezpośrednim kontakcie (Rys. 52a,b) z nanocząstkami Pt i Re. Pomiar odległości międzyplaszczynowych pozwolił na identyfikację poszczególnych nanocząstek (Rys. 52b), a mapy EDX potwierdzają obecność oraz rozmieszczenie wszystkich trzech składników: Pt, Re i Sn (Rys. 52c). Na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są ostre, wyraźne pierścienie, co wskazuje na obecność struktury

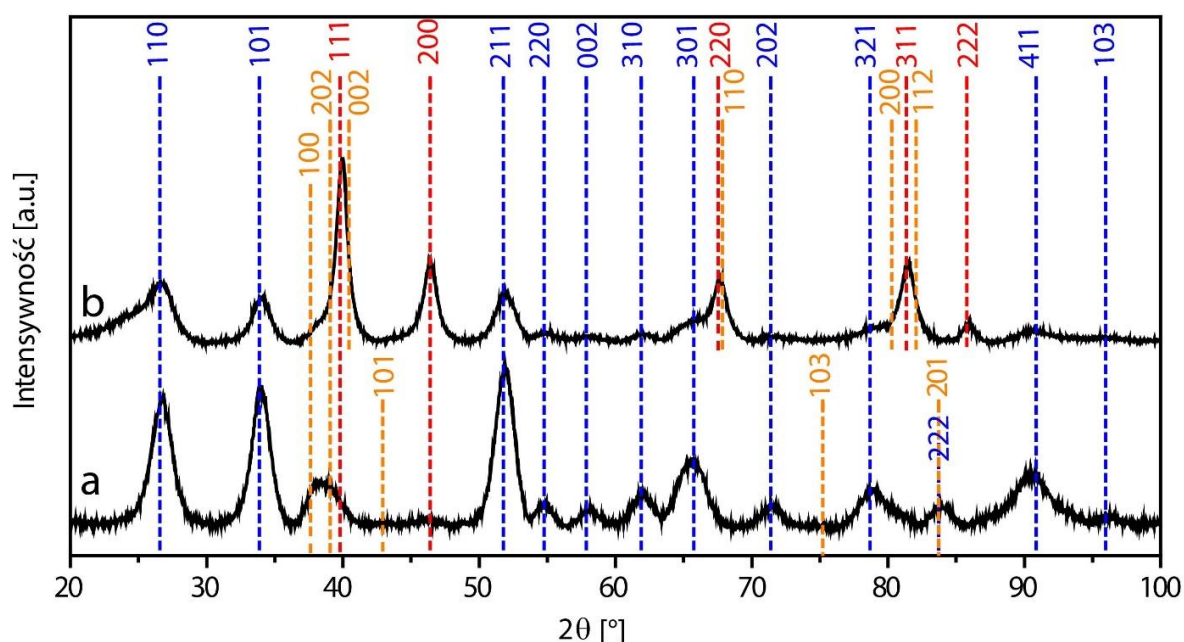
krystalicznej (Rys. 52a). Dodatkowo analiza EDS pozwoliła określić procentowe zawartości pierwiastków tworzących potrójne kombinacje nanocząstek. Skład atomowy układów otrzymanych dwiema metodami syntezy przedstawia Tabela 6. Niewątpliwą zaletą metody kontrolowanego łączenia jest możliwość dobrania optymalnego składu chemicznego poprzez kontrolę stosunków poszczególnych składników tworzących złożony układ nanocząstek.

**Tabela 6** Skład atomowy trójskładnikowych nanokatalizatorów otrzymanych dwiema metodami syntezy wyznaczony za pomocą techniki EDS.

Nanokatalizator	EDS (at. %)		
	Pt	Sn	Re
I metoda – post-precipitation	32	65	2
II metoda – kontrolowane łączenie	51	41	6

Dodatkowo w celu identyfikacji i pokazania różnic w otrzymanych trójskładnikowych układach wykonano pomiary XRD (Rys. 53). Szerokie refleksy na obu dyfraktogramach wskazują na obecność cząstek o rozmiarach nanometrowych. W przypadku próbki uzyskanej przy użyciu metody kontrolowanego łączenia, nanocząstki wchodzące w skład trójskładnikowej kombinacji zostały zsyntetyzowane osobno, a więc można założyć, że refleksy na dyfraktogramie odpowiadają czystej strukturze Pt (Rys. 35b), Re (Rys. 44) oraz SnO<sub>2</sub> (Rys. 24b). Potwierdzeniem tego są widoczne ostre refleksy przy kątach 2θ równych 39,8°; 46,4°; 67,5°; 81,3° i 85,8° odpowiadające kolejno płaszczyznom (111), (200), (220), (311) i (222) struktury regularnej fcc platyny (Rys. 53b). Dla próbki otrzymanej w wyniku metody post-precypitacji dla Pt widoczny jest tylko refleks od płaszczyzny (111) oraz szeroki refleks przy kącie 2θ = 46,4° o bardzo niskiej intensywności (Rys. 53a). Refleks przy kącie 2θ = 39,8° odpowiadający płaszczyźnie (111) platyny o strukturze fcc został przesunięty do niższych wartości kąta 2θ, co sugerowałoby wzrost parametru sieciowego. Najprawdopodobniej wzrost ten jest związany z międzywęzłowym włączeniem Re do sieci Pt, ponieważ ze względu na różne struktury krystalograficzne (Re – hcp, a Pt – fcc) mało prawdopodobne jest, aby te dwa metale utworzyły stop. Tylko jeden szeroki refleks o niskiej intensywności pochodzący od struktury hcp renu, jest widoczny na dyfraktogramie próbki otrzymanej za pomocą I metody (2θ = 42,93°). Owszem, widoczny jest również refleks od płaszczyzny (201), ale ta sama wartości kąta 2θ odpowiada również refleksowi od tetragonalnej struktury SnO<sub>2</sub>, co utrudnia odróżnienie tych dwóch nakładających się refleksów. Dodatkowo jak pokazano na wysokorozdzielczych obrazach HAADF STEM (Rys. 51, Rys. 52) ren został zsyntetyzowany w postaci małych, krystalicznych cząstek

o wielkości 1 nm, i najprawdopodobniej dlatego jest trudny do uwidocznienia na dyfraktogramach XRD. Refleksy od renu charakteryzują się niską intensywnością i są bardzo szerokie. Dodatkowo często pokrywają się z refleksami pochodzącymi od platyny. W konsekwencji, jeszcze trudniej je zidentyfikować, ponieważ nanocząstki platyny są większe i lepiej skryształizowane, a w konsekwencji dają ostrzejsze i bardziej intensywne piki. Dyfraktogramy XRD potwierdziły natomiast, że nanocząstki SnO<sub>2</sub> w obu próbkach krystalizują do struktury tetragonalnej. W żadnej z próbek nie zaobserwowano dodatkowych refleksów dyfrakcyjnych, które wskazywałyby na obecność PtO<sub>2</sub> lub ReO<sub>2</sub>.



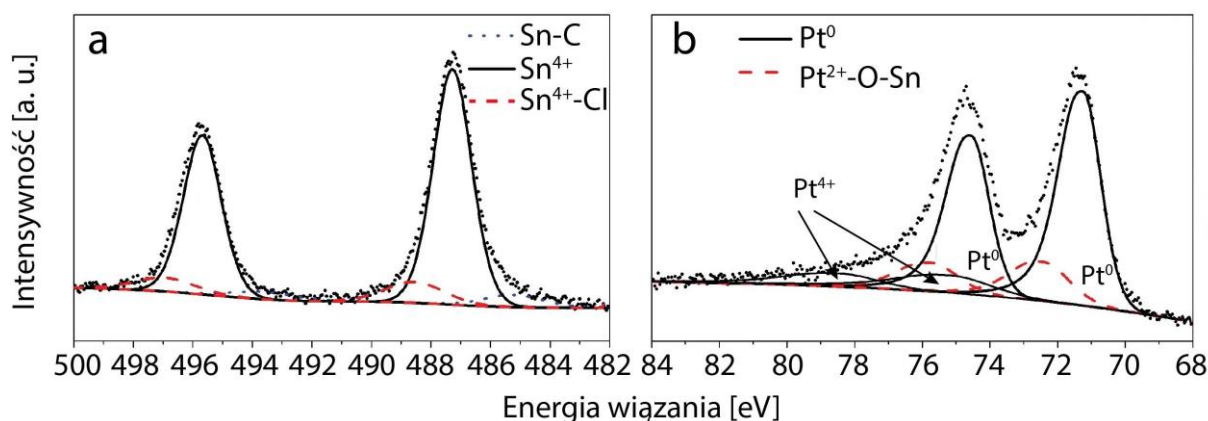
**Rys. 53** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanokatalizatorów Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C otrzymanych w wyniku: a) pierwszej oraz b) drugiej metody syntezy wraz z płaszczyznami odpowiadającymi poszczególnym pierwiastkom. W celu porównania dyfraktogramów piki znormalizowano do maksymalnej intensywności. Niebieskimi liniami oznaczono położenie refleksów dla struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub>, czerwonymi dla struktury fcc Pt oraz żółtymi dla Re hcp.

Podsumowując, wyniki XRD pokazują wyraźne różnice między materiałami uzyskanymi za pomocą obu metod syntezy, co potwierdziło przypuszczenie, że metoda otrzymywania ma zdecydowany wpływ na syntezowany układ trójskładnikowy.

Dodatkowo dla wyjściowego układu otrzymanego w sposób kontrolowany wykonano również pomiary XPS. Trójskładnikowa kombinacja nanocząstek Pt/Re/SnO<sub>2</sub> powstała w wyniku kontrolowanego łączenia nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub>, a zatem stany utlenienia poszczególnych pierwiastków pokrywają się ze stanami zmierzonymi dla kombinacji dwuskładnikowych (Rys. 49, Rys. 54). Dla poziomu Sn 3d dekonwolucja widm ujawniła obecność trzech kompletów pików, odpowiednio przy energii wiązania 487,28 eV oraz



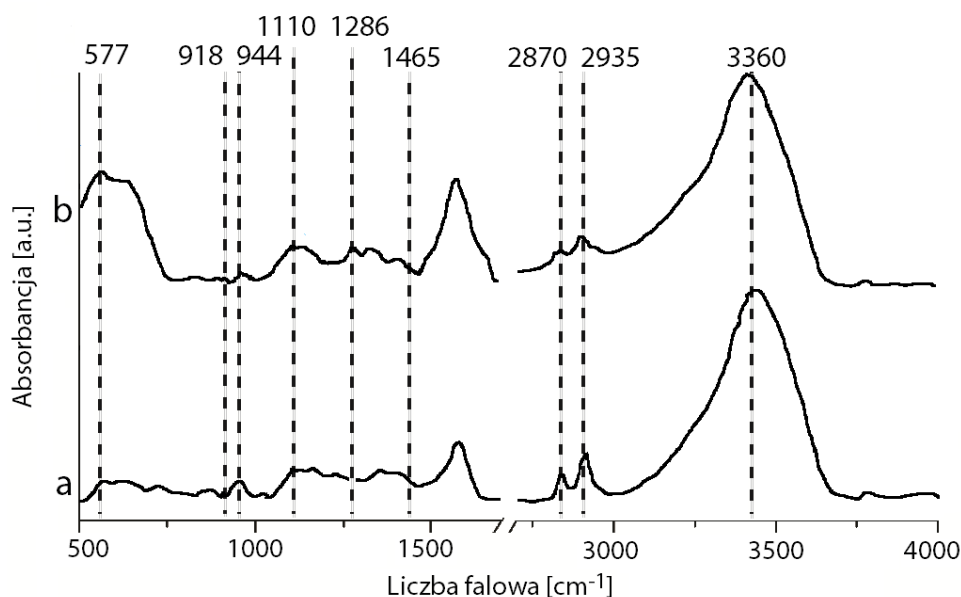
495,68 eV, co jest typowe dla cyny czterowartościowej; następnie 485,23 eV i 493,63 eV, co wynika z połączenia cyny z podłożem oraz dublet 488,54 eV i 496,94 eV wskazujący na połączenie o wysokiej elektroujemności ( $\text{Sn}^{4+}\text{-Cl}$ ) (Rys. 54a). W przypadku widma XPS poziomu 4f Pt oraz 4f Re (Rys. 49c), składowe widma również pokrywają się z wynikami dla kombinacji dwuskładnikowych (dlatego nie prezentowano ponownie wyniku dla Re NPs).



**Rys. 54** Widmo szczegółowe XPS przedstawiające stany chemiczne, w których znajduje się a) Sn; b) Pt w skali energii wiązania, dla trójskładnikowego katalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C otrzymanego w wyniku metody kontrolowanego łączenia.

Ponadto w celu sprawdzenia, czy w wyniku kontrolowanych połączeń pojedynczych nanocząstek SnO<sub>2</sub>, Re oraz Pt, nie doszło do degradacji tlenku cyny, bądź też utlenienia metalicznych nanocząstek Pt i Re, wykonano pomiary za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Na Rys. 55 zostały zestawione widma otrzymane dla trójskładnikowych kombinacji nanocząstek Pt/Re/SnO<sub>2</sub> zsyntetyzowanych za pomocą metody post-precypitacji oraz kontrolowanego łączenia w oparciu o wartości potencjału elektrokinetycznego (Rys. 55a,b). W każdym z otrzymanych widm obserwuje się maksima absorbancji przy tych samych wartościach liczb falowych. Maksima absorbancji przy wartości liczby falowej 557 cm<sup>-1</sup> obecne w obu próbkach odpowiadają rozciągającym asymetrycznym drganiom Sn-O z powierzchni SnO i Sn(OH)<sub>4</sub> [124]. Widoczne są również drgania od grup OH pochodzących z PVP (liczby falowe odpowiednio: 918 cm<sup>-1</sup>, 1286 cm<sup>-1</sup>) [125]. We wszystkich otrzymanych nanoukładach zaobserwowano również drgania rozciągające O-Sn-O pochodzące od SnO<sub>2</sub> (944 cm<sup>-1</sup>) [116–119,126]. Widoczne są również drgania od grup funkcyjnych budujących glikol etylenowy (CH<sub>2</sub> - 1465 cm<sup>-1</sup> i 1660 cm<sup>-1</sup>; CH - 2870 cm<sup>-1</sup>, 2935 cm<sup>-1</sup>) oraz etanol (OH - 3360 cm<sup>-1</sup>) [127,128]. Drgania pochodzące od struktury platyny i renu nie są widoczne na widmach FTIR w zakresie pomiędzy 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>. W tym zakresie światła podczerwonego mogłyby być widoczne maksima

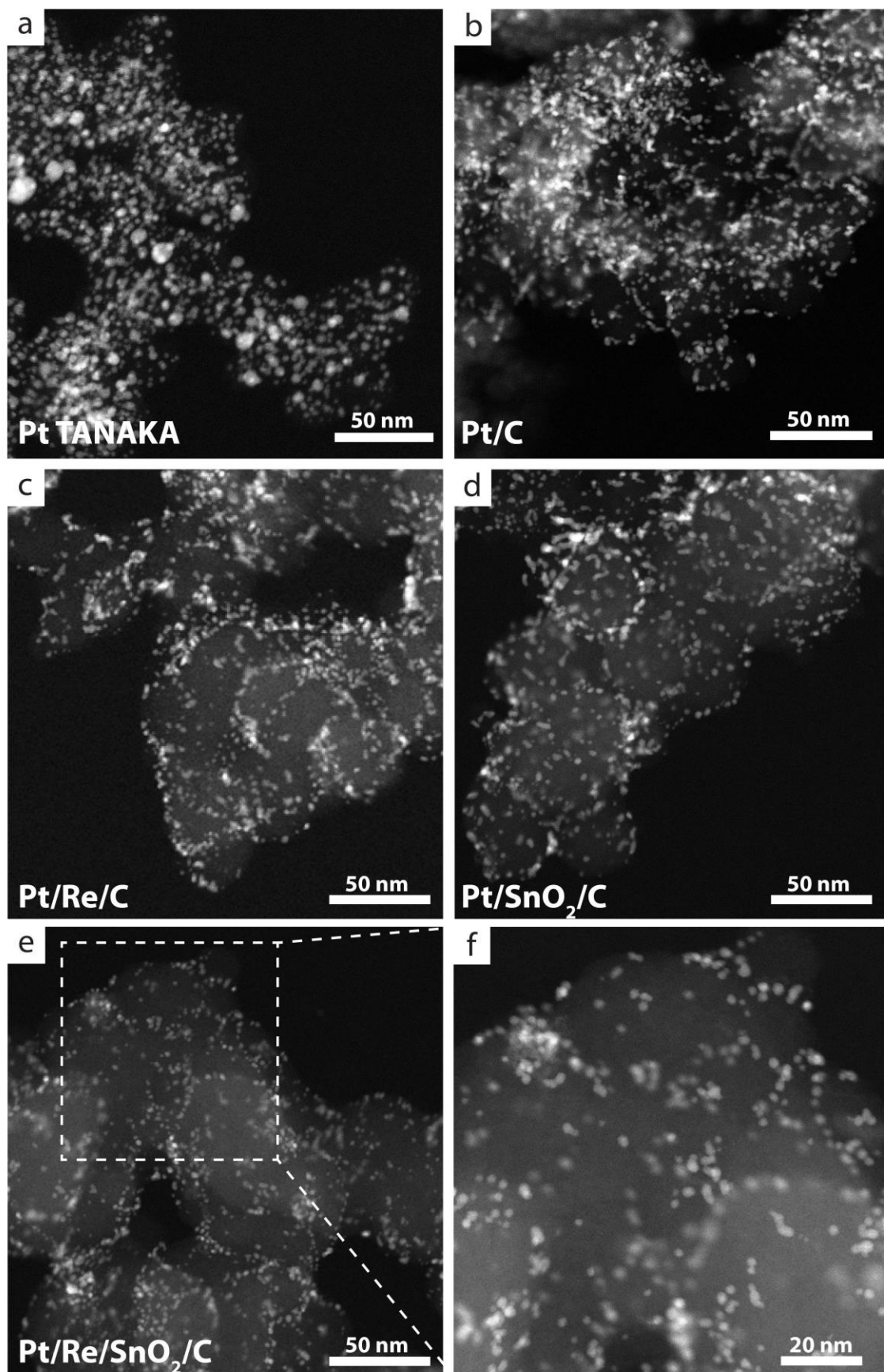
absorbancji od tlenków metali, co dałoby nam informację, czy nanocząstki Pt i Re uległy utlenieniu bądź degradacji w wyniku ich łączenia w układ trójskładnikowy.



**Rys. 55** Zestawienie widm w podczerwieni dla trójskładnikowych katalizatorów Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C otrzymanych za pomocą metody a) post-precypitacji; b) kontrolowanego łączenia na podstawie potencjału elektrokinetycznego.

### **3.6 Wyznaczenie zależności gęstości prądu w funkcji potencjału elektrody dla nanocząstek Pt, Re, SnO<sub>2</sub> oraz ich kombinacji.**

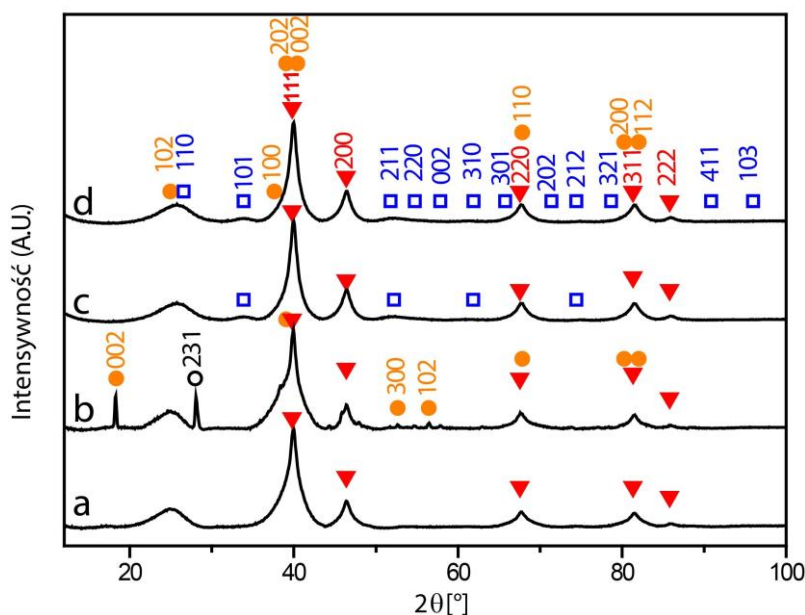
Otrzymane połączenia nanocząstek, a w szczególności układ trójskładnikowy wydają się być interesujące pod względem zastosowań w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem. Dlatego też, w celu oceny użyteczności i właściwości otrzymanych układów, kombinacje nanocząstek zostały naniesione na węgiel aktywny Vulcan XC-72R, a następnie przeprowadzono badania aplikacyjne pod kątem zastosowania ich w reakcji utleniania etanolu. Do badań wybrano kolejno Pt/C, Pt/Re/C, Pt/SnO<sub>2</sub>/C, Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C, a otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi dla komercyjnie dostępnego katalizatora platynowego (Pt TANAKA). Pozwoliło to między innymi na określenie wpływu składu otrzymanych potencjalnych katalizatorów na ich właściwości elektrochemiczne. Jako dwie główne metody zastosowano cykliczną voltamperometrię i chronoamperometrię. Przed pomiarem zbadano rozmieszczenie nanocząstek na węglu wykorzystując pomiary TEM.



**Rys. 56** Zdjęcia HAADF STEM nanocząstek a) komercyjnej platyny Pt TANAKA; b) Pt/C; c) Pt/Re/C; d) Pt/SnO<sub>2</sub>/C; e), f) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C rozproszonych na węglu Vulcan XC-72R.

Otrzymane nanokatalizatory charakteryzują się równomiernym rozłożeniem nanocząstek na węglu, co zostało potwierdzone obrazami HAADF STEM (Rys. 56). Wszystkie również zostały przygotowane z taką samą 20% wagową zawartością platyny (ang. *platinum metal loading*). W celu dokładnego określenia zawartości platyny posłużono się spektrometrią mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). W przypadku komercyjnie dostępnego katalizatora platynowego Pt TANAKA widoczne są lokalnie występujące znacznie większe nanocząstki Pt (Rys. 56a).

Dla naniesionych na węgiel katalizatorów zostały wykonane badania XRD (Rys. 57).



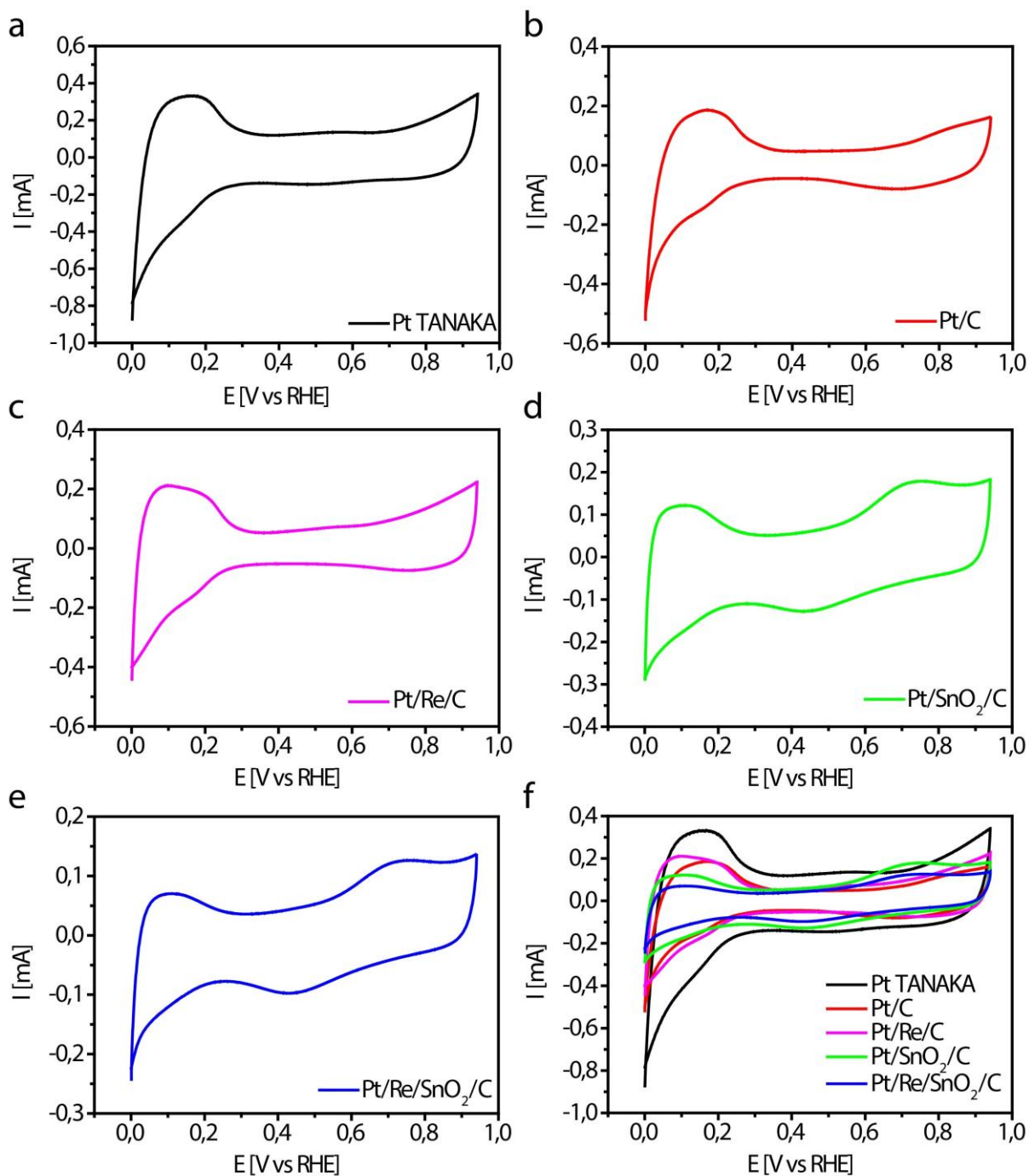
**Rys. 57** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanokatalizatorów a) Pt/C; b) Pt/Re/C; c) Pt/SnO<sub>2</sub>/C; d) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C rozproszonych na węglu Vulcan XC-72R wraz z płaszczyznami odpowiadającymi poszczególnym pierwiastkom. W celu porównania dyfraktogramów piki znormalizowano do maksymalnej intensywności. Niebieskimi kwadratami oznaczono położenie refleksów dla struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub> (□), czerwonymi trójkątami dla struktury fcc Pt (▼) oraz żółtymi dla Re hcp (●). Dodatkowo zaznaczono refleks pochodzący od Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (○).

Zgodnie z literaturą [4,129] przy kącie  $2\theta$  równym około  $25^\circ$  widoczny jest refleks pochodzący od płaszczyzny (100) nośnika węglowego (Vulcan XC-72R). We wszystkich otrzymanych katalizatorach widocznych jest pięć refleksów charakterystycznych dla struktury fcc Pt. Dla katalizatora Pt/Re/C (Rys. 57b), widoczny jest refleks przy kącie około  $18,4^\circ$ , który odpowiada płaszczyźnie (002) struktury hcp Re. Zauważalne są również refleksy o niskiej intensywności przy kątach  $52,7^\circ$  oraz  $56,4^\circ$ , odpowiadające kolejno płaszczyznom (300) oraz (102). Widoczny jest również refleks świadczący o obecności tlenku renu Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, co zostało potwierdzone wcześniej za pomocą spektroskopii XPS (Rys. 49c). Poza tym,

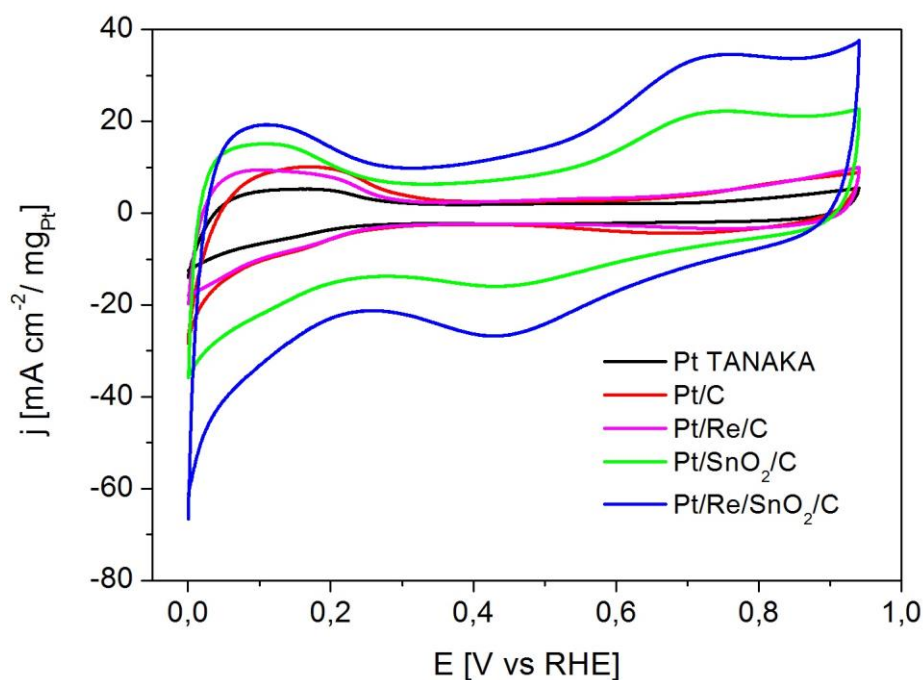
że nanocząstki renu charakteryzują się małymi rozmiarami, co utrudnia ich obserwację na dyfraktogramach, to dodatkowo refleksy te często pokrywają się z refleksami pochodzącymi od platyny. Na dyfraktogramach dla katalizatorów Pt/SnO<sub>2</sub>/C i Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C widoczne są refleksy potwierdzające obecność SnO<sub>2</sub> o strukturze tetragonalnej.

Po charakteryzacji strukturalnej otrzymanych katalizatorów wykonano badania woltamperometryczne. Woltamperometria cykliczna została wykonana w zakresie potencjałów od 0 do 1 V z szybkością skanowania równą 50 mV/s (vs. RHE). Cykliczne woltamperogramy dla nanokatalizatorów Pt/C, Pt/Re/C, Pt/SnO<sub>2</sub>/C i Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C zostały przedstawione na Rys. 58 (b-f). W celach porównawczych wykonano również pomiar dla komercyjnie dostępnego katalizatora platynowego Pt TANAKA (Rys. 58a). Na wszystkich zaprezentowanych woltamperogramach zaobserwowano charakterystyczny obszar pomiędzy 0 a ~ 0,3 V odpowiadający desorpcji i adsorpcji wodoru. Jest to charakterystyczny region obserwowany dla katalizatorów zawierających platynę [30,44,95,96]. Dodatkowo przy katalizatorach zawierających w swoim składzie cynę (Pt/SnO<sub>2</sub>/C i Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C) obserwuje się poszerzenie podwójnej warstwy elektrycznej (Rys. 59 – linia zielona i niebieska). Jest to związane z obecnością tlenku cyny i zgodne z doniesieniami literaturowymi [30,95,130,131]. Badania przeprowadzone przez Li i in. [130], potwierdzają, że zjawiska te są zwykle przypisywane aktywacji H<sub>2</sub>O na Sn lub SnO<sub>2</sub> wchodzących w skład katalizatorów platynowych. Piki pojawiające się w przy 0,45 V i 0,75 V przypisuje się odpowiednio adsorpcji/desorpcji O<sub>2</sub> pochodzącego z dysocjacji wody na powierzchni tlenków cyny [30], a zatem jest to również silnie związane z obecnością nanocząstek tlenku cyny. Dla trójskładnikowego katalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C wartości prądu w warstwie podwójnej oraz piki przy 0,45 V i 0,7 V są wyższe w porównaniu z dwuskładnikowym katalizatorem Pt/SnO<sub>2</sub>/C, co może być związane z dodatkowym udziałem tlenku renu. Jak pokazały wyniki XRD (Rys. 44) oraz XPS (Rys. 49c) nanocząstki renu są częściowo utlenione. W pracy nie zaprezentowano wyników dla dwuskładnikowego katalizatora Re/SnO<sub>2</sub>/C oraz dla katalizatora Re/C, ponieważ otrzymane krzywe nie zawierały charakterystycznego regionu desorpcji i adsorpcji wodoru, na podstawie którego wylicza się elektrochemicznie aktywną powierzchnię. W konsekwencji braku Pt w obu układach prawdopodobnie nie doszło do adsorpcji etanolu na powierzchni katalizatorów.

Dane przedstawione na Rys. 58 zostały również przeliczone na jednostkę masy i powierzchni (Rys. 59). Wkład od podwójnej warstwy elektrycznej został uwzględniony i usunięty zgodnie z opisem zawartym w metodach eksperymentalnych (rozdział nr 2.3.4.1).



**Rys. 58** Woltamperogramy cykliczne rejestrowane w temperaturze pokojowej w 0,1 M kwasie nadchlorowym ( $\text{HClO}_4$ ) przy 50 mV/s wykreślone dla a) komercyjnej platyny Pt TANAKA; b) Pt/C; c) Pt/Re/C; d) Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz e) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C. Dodatkowo przedstawiono nałożenie poszczególnych krzywych (f).



**Rys. 59** Woltamperogram cykliczny rejestrowany w temperaturze pokojowej w 0,1 M kwasie nadchlorowym ( $\text{HClO}_4$ ) przy 50 mV/s dla: komercyjnej platyny Pt TANAKA, Pt/C, Pt/Re/C, Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C po przeliczeniu na jednostkę powierzchni i masy.

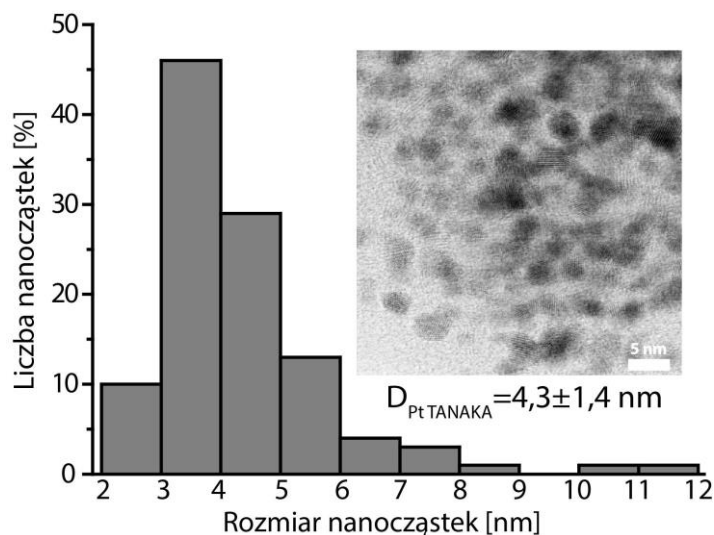
Z regionu desorpcji wodoru została wyliczona elektrochemicznie aktywna powierzchnia platyny dostępna do reakcji utleniania etanolu (Tabela 7).

**Tabela 7** Porównanie elektrochemicznie aktywnej powierzchni (ECSA) i ECSA w przeliczeniu na jednostkę masy ( $\text{mg}_{\text{Pt}}$ ).

Próbka	Pt TANAKA	Pt/C	Pt/Re/C	Pt/SnO <sub>2</sub> /C	Pt/Re/SnO <sub>2</sub> /C
Pt ECSA ( $\text{cm}^2$ )	3,26	2,28	2,79	1,00	0,45
ECSA ( $\text{cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )	169,83	285,90	349,03	125,54	56,96

Po przeliczeniu wartości na mg Pt okazuje się, że katalizator trójskładnikowy ma najniższą powierzchnię aktywną. Może to wynikać z przesłonięcia platyny większym tlenkiem cyny. Najwyższą powierzchnią aktywną charakteryzuje się zsyntetyzowany w pracy katalizator platynowy Pt/C oraz Pt/Re/C. Wynika to z rozmiarów nanocząstek wchodzących w jego skład: zarówno 2 nm nanocząstki platyny jak i 1 nm nanocząstki renu oferują bardzo rozwiniętą powierzchnię aktywną. Z kolei komercyjnie dostępna Pt TANAKA charakteryzuje się mniej rozwiniętą powierzchnią aktywną w porównaniu z otrzymanymi w pracy

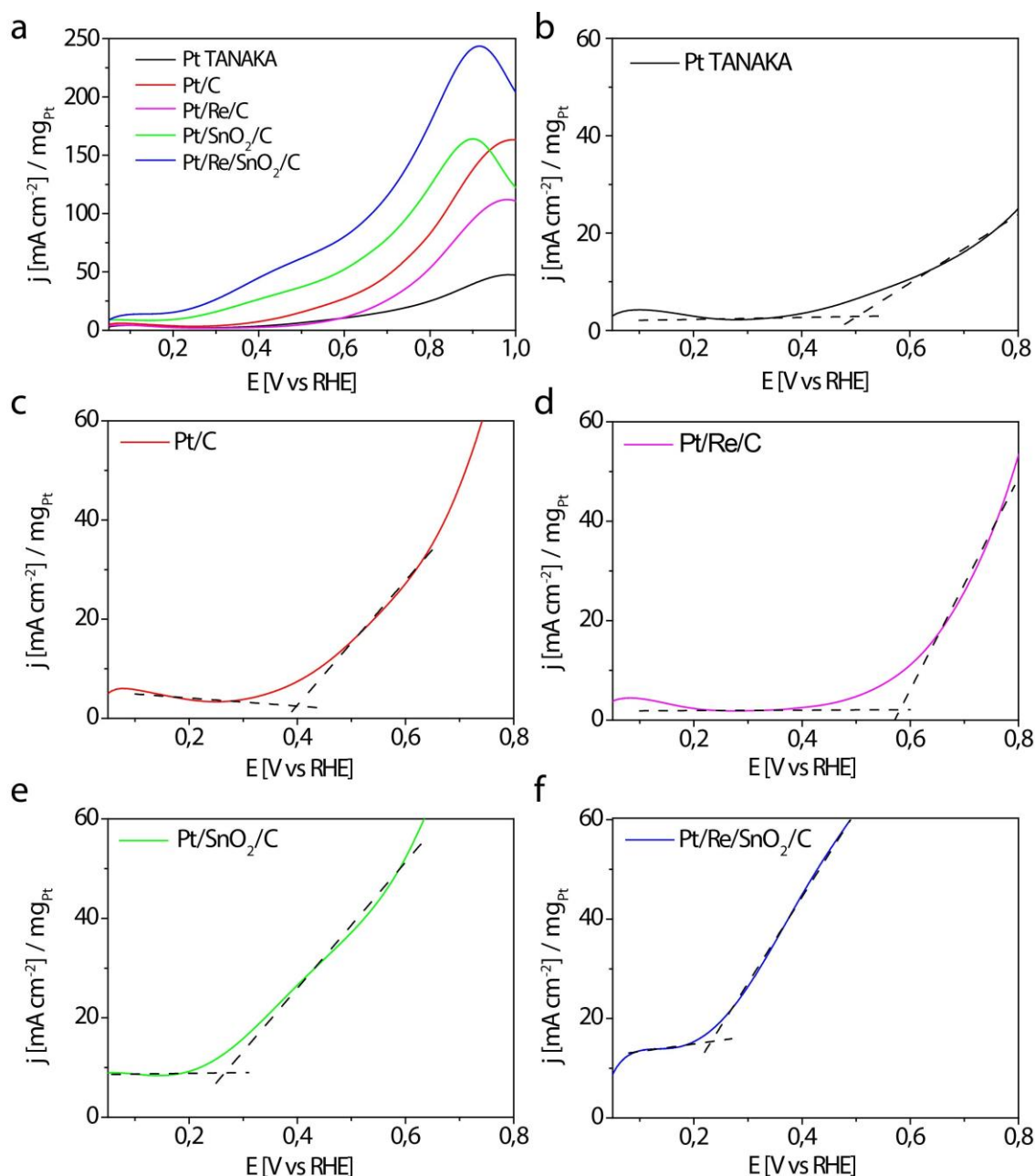
nanokatalizatorami Pt/C oraz Pt/Re/C. Najprawdopodobniej wynika to z różnicy wielkości cząstek wchodzących w skład nanokatalizatora, ponieważ średnia wielkość nanocząstek platyny tworzących katalizator Pt TANAKA jest równa  $4,3 \pm 1,4$  nm (Rys. 60), czyli co najmniej dwa razy większa w porównaniu z nanocząstkami Pt otrzymanymi w pracy (Rys. 34).



**Rys. 60** Rozkład wielkości nanocząstek Pt tworzących komercyjnie dostępny katalizator Pt TANAKA otrzymany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych.

W kolejnym etapie, w celu sprawdzenia aktywności reakcji utleniania etanolu do elektrolitu dodano etanol i przez czas 30 minut przez roztwór przepuszczano argon w celu odtlenienia układu. Następnie metodą cyklicznej voltamperometrii zweryfikowano wydajność reakcji utleniania etanolu dla wszystkich zsyntetyzowanych katalizatorów w porównaniu z komercyjnie dostępną Pt TANAKA (Rys. 61). Wartości prądów zostały znormalizowane przez uwzględnienie wartości ECSA wyliczonych na podstawie krzywych CV oraz zawartości platyny (mg) uwzględniając fakt, że adsorpcja etanolu zachodzi tylko na platynie [30]. Znormalizowane wartości gęstości prądu otrzymane dla wszystkich zsyntetyzowanych w pracy katalizatorów były wyższe niż uzyskane dla katalizatora komercyjnego w całym zakresie badanego potencjału (Rys. 61a). Dla katalizatorów Pt/C oraz Pt/Re/C wyższe wartości gęstości prądu mogą wynikać z ich wyższej powierzchni aktywnej w porównaniu do Pt TANAKA. W przypadku katalizatora Pt/SnO<sub>2</sub>/C dodanie nanocząstek SnO<sub>2</sub> wyraźnie zwiększa wydajność reakcji utleniania etanolu, co jest zgodne z wieloma doniesieniami literaturowymi [20,44,132]. Wartości gęstości prądu w przeliczeniu na mg<sub>Pt</sub> są blisko pięciokrotnie wyższe niż w przypadku komercyjnego katalizatora Pt TANAKA.





**Rys. 61** a) Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane techniką CV dla reakcji utleniania etanolu (skan pierwotny) dla wszystkich badanych katalizatorów wraz z zaznaczonymi początkowymi potencjałami utleniania (ang. *onset potential*) dla b) komercyjnej platyny Pt TANAKA; c) Pt/C; d) Pt/Re/C; e) Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz f) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C. Wszystkie krzywe zbierano w 0,1 M HClO<sub>4</sub> oraz 0,5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH przy prędkości skanowania 50 mV/s. Przecięcia linii przerywanych wskazują na początkowe potencjały utleniania.

Zgodnie z literaturą na powierzchni czystej platyny adsorbują się związki CO<sub>ads</sub>, które blokują dostępne miejsca aktywne i prowadzą do zablokowania powierzchni katalizatora tzw. „zatrucia” [133–135]. Rolą cyny jest utlenianie wyżej wymienionych niepożądanych związków i ułatwianie ich usuwania z powierzchni Pt, a tym samym złagodzenie efektu

zatrutowania katalizatora [136]. Efekt ten znany jest w literaturze jako mechanizm dwufunkcyjny (ang. *bifunctional mechanism*) [137]: Sn dostarcza grup OH niezbędnych do całkowitego utlenienia etanolu do CO<sub>2</sub> [18]. Ponadto Lim i in. [30] wykazali, że jeżeli nanocząstki SnO<sub>2</sub> znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie nanocząstek Pt, to SnO<sub>2</sub> będzie inicjować usuwanie związków blokujących powierzchnię, a tym samym „promować” utlenianie metanolu i związków CO zaadsorbowanych na powierzchni Pt. W przypadku reakcji utleniania etanolu sytuacja wygląda bardzo podobnie i poprawia się ogólna aktywność katalityczna [8,29]. Kowal i in. [19] podkreślili również, że dzięki temu, że w warunkach elektrochemicznych nanocząstki SnO<sub>2</sub> wykazują silne oddziaływanie z H<sub>2</sub>O/OH, dochodzi jednocześnie do osłabienia adsorpcji wody na powierzchniach Pt lub Rh, co czyni je dostępnymi dla etanolu. Dodatkowo poprawa wydajności może być również związana z efektem określanym w literaturze efektem ligandu (ang. *ligand effect*). Polega on na tym, że cyna znajdując się w pobliżu nanocząstek Pt osłabia siłę wiązania pomiędzy substancjami zatrzymującymi a powierzchnią katalizatora (wiązanie Pt-CO) ułatwiając ich jednoczesne usuwanie [18].

Trójskładnikowy katalizator Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C wykazywał najwyższe wartości gęstości prądu w reakcji utleniania etanolu (Rys. 61a) w porównaniu z pozostałymi. Znormalizowane, w przeliczeniu na jednostkę masy i powierzchni, wartości gęstości prądu przy 0,6 V są około ośmiokrotnie wyższe w porównaniu z wartościami, które zmierzono dla komercyjnie dostępnej platyny. Ponadto, warto zauważyć również, że wartości gęstości prądu dla reakcji utleniania etanolu dla katalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C gwałtownie wzrastają w obszarze około 0,4 V, podczas gdy dla komercyjnego katalizatora Pt TANAKA wartości te zaczynają nieznacznie wzrastać dopiero przy około 0,6 V. Na podstawie podanych obserwacji można wysunąć wniosek, że dodanie Re do dwuskładnikowego katalizatora Pt/SnO<sub>2</sub>/C zdecydowanie zwiększa jego aktywność w kierunku utleniania etanolu. Rola renu była niejednokrotnie wcześniej badana w reakcjach uwodorniania związków organicznych [138], reformingu [23,24,139] czy ostatnio jako składnik katalizatora w reakcji redukcji tlenu [140], ale jego wpływ, jako jednego ze składników katalizatora do utleniania etanolu, prawdopodobnie po raz pierwszy został zauważony przez Basu i in. [22,106]. Jednak przedmiotem badań tej grupy, był ren jako składnik trójmetalicznego stopu z platyną i cyną. Niemniej jednak autorzy doszli do wniosku, że Re pomaga w rozrywaniu wiązania pomiędzy węglami C-C w molekułe etanolu. Co więcej, doniesienia literaturowe wskazują, że dodanie Re do katalizatorów platynowych (podobnie jak cyny) osłabia energię wiązania pomiędzy Pt a CO, co nie tylko zwiększa szybkość reakcji w niższych temperaturach, ale również

proceeds to the reduction of blocked active catalytic surface [23,24]. Ren is also known for its ability to strongly bind oxygen, forming in this way hydroxyl groups [24,141], which can also facilitate the removal of  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Additionally, through the introduction of tin into the EOR curves, the initial oxidation potential (ang. *onset potential*), i.e. the voltage at which the current density increases, indicating the start of the ethanol oxidation reaction. The values of the initial potential are shown in Table 8.

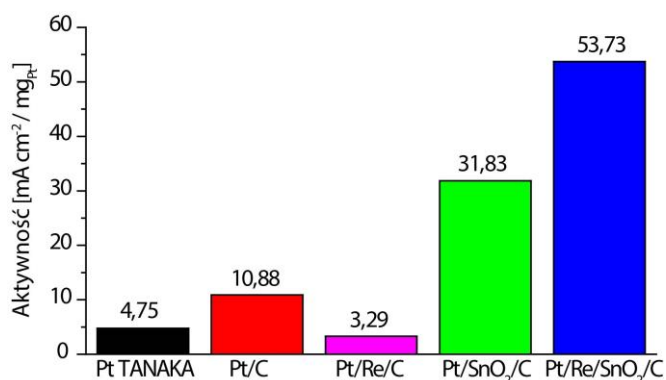
**Tabela 8.** Porównanie wartości początkowego potencjału utleniania dla poszczególnych katalizatorów otrzymanych w pracy.

Próbka	Pt TANAKA	Pt/C	Pt/Re/C	Pt/SnO <sub>2</sub> /C	Pt/Re/SnO <sub>2</sub> /C
Potencjał początkowy utleniania vs. RHE [V]	0,506	0,400	0,582	0,268	0,232

As shown in Fig. 61 for the ternary catalyst Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C, the ethanol oxidation reaction begins at the lowest voltage value of 0.23 V (Table 8). The initial oxidation potential is about 0.27 V lower than for commercial platinum Pt TANAKA. All catalysts obtained in the work (except Pt/Re/C) are characterized by lower initial oxidation potentials compared to commercially available platinum. Moreover, for nanocatalysts containing tin oxide (Fig. 61e,f), the ethanol oxidation reaction begins at the lowest potentials. This phenomenon is confirmed also in other works [20,22,106]. The shift of the potential towards lower values is the result of a synergistic effect occurring between the components of the nanocatalyst (i.e. bifunctional effect). This is caused by the fact that tin is able to adsorb water molecules and form  $\text{OH}_{\text{ads}}$  species, which allows for the oxidation of adsorbed species on the platinum surface and blocks further reaction of species (CO or CH<sub>3</sub>CO), at lower potentials than pure platinum [37,142–144]. In the case of the ternary catalyst, this effect can be even more pronounced due to the presence of rhenium, which can influence the increase in the percentage of adsorbed species on the surface of OH groups. Additionally, according to the studies conducted by Suchorski and others [46], sites at the metal-oxygen interface are not only the most active catalytically, but also show higher tolerance to CO, so that Pt nanoparticles are more resistant to surface poisoning by CO.

As already noted, the ternary catalyst Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C shows over tenfold higher activity in terms of surface area and mass.

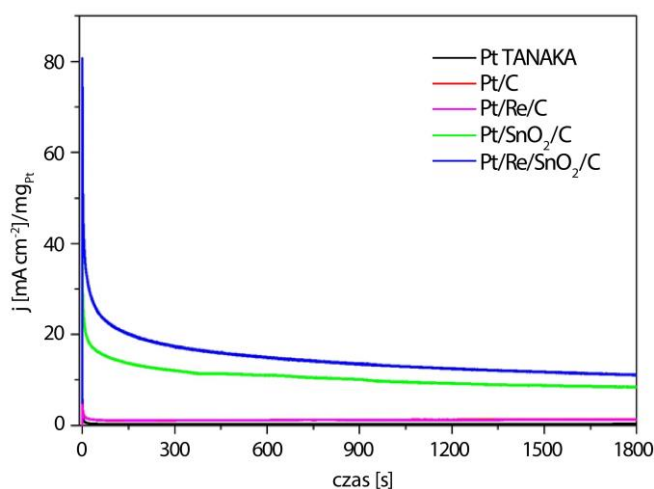
równą  $53,73 \text{ mA cm}^{-2}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  przy napięciu  $0,45 \text{ V}$  (Rys. 62a) w porównaniu z komercyjnie dostępną platyną Pt TANAKA. W zestawieniu z trójskładnikowym układem, dla otrzymanych katalizatorów dwuskładnikowych ta aktywność jest również niższa. Ponadto w kolejnym etapie prac dla wszystkich katalizatorów Pt/C, Pt/Re/C, Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C zostały wykonane pomiary cyklicznej chronoamperometrii (CA) przy stałym potencjale  $E = 0,45 \text{ V}$  (Rys. 63). Zmierzone krzywe pokazują gwałtowny spadek gęstości prądu w pierwszych kilku minutach pomiaru. Spadek ten jest zdecydowanie ostrzejszy dla komercyjnego katalizatora platynowego Pt TANAKA, Pt/C i Pt/Re/C niż dla dwuskładnikowego Pt/SnO<sub>2</sub>/C i trójskładnikowego katalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C. Krzywe dla Pt/C oraz Pt/Re/C praktycznie się pokrywają. Początkowy wzrost wartości gęstości prądu zaobserwowano dla wszystkich katalizatorów. Jak zostało zasugerowane w innych pracach, prawdopodobnie wiąże się to z prądem ładowania lub zatruciem katalizatora podczas utleniania etanolu [22]. Dla trójskładnikowego nanokatalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C wartości gęstości prądu przez cały czas trwania pomiaru były wyższe niż uzyskane dla pozostałych nanokatalizatorów. Z powyższych obserwacji można wywnioskować, że katalizator trójskładnikowy wykazuje najlepszą stabilność, a poprzez modyfikacje i kontrolowanie składu chemicznego nanokatalizatorów możliwe jest poprawienie ich właściwości katalitycznych.



**Rys. 62 a)** Porównanie aktywności badanych katalizatorów w przeliczeniu na jednostkę powierzchni oraz masy Pt przy przyłożonym potencjale  $0,45 \text{ V vs. RHE}$ .

Wzrost wartości gęstości prądu w reakcji utleniania etanolu dla katalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C można przypisać między innymi obecności w jego składzie małych 1 nm nanocząstek renu Re oraz efektowi synergii pomiędzy poszczególnymi składnikami Pt, Re i SnO<sub>2</sub> (wspomniany mechanizm dwufunkcyjny oraz efekt ligandu). Z pewnością też kluczową rolę odgrywa fizyczny kontakt między nanocząstkami. Zostało to już wcześniej zasugerowane w pracy Kowala i in. [20], którzy zwrócili uwagę na fakt, że molekula etanolu,

aby ulec całkowitemu utlenieniu musi stykać się ze wszystkimi składnikami katalizatora. Crabb i in. [21] również pokazali, że fizyczny kontakt pomiędzy cząsteczkami  $\text{SnO}_2$  i Pt jest zasadniczym wymogiem do wstąpienia efektu synergicznego pomiędzy nimi. Według Higuchiego i in. [16] wyższe wartości gęstości prądu uzyskane w reakcji utleniania etanolu dla otrzymanego przez nich trójskładnikowego katalizatora Pt/Rh/ $\text{SnO}_2$ /C również są wynikiem częściowego kontaktu pomiędzy nanocząstkami, co potwierdzili za pomocą obrazów TEM. Zastosowane w pracy podejście do otrzymania katalizatora w sposób pełni kontrolowany okazało się być skutecznym rozwiązaniem.



**Rys. 63** Cykliczna chronoamperometria dla wszystkich badanych katalizatorów zbierana przy potencjale 0,45 V vs. RHE w czasie 30 minut.

Zauważono również, że trójskładnikowy katalizator wykazuje wyższe wartości gęstość prądu, pomimo tego, że ma niemalże trzy razy mniejszą elektrochemicznie aktywną powierzchnię w porównaniu do komercyjnego Pt TANAKA i ponad pięć razy mniejszą niż Pt/C zsyntetyzowane w ramach przeprowadzonych badań (Tabela 7). Wynika to z obecności nanocząstek tlenku cyny, które wykazują właściwości oksofilowe i zapewniają łatwiejsze usuwanie związków pośrednich, takich jak CO, podczas EOR [142]. Ponadto, jak pokazano na Rys. 56, wszystkie katalizatory charakteryzują się równomiernym rozkładem nanocząstek na węglu. Jest to również bardzo ważna cecha dobrego katalizatora. Jednorodne rozłożenie nanocząstek i ich doskonałe przyłączenie do nośnika węglowego osiągnięto prawdopodobnie dzięki wcześniejszej funkcjonalizacji kwasem azotowym (część eksperymentalna paragraf 2.2.2). W literaturze autorzy prac podkreślają, że proces ten pomaga w tworzeniu utlenionych grupy na powierzchni węgla [75,81], a tym samym poprawia aktywność katalityczną w kierunku EOR oraz pomaga w trwałym umocowaniu nanocząstek metalu/tlenku metalu na nośniku węglowym [79,80].

## Rozdział 4. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono optymalizację procesu otrzymywania nanocząstek wchodzących w skład potencjalnego trójskładnikowego katalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C mającego znaleźć zastosowanie w reakcji utleniania etanolu. Na podstawie uzyskanych wyników zauważono, że wydłużenie czasu syntezy nie zawsze prowadzi do otrzymania materiału krystalicznego (hipoteza 1). Jak zostało pokazane na przykładzie nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku syntez mikrofalowych, po wydłużeniu czasu reakcji zaczęły one nie tylko aglomerować (Rys. 19g), ale na obrazie dyfrakcji elektronowej pojawiły się rozmyte pierścienie (Rys. 19b). Owszem, zgodnie z literaturą [71], może być to efekt zbyt małego rozmiaru krystalitów i nie zawsze jest to oznaka obecności amorficznej struktury. Jednak dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> nie wynikało to z ich rozmiaru, czego potwierdzeniem jest fakt, że nanocząstki otrzymane w wyniku krótszych syntez mają podobne wielkości, a pierścienie na obrazach dyfrakcyjnych są wyraźne i ostre (Rys. 19b, Rys. 20b,f). Z kolei zwiększenie stosunku ilości prekursora do reduktora poprawiło stopień krystaliczności nanocząstek (Rys. 20b,f) oraz nieznacznie wpłynęło na wzrost ich rozmiaru. Niestety było również powodem pojawienia się w roztworze licznych oderwanych fragmentów cząstek o nieregularnym kształcie (Rys. 20a,e). Otrzymane nanocząstki charakteryzowały się zbyt małym rozmiarem, aby mogły być wykorzystane w dalszych etapach pracy, co wpłynęłoby ograniczająco na liczbę miejsc fizycznego kontaktu pomiędzy nanocząstkami SnO<sub>2</sub> a nanocząstkami metalicznymi Pt i Re (Rys. 21). Z kolei nanocząstki otrzymane przy użyciu metody precypitacji wykazywały silny stopień aglomeracji (Rys. 18). Dlatego skupiono się na optymalizacji metody poliolowej, gdzie wysoka temperatura wrzenia rozpuszczalnika stwarza możliwość otrzymania materiałów dobrze skrytalizowanych, bez konieczności ich dalszej obróbki termicznej oraz zastosowania dodatkowych środków stabilizujących. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że istotnym parametrem w przypadku tej metody okazał się być czas trwania procesu. Analizując uzyskane zdjęcia HAADF STEM zauważono nie tylko niższy stopień aglomeracji nanocząstek, ale również poprawę krystaliczności, co wynikało z wydłużenia czasu syntezy (Rys. 26c). Nie mniej jednak, nie bez znaczenia była również ilość prekursora czy objętość użytego rozpuszczalnika. Zwiększenie ilości użytego prekursora poprawiło krystaliczność otrzymanych nanocząstek SnO<sub>2</sub>, podczas gdy zwiększenie objętości rozpuszczalnika wpłynęło na wzrost ich rozmiaru. Wbrew doniesieniom literaturowym [70] środowisko zasadowe nie tylko nie zahamowało procesu otrzymania nanocząstek SnO<sub>2</sub>, ale również wpłynęło na około dwukrotny wzrost ich

rozmiaru (Rys. 28). Dodatkowo analiza widm spektroskopowych FTIR pokazała, że dla większości nanocząstek otrzymanych metodą poliolową (Rys. 32) w porównaniu z pozostałymi dwoma, nie obserwuje się drgania przy wartości liczby falowej  $3720\text{ cm}^{-1}$ . Drganie to jest związane z wodą zaadsorbowaną na powierzchni chlorku cyny, co prawdopodobnie wynika z niewielkiego stężenia chlorków w próbkach. Sugeruje to, że większość cyny pochodzącej z substratu będzie tworzyła produkt przejściowy bądź produkt końcowy ( $\text{SnO}_2$ ). Średni rozmiar nanocząstek  $\text{SnO}_2$  wyznaczony na podstawie pomiarów XRD jest zgodny z wynikami uzyskanymi na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych HRSTEM. Rozbieżności pojawiają się przy porównaniu wyników rozmiaru wyznaczonego za pomocą metody DLS. Różnice wynikają już z samej metody pomiaru: DLS jest techniką opartą na pomiarze intensywności rozproszonego światła, natomiast TEM opiera się na bezpośrednim pomiarze nanocząstek na uzyskanym obrazie [68]. Za pomocą DLS badane są nanocząstki otoczone przez molekuły rozpuszczalnika, a podczas pomiaru określana jest ich średnica hydrodynamiczna. Natomiast TEM umożliwia pomiar średnicy nanocząstek w sposób bezpośredni, bez wpływu otaczającego rozpuszczalnika, dzięki pracy w ultrawysokiej próżni (UHV). Stąd rozmiar uzyskany za pomocą DLS jest zwykle większy niż ten wyznaczony na podstawie pomiarów TEM.

W kolejnym etapie podjęto próbę otrzymania nanostopu PtRe wzorując się na jednym z najbardziej wydajnych układów w reakcji EOR - PtRh/ $\text{SnO}_2$ . Niestety ze względu na odmienne struktury krystalograficzne Pt i Re eksperymenty te nie zakończyły się powodzeniem. Dlatego też przystąpiono do zoptymalizowania procesu otrzymywania nanocząstek indywidualnych: platyny oraz renu. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano około 2 nm sferyczne nanocząstki platyny o jednorodnym rozkładzie wielkości. Wykonane badania XRD oraz obrazy z dyfrakcji elektronowej potwierdziły ich krystaliczną strukturę (Rys. 35). Otrzymane wyniki pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących wpływu środowiska syntezy na ich morfologię. Nanocząstki Pt otrzymane w środowisku kwasowym w przeciwieństwie do opisanych wyżej okazały się ponad trzykrotnie większe oraz charakteryzowały się heterogenicznym rozkładem wielkości. Z kolei spośród nanocząstek renu wybrano te charakteryzujące się rozmiarem około 1 nm, co zapewniało wysoką powierzchnię aktywną. Dodatkowo wykazywały one najmniejszy stopień aglomeracji, co czyniło je odpowiednimi do wykorzystania w planowanym procesie kontrolowanego łączenia indywidualnych nanocząstek. Ich strukturę potwierdzono również za pomocą pomiarów XRD – na dyfraktogramie widoczne są refleksy charakterystyczne dla metalicznego renu (Rys. 44). Zoptymalizowane w tej części pracy

nanocząstki SnO<sub>2</sub>, Pt oraz Re zostały wykorzystane do utworzenia trójskładnikowego układu, przy wykorzystaniu nowej, zaproponowanej w pracy, metody kontrolowanego łączenia.

Opierając się na doniesieniach literaturowych [16,20,21,55], podkreślających rolę kontaktu fizycznego pomiędzy nanocząstkami SnO<sub>2</sub>, a nanocząstkami metalicznymi w potencjalnym katalizatorze, w kolejnej części pracy przedstawiono dwie metody pozwalające osiągnąć ten cel. W poprzednim rozdziale zaznaczono, że jednym z głównych czynników określających wzajemne oddziaływanie nanocząstek w roztworze jest ich ładunek powierzchniowy. Na podstawie literatury [68,121] wiadomo, że ładunek powierzchniowy można kontrolować poprzez zmianę pH roztworu zarówno dla nanocząstek metalicznych jak i tlenkowych. Przeprowadzone pomiary potencjału zeta w funkcji pH dla poszczególnych roztworów nanocząstek (Rys. 45) okazały się być szczególnie istotne przy ich łączeniu. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów zauważono również, że metoda syntezy może mieć wpływ na charakter powierzchni otrzymanych nanocząstek. W przypadku nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą chemicznego strącania, wspomaganą mikrofalowo oraz polioliową prowadzoną w środowisku kwasowym nie zauważono takiej zależności (Rys. A8). Dopiero zmiana pH prowadzenia syntezy w przypadku metody polioliowej wpłynęła na przesunięcie wartości pH punktu izoelektrycznego (Rys. A8 czerwone kółka vs Rys. 45c). Efekt ten znalazł odzwierciedlenie zarówno w otrzymanych wartościach potencjału zeta jak i wartości punktu izoelektrycznego. Zależność ta jest prawdopodobnie efektem zmiany środowiska syntezy.

Zgodnie z teorią potencjału zeta, nanocząstki o jego przeciwnych wartościach mogą tworzyć heteroagregaty. Potwierdziła to analiza map EDS oraz zdjęcia HRSTEM (Rys. 47, Rys. 48, Rys. 52). W sposób kontrolowany otrzymano dwuskładnikowe (Pt/SnO<sub>2</sub>/C i Re/SnO<sub>2</sub>/C) oraz trójskładnikowe (Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C) kombinacje nanocząstek. Dodatkowym dowodem na to, że nanocząstki SnO<sub>2</sub> i Re znajdują się w bliskim sąsiedztwie nanocząstek Pt, jest spadek wartości aktywnej elektrochemicznie powierzchni platyny (ECSA) (Tabela 7), co jest związane z pokryciem powierzchni platyny przez Re lub SnO<sub>2</sub>. Wyniki te potwierdzają drugą hipotezę, w której założono możliwość połączenia w sposób kontrolowany nanocząstek o przeciwnych wartościach potencjału zeta. Połączenia nanocząstek Pt i Re z SnO<sub>2</sub> udało się zaobserwować również w pierwszym podejściu polegającym na osadzeniu nanocząstek Pt i Re na uprzednio otrzymanym SnO<sub>2</sub> (metoda post-precypitacji), co potwierdziło z kolei trzecią hipotezę postawioną w pracy. Prawdopodobnie może to wynikać z tego, że wprowadzona w postaci anionu platyna (PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>) w wyniku przyciągających oddziaływań została zdeponowana na dodatnio naładowanej powierzchni SnO<sub>2</sub>, a po redukcji utworzyła



pożądaną dwuskładnikową strukturę Pt/SnO<sub>2</sub>. Obecność renu również została potwierdzona za pomocą map chemicznych, ale został on utworzony w postaci pojedynczych małych klastrów. Widoczna jest tutaj przewaga metody kontrolowanego łączenia. Poza możliwością otrzymania trójskładnikowego układu połączonych ze sobą nanocząstek poprzez wykorzystanie oddziaływań międzycząsteczkowych, niewątpliwą zaletą metody kontrolowanego łączenia jest również możliwość dobrania optymalnego składu chemicznego poprzez kontrolę stosunków poszczególnych składników tworzących złożony układ nanocząstek. Poza tym różnice w otrzymanej strukturze i układzie nanocząstek wynikające z metody otrzymywania, okazały się mieć znaczący wpływ na aktywność katalizatorów w reakcji EOR, co zostało zaprezentowane w jednej z opublikowanych prac [105], ale nie zostało uwzględnione w rozprawie. Uzyskane wyniki wykazały, że wydajność elektrochemiczna zdecydowanie zależy od metody otrzymywania nanokatalizatora, a układ Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C otrzymany w sposób kontrolowany wykazywał ponad czterokrotnie wyższe wartości gęstości prądu w porównaniu z dwoma pozostałymi opisanymi w pracy.

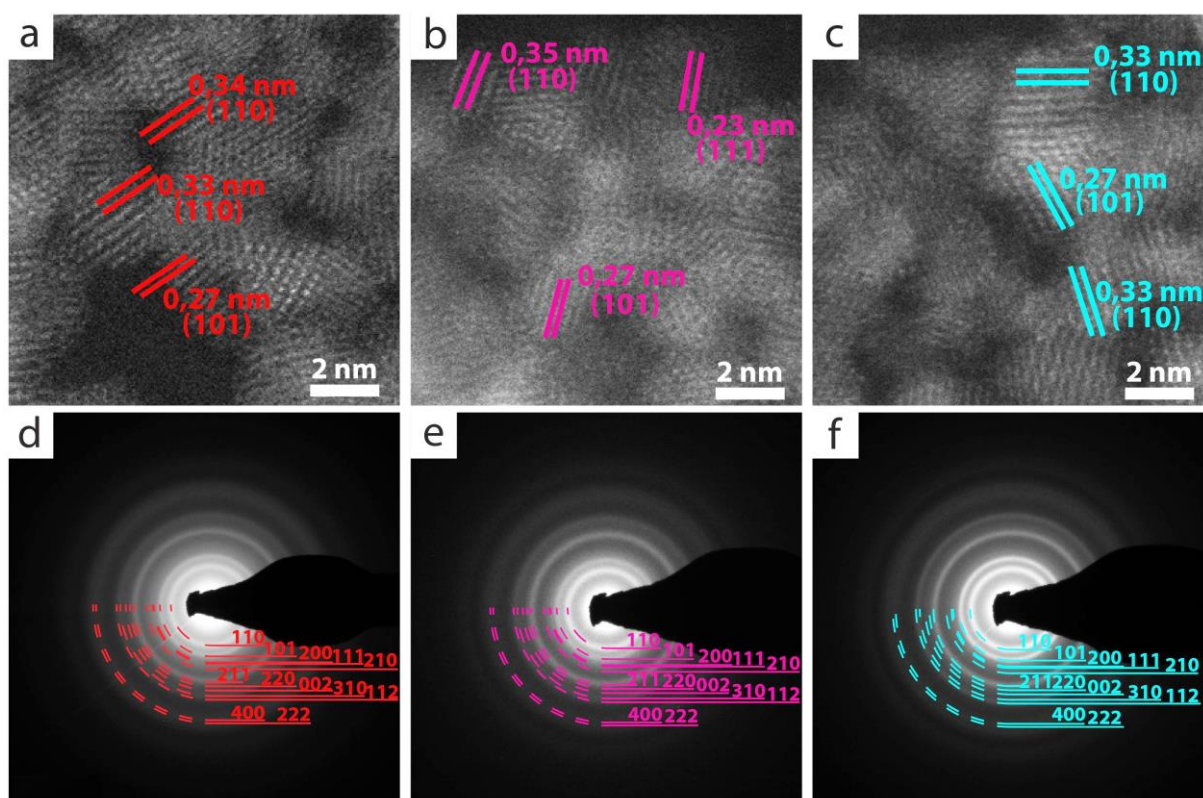
Interesujące wnioski wyciągnięto również na podstawie zaprezentowanych w rozprawie wyników przeprowadzonych badań aplikacyjnych, w których właściwości elektrochemiczne otrzymanych nanokatalizatorów zbadano pod kątem potencjalnych zastosowań w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem. Na podstawie analizy uzyskanych woltamperogramów zaobserwowano, że trójskładnikowy katalizator Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C wykazuje wyraźnie większą wydajność reakcji utleniania etanolu w porównaniu z komercyjnym katalizatorem platynowym Pt TANAKA oraz innymi katalizatorami charakteryzowanymi w pracy, co jednoznacznie potwierdziło czwartą hipotezę. Pomimo tego, że układ ten charakteryzował się najniższą elektrochemicznie aktywną powierzchnią, to wykazywał najwyższe wartości gęstości prądu. Zgodnie z literaturą poza znaczącą rolą jaką spełnia tutaj cyna, dostarczając grup OH i osłabiając siłę wiązania pomiędzy produktami pośrednimi a powierzchnią platyny [18,30,136,137], istotny jest również wpływ renu, którego obecność nie tylko pomaga w rozrywaniu wiązania C-C w molekuie etanolu, ale również, podobnie jak cyna, osłabia energię wiązania pomiędzy Pt a CO [23,24,141]. Należy podkreślić również kluczową rolę kontaktu pomiędzy nanocząstkami potwierdzonego na zdjęciach HAADF STEM. Niejednokrotnie w literaturze zwracano uwagę na fundamentalne znaczenie miejsc styku pomiędzy nanocząstkami metalicznymi i tlenkowymi, które wykazują najwyższą aktywność [29,46,48,55] oraz są warunkiem wystąpienia efektu synergicznego pomiędzy nanocząstkami wchodzącymi w skład układu [16,20,21]. Efekt ten widoczny jest również

przy wartościach początkowego potencjału utleniania, które w porównaniu z komercyjnie dostępnym katalizatorem platynowym są niemalże o 0,3 V niższe.

Podsumowując, przeprowadzone badania pokazują, że zaproponowana procedura otrzymywania pozwala na wytwarzanie układów o właściwościach lepszych od komercyjnie dostępnych materiałów, a uzyskane na tym etapie wyniki badań pozwalają wnioskować o możliwościach wykorzystania niniejszego trójskładnikowego układu w roli potencjalnego materiału anodowego do zastosowań w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem.

## ANEKS 1

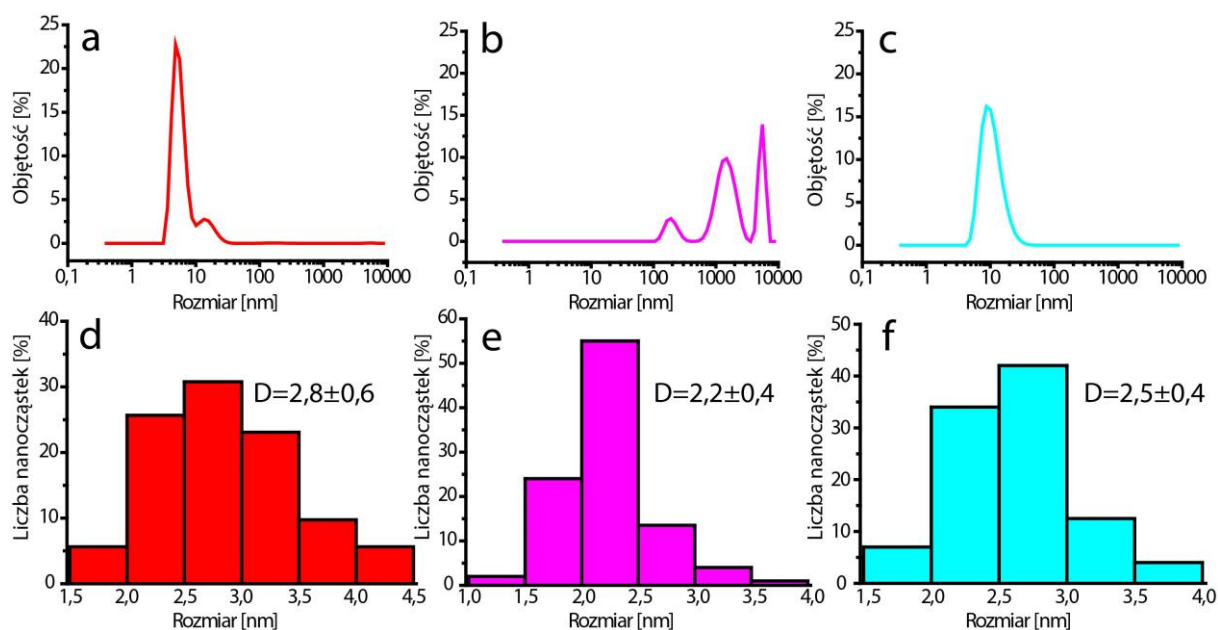
Na obrazach wysokorozdzielczych HAADF STEM zaznaczono odległości międzyplaszczynowe, które odpowiadają kolejno płaszczyznom (111), (110) i (101) struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub>. Nanocząstki otrzymane metodą poliolową mają najlepiej zdefiniowany kształt (Rys. A1a), podczas gdy w nanocząstkach otrzymanych pozostałymi dwiema metodami granice pomiędzy poszczególnymi cząstkami są często trudne do wyznaczenia (Rys. A1b,c).



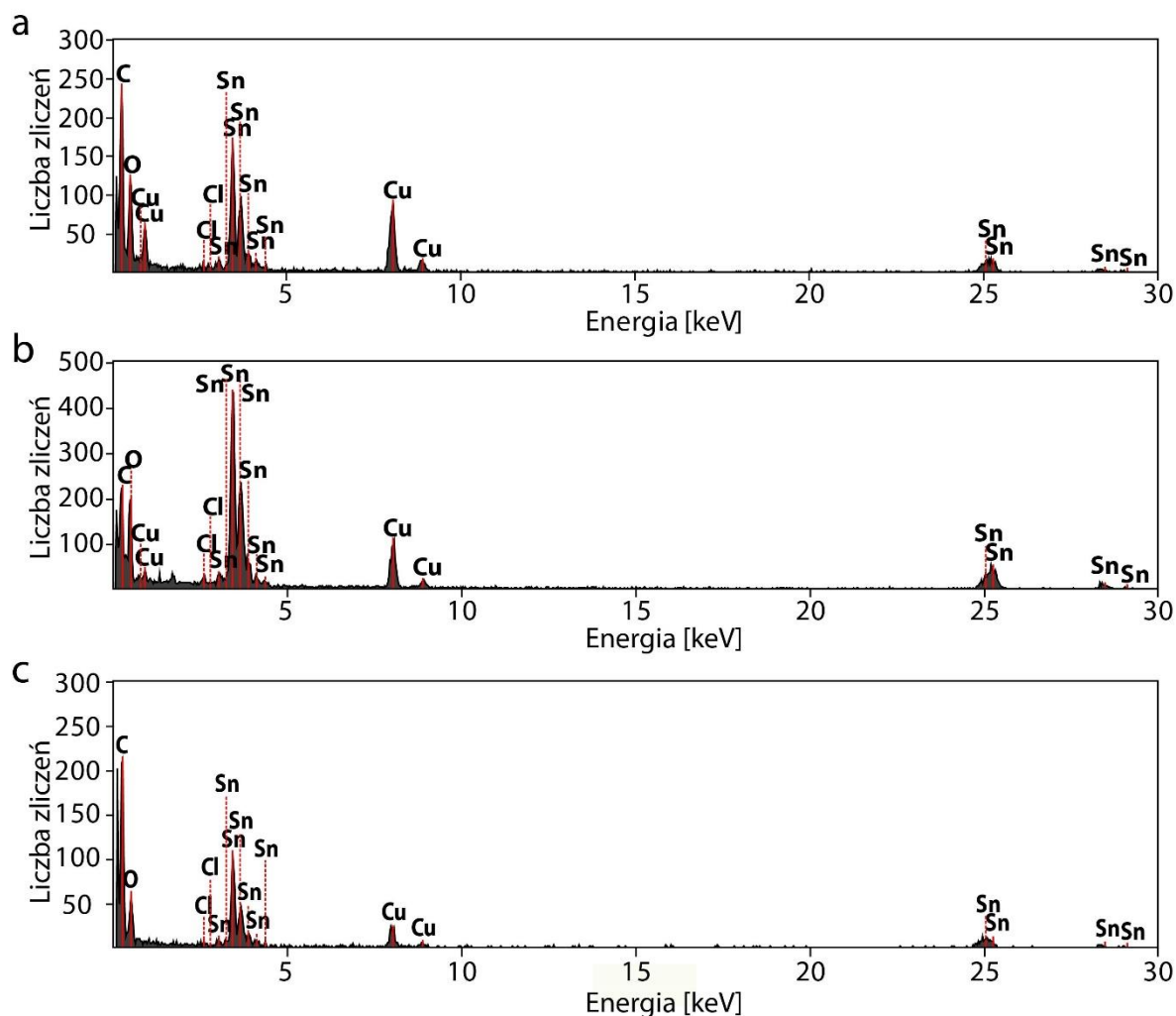
**Rys. A1** Porównanie wysokorozdzielczych obrazów HAADF STEM i dyfrakcji elektronowych (SAED) nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody a), d) poliolowej P3; b), e) chemicznego strącania C1; c), f) wspomaganego mikrofalowo M2.

Obrazy dyfrakcyjne przedstawione na Rys. A1d-f wskazują, że wszystkie rodzaje nanocząstek SnO<sub>2</sub> krystalizują w strukturze tetragonalnej. We wszystkich trzech przypadkach widoczne są ostre i wyraźnie zaznaczone pierścienie, które na podstawie bazy danych JCPDS odpowiadają kolejno płaszczyznom (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (400) oraz (222). W przypadku metody chemicznej precypitacji otrzymane nanocząstki wykazywały silny stopień aglomeracji, więc nie mogły zostać wykorzystane w dalszych etapach pracy. Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane metodą poliolową, charakteryzowały się największym rozmiarem (Rys. A2d). Ponadto, na widmie DLS (Rys. A2a) przy pikie

wskazującym na obecność cząstek o rozmiarze około 10 nm (należy pamiętać, że wyznaczana jest średnica hydrodynamiczna), pojawia się niższy pik przy wielkościach około 20-30 nm. Wskazuje to na obecność większych agregatów nanocząstek, ale nie jest to tak silna aglomeracja, jak w przypadku metody chemicznego strącania (Rys. A2b). W metodzie mikrofalowej rozrzut wielkości jest najbardziej jednorodny (Rys. A2c), jednak z wszystkich trzech metod otrzymywania SnO<sub>2</sub> miała ona najniższą wydajność. Widoczne jest to również na widmach EDS, gdzie sygnał pochodzący od cyny jest najniższy (Rys. A3).



**Rys. A2** Objętościowy rozkład wielkości (widma DLS - górny rząd) oraz rozkład wielkości uzyskany na podstawie wysokorozdzielczych zdjęć HAADF STEM (dolny rząd) nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą: a, d) poliolową P2; b, e) chemicznego strącania C1; c, f) wspomaganą mikrofalowo M2.

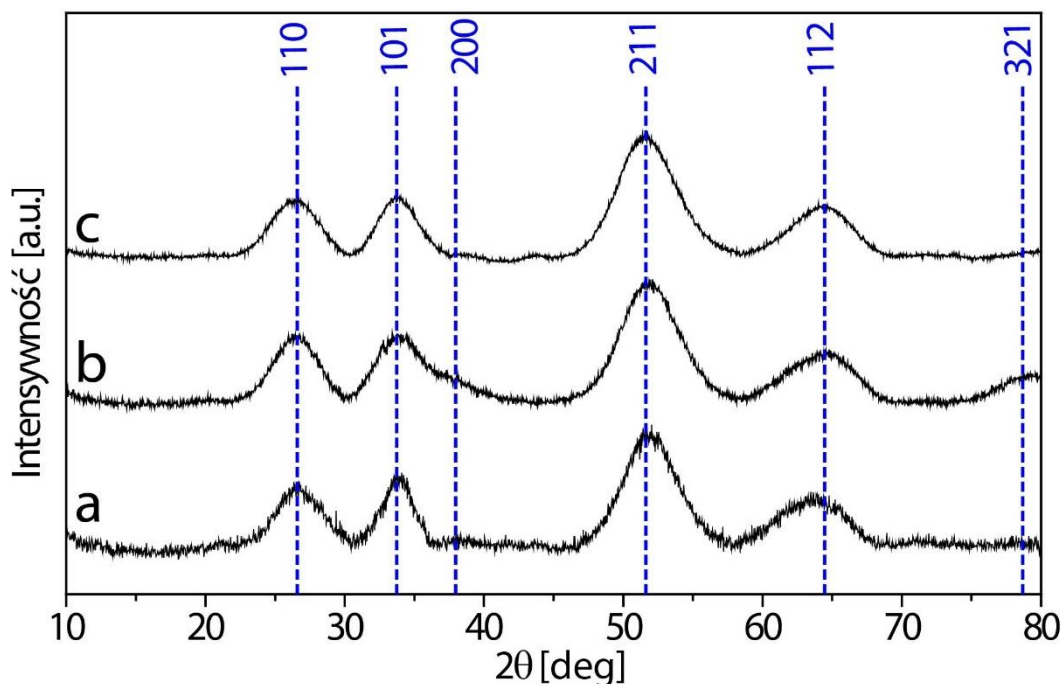


**Rys. A3** Porównanie widm EDS dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody: a) poliolowej P3; b) chemicznego strącania C1; c) wspomaganej mikrofalowo M2.

Widma EDS zebrane z trzech próbek SnO<sub>2</sub> (Rys. A3) potwierdzają obecność cyny, tlenu, węgla i miedzi w każdej z nich. Sygnał od dwóch ostatnich elementów pochodzi z miedzianej siatki pokrytej folią węglową, na którą nanoszone są nanocząstki do obserwacji w TEM. Ponadto na widmie EDS dla nanocząstek otrzymanych metodą chemicznego strącania obserwuje się sygnał od chloru (Rys. A3b). W przypadku metody poliolowej (Rys. A3a) chlor również jest obecny, ale w mniejszej ilości. Prawdopodobnie pochodzi on od nieprzereagowanego chlorku cyny obecnego w próbkach.

W celu uzupełnienia badań strukturalnych wykonane zostały również pomiary XRD. Wyniki z dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), zgodnie z tym co pokazała analiza obrazów dyfrakcyjnych (SAED) potwierdzają, że nanocząstki otrzymane przy wykorzystaniu trzech różnych metod syntezy krystalizują do struktury tetragonalnej grupy przestrzennej  $P4_2/mnm$

(nr 136). Szerokie refleksy na wszystkich czterech dyfraktogramach wskazują na obecność cząstek o rozmiarach nanometrowych. Dyfraktogramy nie różnią się znacznie między sobą.



**Rys. A4** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą: a) poliolową z wydłużonym czasem grzania P3; b) chemicznego strącania C1; c) wspomaganą mikrofalowo M2. Niebieskie linie przerywane wskazują położenie refleksów dla struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub>.

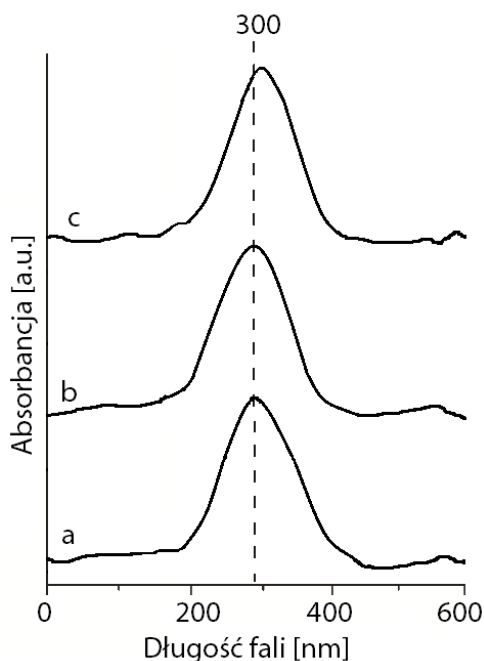
Wyliczone na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich parametry sieciowe oraz średnie wielkości krystalitów dla poszczególnych rodzajów nanocząstek zostały zebrane w Tabeli A1. Średnie wielkości krystalitów zostały wyliczone na podstawie refleksów (110) oraz (211). Otrzymane wyniki zgadzają się z pomiarami wykonanymi na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych HAADF STEM.

**Tabela A1** Wielkość krystalitów i parametry sieciowe obliczone na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich XRD.

Rodzaj metody	Poliolowa P3	Chemicznego strącania C1	Wspomagana mikrofalowo M2
	Wyliczony z refleksów (110) i (211)		
Rozmiar [nm]	2,3 ± 0,3	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,3
Parametr sieciowy [Å]	4,7(5)	4,7(6)	4,8(1)
	3,3(2)	3,2(1)	3,2(5)

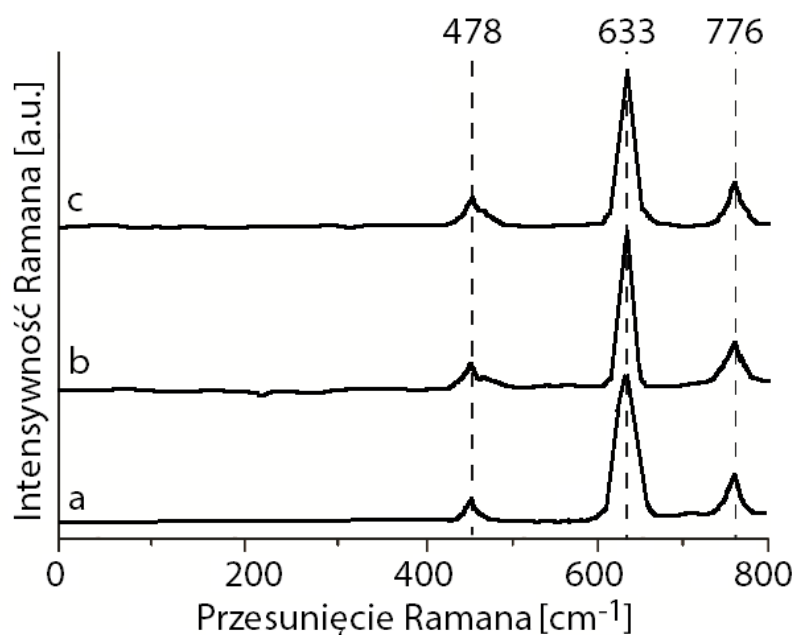
Do określenia i porównania właściwości optycznych otrzymanych nanocząstek SnO<sub>2</sub> zostały dodatkowo wykonane pomiary spektroskopowe w zakresie światła widzialnego

(UV-Vis). Widma absorpcji UV-Vis nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych trzema metodami syntezy przedstawiono na Rys. A5. Wszystkie krzywe wykazują intensywną absorbcję w zakresie długości fali 180-400 nm [145]. Maksimum wartości absorbcji dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych metodą chemicznego strącania jest przesunięte w stronę wyższych wartości długości fali w porównaniu do metody polioliowej i wspomaganej mikrofalowo, co może wskazywać na większy rozmiar nanocząstek. Jednakże opierając się na obrazach TEM przyczyną tego zjawiska są utworzone aglomeraty.



**Rys. A5** Zestawienie widm w zakresie światła widzialnego (UV-Vis) dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody a) polioliowej P3; b) wspomaganej mikrofalowo M2; c) chemicznego strącania C1.

Na podstawie danych literaturowych wiadome jest, że rozpraszanie Ramana jest bardzo wrażliwe na strukturę materiałów nanokrystalicznych i jest również często wykorzystywane do opisu struktury SnO<sub>2</sub> [107]. Dlatego też, w celu uzupełnienia badań, wykonano również pomiary z wykorzystaniem spektroskopii Ramana.



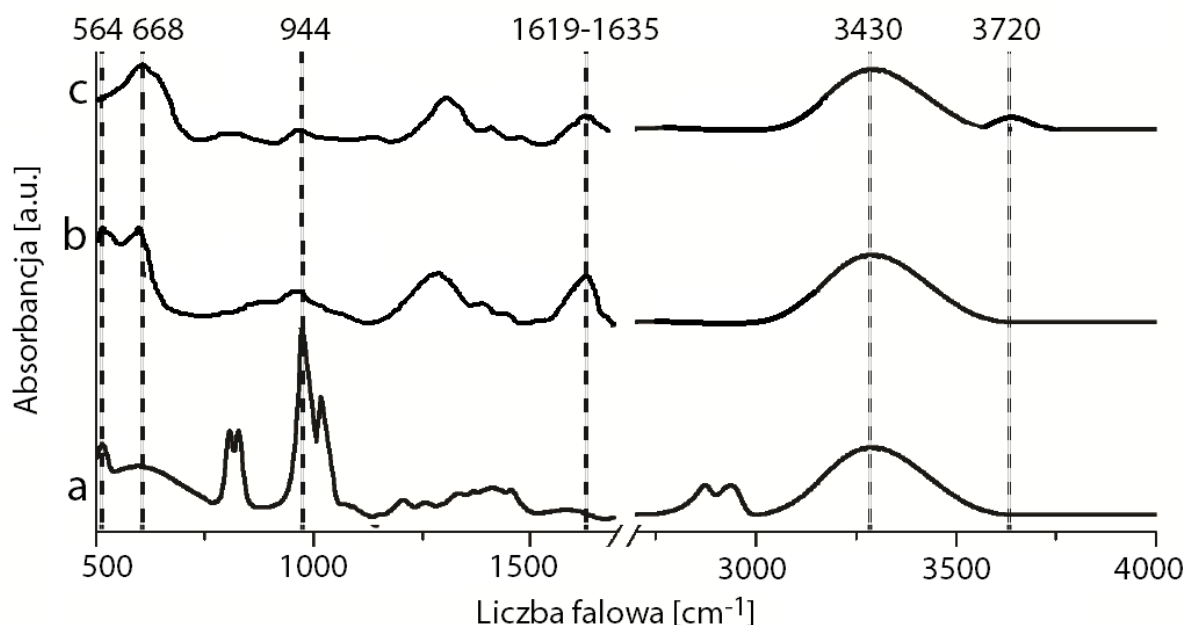
**Rys. A6** Zestawienie widm Ramana dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody a) polioloowej P3; b) wspomaganiej mikrofalowo M2; c) chemicznego strącania C1.

Przedstawione na Rys. A6 widma Ramana dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych trzema metodami wskazują na występowanie trzech charakterystycznych intensywności Ramana obserwowanych dla przesunięć 478, 633 i 776 cm<sup>-1</sup>. Intensywności te odpowiadają kolejno modom E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> i B<sub>2g</sub>, co jest zgodne z obserwowanymi w pojedynczych lub polikrystalicznych warstwach SnO<sub>2</sub> [146]. Należą one do drgań powierzchniowych i akustycznych [147–149]. Wartości te są charakterystyczne dla struktury tetragonalnej [107], co jest zgodne z wynikami z dyfrakcji elektronowej (Rys. A1d-f) oraz XRD (Rys. A4). Na widmie Ramana nie zaobserwowano żadnych dodatkowych pasm, które wskazywałyby na obecność innych np. amorficznych produktów pośrednich, które są obserwowane w literaturze [150].

Spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni (Rys. A7) pomogła w określeniu składu chemicznego nanocząstek tlenku cyny zsyntetyzowanych w poszczególnych syntezach. Pomiary spektroskopowe w zakresie średniej podczerwieni (400 cm<sup>-1</sup> – 4000 cm<sup>-1</sup>) pozwoliły na określenie wartościowości cyny (Sn) oraz obecności produktów pośrednich w roztworach nanocząstek. Pomiaru dokonano wykorzystując technikę całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR-FTIR). Analiza spektroskopowa pokazała, że w zależności od użytej metody syntezy skład chemiczny otrzymanych nanocząstek różni się (Rys. A7). Obserwuje się różnice w wartościach maksimów absorbancji oraz w obecności grup funkcyjnych w obrębie badanych próbek. Jedną z najbardziej istotnych różnic są drgania zanikające przy wartości



liczby falowej  $564\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające za występowanie produktu przejściowego. Oznaczać to może, że w próbce jest niewielkie stężenie produktów przejściowych, z których można otrzymać produkt końcowy jakim jest  $\text{SnO}_2$ , lub że produkt końcowy został z powodzeniem wytworzony, o czym świadczy pojawiające się maksimum absorpcji przy wartości liczby falowej  $944\text{ cm}^{-1}$  dla nanocząstek  $\text{SnO}_2$  otrzymanych przy wykorzystaniu metody poliolowej (Rys. A7, Tabela A2). Dla nanocząstek otrzymanych metodą mikrofalową, pojawia się drganie przy wartości liczby falowej  $564\text{ cm}^{-1}$ , ale z kolei wartość maksimum przy drganiu odpowiedzialnym za otrzymany produkt końcowy ( $\text{SnO}_2$ ) jest bardzo niskie. Podobnie jest dla nanocząstek otrzymanych metodą chemicznego strącania, gdzie niską intensywnością charakteryzuje się zarówno drganie od produktu pośredniego jak i końcowego. Ponadto, na widmie nanocząstek syntetyzowanych metodą wspomaganą mikrofalowo i poliolową z wydłużonym czasem grzania nie obserwuje się pików przy wartości liczby falowej  $3720\text{ cm}^{-1}$  odpowiadającego drganiom OH pochodzącym z  $\text{H}_2\text{O}$  zaadsorbowanej na powierzchni  $\text{SnCl}_4\text{H}_2\text{O}_2$ . Oznacza to, że w próbkach tych jest mało chlorków, a przez to większość cyny pochodzącej z substratu będzie tworzyła produkt przejściowy bądź produkt końcowy. Wartość maksimum absorpcji zaznaczonych na Rys. A7 wraz z przypisanymi im grupami funkcyjnymi dla poszczególnych próbek  $\text{SnO}_2$  syntetyzowanych trzema różnymi metodami syntezy przedstawia Tabela A2.

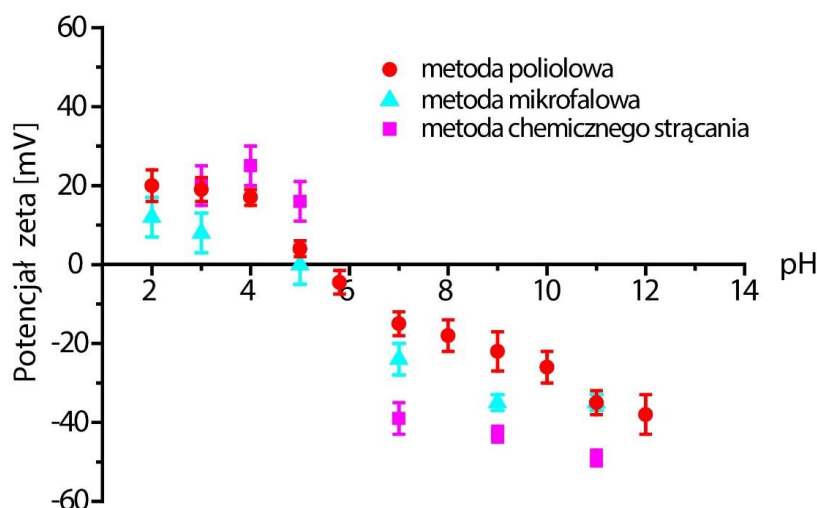


**Rys. A7** Zestawienie widm w podczerwieni dla nanocząstek  $\text{SnO}_2$  otrzymanych przy wykorzystaniu metody: a) poliolowej P3; b) wspomaganego mikrofalowo M2; c) chemicznego strącania C1.

**Tabela A2** Rodzaje drgań grup funkcyjnych wraz z przypisaną im liczbą falową, występowaniem w danej próbce oraz wartością absorbancji. Litera X oznacza brak drgania danej grupy funkcyjnej.

Liczba falowa ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rodzaj drgania grup funkcyjnych oraz ich występowanie			
	Rodzaj drgania	Wartość absorbancji (a.u.)		
		P3	M2	C1
564	Rozciągające drganie Sn-O pochodzące z $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – produkt przejściowy dla $\text{SnO}_2$	0,397	0,617	X
668	Rozciągające drganie Sn-O-Sn pochodzące z $\text{Sn}(\text{OH})_4$ - produkt przejściowy dla $\text{SnO}_2$	0,341	0,618	0,557
944	Rozciągające drganie O-Sn-O ( $\text{Sn}(\text{IV})$ ) – cyna IV-wartościowa	0,805	0,168	0,175
1619-1635	Drganie OH pochodzące z $\text{H}_2\text{O}$ zaadsorbowanej na powierzchni $\text{SnO}_2$	0,101	0,307	0,208
3430	Drganie OH pochodzące z $\text{H}_2\text{O}$ zaadsorbowanej na powierzchni $\text{SnO}_2$ ( $\text{Sn}(\text{IV})$ ) – cyna IV-wartościowa	0,455	0,417	0,531
3720	Drganie OH pochodzące z $\text{H}_2\text{O}$ zaadsorbowanej na powierzchni $\text{SnCl}_4\text{H}_2\text{O}_2$	X	X	0,171

Dla nanocząstek  $\text{SnO}_2$  syntetyzowanych trzema metodami zmierzono zależności wartości potencjału zeta w funkcji pH roztworu (Rys. A8). Zależności te wydają się być niezależne od rodzaju zastosowanej metody syntezy i wykazują bardzo podobny przebieg – w środowisku kwasowym nanocząstki wykazują dodatnie wartości potencjału zeta a w zasadowym ujemne. Jak zostało pokazane w rozdziale 3.5.1 na Rys. 45 w przypadku metody poliolowej dopiero zmiana pH roztworu syntezowego wpłynęła na przesunięcie punktu izoelektrycznego z  $\text{pH} = 5,6$  na  $\text{pH} = 7,5$ .



**Rys. A8** Zależność potencjału zeta od pH roztworu dla nanocząstek  $\text{SnO}_2$  otrzymanych przy wykorzystaniu syntezy metodą poliolową w pH kwasowym (czerwone kółka); wspomaganą mikrofalowo (niebieskie trójkąty) oraz chemicznego strącania (różowe kwadraty).

## Bibliografia

- [1] X. Teng, in: A. Méndez-Vilas (Ed.), *Mater. Process. Energy Commun. Curr. Res. Technol. Dev.*, Formatex Research Center, 2013, 473–484.
- [2] P. Majidi, R.M. Altarawneh, N.D.W. Ryan, P.G. Pickup, *Electrochim. Acta* 199 (2016) 210–217.
- [3] S. Kwon, D.J. Ham, T. Kim, Y. Kwon, S.G. Lee, M. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 39581–39589.
- [4] M.S. Çögenli, A.B. Yurtcan, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 10698–10709.
- [5] M.A.F. Akhairy, S.K. Kamarudin, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 4214–4228.
- [6] E. Antolini, *J. Power Sources* 170 (2007) 1–12.
- [7] W. Du, G. Yang, E. Wong, N.A. Deskins, A.I. Frenkel, D. Su, X. Teng, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 10862–10865.
- [8] J.C.M. Silva, R.F.B. De Souza, L.S. Parreira, E.T. Neto, M.L. Calegari, M.C. Santos, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 265–271.
- [9] E.A. De Souza, M.J. Giz, G.A. Camara, E. Antolini, R.R. Passos, *Electrochim. Acta* 147 (2014) 483–489.
- [10] G. Yang, L.M. Namin, N. Aaron Deskins, X. Teng, *J. Catal.* 353 (2017) 335–348.
- [11] F.E. López-Suárez, M. Perez-Cadenas, A. Bueno-López, C.T. Carvalho-Filho, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 1057–1068.
- [12] S.P.S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel, S. Basu, *Appl. Energy* 145 (2015) 80–103.
- [13] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A. Berná, E. Herrero, J.M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9114–9123.
- [14] L.A. Soares, C. Morais, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, P. Olivi, *J. Power Sources* 315 (2016) 47–55.
- [15] M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu, R.R. Adzic, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4331–4338.
- [16] E. Higuchi, T. Takase, M. Chiku, H. Inoue, *J. Power Sources* 263 (2014) 280–287.
- [17] M. Li, W.P. Zhou, N.S. Marinkovic, K. Sasaki, R.R. Adzic, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 454–461.
- [18] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Catal. Today* 160 (2011) 28–38.
- [19] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, J. Zhang, N.S. Marinkovic, P. Liu, A.I. Frenkel, R.R. Adzic, *Nat. Mater.* 8 (2009) 325–330.
- [20] A. Kowal, S.L. Gojković, K.S. Lee, P. Olszewski, Y.E. Sung, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 724–727.
- [21] E. Crabb, R. Marshall, D. Thompsett, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4440–4447.

- [22] J. Tayal, B. Rawat, S. Basu, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4597–4605.
- [23] D.A. Simonetti, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 247 (2007) 298–306.
- [24] A. Ciftci, D.A.J.M. Ligthart, A.O. Sen, A.J.F. Van Hoof, H. Friedrich, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 311 (2014) 88–101.
- [25] A. Ramstad, F. Strisland, S. Raaen, A. Borg, C. Berg, *Surf. Sci.* 440 (1999) 290–300.
- [26] A.S. Duke, K. Xie, J.R. Monnier, D.A. Chen, *Surf. Sci.* 657 (2017) 35–43.
- [27] C. Lamy, C. Coutanceau, J.-M. Leger, in: P. Barbaro, C. Bianchini (Eds.), *Catalysis for Sustainable Energy Production*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009, 1–46.
- [28] C. Wang, Y. Rong, T.Y. Hsu, *J. Power Sources* 154 (2006) 351–359.
- [29] Y. Liu, M. Wei, D. Raciti, Y. Wang, P. Hu, J.H. Park, M. Barclay, C. Wang, *ACS Catal.* 8 (2018) 10931–10937.
- [30] D.H. Lim, D.H. Choi, W.D. Lee, H.I. Lee, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 484–493.
- [31] S. Song, Q. Xin, G. Sun, P. Tsiakaras, *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* 49 (2004) 677–678.
- [32] Y. Wang, S. Zou, W.-B. Cai, *Catalysts* 5 (2015) 1507–1534.
- [33] W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 131 (2004) 217–223.
- [34] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 273–285.
- [35] M. Li, D.A. Cullen, K. Sasaki, N.S. Marinkovic, K. More, R.R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 132–141.
- [36] A. Bach Delpuch, F. Maillard, M. Chatenet, P. Soudant, C. Cremers, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 672–680.
- [37] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5384–5389.
- [38] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Alloys Compd.* 456 (2008) 264–270.
- [39] A. Bach Delpuch, M. Chatenet, M.S. Rau, C. Cremers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 10881–10893.
- [40] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 4–7.
- [41] F.H.B. Lima, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2963–2971.
- [42] J. Rossmeisl, G.S. Karlberg, T. Jaramillo, J.K. Nørskov, *Faraday Discuss.* 140 (2009) 337–346.
- [43] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn, *Nat. Mater.* 7 (2008) 333–338.
- [44] M. Dou, M. Hou, D. Liang, W. Lu, Z. Shao, B. Yi, *Electrochim. Acta* 92 (2013) 468–473.
- [45] W.P. Zhou, S. Axnanda, M.G. White, R.R. Adzic, J. Hrbek, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16467–16473.
- [46] Y. Suchorski, S.M. Kozlov, I. Bepalov, M. Datler, D. Vogel, Z. Budinska, K.M. Neyman, G. Rupprechter, *Nat. Mater.* 17 (2018) 519–522.

- [47] D. Widmann, R.J. Behm, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 740–749.
- [48] G. Zhao, F. Yang, Z. Chen, Q. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, Z. Niu, J. Mao, X. Bao, P. Hu, Y. Li, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–8.
- [49] K. Na, Q. Zhang, G.A. Somorjai, *J. Clust. Sci.* 25 (2014) 83–114.
- [50] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7610–7630.
- [51] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-sayed, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025–1102.
- [52] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 60–103.
- [53] J. Polte, *CrystEngComm* 17 (2015) 6809–6830.
- [54] G. Cao, Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, WORLD SCIENTIFIC, 2011.
- [55] K. An, G.A. Somorjai, *Catal. Letters* 145 (2015) 233–248.
- [56] Y. Sun, S.K. Gray, S. Peng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 11814–11826.
- [57] X. Qi, M.R. Axet, K. Philippot, P. Lecante, P. Serp, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 9283–9295.
- [58] S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang, A.I. Frenkel, P. Chupas, *ACS Nano* 3 (2009) 3127–3137.
- [59] C. Wang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, *ACS Catal.* 2 (2012) 891–898.
- [60] B. Roldan Cuenya, F. Behafarid, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 135–187.
- [61] W.-P. Zhou, W. An, D. Su, R. Palomino, P. Liu, M.G. White, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 3286–3290.
- [62] J. Perez, V.A. Paganin, E. Antolini, *J. Electroanal. Chem.* 654 (2011) 108–115.
- [63] N. An, S. Li, P.N. Duchesne, P. Wu, W. Zhang, J.F. Lee, S. Cheng, P. Zhang, M. Jia, W. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21254–21262.
- [64] M. Ammam, E.B. Easton, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) 635–640.
- [65] M. Ammam, E.B. Easton, *J. Power Sources* 215 (2012) 188–198.
- [66] J.Y. Park, Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang, G.A. Somorjai, *Nano Lett.* 8 (2008) 673–677.
- [67] C. Roth, A.J. Papworth, I. Hussain, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* 581 (2005) 79–85.
- [68] S. Bhattacharjee, *J. Control. Release* 235 (2016) 337–351.
- [69] *Materiały Pomocnicze Firmy Malvern Instruments Ltd. - Aparat Zetasizer Nano ZS*, 2004.
- [70] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou, Q. Xin, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8774–8778.
- [71] J.J. Zhu, J.M. Zhu, X.H. Liao, J.L. Fang, M.G. Zhou, H.Y. Chen, *Mater. Lett.* 53 (2002) 12–19.
- [72] V. Subramanian, W.W. Burke, Z. Hongwei, W. Bingqing, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4550–4556.
- [73] X. Yan, H. Liu, Kong Yong Liew, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3387–3391.
- [74] J. Bedia, L. Calvo, J. Lemus, A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, M.A. Gilarranz, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 469 (2015) 202–210.

- [75] R. Rizo, D. Sebastián, M.J. Lázaro, E. Pastor, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 246–254.
- [76] M. Wang, F. Xu, J. Xie, *Electrochim. Acta* 63 (2012) 295–301.
- [77] V. Celorrio, J. Flórez-Montaño, R. Moliner, E. Pastor, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5371–5377.
- [78] S. Pérez-Rodríguez, E. Pastor, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 7911–7922.
- [79] C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7180–7191.
- [80] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 4421–4431.
- [81] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 335–341.
- [82] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, (2012).
- [83] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P. E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd editio, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, United States of America, 1992.
- [84] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [85] C. Kittel, *Wstęp Do Fizyki Ciała Stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [86] A. Barbacki, *Mikroskopia Elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2007.
- [87] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, Boston, 2005.
- [88] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme\\_TEM\\_en.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg)
- [89] A.R. Lupini, S.N. Rashkeev, M. Varela, A.Y. Borisevich, M.P. Oxley, K. Van Benthem, Y. Peng, N. De Jonge, G.M. Veith, T.J. Pennycook, W. Zhou, R. Ishikawa, M.F. Chisholm, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, in: *RSC Nanosci. Nanotechnology, Nanocharacterisation 2nd Ed.*, Royal Society of Chemistry, 2015, 30–79.
- [90] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, 2009.
- [91] M.A. Asadabad, M.J. Eskandari, in: M. Janecek, R. Kral (Eds.), *Mod. Electron Microsc. Phys. Life Sci.*, IntechOpen, 2016.
- [92] M. De Graef, *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [93] J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova, *Elektrochemia*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1980.
- [94] S. Srinivasan, in: *Fuel Cells From Fundamentals to Applications*, 2006, 267–308.
- [95] E. V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 365–369.
- [96] T. Binninger, E. Fabbri, R. Kotz, T.J. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H121–H128.
- [97] <https://www.bio-logic.net/application-notes-2/20101105-Application-Note-11>: Calculation of the platinum's active surface

- [98] L. Bu, Q. Shao, E. Bin, J. Guo, J. Yao, X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 9576–9582.
- [99] S. Song, J. Liu, J. Shi, H. Liu, V. Maragou, Y. Wang, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 287–293.
- [100] M. Wang, Y. He, R. Li, Z. Ma, Z. Zhang, X. Wang, *Electrochim. Acta* 178 (2015) 259–269.
- [101] S.H. Han, H.M. Liu, P. Chen, J.X. Jiang, Y. Chen, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–10.
- [102] A. Lavacchi, H. Miller, F. Vizza, *Nanotechnology in Electrocatalysis for Energy*, Springer-Verlag, New York, 2013.
- [103] E. Drzymała, G. Gruzeł, J. Depciuch, A. Budziak, A. Kowal, M. Parlinska-Wojtan, *J. Phys. Chem. Solids* 107 (2017) 100–107.
- [104] E. Drzymała, G. Gruzeł, A. Pajor-Świerzy, J. Depciuch, R. Socha, A. Kowal, P. Warszyński, M. Parlinska-Wojtan, *J. Nanoparticle Res.* 20 (2018) 144.
- [105] M. Parlinska-Wojtan, E. Drzymała, G. Gruzeł, J. Depciuch, M. Donten, A. Kowal, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2019) 319–328.
- [106] J. Goel, S. Basu, *Energy Procedia* 28 (2012) 66–77.
- [107] L.C. Nehru, C. Sanjeeviraja, *J. Adv. Ceram.* 3 (2014) 171–176.
- [108] A. Bach Delpuech, T. Asset, M. Chatenet, C. Cremers, *Fuel Cells* 15 (2015) 352–360.
- [109] L. Sikhivivilu, S. Pillai, T. Hillie, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 4988–4994.
- [110] J. Zhang, L. Gao, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1425–1430.
- [111] C. Feldmann, *Solid State Sci.* 7 (2005) 868–873.
- [112] C. Feldmann, H.O. Jungk, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 40 (2001) 359–362.
- [113] H. Dong, Y.C. Chen, C. Feldmann, *Green Chem.* 17 (2015) 4107–4132.
- [114] K. An, G.A. Somorjai, *ChemCatChem* 4 (2012) 1512–1524.
- [115] V.A. Efremov, V.N. Potolokov, S. V. Nikolashin, V.A. Fedorov, *Inorg. Mater.* 38 (2002) 837–846.
- [116] T. Krishnakumar, N. Pinna, K.P. Kumari, K. Perumal, R. Jayaprakash, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3437–3440.
- [117] D. Chen, L. Gao, *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004) 137–142.
- [118] R.N. Mariammal, N. Rajamanickam, K. Ramachandran, *J. Nano- Electron. Phys.* 3 (2011) 92–100.
- [119] M. Salavati-Niasari, N. Mir, F. Davar, *Inorganica Chim. Acta* 363 (2010) 1719–1726.
- [120] M.A. Farrukh, P. Tan, R. Adnan, *Turkish J. Chem.* 36 (2012) 303–314.
- [121] G. Marzun, C. Streich, S. Jendrzzej, S. Barcikowski, P. Wagener, *Langmuir* 30 (2014) 11928–11936.
- [122] K. Mori, A. Kumami, M. Tomonari, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16850–16854.
- [123] J.E. Drawdy, G.B. Hoflund, S.D. Gardner, E. Yngvadottir, D.R. Schryer, *Surf. Interface Anal.* 16 (1990) 369–374.

- [124] D. Wei, Y. Shen, M. Li, W. Liu, S. Gao, L. Jia, C. Han, B. Cui, *J. Nanomater.* (2013) 1–6.
- [125] K. Sivaiah, R. B. Hemalatha, S. Buddhudu, G. Bhaskar Kumar, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 48 (2010) 658–662.
- [126] V. Kumar, A. Govind, R. Nagarajan, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 5637–5645.
- [127] K. Krishnan, R. S. Krishnan F.A.Sc, *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A* 64 (1966) 111–123.
- [128] E.K. Plyler, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 48 (1952) 281–286.
- [129] E. V. Spinacé, R.R. Dias, M. Brandalise, M. Linardi, A.O. Neto, *Ionics.* 16 (2010) 91–95.
- [130] H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6622–6629.
- [131] R.B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 49 (2003) 85–91.
- [132] L. Jiang, L. Colmenares, Z. Jusys, G.Q. Sun, R.J. Behm, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 377–389.
- [133] H. Ishitobi, Y. Ino, N. Nakagawa, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 26897–26904.
- [134] N. Erini, S. Rudi, V. Beermann, P. Krause, R. Yang, Y. Huang, P. Strasser, *ChemElectroChem* 2 (2015) 903–908.
- [135] J. Maya-Cornejo, A. Garcia-Bernabé, V. Compañ, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 872–884.
- [136] S. St. John, P. Boolchand, A.P. Angelopoulos, *Langmuir* 29 (2013) 16150–16159.
- [137] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 81–89.
- [138] W.H. Davenport, V. Kollonitsch, C.H. Kline, *Ind. Eng. Chem.* 60 (1968) 10–19.
- [139] A. V. Kirilin, A. V. Tokarev, H. Manyar, C. Hardacre, T. Salmi, J.P. Mikkola, D.Y. Murzin, *Catal. Today* 223 (2014) 97–107.
- [140] D. Raciti, J. Kubal, C. Ma, M. Barclay, M. Gonzalez, M. Chi, J. Greeley, K.L. More, C. Wang, *Nano Energy* 20 (2016) 202–211.
- [141] L. Zhang, A.M. Karim, M.H. Engelhard, Z. Wei, D.L. King, Y. Wang, *J. Catal.* 287 (2012) 37–43.
- [142] H. Gharibi, S. Sadeghi, F. Golmohammadi, *Electrochim. Acta* 190 (2016) 1100–1112.
- [143] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 157 (2006) 98–103.
- [144] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5496–5503.
- [145] A. Bouaine, N. Brihi, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, A. Dinia, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2924–2928.
- [146] Q.-H. Wu, J. Song, J. Li, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1488–1492.
- [147] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47–154.
- [148] M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J.R. Morante, *Chem. Mater.* 17 (2005) 893–901.
- [149] E. Fazio, F. Neri, S. Savasta, S. Spadaro, S. Trusso, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 195423-1–7.
- [150] M. Ristić, M. Ivanda, S. Popović, S. Musić, *J. Non. Cryst. Solids* 303 (2002) 270–280.



## Spis publikacji

*Publikacje powstałe w wyniku przygotowywania rozprawy doktorskiej:*

1. **E. Roga**, Wpływ warunków syntezy na morfologię nanokrystalicznego SnO<sub>2</sub> – rozdział w monografii: Zagadnienia aktualne poruszane przez młodych naukowców 7, str. 230-233 – materiały pokonferencyjne (2016) IV edycji Konferencji Dokonania Naukowe Doktorantów.
2. **E. Drzymała**, G. Gruzeł, J. Depciuch, A. Budziak, A. Kowal, M. Parlinska-Wojtan. Structural, chemical and optical properties of SnO<sub>2</sub> NPs obtained by three different synthesis routes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 107, 2017, 100-107.
3. **E. Drzymała**, G. Gruzeł, A. Pajor-Świerzy, J. Depciuch, R. Socha, A. Kowal, P. Warszzyński and M. Parlinska-Wojtan. Design and assembly of ternary Pt/Re/SnO<sub>2</sub> NPs by controlling the zeta potential of individual Pt, Re and SnO<sub>2</sub> NPs, *Journal of Nanoparticle Research* 2018, 20(5):144.
4. M. Parlinska-Wojtan, **E. Drzymała**, G. Gruzeł, J. Depciuch, M. Donten and A. Kowal. Ternary Pt/Re/SnO<sub>2</sub> nanoparticles for ethanol oxidation reaction: understanding the correlation between the synthesis route and the obtained material, *Applied Catalysis A: General* 570, 2019, 319-328.
5. **E. Drzymała**, G. Gruzeł, J. Depciuch, A. Kowal and M. Parlinska-Wojtan. Synthesis and characterization of ternary Pt-Re-SnO<sub>2</sub>/C catalysts for EOR: Effect of the Re addition – w przygotowaniu

*Publikacje niezwiązane z tematem rozprawy doktorskiej:*

1. L. Potocki, A. Lewinska, J. Klukowska-Rötzler, A. Bielak-Zmijewska, W. Grabowska, I. Rzeszutek, P. Kaminska, **E. Roga**, M. Bugno-Poniewierska, E. Slota, K. Mählmann, C. Koch, M. Wnuk. Sarcoid-derived fibroblasts: links between genomic instability, energy metabolism and senescence, *Biochimie* 2014, 97: 163-172.
2. R. Sowa, A. Kowal, **E. Roga**, S. Arabasz, A. Dzedzic, I. Dul, and M. Parlinska-Wojtan. Influence of double solution treatment on hardness in 17-4 PH steel” *Materials Protection* 2015, 56: 261.
3. J. Depciuch, I. Kasprzyk, **E. Roga**, M. Parlinska-Wojtan. Analysis of morphological and molecular composition changes in allergenic *Artemisia vulgaris* L. pollen under traffic pollution using SEM and FTIR spectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research Journal* 2016, 23(22), 23203-23214.
4. J. Depciuch, I. Kasprzyk, **E. Drzymała**, M. Parlinska-Wojtan. Identification of birch pollen species using FTIR spectroscopy, *Aerobiologia* 2018, 1-14.
5. A. Pajor-Świerzy, D. Gawęł, **E. Drzymała**, M. Parlinska-Wojtan, R. Socha, K. Szczepanowicz, P. Warszzyński. The optimization of methods of synthesis of nickel-silver core-shell nanoparticles for conductive materials, *Nanotechnology* 30 (1), 2018, 015601 (8pp).

## Spis rysunków

<b>Rys. 1</b> Schemat budowy ogniwa paliwowego bezpośrednio zasilanego etanolem (DEFC), na podstawie [27].	11
<b>Rys. 2</b> Schematyczne przedstawienie równoległych szlaków utleniania etanolu do aldehydu octowego, kwasu octowego i CO <sub>2</sub> [1].	12
<b>Rys. 3</b> Stosunki: atomów powierzchniowych do całkowitej liczby atomów (czerwone kółka) i atomów w miejscach narożnych i krawędziowych do całkowitej liczby atomów (czarne kwadraty) dla nanocząstek w kształcie sześciokąta. Inne kształty wykazują podobną zależność liczby atomów powierzchniowych w funkcji rozmiaru [60].	19
<b>Rys. 4</b> Graficzne przedstawienie modelu struktury typu: a) uporządkowany stop; b) nanocząstka typu: rdzeń otoczka; c) połączone nanocząstki monometaliczne na przykładzie bimetalicznego układu Pt–Ru [43].	20
<b>Rys. 5</b> Graficzne przedstawienie układu nanocząstek PtRh/SnO <sub>2</sub> na nośniku węglowym.	21
<b>Rys. 6</b> a) Aparat Zetasizer Nano ZS do pomiaru wielkości cząstek; b) zasada działania spektrometru DLS na podstawie [68,69].	33
<b>Rys. 7</b> Rozmieszczenie jonów w podwójnej warstwie elektrycznej otaczającej nanocząstkę w roztworze oraz przedstawienie płaszczyzn występujących w roztworze, istotnych w pomiarach potencjału zeta. Rysunek na podstawie [68,69].	34
<b>Rys. 8</b> a) U-kształtna celka kapilarna (DTS1060) do pomiaru potencjału zeta; b) schemat pomiaru ruchliwości elektroforetycznej na podstawie [68,69].	35
<b>Rys. 9</b> Geometria ugięcia padającej wiązki promieniowania X na płaszczyznach sieciowych o odległości $d$ w kryształach. Kąt padania $\theta$ definiowany jest jako kąt pomiędzy wiązką a płaszczyzną odbijającą wiązkę. Rysunek wykonany na podstawie [84].	37
<b>Rys. 10</b> Uproszczony schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) [88].	40
<b>Rys. 11</b> Schemat powstawania obrazu dyfrakcyjnego przedstawiony geometrycznie, pokazujący zależność pomiędzy wiązką padającą, przechodzącą i ugiętą [91].	42
<b>Rys. 12</b> Schemat przedstawiający klasyczny zestaw pomiarowy stosowany do badań prowadzonych przy użyciu technik woltamperometrycznych: 1 – elektroda pracująca, 2 – elektroda odniesienia, 3 – elektroda pomocnicza.	44
<b>Rys. 13</b> a) Elektroda chlorosrebrowa (Ag, AgCl Cl <sup>-</sup> ), b) elektroda pomocnicza w postaci platynowego drucika, c) elektroda robocza z węgla szklanego, po lewej powiększenie krążka węglowego, na który nanoszono otrzymaną zawiesinę katalizatora (ang. <i>ink</i> ).	45
<b>Rys. 14</b> Przebieg zmian potencjału przykładanego do elektrody w woltamperometrii cyklicznej [93].	45
<b>Rys. 15</b> Przykładowy cykliczny woltamperogram dla katalizatorów zawierających Pt, na podstawie [94]. Na krzywej CV zaznaczono charakterystyczne obszary będące przedmiotem analiz.	46

- Rys. 16** Schemat ilustrujący syntezę bezpośrednio z trzech prekursorów jednocześnie prowadzącą do otrzymania trójskładnikowego nanokatalizatora zawierającego nanocząstki Pt, Re i SnO<sub>2</sub>. 49
- Rys. 17** a) Obraz HAADF STEM prezentujący ogólną strukturę próbki syntetyzowanej z trzech prekursorów jednocześnie; b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub>; c) dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru na próbce (SAED); d) mapa chemiczna pokazująca rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków; e) widmo EDS potwierdzające obecność Pt, Re oraz Sn; f) dyfraktogram rentgenowski. ....50
- Rys. 18** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku metody chemicznego strącania Cl: a) obraz pokazujący ogólną strukturę próbki; b) zaindeksowana dyfrakcja elektronowa; c) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM wraz z rozkładem wielkości otrzymanym na podstawie pomiarów DLS; d) rozkład wielkości wyznaczony na podstawie zdjęć HRSTEM. 52
- Rys. 19** a), e) Wysokorozdzielcze obrazy HAADF STEM nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku metody wspomaganiej mikrofalowo; b), f) dyfrakcje elektronowe z wybranego obszaru (SAED); c), g) rozmiar cząstek wyznaczony na podstawie udziału procentowego po objętości; d), h) rozkład wielkości uzyskany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych. W lewej kolumnie przedstawiono wyniki dla syntezy trwającej 15 minut M1 (a-d), a w prawej 30 minut M5 (e-h). ....55
- Rys. 20** a), e) Wysokorozdzielcze obrazy HAADF STEM nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku metody wspomaganiej mikrofalowo; b), f) dyfrakcje elektronowe z wybranego obszaru (SAED); c), g) rozmiar cząstek wyznaczony na podstawie pomiarów DLS; d), h) rozkład wielkości uzyskany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych. W lewej kolumnie przedstawiono wyniki dla stosunku reagentów 0,9 M3 (a-d), a w prawej 0,75 M4 (e-h). ....57
- Rys. 21** Schemat ilustrujący a) mniejsze 2 nm nanocząstki SnO<sub>2</sub> oraz b) większe 5 nm nanocząstki SnO<sub>2</sub> otoczone metalicznymi nanocząstkami Pt i Re. Czarnymi przerywanymi strzałkami zaznaczono miejsca fizycznego kontaktu pomiędzy poszczególnymi składnikami. ....58
- Rys. 22** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku syntezy metodą poliolową: a), d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b), e) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz c), f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy trwającej 1 h – P1 (a-c); a w dolnym 4 h – P2 (d-f). ....59
- Rys. 23** a) Rozkład wielkości nanocząstek otrzymany na podstawie pomiarów DLS: czarna linia dla syntezy trwającej 1h (P1), a czerwona dla 4h (P2); b) rozkład wielkości SnO<sub>2</sub> otrzymanego w syntezie trwającej 4h (P2) na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych. ....60
- Rys. 24** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą: a) poliolową P1 oraz b) poliolową z wydłużonym czasem grzania P3. Niebieskie linie przerywane wskazują położenie refleksów dla struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub>. Dodatkowo trójkątem (▽) oznaczono refleksy pochodzące od SnO, czerwonym okręgiem (○) od SnCl<sub>2</sub> oraz zielonym okręgiem (○) od SnCl<sub>4</sub>. ....61

- Rys. 25** a, b) Zdjęcia HAADF STEM oraz c) dyfrakcja elektronowa nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku syntezy metodą polioliową P5 po wcześniejszym podgrzaniu rozpuszczalnika. .... 62
- Rys. 26** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku syntezy metodą polioliową P3 po zwiększeniu ilości prekursora: a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz c) dyfrakcja elektronowa..... 62
- Rys. 27** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku syntezy metodą polioliową P6 w zwiększonej objętości rozpuszczalnika: a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz c) dyfrakcja elektronowa. ... 63
- Rys. 28** Nanocząstki SnO<sub>2</sub> otrzymane w wyniku metody polioliowej P7: a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b) dyfrakcja elektronowa z zaindeksowanymi płaszczyznami; c) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz d) rozkład wielkości uzyskany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych..... 64
- Rys. 29** a, b) Zdjęcia HAADF STEM oraz c) dyfrakcja elektronowa nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku syntezy metodą polioliową P8 przy pH = 6 (okolice punktu izoelektrycznego dla SnO<sub>2</sub>). ..... 65
- Rys. 30** a) Obraz HAADF STEM oraz c) dyfrakcja elektronowa nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku syntezy metodą polioliową P4 prowadzoną bez użycia wody. Na obrazie zaindeksowane zostały płaszczyzny charakterystyczne dla chlorku cyny SnCl<sub>2</sub>..... 66
- Rys. 31** Zestawienie widm FTIR dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą mikrofalową: a) M1; b) M5; c) M3; d) M4. .... 67
- Rys. 32** Zestawienie widm FTIR dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntezowanych metodą polioliową; a) P1; b) P2; c) P3; d) P6; e) P5; f) P7; g) P8..... 68
- Rys. 33** Nanocząstki platyny zsyntetyzowane metodą polioliową przy pH kwaśnym: a) obraz przedstawiający ogólną strukturę próbki (zdjęcie poglądowe); b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM; c) dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru na próbce (SAED); d) rozkład wielkości cząstek otrzymany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych. .... 72
- Rys. 34** a) Zdjęcie poglądowe przedstawiające nanocząstki platyny syntetyzowane metodą polioliową przy pH zasadowym przy mniejszym powiększeniu wraz z rozkładem wielkości; b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek platyny; c) widmo EDS potwierdzające obecność platyny. .... 73
- Rys. 35** a) Dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru na próbce (SAED) oraz b) dyfrakcja rentgenowska (XRD) nanocząstek Pt syntetyzowanych w środowisku zasadowym. .... 74
- Rys. 36** a) Zdjęcie poglądowe przedstawiające nanocząstki renu syntetyzowane metodą polioliową przy mniejszym powiększeniu wraz z rozkładem wielkości; b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek renu; c) widmo EDS oraz d) dyfrakcja elektronowa. .... 75
- Rys. 37** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej: a, d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ich ogólną strukturę wraz z rozkładem wielkości; b, e) zdjęcia

- wysokorozdzielcze oraz c, f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy nr 1 trwającej 2h (a-c); a w dolnym nr 2 trwającej 4 h (d-f). ..... 76
- Rys. 38** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku syntezy koloidalnej: a, d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b, e) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz c, f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy nr 3 przeprowadzonej w temperaturze 50°C (a-c); a w dolnym dla syntezy nr 7 w 70°C (d-f)..... 78
- Rys. 39** Widmo EDS dla nanocząstek renu otrzymanych metodą koloidalną nr 3..... 78
- Rys. 40** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej: a, d) zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b, e) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz c, f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla stężenia reduktora równego 0,1 M (synteza nr 4) (a-c); a w dolnym 1 M (synteza nr 8) (d-f)..... 79
- Rys. 41** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej nr 6 prowadzonej bez argonu a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki; b) zdjęcie wysokorozdzielcze oraz c) dyfrakcja elektronowa..... 80
- Rys. 42** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej nr 5 prowadzonej bez czynnika stabilizującego - PVP a) zdjęcie HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki wraz z rozkładem wielkości; b, c) zdjęcia wysokorozdzielcze oraz d) dyfrakcja elektronowa. .... 81
- Rys. 43** Nanocząstki Re otrzymane w wyniku metody koloidalnej: a, b, d, e) wysokorozdzielcze zdjęcia HAADF STEM przedstawiające ogólną strukturę próbki oraz c, f) dyfrakcje elektronowe. W górnym rzędzie przedstawiono wyniki dla syntezy nr 9 przebiegającej w środowisku zasadowym (a-c); a w dolnym nr 10 w środowisku kwasowym (d-f). ..... 82
- Rys. 44** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanocząstek renu syntetyzowanych metodą koloidalną nr 3. Czarnymi liniami zostały zaznaczone refleksy dyfrakcyjne pochodzące od tlenku renu (IV)  $\text{ReO}_2$ , a pomarańczowymi przerywanymi od renu metalicznego. Dodatkowo na niebiesko zaznaczono refleks pochodzący od tlenku renu (VII)  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . ..... 83
- Rys. 45** Zależność wartości potencjału zeta od pH dla trzech typów nanocząstek: a) nanocząstki platyny syntetyzowane metodą poliolową; b) nanocząstki renu syntetyzowane metodą koloidalną nr 3; c) nanocząsteczki  $\text{SnO}_2$  syntetyzowane metodą poliolową P7 w pH zasadowym oraz d) kombinacja nanocząstek Re/ $\text{SnO}_2$ . Wstawka w wykresie b przedstawia powiększenie danych dla zakresu pH 5-5,6. .... 85
- Rys. 46** Schemat przedstawiający koncepcję kontrolowanego łączenia dodatnio naładowanych nanocząstek  $\text{SnO}_2$  z ujemnie naładowanymi metalicznymi nanocząstkami Pt i Re (poprzez dostosowanie ich wartości pH) w pożądany trójskładnikowy katalizator Pt/Re/ $\text{SnO}_2$ . ..... 86
- Rys. 47** a) Wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM połączonych nanocząstek platyny i tlenku cyny oraz mapy rozkładu chemicznego EDX pokazujące rozmieszczenie odpowiednio: b) nanocząstek  $\text{SnO}_2$  (niebieski); c) nanocząstek Pt (czerwony) oraz d) nałożenie obu rodzajów. 87

- Rys. 48** a) Wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM połączonych nanocząstek renu i tlenku cyny oraz mapy rozkładu chemicznego EDX pokazujące rozmieszczenie odpowiednio: b) nanocząstek SnO<sub>2</sub> (niebieski); c) nanocząstek Re (żółty) oraz d) nałożenie obu rodzajów. .... 88
- Rys. 49** Widmo szczegółowe XPS przedstawiające stany chemiczne, w których znajduje się a, b) Sn; c) Re; d) Pt w skali energii wiązania, dla dwuskładnikowych katalizatorów Re/SnO<sub>2</sub>/C i Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz trójskładnikowego Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C..... 89
- Rys. 50** Schemat ilustrujący dwie metody syntezy prowadzące do otrzymania trójskładnikowych nanokatalizatorów w skład których wchodzi nanocząstki Pt, Re i SnO<sub>2</sub>..... 91
- Rys. 51** a) Wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM prezentujący nanocząstki SnO<sub>2</sub> użyte do syntezy; b) obraz HAADF STEM prezentujący ogólną strukturę próbki zsyntetyzowanej przy wykorzystaniu pierwszej metody syntezy; c) dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru (SAED); d) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub> z zaznaczonymi odległościami międzypłaszczyznowymi dla SnO<sub>2</sub> (niebieski) oraz Pt (czerwony), żółte strzałki wskazują na ren; e) widmo EDS potwierdzające obecność Pt, Re oraz Sn; f) nałożone mapy rozkładu chemicznego pokazujące rozmieszczenie poszczególnych nanocząstek. .... 93
- Rys. 52** a) Obraz HAADF STEM prezentujący ogólną strukturę próbki powstałej w wyniku połączenia nanocząstek Pt z kompleksem Re/SnO<sub>2</sub> wraz z dyfrakcją elektronową z wybranego obszaru (SAED); b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM nanocząstek Pt, Re i SnO<sub>2</sub> z zaznaczonymi odległościami międzypłaszczyznowymi; c) mapy EDX potwierdzające obecność Pt (czerwony), SnO<sub>2</sub> (niebieski) i Re (żółty) wraz z ich nałożeniem. .... 94
- Rys. 53** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanokatalizatorów Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C otrzymanych w wyniku: a) pierwszej oraz b) drugiej metody syntezy wraz z płaszczyznami odpowiadającymi poszczególnym pierwiastkom. W celu porównania dyfraktogramów piki znormalizowano do maksymalnej intensywności. Niebieskimi liniami oznaczono położenie refleksów dla struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub>, czerwonymi dla struktury fcc Pt oraz żółtymi dla Re hcp. .... 96
- Rys. 54** Widmo szczegółowe XPS przedstawiające stany chemiczne, w których znajduje się a) Sn; b) Pt w skali energii wiązania, dla trójskładnikowego katalizatora Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C otrzymanego w wyniku metody kontrolowanego łączenia. .... 97
- Rys. 55** Zestawienie widm w podczerwieni dla trójskładnikowych katalizatorów Pt/Re/SnO<sub>2</sub> otrzymanych za pomocą metody a) post-precypitacji; b) kontrolowanego łączenia na podstawie potencjału elektrokinetycznego..... 98
- Rys. 56** Zdjęcia HAADF STEM nanocząstek a) komercyjnej platyny Pt TANAKA; b) Pt/C; c) Pt/Re/C; d) Pt/SnO<sub>2</sub>/C; e), f) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C rozproszonych na węglu Vulcan XC-72R. .... 99
- Rys. 57** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanokatalizatorów a) Pt/C; b) Pt/Re/C; c) Pt/SnO<sub>2</sub>/C; d) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C rozproszonych na węglu Vulcan XC-72R wraz z płaszczyznami odpowiadającymi poszczególnym pierwiastkom. W celu porównania dyfraktogramów piki

- znormalizowano do maksymalnej intensywności. Niebieskimi kwadratami oznaczono położenie refleksów dla struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub> (□), czerwonymi trójkątami dla struktury fcc Pt (▼) oraz żółtymi dla Re hcp (●). Dodatkowo zaznaczono refleks pochodzący od Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (○). ..... 100
- Rys. 58** Woltamperogramy cykliczne rejestrowane w temperaturze pokojowej w 0,1 M kwasie nadchlorowym (HClO<sub>4</sub>) przy 50 mV/s wykreślone dla a) komercyjnej platyny Pt TANAKA; b) Pt/C; c) Pt/Re/C; d) Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz e) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C. Dodatkowo przedstawiono nałożenie poszczególnych krzywych (f)..... 102
- Rys. 59** Woltamperogram cykliczny rejestrowany w temperaturze pokojowej w 0,1 M kwasie nadchlorowym (HClO<sub>4</sub>) przy 50 mV/s dla: komercyjnej platyny Pt TANAKA, Pt/C, Pt/Re/C, Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C po przeliczeniu na jednostkę powierzchni i masy..... 103
- Rys. 60** Rozkład wielkości nanocząstek Pt tworzących komercyjnie dostępny katalizator Pt TANAKA otrzymany na podstawie zdjęć wysokorozdzielczych..... 104
- Rys. 61** a) Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane techniką CV dla reakcji utleniania etanolu (skan pierwotny) dla wszystkich badanych katalizatorów wraz z zaznaczonymi początkowymi potencjałami utleniania (ang. *onset potential*) dla b) komercyjnej platyny Pt TANAKA; c) Pt/C; d) Pt/Re/C; e) Pt/SnO<sub>2</sub>/C oraz f) Pt/Re/SnO<sub>2</sub>/C. Wszystkie krzywe zbierano w 0,1 M HClO<sub>4</sub> oraz 0,5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH przy prędkości skanowania 50 mV/s. Przecięcia linii przerywanych wskazują na początkowe potencjały utleniania. .... 105
- Rys. 62** a) Porównanie aktywności badanych katalizatorów w przeliczeniu na jednostkę powierzchni oraz masy Pt przy przyłożonym potencjale 0,45 V vs. RHE. .... 108
- Rys. 63** Cykliczna chronoamperometria dla wszystkich badanych katalizatorów zbierana przy potencjale 0,45 V vs RHE w czasie 30 minut. .... 109
- Rys. A1** Porównanie wysokorozdzielczych obrazów HAADF STEM i dyfrakcji elektronowych (SAED) nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody a), d) polioliowej P3; b), e) chemicznego strącania C1; c), f) wspomaganą mikrofalowo M2..... 115
- Rys. A2** Objętościowy rozkład wielkości (widma DLS - górny rząd) oraz rozkład wielkości uzyskany na podstawie wysokorozdzielczych zdjęć HAADF STEM (dolny rząd) nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą: a, d) polioliową P2; b, e) chemicznego strącania C1; c, f) wspomaganą mikrofalowo M2..... 116
- Rys. A3** Porównanie widm EDS dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody: a) polioliowej P3; b) chemicznego strącania C1; c) wspomaganą mikrofalowo M2..... 117
- Rys. A4** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) nanocząstek SnO<sub>2</sub> syntetyzowanych metodą: a) polioliową z wydłużonym czasem grzania P3; b) chemicznego strącania C1; c) wspomaganą mikrofalowo M2. Niebieskie linie przerywane wskazują położenie refleksów dla struktury tetragonalnej SnO<sub>2</sub>..... 118

- Rys. A5** Zestawienie widm w zakresie światła widzialnego (UV-Vis) dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody a) poliolowej P3; b) wspomaganej mikrofalowo M2; c) chemicznego strącania C1..... 119
- Rys. A6** Zestawienie widm Ramana dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody a) poliolowej P3; b) wspomaganej mikrofalowo M2; c) chemicznego strącania C1..... 120
- Rys. A7** Zestawienie widm w podczerwieni dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu metody: a) poliolowej P3; b) wspomaganej mikrofalowo M2; c) chemicznego strącania C1. 121
- Rys. A8** Zależność potencjału zeta od pH roztworu dla nanocząstek SnO<sub>2</sub> otrzymanych przy wykorzystaniu syntezy metodą poliolową w pH kwasowym (czerwone kółka); wspomaganej mikrofalowo (niebieskie trójkąty) oraz chemicznego strącania (różowe kwadraty)..... 122



## Spis tabel

<b>Tabela 1</b> Parametry zmieniane podczas syntezy nanocząstek SnO <sub>2</sub> metodą poliolową.....	25
<b>Tabela 2</b> Parametry zmieniane podczas syntezy nanocząstek SnO <sub>2</sub> metodą mikrofalową. ....	26
<b>Tabela 3</b> Parametry zmieniane podczas syntezy nanocząstek Re metodą koloidalną.....	28
<b>Tabela 4</b> Rodzaje drgań grup funkcyjnych wraz z przypisaną im liczbą falową [116–120], występowaniem w danej próbce oraz wartością absorbancji. Litera <b>X</b> oznacza brak drgania danej grupy funkcyjnej. ....	68
<b>Tabela 5</b> Rodzaje drgań grup funkcyjnych wraz z przypisaną im liczbą falową [116–120], występowaniem w danej próbce oraz wartością absorbancji. <b>X</b> oznacza brak drgania danej grupy funkcyjnej.....	70
<b>Tabela 6</b> Skład atomowy trójskładnikowych nanokatalizatorów otrzymanych dwiema metodami syntezy wyznaczony za pomocą techniki EDS.....	95
<b>Tabela 7</b> Porównanie elektrochemicznie aktywnej powierzchni (ECSA) i ECSA w przeliczeniu na jednostkę masy (mg Pt).....	103
<b>Tabela 8.</b> Porównanie wartości początkowego potencjału utleniania dla poszczególnych katalizatorów otrzymanych w pracy.....	107
<b>Tabela A1</b> Wielkość krystalitów i parametry sieciowe obliczone na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich XRD. ....	118
<b>Tabela A2</b> Rodzaje drgań grup funkcyjnych wraz z przypisaną im liczbą falową, występowaniem w danej próbce oraz wartością absorbancji. Litera <b>X</b> oznacza brak drgania danej grupy funkcyjnej. ....	122