



Politechnika Wrocławska

Rozprawa Doktorska

Modelowanie katalitycznej redukcji CO₂ na układach CuNi

mgr inż. Elżbieta Dziadyk-Stopyra

Promotor:
dr hab. inż. Bartłomiej Szyja, prof. PWr

Wrocław, 2024 rok

Podziękowania pragnę rozpocząć od mojego promotora, dr hab. inż. Bartłomieja Szyji, który jest wspaniałym i motywującym mentorem. Bardzo dziękuję za cierpliwość i elastyczność, które były niezbędne podczas pisanie rozprawy doktorskiej oraz sposobność uczestnictwa w rozwijających projektach. Dodatkowo chciałabym podziękować za praktyczne wdrożenie filarów katalizy w moich badaniach, zlikwidowanie etapów limitujących poprzez ogrom przekazanej wiedzy i doświadczenia oraz za zmniejszanie energii aktywacji przy pomocy nieustającej motywacji.

Za wsparcie naukowe oraz przyjazną atmosferę dziękuję Współpracownikom z Instytutu Materiałów Zaawansowanych oraz nieistniejącej już Katedry Chemii i Technologii Paliw. W szczególności Panu Prof. dr hab. inż. Januszowi Trawczyńskiemu za życzliwe zainteresowanie postępami mojej pracy oraz za mnóstwo cennych rad udzielonych w czasie studiów doktoranckich.

Składam serdeczne podziękowania moim rodzicom: Julii i Stefanowi oraz Lidii i Piotrowi za motywację oraz zapewnienie warunków i czasu, tak istotnego w końcowym etapie przygotowania rozprawy. Dziękuję siostrze Asi za nieocenione wsparcie i zaangażowanie, które zawsze mi okazuje. Słowa podziękowania kieruję również do brata Jarka, Moniki, Arkadiusza, Alana i Oliwiera, a także do dziadków: Olgi, Barbary i Bogusława. Dodatkowo chciałabym wyrazić swoją wdzięczność Renacie, Marcie, Izie i Małgosi oraz wszystkim wspaniałym osobom na które mogłam liczyć podczas studiów.

Podziękowania z głębi serca kieruję do moich najbliższych Patryka i Xawerego, za wyrozumiałość i wiarę w mój sukces. Dziękuję za ciągle wspólne odkrywanie świata!

*„Dwa atomy w przestrzeni, które jakoś żyły samotnie,
w kwantowym znalazły się splątaniu
– będąc jednością przewrotnie”*

Streszczenie

Wzrost stężenia ditlenku węgla w atmosferze obserwowany jest przez ostatnie 150 lat i w dużej mierze jest on skorelowany ze stopniowym wzrostem temperatury globalnej przez co przyczynia się do zmian klimatycznych. W pracy podjęto problem utylizacji tego wielkotonażowego odpadu, który jest wyjątkowo ważnym zagadnieniem szczególnie w dobie nieustannego rozwoju technologicznego. Obecnie zdecydowana większość energii ludzkość pozyskuje z paliw kopalnych, co powoduje zwiększenie emisji CO₂.

Zarówno technologia efektywnej redukcji emisji poprzez selektywną adsorpcję jak i chemicznej redukcji CO₂ do wartościowych produktów jest już znana, jednakże mało rozpowszechniona. Na przeszkodzie temu stoją takie problemy jak wysoka stabilność termodynamiczna cząsteczki CO₂, przez co konwersja wymaga nakładu energetycznego, a także konieczność stosowania wysoce aktywnych katalizatorów, co z kolei często wiąże się z wysokimi kosztami.

Rozprawa doktorska podejmuje problematykę badawczą związaną z redukcją ditlenku węgla na wybranych materiałach miedziowo-niklowych, w kierunku otrzymywania wysokowartościowych związków chemicznych, które mają potencjał być zastosowane jako nośniki energii. W pracy opisano elektrokatalityczną konwersję CO₂ na powierzchniach Cu/Ni, przyjmując jako referencyjną powierzchnię czystej Cu. Ponadto przeanalizowano możliwość elektroredukcji CO₂ do HCOOH lub CO na 13- atomowych nanoklastkach CuNi. Wreszcie zaproponowano modyfikację układu Cu/ZnO, znanego ze swoich właściwości uwodorniających w syntezie metanolu, która polegała na dodatku Ni do fazy aktywnej.

Badania przeprowadzone na potrzeby pracy mają charakter poznawczy i wykorzystują techniki chemii obliczeniowej w celu określenia mechanizmów reakcji i czynników wpływających na efektywność procesu. W głównej mierze skupiono się na modyfikacji właściwości fazy miedziowej przez obecność niklu, co pozwoliło na określenie efektu synergii obu metali, czy też charakteru promocyjnego lub ko-katalitycznego.

Summary

The increase in carbon dioxide concentration in the atmosphere which has been observed over the past 150 years, is largely correlated with the gradual increase in global temperature, thus contributing to climate change. The issue of utilizing this large-scale waste is particularly important, especially in the era of constant technological development. Currently, the vast majority of energy is obtained from fossil fuels, which leads to increased CO₂ emissions.

Both the technology for effectively reducing emissions through selective adsorption and the chemical reduction of CO₂ into valuable products are already known but not widely implemented. Challenges related to this issue include the high thermodynamic stability of CO₂ molecule, requiring significant energy input for conversion, as well as the need for highly active catalysts, often resulting in high costs of the process.

This doctoral thesis addresses research issues related to carbon dioxide reduction on selected copper-nickel materials, aiming to obtain high-value chemical compounds with the potential to be used as energy carriers. The work describes the electrocatalytic conversion of CO₂ on Cu/Ni surfaces, with pure Cu surfaces taken as a reference. Additionally, the possibility of electroreduction of CO₂ to HCOOH or CO on 13-atom CuNi nanoclusters was analyzed. Finally, a modification of the Cu/ZnO system, known for its hydrogenating properties in methanol synthesis, was proposed by adding Ni to the active phase.

The research conducted for this thesis is exploratory and employs computational chemistry techniques to determine reaction mechanisms and factors influencing process efficiency. The focus was mainly on modifying the properties of the copper phase by the presence of nickel, allowing for the determination of the synergistic effect of both metals, as well as their promotional or co-catalytic nature.

Spis treści

1	Cel i zakres rozprawy doktorskiej	4
	PRZEGLĄD LITERATURY	6
2	Wpływ CO₂ na środowisko	7
2.1	Ograniczenie emisji CO ₂	9
2.2	Sekwestracja	9
2.3	Utylizacja CO ₂	10
2.3.1	Katalityczna redukcja CO ₂	12
2.3.2	Elektroredukcja CO ₂	13
2.3.3	Źródło wodoru	14
3	Katalizatory do konwersji CO₂	15
3.1	Katalizatory homo- i heterogeniczne	15
3.2	Elektro- i fotokatalizatory	20
3.3	Metody poprawy aktywności katalitycznej Cu	21
3.3.1	Nanostruktury	21
3.3.2	Katalizatory bimetaliczne	22
4	Modelowanie reakcji katalitycznych	24
4.1	Energia potencjalna układu w DFT	25
4.1.1	Funkcjonał korelacyjno-wymienny	27
4.2	Układy periodyczne	27
4.2.1	Periodyczne warunki brzegowe	28
4.2.2	Bazy funkcyjne	29
4.2.3	Przestrzeń odwrotna	30
4.3	Ruch atomów po powierzchni energii potencjalnej	31
4.3.1	Optymalizacja	32
4.3.2	Dynamika molekularna	33
4.3.3	Energia punktu zerowego	34
4.3.4	Ciągły model rozpuszczalnika	35
4.4	Reakcje elektrokatalityczne	35
4.5	Oprogramowanie	36
	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	37
5	Tworzenie wiązania C–C na powierzchni Cu oraz NiCu	38
5.1	Model układu	38
5.2	Opis metody	39
5.3	Analiza wyników i dyskusja	41

5.3.1	Powierzchnia Cu	41
5.3.2	Powierzchnie Cu-Ni	45
5.3.3	Oddziaływanie z powierzchnią	50
5.4	Podsumowanie	52
6	Aktywność nanoklastrów CuNi w redukcji CO₂	54
6.1	Model nanoklastra z reagentem	55
6.2	Opis metody	55
6.2.1	Model uczenia maszynowego	55
6.2.2	Symulacje DFT zestawu treningowego i testowego	56
6.3	Analiza wyników i dyskusja	57
6.3.1	Estymacja energii układów z wykorzystaniem modelu uczenia maszynowego	57
6.3.2	Znaczenie deskryptorów	57
6.3.3	Elektroredukcja CO ₂ – z modelu uczenia maszynowego	59
6.3.4	Oddziaływania reagentów z nanoklastrami Cu _n Ni _{13-n}	60
6.3.5	Elektroredukcja CO ₂ z obliczeń DFT	63
6.4	Podsumowanie	66
7	Mechanizm redukcji CO₂ na CuNi/ZnO	68
7.1	Model układu	68
7.2	Opis metody	70
7.3	Analiza wyników i dyskusja	71
7.3.1	Uwodornienie CO ₂ do HCOOH poprzez HCOO ⁻	72
7.3.2	Uwodornienie CO ₂ do HCOOH poprzez COOH	76
7.3.3	Dysocjacja CO ₂ na CO	77
7.4	Podsumowanie	81
8	Dyskusja	83
	Bibliografia	100
	ZAŁĄCZNIKI	106
9	Materiały uzupełniające	107
9.1	CuNi/ZnSBA-15 w redukcji CO ₂	107
9.1.1	Metodyka badań	107
9.1.2	Analiza wyników i dyskusja	109
9.1.3	Podsumowanie	112
9.2	Tworzenie wiązania C-C na powierzchni Cu oraz NiCu	113
10	Wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych	119

Zestawienie stosowanych skrótów

IPCC Intergovernment Panel on Climate Change

CCS Carbon Capture and Storage

RWGS Reverse Water-Gas Shift

RHE Reversible Hydrogen Electrode

LDA Local Density Approximation

GGA Generalized Gradient Approximation

PES Potential Energy Surface

NIC Nearest Image Convention

DFT Density Functional Theory

BZ Brillouin Zone

PBC Periodic Boundary Conditions

MD Molecular Dynamics

CMD Constrained Molecular Dynamics

CM Continuum Models

PICLe Procedure to Indicate CLuster Energy

ZPE Zero-Point Energy

VMD Visual Molecular Dynamics

VASP Vienna Ab-initio Simulation Package

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

EI Entropy Index

SBO Sum of Bond Orders

Rozdział 1

Cel i zakres rozprawy doktorskiej

*„Chemia bez katalizy byłaby jak miecz bez rękojeści,
światło bez lśnienia, dzwon bez dźwięku”*

-Alwin Mittasch

Badania opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały zainspirowane potrzebą zmniejszenia zagrożeń i negatywnych skutków związanych z rosnącą emisją ditlenku węgla. Bezpośrednie wychwytywanie CO₂ z atmosfery, a następnie jego chemiczna konwersja do paliw lub nośników energii jest często uznawana za jedno z najbardziej obiecujących rozwiązań tego cywilizacyjnego problemu. Przedstawiona strategia umożliwia zamknięcie cyklu obiegu węgla i pozwala przekształcić gałęzie przemysłu oparte na paliwach kopalnych w zero-emisyjne. Obecnie skala wykorzystania ditlenku węgla jest ograniczona, głównie ze względu na jego wysoką stabilność termodynamiczną i niekorzystne warunki pracy stosowanych układów katalitycznych. Z tego powodu istotne jest zbadanie ograniczeń konwersji oraz zrozumienie mechanizmów reakcji, gdyż może to pozwolić na wdrożenie ulepszonych systemów katalitycznych w utylizacji CO₂.

W praktycznej realizacji przedstawionej koncepcji niezbędne są wysoce aktywne katalizatory, które pozwoliłyby na efektywną konwersję CO₂ do wysokowartościowych produktów z zadowalającą szybkością reakcji. Obiektem zainteresowań naukowych leżących u podstaw przedstawionych w niniejszej pracy badań są układy miedziowo-niklowe. Oba te metale są powszechnie stosowane w reakcjach katalitycznej redukcji, jak i elektroredukcji CO₂, a ich struktury są dobrze scharakteryzowane i opisane [1–3]. Zarówno miedź i nikiel charakteryzują się stosunkowo dużym powinowactwem do cząsteczki CO₂ oraz wysoką aktywnością katalityczną w procesie jego konwersji. Coraz większym jednak zainteresowaniem z technologicznego, jak i naukowego punktu widzenia cieszą się układy bimetaliczne CuNi [4, 5], które swoje właściwości zawdzięczają zjawisku wzajemnego wpływu obu typów metali w układzie. Uważa się, że w obecnie stosowanych układach katalitycznych miedź zwiększa aktywność układu, podczas gdy Ni może pomóc w poprawie selektywności. Pomimo pracy wykonanej w celu wyjaśnienia wątpliwości związanych z mechanizmem działania poszczególnych składników katalizatora, nadal istnieje wiele aspektów, które nie zostały do końca wyjaśnione. Obszar katalitycznej konwersji CO₂ na układach miedziowo-niklowych, w dalszym ciągu wymaga znacznego postępu w zrozumieniu fundamentalnych procesów, takich jak budowa fazy aktywnej i mechanizmy aktywacji CO₂, a także tworzenia wiązań C–C w syntezie wyższych węglowodorów. Efektywna konwersja CO₂ z udziałem takich katalizatorów wymaga dalszych badań i rozwoju.

W niniejszej dysertacji zastosowano techniki modelowania molekularnego, a w szczególności Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) należącej do dziedziny chemii kwantowej. Umożliwiło to wgląd w mechanizm procesów tworzenia i zrywania wiązań leżący u podstaw katalitycznej konwersji CO₂ z wykorzystaniem materiałów Cu-Ni. Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej

jest określenie relacji struktura – właściwości dla katalizatorów bimetalicznych, identyfikacja efektów ograniczających proces, specyficznych miejsc aktywnych na powierzchniach metalicznych, dedykowanej roli danego metalu w katalizatorze oraz identyfikacja charakterystycznych zjawisk leżących u podstaw w reakcjach redukcji CO₂. W pracy zwrócono uwagę na określenie możliwego efektu synergicznego oraz wpływu promotora drugiego metalu w reakcjach redukcji CO₂. Ponadto, określono rolę, jaką pełni w tych zagadnieniach zarówno struktura geometryczna jak i elektronowa układów. Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi pozwoliło na wychwycenie istotnych szczegółów, które uzupełniają obecny stan wiedzy, a także otwierają nowe perspektywy badań. W rezultacie rozprawa doktorska stanowi podstawę, pozwalającą na rozwijanie nowych materiałów i technologii katalizatorów, które mogą mieć istotny wpływ na przyszłość przemysłu chemicznego i walkę ze zmianami klimatycznymi

Niniejsza praca składa się z 3 części. W pierwszej z nich, w Rozdziale 2 zebrano aktualny stan wiedzy na temat wpływu emisji CO₂ na środowisko oraz scharakteryzowano znane metody utylizacji CO₂. W Rozdziale 3 zawarty jest przegląd literatury dotyczącej układów katalitycznych stosowanych obecnie, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów Cu–Ni. Rozdział 4 zawiera opis metod teoretycznych, które zostały wykorzystane w badaniach. Scharakteryzowano również główne narzędzia wykorzystywane w otrzymywaniu wyników modelowania reakcji katalitycznych.

Druga część pracy stanowi opis przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników. W Rozdziale 5 przedstawione są wyniki badań tworzenia wiązania C–C w procesie elektrokatalitycznej konwersji CO₂ do C₂H₄. Jako referencyjną wykorzystano tu powierzchnię Cu oraz odniesiono do niej wyniki dla pojedynczej i podwójnej warstwy Cu na powierzchni Ni, co pozwoliło na określenie promującej roli Ni w procesie.

W Rozdziale 6 przeanalizowano możliwość elektroredukcji CO₂ do HCOOH lub CO na 13 – *atomowych* nanoklastrach CuNi. Modele użyte w badaniach różniły się od siebie liczbą atomów Cu/Ni, a w badaniach wykorzystano kombinację uczenia maszynowego z obliczeniami DFT. Pozwoliło to na określenie roli poszczególnych czynników w procesie.

W Rozdziale 7 zaproponowano modyfikację układu Cu/ZnO, znanego ze swoich właściwości uwodorniających w syntezie metanolu, która polegała na dodatku Ni do fazy aktywnej. Układ CuNi/ZnO przebadano jako potencjalny katalizator w katalitycznej 2-stopniowej redukcji CO₂ do HCOOH oraz CO.

Rozdział 8, ostatni w tej części, stanowi podsumowanie otrzymanych wyników.

Na trzecią, ostatnią część pracy, składają się materiały dodatkowe pomocne w interpretacji wyników opisane w Rozdziale 9 oraz wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych – Rozdział 10.

Niniejsza rozprawa doktorska powstała z wykorzystaniem zasobów następujących centrów obliczeniowych: Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe, Centrum Informatyczne Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej, Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego UW oraz Akademickie Centrum Komputerowe Cyfronet AGH.

PRZEGLĄD LITERATURY

Rozdział 2

Wpływ CO₂ na środowisko

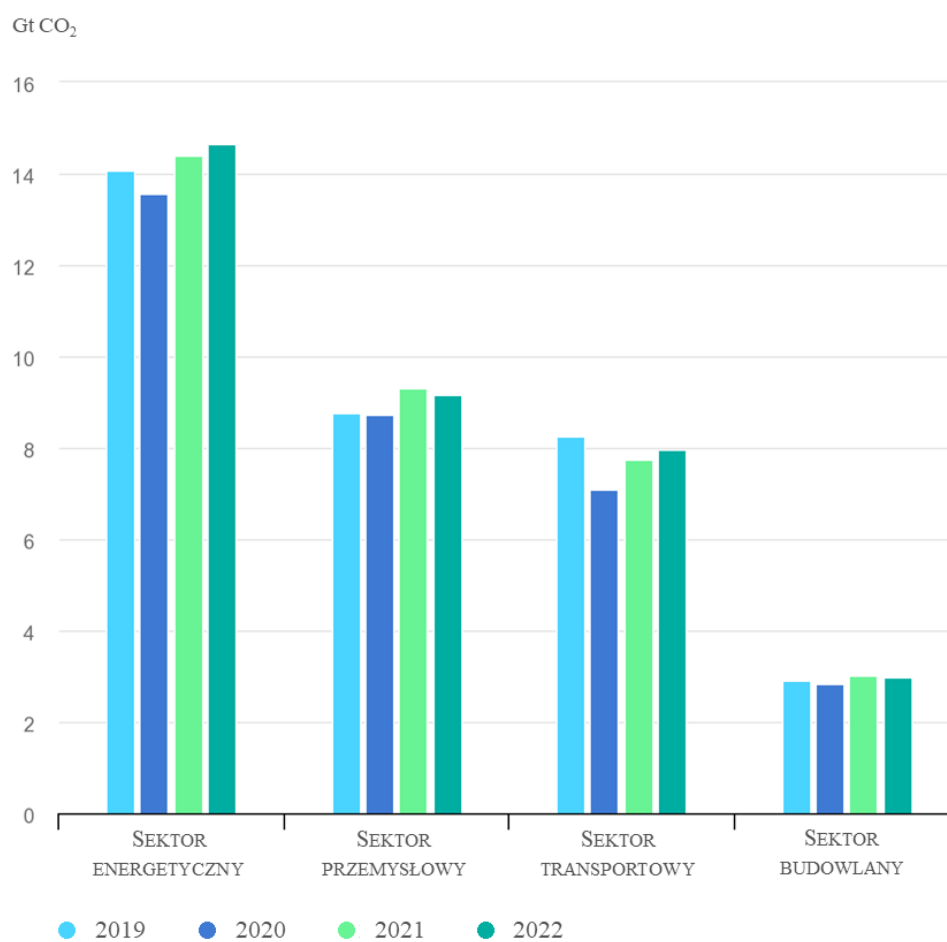
Ditlenek węgla (CO₂) to gaz cieplarniany, który w temperaturze pokojowej jest bezbarwny, bezwonny i niepalny. Cząsteczka CO₂ posiada budowę liniową, w której atom węgla przyjmuje formalnie +4 stopień utlenienia, a długość wiązania C=O wynosi 1.164 Å [6].

Emisja CO₂ może stanowić proces naturalny, obejmujący zjawiska takie jak oddychanie, fermentacja, erupcja wulkanów czy erozja skał. Faktem jest że przez ostatnie pół miliona lat stężenie CO₂ w atmosferze utrzymywało się na stabilnym poziomie, co sugeruje, że naturalne emisje były równoważone przez absorpcję i fotosyntezę. Jednak w ostatnich wiekach stężenie CO₂ gwałtownie wzrosło przekraczając możliwości konsumpcyjne roślinności i oceanów. Dominującym źródłem antropogenicznej emisji CO₂ jest eksploatacja surowców kopalnych, takich jak węgiel kamienny, ropa naftowa i gaz ziemny. Wytwarzanie CO₂ w procesie spalania surowców węglowych w pojazdach, elektrowniach, procesach przemysłowych oraz czynnościach domowych [7] można przedstawić jako reakcje utlenienia, na przykład:



W 2022 roku emisje CO₂ związane z sektorem energetycznym, zwłaszcza z wytwarzaniem energii z paliw stanowiły 89% ogólnej emisji gazów cieplarnianych [8]. Wykres 2.1 przedstawia szacunkową globalną emisję CO₂ w latach 2019-2022 z podziałem na poszczególne sektory.

CO₂ wraz z innymi gazami cieplarnianymi wpływają na temperaturę globalną, a proces ten znany jest jako efekt cieplarniany. W momencie gdy promienie słoneczne przenikają przez atmosferę Ziemi, przekształcane są w energię cieplną, czego konsekwencją jest ocieplenie powierzchni Ziemi. W odpowiedzi na to zjawisko, nasza planeta oddaje ciepło w postaci promieniowania podczerwonego. W przeciwieństwie do promieniowania widzialnego, fale z zakresu podczerwieni są wchłaniane przez cząsteczki gazów cieplarnianych. Absorpcja taka powoduje przejście do stanu wzbudzonego, a w wyniku powrotu do stanu podstawowego – emisję energii w postaci światła lub ciepła. Konsekwencją jest emisja promieniowania podczerwonego w kierunku powierzchni Ziemi, lub zatrzymanie energii termicznej w atmosferze, co w rezultacie zwiększa temperaturę planety [9]. Efekt ten wywołuje kaskadę efektów atmosferycznych, włączając w to ekstremalne susze, pożary, upały, obfite opady, powodzie oraz nasilenie cyklonów tropikalnych. Dodatkowo olbrzymim zagrożeniem jest zanieczyszczenie oceanów poprzez gazy cieplarniane, co łączy się, że wzrostem temperatury powierzchni wód morskich i ich zakwaszenia, podniesienie poziomu morza oraz utrudnienia w przetrwaniu licznych organizmów morskich [10].



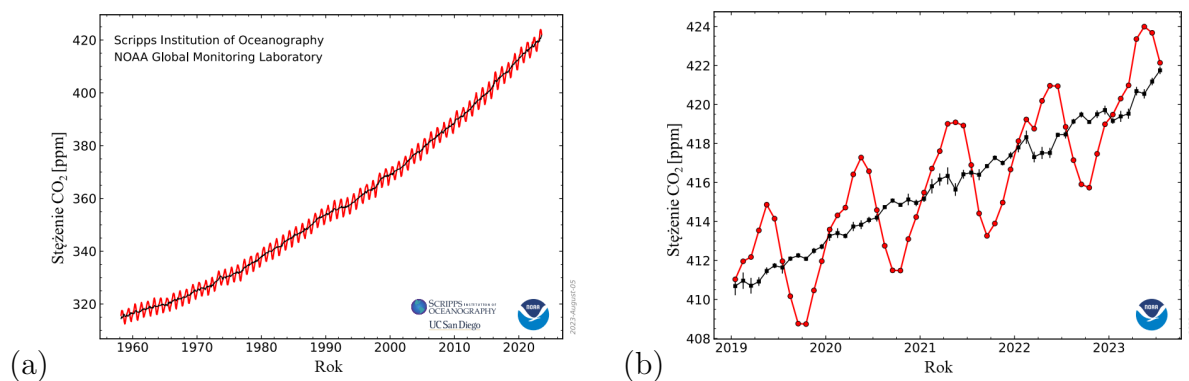
Rysunek 2.1: Globalna antropogeniczna emisja CO₂ w latach 2019-2022, z podziałem na sektory [8].

Według danych pomiarowych na Mauna Loa¹ zarówno w zapisie miesięcznym ostatnich pięciu lat jak i rocznym, zauważalny jest sukcesywny wzrost stężenia atmosferycznego CO₂ [13]. W maju 2023 roku globalna temperatura powierzchni naszej planety wzrosła o 1,22°C w porównaniu do przeciętnej temperatury przed erą przemysłową, co obrazuje Rysunek 2.2. Przez około 6 tysięcy lat istnienia cywilizacji ludzkiej, aż do lat przedindustrialnych (1880-1920) średnie stężenie CO₂ utrzymywało się na stałym poziomie – 280 ppm. Od tego czasu jesteśmy odpowiedzialni za wygenerowanie szacunkowo 1,5 biliona ton CO₂, z którego duża część będzie ocieplać atmosferę Ziemi przez tysiące lat [10]. Według Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC, *Intergovernment Panel on Climate Change*) [14] prognozuje się, że stężenie ditlenku węgla w XXI wieku może osiągnąć wartość do 570 ppm, co spowoduje podniesienie średniej temperatury o około 1,9°C i wzrost poziomu mórz o około 3,8 metra [15].

Ogólnie uważa się, że efekt cieplarniany ma znaczący wpływ na układ klimatyczny naszej planety [16, 17]. Nieprzerwany wzrost stężenia CO₂, mierzonego w obserwatoriach takich jak Mauna Loa jest silnym wezwaniem do podejmowania skoordynowanych działań, w celu przygotowania się na wyzwania związane ze zmianami klimatu.

Z uwagi na rozwój gospodarki na świecie i przyrost liczby ludności, można przewidzieć, że

¹Mauna Loa na Hawajach jest najstarszym obserwatorium, w którym monitorowane jest bezpośrednie stężenie CO₂ w atmosferze. Dane są zbierane od marca 1958 roku przez Instytut Oceanografii Scripps pod kierownictwem C. Davida Kellinga [11]. W maju 1974 roku NOAA rozpoczęło własne pomiary naukowe, które są prowadzone równolegle do danych zbieranych przez Scripps [12].



Rysunek 2.2: CO₂ w atmosferze na Obserwatorium Mauna Loa 2.2 w skali rocznej (a) i miesięcznej (b) z uwzględnieniem ostatnich pięciu lat

globalne zapotrzebowanie na energię będzie ciągle wzrastać [18]. Na chwilę obecną wiadomo, że paliwa kopalne nadal będą stanowić główne źródło energii w poszczególnych sektorach gospodarki. Istnieje bardzo pilna potrzeba opracowania skutecznych i praktycznych technologii zarządzania CO₂. W związku z tym wyróżnia się trzy strategie walki z nadmiarem ditlenku węgla w atmosferze: zmniejszenie produkcji, magazynowanie oraz konwersja i utylizacja [19].

2.1 Ograniczenie emisji CO₂

Strategia zapobiegania powstawaniu CO₂ w procesach produkcji energii wiąże się z różnymi elementami rozwoju technologicznego. Są to głównie: zwiększenie wydajności energetycznej, wprowadzenie bardziej energooszczędnych innowacji technologicznych oraz zastąpienie tradycyjnych paliw kopalnych alternatywnymi źródłami energii. W tym kontekście można wyróżnić zarówno energię jądrową jak i różnorodne formy energii odnawialnej, przykładowo: geotermalna, słoneczna, wiatru, wody lub biomasy [20, 21].

Jak pokazują dane pomiarowe na Obserwatorium Mauna Loa (Rysunek 2.2), pomimo wprowadzanych środków oraz edukacji społecznej stężenie CO₂ w atmosferze nadal rośnie. Ponadto zastępowanie surowców kopalnych innymi źródłami energii jest wdrażane stopniowo. Rozwój alternatywnych surowców energetycznych to relatywnie wolny proces, co oznacza, że całkowite zastąpienie paliw kopalnych jest bardzo odległe.

Zatem, omawiana strategia aktualnie nie jest wystarczająca, aby ograniczyć emisję CO₂ do oczekiwanego poziomu. Z tego powodu uwagę zwrócono na koncepcję sekwestracji – wychwytu i długoterminowego składowania ditlenku węgla, która ma na celu uniemożliwienie uwolnienia już wytworzonego CO₂ do środowiska [22].

2.2 Sekwestracja

Proces sekwestracji (określany też jako *Carbon Capture and Storage*, CCS) to kompleksowe podejście obejmujące przechwytywanie oraz składowanie wyprodukowanego CO₂ w miejscach, które pozwolą na trwałe oddzielenie tego wielkotonażowego odpadu od środowiska. W ramach tej technologii można wyróżnić trzy główne fazy [19, 22]:

- Izolowanie CO₂ z przepływu, przykładowo gazów spalinowych.
- Transport CO₂ od źródła produkcji do miejsca składowania.
- Wtłaczanie i gromadzenie CO₂ w zbiornikach.

Magazyn, w którym odbywa się składowanie CO₂ jest pojęciem bardzo szerokim, może on obejmować: zbiorniki biosfery, geosfery oraz materiały zdolne do absorpcji CO₂. Za zbiorniki biosfery uważa się wszelkie zasoby naturalne, które pozwalają na gromadzenie CO₂. Głównie wyróżnia się: lasy, oceany oraz glebę. Rezerwuary naturalne pozwalają na aktywne wykorzystywanie CO₂, przykładowo rośliny wychwycony gaz przetwarzają w procesie fotosyntezy [23].

Magazyny geosfery to zasoby, które powstały w wyniku naturalnych procesów geofizycznych. Ich rola ogranicza się jedynie do statycznego gromadzenia CO₂. Do przykładowych formacji geologicznych należą: pola gazowe i naftowe, wyeksploatowane pokłady węgla oraz solne zbiorniki wodne [24–26]. Innym podejściem, związanym z rezerwuarami geosfery jest wykorzystanie CO₂ w procesie odzyskiwania pozostałości ropy naftowej z prawie wyeksportowanych pokładów. W metodzie *Enhanced Oil Recovery* CO₂ jest wprowadzany do złoża ropy naftowej, co umożliwia wydobyć większą ilość surowca przy jednoczesnej sekwestracji CO₂. Taka synergia działania jest korzystna i przyczynia się do poprawy ekonomii przedsięwzięcia [22].

W ostatnim czasie kwestia technologii CCS stała się szeroko omawiana w społeczeństwie w związku z wykonalnością, rentownością, bezpieczeństwem jej wdrożenia mimo braku rzeczywistej eliminacji CO₂. Michael J. Economides, ekspert zajmujący się energetyką, przeprowadził analizę, która stwierdza, że redukcja emisji CO₂ do poziomu określonego w porozumieniu z Kyoto (nie przyjętego przez Stany Zjednoczone) wiązałoby się z zainstalowaniem ponad 160 tys. studni wstrzykujących ditlenek węgla do 2030 roku [27]. Technologia CCS jest również coraz mocniej krytykowana przez środowisko naukowe ze względu na długofalowe skutki, ograniczenia efektywnego składowania, brak akceptacji społecznej dla lokalizacji składowania na lądzie oraz ryzyka wycieku, co wiązałoby się z zaburzeniem równowagi ekosystemu [19, 28]. Pomimo licznych barier technologia CCS w wielu krajach, przykładowo w Stanach Zjednoczonych, Australii, Norwegii, Wielkiej Brytanii, Chinach etc. jest dalej rozwijana [29].

2.3 Utylizacja CO₂

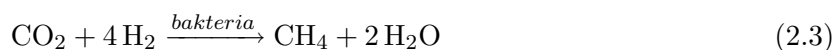
Zaproponowane podejście pozwala na rozpatrywanie CO₂ jako ekonomicznego i powszechnie dostępnego surowca do wytwarzania cennych produktów węglowych, zamiast traktować je jedynie jako odpad przeznaczony do magazynowania. W ostatnich latach zanotowano znaczący rozwój w wykorzystaniu CO₂ [2, 30–35]. Tabela 2.1 przedstawia potencjalne zastosowania odpadowego ditlenku węgla [19].

Procesy chemiczne związane z przekształcaniem CO₂ w różnorodne produkty węglowe zaczęto rozwijać na przełomie XIX i XX wieku. Paul Sabatier zaproponował wykorzystanie CO₂ i CO w procesie produkcji CH₄ na katalizatorze zawierającym nikiel i kobalt (w temperaturze 250°C pod ciśnieniem atmosferycznym) [36]. Franz Fischer i Hans Tropsch natomiast przedstawili koncepcję wykorzystania syngazu (H₂, CO i CO₂) pozyskiwanego ze źródeł takich jak: węgiel, torf, gaz ziemny i biomasa w różne produkty węglowodorowe w tym także te zawierające tlen [37]. Współcześnie istnieje wiele różnych metod transformacji CO₂. Niektóre z nich zostały przedstawione poniżej [9].

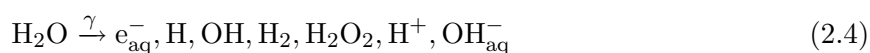
Tabela 2.1: Potencjalne sposoby zagospodarowania CO₂.

Funkcja	Zastosowanie
Związek nadkrytyczny	• ekstrahent (aromaty, substancje zapachowe) • rozpuszczalnik (kataliza i czyszczenie)
Tłumienie ognia	• gaśnica
Środek zobojętniający	• ochronny proszek węglowy • spawanie z gazem osłonowym • produkty izolacyjne
Zwiększony odzysk surowców	• wydobywanie ropy i gazu - EOR (<i>Chemical Enhanced Oil Recovery</i>) - EGR (<i>Exhaust Gas Recirculation</i>) - ECBM (<i>Enhanced Coal Bed Methane</i>)
Mineralizacja	• węglany nieorganiczne
Biologiczna konwersja	• algi (paliwa i jedzenie) • chemikalia otrzymane z użyciem enzymów
Reagent	• łagodny utleniacz (reakcja sprzęgania, odwodornienie) • promotor (utlenianie, epoksydacja)
Chemiczna konwersja	• paliwa (metanol, DME, metan) • mocznik nawozowy • inne chemikalia
Źródło węglanów	• minerały węglanowe, węglany organiczne, poliwęglany • napoje gazowane
Czynnik chłodzący	• suchy lód • zamrażanie

- Reakcja biochemiczna przy wykorzystaniu bakterii *Methanobacterium thermoautotrophicum* [38]



- Reakcja radiochemiczna z zastosowaniem promieniowania γ [39]



- Reakcja chemiczna w dziedzinie chemii organicznej, synteza mocznika prowadzona w autoklawie w 160 – 200°C, 100-200 atm [40].



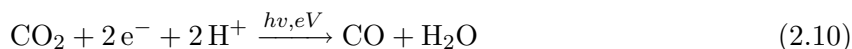
- Redukcja chemiczna CO₂ zachodząca z udziałem katalizatorów [34, 41]. Metoda ta jest szerzej omawiana w dalszej części rozprawy.



- Redukcja elektrochemiczna przy użyciu energii elektrycznej i katalizatora. Otrzymany produkt zależy od liczby elektronów biorących udział w procesie redukcji. Prezentowana metoda cieszy się szczególnym zainteresowaniem [42–44] z uwagi na możliwość bezpośredniego wykorzystania energii odnawialnej. Omówienie redukcji elektrochemicznej będzie rozszerzone w dalszej części rozprawy.



- Redukcja fotoelektrochemiczna, przy wzajemnej przemianie energii świetlnej i elektrycznej w obecności katalizatora [45].



Celem badań jest opracowanie skutecznych metod utylizacji CO₂, które miałyby dwojaką funkcję: ograniczenie emisji CO₂ do atmosfery oraz wykorzystanie go do wytwarzania produktów, na które istnieje zapotrzebowanie [7]. Niezwykle istotne jest aby obrana strategia pozwoliła na wykorzystanie dużych ilości CO₂. W kontekście aktualnego zwiększonego zapotrzebowania energetycznego najciekawszym kierunkiem wydaje się przekształcenie CO₂ za pomocą procesów katalitycznych w różnorodne nośniki energii [46].

2.3.1 Katalityczna redukcja CO₂

Wykorzystanie CO₂ jako surowca w redukcji katalitycznej jest intensywnie badane oraz opisywane w literaturze naukowej [19, 47]. Najistotniejsze analizowane kierunki obejmują procesy redukcji ditlenku węgla do tlenku węgla [5, 7] – który jest materiałem wyjściowym w procesie Fischera–Tropscha do syntezy: metanolu [48, 49], eteru dimetylowego [50], kwasu mrówkowego [35] lub metanu [36, 51]. W konsekwencji, proces uwodornienia CO₂ uzupełnia naturalny cykl węgla i umożliwia wytwarzanie paliw o zerowej emisji netto [52].

Bezpośrednia redukcja ditlenku węgla wymaga wysokiego potencjału do przeniesienia pojedynczego elektronu na cząsteczkę CO₂, w wyniku czego powstaje anionorodnik CO₂^{•−} [53]. Ze względu na wysoce stabilną oraz liniową strukturę CO₂ ($\Delta H_f^\circ = -394$ kJ/mol), konieczna jest znaczna reorganizacja gęstości elektronowej aby przekształcić ditlenek węgla w rodnik o nieliniowej strukturze. Reakcje związane z CO₂ wymagają zatem znaczących nakładów energii oraz wykorzystania wysoce aktywnych katalizatorów [54]. Dodatkowo najwyższa osiągnięta konwersja CO₂ przy określonym ciśnieniu i temperaturze zależy od równowagowej przemiany określonej przez warunki termodynamiczne reakcji [3]. W przypadku CO₂ równowaga ta jest zwykle położona niekorzystnie z punktu widzenia procesu [55].

Przykładowo proces uwodornienia CO₂ do CH₃OH (Równanie 2.11) to reakcja egzotermiczna ($\Delta H_{298K} = -49.5$ kJ/mol), w wyniku czego z punktu widzenia równowagi reakcji zwiększenie wydajności produkcji metanolu następuje przy wyższym ciśnieniu i w niższej temperaturze. Ze względu jednak na ograniczenia związane z wolną kinetyką procesu, często stosuje się nieco wyższą temperaturę, przekraczającą 240°C [55, 56].

Reakcja syntezy metanolu z CO₂ często zachodzi jednocześnie z reakcją odwrotną do konwersji tlenku węgla z parą wodną (ang. *Reverse Water Gas Shift Reaction*, RWGS), która pochłania ciepło (Równanie 2.12, $\Delta H_{298K} = 41,2$ kJ/mol). Reakcja ta jest korzystniejsza w niższych ciśnieniach i wyższych temperaturach – niekorzystnych warunkach dla wytwarzania metanolu. Dodatkowo produktem RWGS jest CO, który zmniejsza selektywność względem CH₃OH oraz H₂O dezaktywująca katalizator. Wspólny wpływ wymienionych czynników znacznie komplikuje projektowanie procesu redukcji CO₂ do CH₃OH [7, 57].

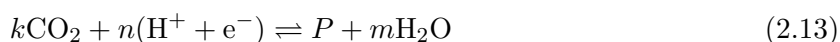


Obie te reakcje zachodzą równolegle, przez co zwiększa się efektywność i tempo konwersji CO₂, jednakże przy niskiej selektywności względem metanolu. Istnieje kilka metod umożliwiających poprawę tej sytuacji, na przykład prowadzenie reakcji przy wysokim ciśnieniu lub zwiększenie stosunku H₂/CO₂ w procesie [7]. Inną strategią jest wykorzystanie kondensacji produktów i odbieranie ich z reaktora, co znacznie wpływa na efektywność procesu poprzez przesunięcie równowagi w kierunku produktów [58].

2.3.2 Elektroredukcja CO₂

Reakcje elektrokatalityczne są niezwykle istotne w alternatywnych technologiach energetycznych, ponieważ pozwalają na wzajemną przemianę energii elektrycznej w zmagazynowaną energię chemiczną. Z punktu widzenia ochrony środowiska, nie bez znaczenia pozostaje również obserwowany od niedawna rozwój technologii fotowoltaicznych, które oferują energię elektryczną bez emisji ditlenku węgla.

W procesie elektrolitycznej redukcji CO₂, energia elektryczna jest wykorzystywana do wymuszenia przepływu ładunku na związane na powierzchni cząsteczki reagentów. Prowadzi to do powstania ujemnie naładowanych grup, których ładunek jest kompensowany przez wiązanie protonów obecnych w elektrolicie. Proces taki wymaga przeniesienia wielu elektronów, a potencjały redoks dla szlaków wieloelektronowych są realizowane przy relatywnie niższych potencjałach ujemnych w stosunku do mechanizmu redukcji jednoelektronowych. Szlak jednoelektronowy jest niekorzystny, ponieważ prowadzi do powstania anionorodnika CO₂^{•−} przez co wymaga większego zużycia energii elektrycznej. Z kolei szlak wieloelektronowy, choć może wymagać większej ilości przeniesionych elektronów, zazwyczaj charakteryzuje się lepszą efektywnością z punktu zużycia energii. Wieloelektronowa redukcja CO₂ pozwala na wytworzenie wielu wysokowartościowych związków organicznych, na przykład paliw oraz surowców chemicznych, przy pomocy energii elektrycznej i katalizatora [9, 59–62]. Dobór materiału elektrody, elektrolitu i warunki doświadczalne – przede wszystkim przyłożony potencjał – wpływają na selektywność redukcji CO₂. Równanie 2.13 przedstawia ogólne równanie elektroredukcji CO₂, w którym *P* oznacza produkt reakcji [62].

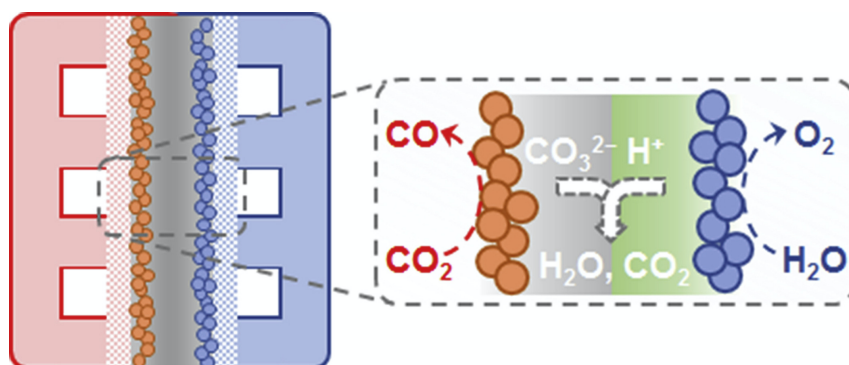


Główną zaletą elektrowydzielania jest możliwość przeprowadzenia procesu w niskiej temperaturze, w przeciwieństwie do reakcji Sabatiera, która wymaga zastosowania wysokiego ciśnienia i temperatury. Dodatkowo poprzez zastosowanie odpowiednich warunków doświadczalnych, można uzyskać wysoką wydajność prądową, która odnosi się do liczby moli otrzymanego produktu w stosunku do przeniesionego ładunku wynikającego z prawa Faradaya.

2.3.3 Źródło wodoru

Niezależnie od zastosowanego procesu i wybranego katalizatora, redukcja CO_2 wymaga wodoru. Istotnym zagadnieniem jest zatem również pochodzenie wodoru oraz energii koniecznej do jego pozyskania. Osiągnięcie zerowej emisyjności jest możliwe jedynie w przypadku zastosowania energii ze źródeł odnawialnych takich jak energia wiatrowa, wodna, słoneczna oraz geotermalna [20, 21]. Większość wodoru pozyskiwanego obecnie pochodzi z procesów rafineryjnych takich jak np. reforming parowy, które wykorzystują energię ze źródeł kopalnych a ich produktem ubocznym jest CO_2 , co w żaden sposób nie gwarantuje osiągnięcia zerowej emisyjności.

Pozyskanie wodoru do zastosowania w procesach elektrowydzielania, można osiągnąć poprzez konstrukcję ogniwa, gdzie na anodzie zachodzi rozszczepienie cząsteczki H_2O , a na katodzie redukcja CO_2 [63, 64]. Schemat ogniwa elektrochemicznego przedstawiono na Rysunku 2.3.



Rysunek 2.3: Ogniwo elektrochemiczne zasilane CO_2 i H_2O [63]

Do reakcji katalitycznych, które nie są elektrochemiczne konieczny jest wodór cząsteczkowy. Do czystych technologii pozyskiwania H_2 zalicza się reforming parowy bioetanolu, w którym bioetanol jest przekształcany w H_2 i CO_2 poprzez reakcję z parą wodną w obecności katalizatora [65]. Produktem ubocznym tego procesu jest jednak CO_2 przez co proces staje się złożony i wieloetapowy.²

Do innych ekologicznych metod zaliczamy również foto-katalityczne rozszczepienie wody [66, 67]. Warto ponadto wspomnieć o procesach termochemicznych, gdzie wodór otrzymuje się w wyniku reakcji chemicznej prowadzonej w wysokiej temperaturze ($500\text{--}2000^\circ\text{C}$). Jako źródło ciepła można wykorzystać w tym przypadku koncentratory energii słonecznej [68]. Proces odbywa się w zamkniętej pętli, zużywając jedynie wodę do produkcji H_2 . Istnieją również procesy gdzie wodór jest wytwarzany fotosyntetycznie przez organizmy żywe, takiej jak bakterie lub glony [20]. Skala zastosowania takich rozwiązań technologicznych jest obecnie niewielka.

²Bioetanol powstaje z atmosferycznego CO_2 w procesie fotosyntezy i fermentacji, CO_2 uwalniane w procesie reformingu oznacza emisję netto równą zero. W kolejnym etapie uwodorniany jest ditlenek węgla, z którego powstają nośniki energii. Przy takim założeniu, CO_2 jest tu produktem przejściowym w kilkietapowym procesie.

Rozdział 3

Katalizatory do konwersji CO₂

3.1 Katalizatory homo- i heterogeniczne

Reakcje katalityczne z definicji są reakcjami, które zachodzą w obecności katalizatora. W zależności od tego czy reagenty są obecne w tej samej lub innej fazie, wyróżniamy katalizatory homo- i heterogeniczne [69].

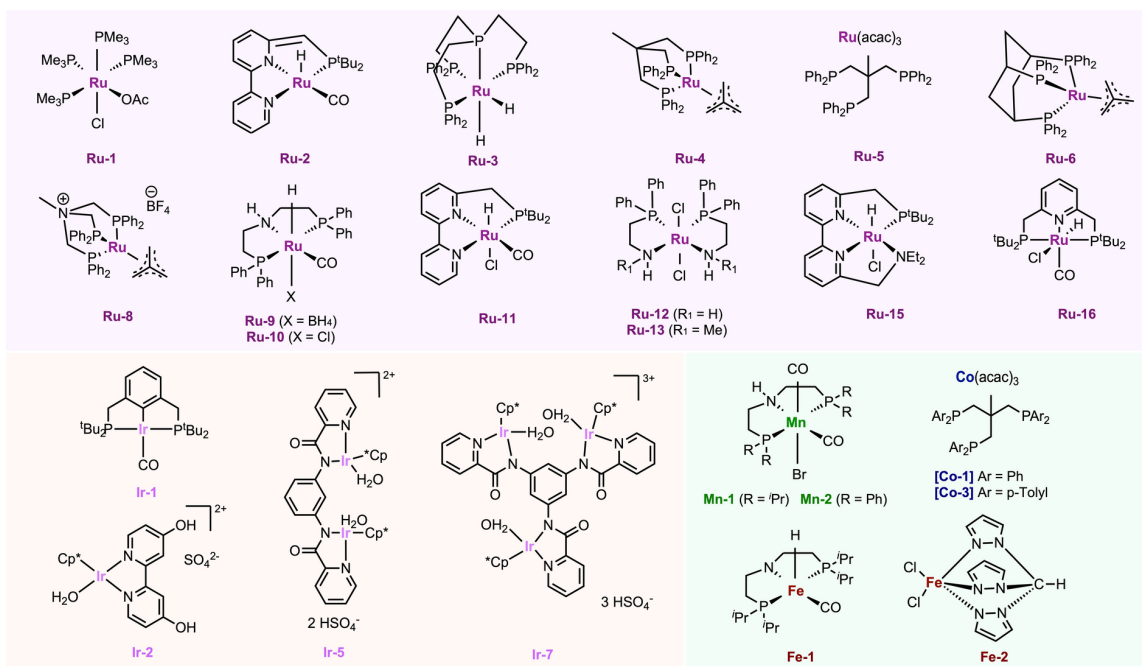
Prowadzenie reakcji w jednej fazie niesie za sobą wiele zalet. Katalizatory homogeniczne mogą być bardziej efektywne w niektórych reakcjach, niż ich heterogeniczne odpowiedniki, ze względu na prowadzenie procesu w całej objętości reaktora, a nie tylko na powierzchni katalizatora. Według danych literaturowych redukcja CO₂ na katalizatorach homogenicznych może prowadzić do formamidu, formaldehydu, metanolu czy metanu. Procesy te jednak wymagają stosunkowo wysokiej temperatury, co może skutkować dezaktywacją katalizatora. Alternatywną ekonomicznie konwersją CO₂ jest otrzymanie HCOOH, która wymaga łagodniejszych warunków. W tym przypadku jako katalizatory homologiczne wykorzystuje się głównie metaloorganiczne kompleksy irydu, rodu a szczególnie rutenu [70]. Przykładowe układy katalityczne stosowane do homogenicznej konwersji CO₂ przedstawiono na Rysunku 3.1, odpowiadające im wydajności i warunki reakcji zebrano w Tabeli 3.1.

W procesach redukcji CO₂ znacznie częściej wykorzystywane są katalizatory heterogeniczne, ze względu na ich skuteczność w aktywacji i konwersji CO₂, dużą stabilność, możliwości oddzielania składników reakcji oraz wielokrotność użycia [41].

Katalizatory heterogeniczne najczęściej składają się z nośnika o strukturze porowatej oraz centrów aktywnych, na których zachodzi reakcja chemiczna. Zjawiska fizykochemiczne między reagentami a katalizatorem są uzależnione od wzajemnych interakcji między nimi, które z kolei są konsekwencją składu oraz struktury katalizatora. Jednym z najważniejszych oddziaływań jest interakcja pomiędzy reagentami a centrami aktywnymi, gdyż wpływa ona bezpośrednio na charakter i przebieg reakcji oraz dezaktywację katalizatora [72].

W grupie katalizatorów heterogenicznych, które są aktywne w reakcji uwodornienia CO₂, większość wykorzystuje metale szlachetne [34, 41, 53]. Pomimo swoich unikalnych właściwości sprzyjających wysokiej selektywności, aktywności oraz trwałości, metale szlachetne są kosztowne i trudno dostępne. Z tego powodu, obecnie poszukiwane są katalizatory składające się z metali nieszlachetnych [59]. Selektywność różnych układów katalitycznych została zebrana w Tabeli 3.2

Wiele układów katalitycznych zostało poddanych analizie pod względem ich aktywności i selektywności w reakcji uwodorniania CO₂ [34, 53, 74, 75]. W literaturze można zauważyć tendencję, że pomimo pojawienia się nowych układów katalitycznych w ciągu ostatniej dekady, tradycyjne katalizatory oparte na Cu oraz Zn jako głównych składnikach wciąż są często wykorzystywane w przemyśle – najczęściej z powodu ich dużej dostępności i stosunkowo niskiego kosztu [7, 76].



Rysunek 3.1: Struktury przykładowych katalizatorów homogenicznych do uwodornienia CO_2 [71].

Pierwszym doniesieniem dotyczącym aktywności katalitycznej konwersji CO_2 na układach zawierających miedź jest patent Patarta z 1921 roku [77]. Wkrótce potem badania Frolicha i wsp. [78] doprowadziły do syntezy dwuskładnikowych układów CuO/ZnO i zastosowania ich do syntezy metanolu z gazu syntezowego. Od tamtej pory badania koncentrowały się na poprawie właściwości katalizatorów oraz wzbogacaniu gazu syntezowego w CO_2 [79]. Pierwsze badania nad syntezą metanolu z mieszaniny CO_2 z H_2 przy użyciu $\text{Cu}-\text{ZnO}$ zostały opisane w latach 90. XX wieku [80–82].

Korzystne właściwości składników katalizatora miedziowo-cynkowego znalazły wytłumaczenie w efekcie przenoszenia wodoru między ZnO a Cu lub stabilizacją aktywnego stanu Cu^{+2} na powierzchni przez ZnO [83, 84]. Naukowcy byli zgodni, że w celu zachowania korzystnych cech katalizatora $\text{Cu}-\text{ZnO}$ w bezpośredniej konwersji CO_2 do CH_3OH , wskazany jest dodatek prekursora fazy metalicznej Cu [74].

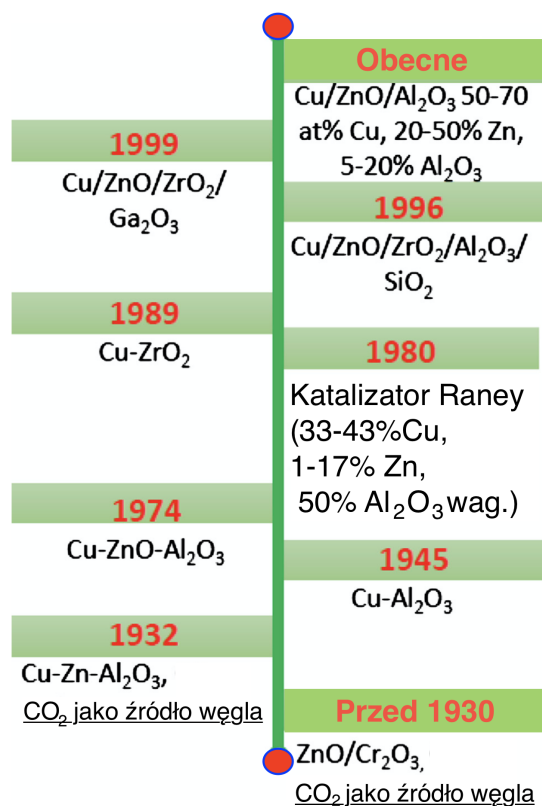
Jedną z możliwości funkcjonalizacji katalizatorów $\text{Cu}-\text{ZnO}$ jest dodatek metali szlachetnych. Zastosowanie kompleksów Ru , Ir czy Rh pozwala na poprawę aktywności i trwałości katalizatora $\text{Cu}-\text{ZnO}$ w bezpośredniej redukcji CO_2 do CH_3OH , jednak zwiększa również jego koszt [34, 53].

Alternatywnym podejściem jest modyfikacja konwencjonalnego katalizatora poprzez dodanie aktywnych metali przejściowych. Saito i wsp. [81] zidentyfikowali rolę indywidualnych tlenków metali obecnych w katalizatorach opartych na klasycznym układzie $\text{Cu}-\text{ZnO}$ i podzielili je na dwie klasy:

- poprawiające rozmieszczenie Cu na $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ lub ZrO_2 .
- zwiększające aktywność w syntezie $\text{CH}_3\text{OH}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ lub Cr_2O_3

W praktyce, $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ jest najobszerniej zbadanym i najczęściej wykorzystywanym przemysłowo katalizatorem syntezy CH_3OH z mieszaniny CO , CO_2 i H_2 [7, 85] oraz w RWGS [86]. Na Rysunku 3.2 przedstawiono na osi czasu modyfikacje tego katalizatora. Proces przemysłowy pozwala na otrzymanie metanolu o wysokiej czystości z mieszaniny tlenków węgla i H_2 , jednakże

z uwagi na wspomniane wcześniej trudności takie jak: szybka dezaktywacja w wyniku konwersji tlenku węgla i pary wodnej w gaz, konieczność działania pod wysokim ciśnieniem, niewystarczające tempo konwersji i niska selektywność wobec produktu CH_3OH w jednym przebiegu – jest energochłonny i wymaga skomplikowanej instalacji z recyklem i separacją [7, 53, 82, 87].



Rysunek 3.2: Ewolucja katalizatorów miedziowych w konwersji CO_2 to CH_3OH . Rysunek zmodyfikowany na podstawie [7].

Pomimo wielu badań rola poszczególnych składowych katalizatora Cu–ZnO w redukcji CO_2 do wysokowartościowych produktów nie została jeszcze jednoznacznie wyjaśniona. Obecnie stwierdza się, że aktywność i selektywność Cu–ZnO są rezultatem silnej synergii pomiędzy składnikami na granicy faz. Oprócz dyspergowania fazy aktywnej Cu, ZnO może również odpowiadać za wiązanie wodoru, modyfikację strukturalną lub aktywację CO_2 [85]. Alternatywnym podejściem jest traktowanie ZnCu jako wysoko aktywnego stopu, który powstaje na skutek częściowej redukcji Zn lub domieszkowanie Cu metalicznym Zn [88]. Prace teoretyczne grupy Marxa pozwoliły na lepsze zrozumienie złożoności mechanizmu redukcji CO_2 . Skupiono się w nich na opisie właściwości strukturalnych i elektronowych katalizatora Cu/ZnO, które powstają w wyniku synergii połączenia jego składowych [89, 90]. Autorzy sugerują, że zwiększona reaktywność w kierunku aktywacji ditlenku węgla, zachodzi w obecności nanoklastra Cu i zredukowanego Zn z nośnika ZnO.

Tabela 3.1: Wydajności i warunki reakcji dla katalizatorów z Rysunku 3.1 [71]

Katalizator	CO ₂ :H ₂ [bar]	Temperatura °C	Czas [h]	Rozpuszczalnik	TON/wydajność
Ru-1+Ru-2+Sc(OTf) ₃	10:30	75	1 h	metanol, dioksan	21
Ru-3+Ir-2+Sc(OTf) ₃	10:80	155	40 h	etanol	428
Ru-4/Ru-5+	20:60	140	24 h	etanol, THF	221
CH ₃ SO ₃ H/HNTf ₂	20:60	140	24 h	etanol, THF	221
Ru-4+HNTf ₂	20:60	140	48 h	THF	603
Ru-6+Al(OTf) ₃	30:90	120	20 h	etanol/THF	2148
Ru-8+Al(OTf) ₃	15:45	90	16 h	etanol, THF	240
Ru-9	1:3 (80)	150	20 h	B-PEI10k, toluen	362
Ru-10	Step 1:20:n/a, Step 2:n/a:50		16 h+16 h	B-PEI600, PO, THF	82%
Ru-11@MOF	3:37	70	16 h	trifluoroetanol, M.S. (3 Å)	19000
Ru-12/ Ru-13+NaOEt	10:30	180	2 h	ⁱ Pr ₂ NH, toluen	8900
Ru-15	2,5:50	90	48 h	Me ₂ NH, ⁱ PrOH	2100
Ru-16@MOF-NH ₃	3:37	70	16 h	trifluoroetanol, M.S. (3 Å)	19000
Ir-2	20:60	70	50 h	woda, H ₂ SO ₄	~8
Ir-5/ Ir-7	10:30	60	336 h	n/a	23
Ru-4+Zn(NTf ₂) ₂	50:n/a	160	22 h	etanol	96
Ru-9	20:60	145	40 h	THF, LPEI25k/SiO ₂	520
Co-1+HNTf ₂	20:70	100	96 h	THF, etanol	78
Co-3+HNTf ₂	20:70	100	24 h	THF, etanol	125
Mn-1+KO ^t Bu	Step 1:30:30, Step 2:n/a:80	Step 1:110 Step 2:150	36 h	THF, morfolina	36
Mn-2+Ti(O ⁱ Pr) ₄	5:160	150	68 h	metanol, 1,4-dioksan	160
Fe-1	Step 1:17:78, Step 2:n/a:78	Step 1:100 Step 2:100	16 h	THF, morfolina	590
Fe-2+K ₃ PO ₄	19:57	80	24 h	PEHA	2335

Tabela 3.2: Podsumowanie warunków reakcji, konwersji CO₂ i selektywności redukcji CO₂ za pomocą H₂ na katalizatorach zawierających metale przejściowe. [73]

Układ	Zawartość metalu	H ₂ :CO ₂	Temp.	Konwersja	Selektywność wzgl. CO	Selektywność wzgl. CH ₄
Ru/SiO ₂	5	9:1	473	3,2	0,6	99,4
Ru/Al ₂ O ₃	0,5	4:1	653	74,7	1,2	98,8
Ru/TiO ₂	0,5	4:1	623	~21	14	86
Ru/CeO ₂	1,8	4:1	573	~83	0	100
Ru/MSN	5	4:1	623	95,7	0	100
Rh/SiO ₂	3	5:1	723	~39	~22	~78
Rh/Al ₂ O ₃	0,2	4:1	473	~98	~0	~100
Rh/TiO ₂	0,5	4:1	623	~75	0	100
Rh/CeO ₂	3	5:1	623	~46	0	100
Rh/MSN	5	4:1	623	99,5	0	100
Ni	—	4:1	793	54,7	20,1	79,9
Ni/SiO ₂	6,2	4:1	723	36,8	18,2	81,8
Ni/SiO ₂	5	4:1	623	27,6	11,6	85,5
Ni/SiO ₂	10	4:1	573	42,4	3,4	96,6
Ni/SiO ₂	3	5:1	723	~45	~54	~46
Ni/SiO ₂	8,2	9:1	473	1	0,2	99,8
Ni/Al ₂ O ₃	3	5:1	723	~5	~60	~40
Ni/Al ₂ O ₃	8,2	9:1	473	2,6	0,6	99,4
Ni/TiO ₂	10	4:1	623	~42	~24	~76
Ni/MSN	5	4:1	623	85,4	0,1	99,9
Ni/CeO ₂	3	5:1	623	~44	~0	~100
Pt/SiO ₂	1,7	2:1	623	9,0	98,4	1,6
Pt/Al ₂ O ₃	1,0	7:10	673	18	~100	~0
Pt/TiO ₂	1,7	2:1	623	10,2	~100	~0
Pt/CeO ₂	1	1:1	673	~16	~100	~0
Pd/SiO ₂	3	5:1	723	~13	~40	~60
Pd/Al ₂ O ₃	3	5:1	723	~25	~50	~50
Pd/TiO ₂	0,5	4:1	623	~7	100	0
Pd/CeO ₂	3	5:1	723	~51	~87	~13
Fe	—	4:1	813	26,7	84,1	15,9
Fe/MSN	5	4:1	623	4	8	92
Cu/TiO ₂	5	3:1	493	0,5	83,6	16,4
Cu/ZrO ₂	5	3:1	493	0,5	80,2	19,8
Cu/MSN ₁₃	5	4:1	623	3,3	21	79

3.2 Elektro- i fotokatalizatory

Elektrokatalizatory wykorzystują efekt przepływu ładunku w celu przyspieszenia reakcji chemicznych, a zatem stosuje się je w reakcjach redoks. Oba procesy – utlenianie i redukcja – zachodzą równolegle, lecz w oddzielnych półogniwach. Optymalny elektrokatalizator powinien realizować procesy redoks relatywnie szybko, aby uniknąć limitującego wpływu jednego z nich. Przy charakterystyce elektrokatalizatorów ważne jest aby potencjał redoks był zbliżony zarówno do potencjału katalizowanej reakcji jak i przenoszenia elektronu [91]. W przypadku braku zrealizowania tego założenia, reakcja elektrokatalityczna może być utrudniona lub nawet niemożliwa.

Proces elektroredukcji CO_2 jest złożony i obejmuje wiele produktów pośrednich i ścieżek reakcji, które w negatywny sposób wpływają na selektywność procesu [92]. Potwierdzają to wyniki eksperymentalne w których zidentyfikowano aż 16 produktów elektrokatalitycznej redukcji CO_2 – oprócz węglowodorów zostały scharakteryzowane również częściowo utlenione związki, takie jak aldehydy i ketony [64, 93].

Podobnie jak w przypadku innych reakcji elektrokatalitycznych, selektywność procesu na różnych elektrodach metalowych zależy od zastosowanego potencjału reakcji. Przy zbyt niskim potencjale cząsteczka CO_2 jest inerta, a produktem końcowym jest H_2 powstający w wyniku rekombinacji H^+/e^- . Wysokość potencjału decyduje o selektywności w kierunku konkretnego produktu, przykładowo zastosowanie najwyższych potencjałów często prowadzi do wytworzenia węglowodorów – głównie CH_4 i C_2H_4 . Kluczowe produkty redukcji CO_2 , mają jednak potencjał równowagowy zbliżony do potencjału wydzielania wodoru, przykładowo dla CO $-0,10 \text{ V vs. RHE}$ (ang. *Reversible Hydrogen Electrode*) lub HCOOH $-0,20 \text{ V vs. RHE}$ [62]. Sugeruje to, że w pewnym zakresie potencjałów elektrodowych różne reakcje mogą zachodzić równolegle. Potencjał może zatem mieć ograniczony wpływ na selektywność reakcji, i korzystniej jest zastosować katalizatory bardziej selektywne.

Cechą korzystnie wyróżniającą metale na tle innych materiałów elektrokatalitycznej redukcji CO_2 jest łatwość w przyjmowaniu i oddawaniu elektronów oraz możliwość bezpośredniego wykorzystania metalowej elektrody w reakcji elektrochemicznej. Podobnie jak w konwencjonalnej katalizie, metale szlachetne wykazywały bardzo dobre właściwości elektrokatalityczne. Ze względu na ich wysoki koszt i trudną dostępność, obecnie poszukuje się wysokoaktywnych zamienników. Metale w elektroredukcji CO_2 można podzielić na trzy grupy [94]:

- Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd, Bi – przy ich użyciu wytwarzane są głównie mrówczany,
- Au, Ag, Zn, Pd, Ga – przy ich użyciu wytwarzany jest tlenek węgla,
- Ni, Fe, Pt, Ti – są obojętne w odniesieniu do elektroredukcji ditlenku węgla, wytwarza się na nich H_2 .

Miedź wykazuje unikalne właściwości w elektrokatalitycznej konwersji CO_2 , gdyż w przeciwieństwie do innych metali nie ulega dezaktywacji w wyniku silnego oddziaływania z powstałym CO oraz nie katalizuje rekombinacji proton – elektron z pominięciem CO_2 [42]. Cecha ta jest istotna, gdyż stanowi gwarancję konwersji CO_2 przykładowo do: metanu [95], etylenu [96–98], kwasu mrówkowego [35, 99] lub węglowodorów C_{2+} , wymagających przeniesienia więcej niż 2 elektronów.

Zastosowanie elektrokatalitycznej redukcji CO_2 nadal stanowi wyzwanie, z uwagi na pojawiające się ograniczenia, takie jak: niska wydajność prądowa, wysokie wymagane nadpotencjały, nietrwałe produkty przejściowe oraz słaba rozpuszczalność CO_2 w elektrolicie [100]. Największym obecnie wyzwaniem dla elektrochemii jest poprawa efektywności konwersji ditlenku węgla, kontrola nad selektywnością produktu oraz zrozumienie korelacji między strukturą elektrokatalizatora a jego wydajnością.

Alternatywnym typem układów katalitycznych w których przebiegają reakcje redoks są fotokatalizatory. W układach takich materiał półprzewodnikowy absorbuje foton, co w konsekwencji wywołuje przeskok elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W ten sposób elektron, podobnie jak w elektrokatalizie, bierze udział w procesie redukcji. Warunkiem koniecznym, aby półprzewodnik mógł być wzbudzony przez foton, jest wystarczająca energia fotonu – musi być równa lub wyższa od energii pasma wzbronionego półprzewodnika.

Dwutlenek tytanu (TiO_2) jest jednym z najczęściej badanych materiałów półprzewodnikowych. Jest to substancja trwała i nietoksyczna, odporna na działanie kwasów i zasad oraz nierozpuszczalna w wodzie. Znajduje zastosowanie w fotokatalizie, gdyż umożliwia prowadzenie wielu reakcji redoks – od degradacji cząsteczek organicznych do redukcji CO_2 [101–103]. Jednakże istotnym ograniczeniem TiO_2 jest jego wysoka przerwa energetyczna (powyżej 3 eV), co oznacza, że jedynie światło UV może wzbudzić elektrony z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa [102]. Powoduje to że TiO_2 charakteryzuje się niską konwersją ditlenku węgla rzędu 22–25 $\mu\text{mol/g}_{\text{kat}} \cdot \text{h}$ [104–106].

W celu zwiększenia fotoreaktywności w zakresie światła, konieczne jest zmniejszenie przerwy energetycznej, aby mogło być wykorzystywane światło widzialne. Dodatkowym ograniczeniem w fotokatalizie jest rekombinacja ładunków, podczas gdy korzystne jest jak najdłuższe utrzymywanie układu w stanie wzbudzonym. Istnieje kilka sposobów zmniejszania wpływu wymienionych ograniczeń, przykładowo domieszkowanie półprzewodników tlenkowych azotem, dodatek nano-cząstek metali lub innych tlenków [101, 102].

Jedną z zalet fotokatalizatorów jest możliwość aktywacji reagentów pod wpływem światła, co pozwala na pokonanie stosunkowo wysokich barier aktywacji reakcji. Przykładowo TiO_2 charakteryzuje się aktywnością w reakcji fotokatalitycznej dekompozycji H_2O : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$, $\Delta G = 237 \text{ kJ/mol}$ [103]. Wykorzystanie tak powstałego wodoru w uwodornieniu CO_2 , pozwala na zeroemisyjność procesu. Alternatywną możliwością jest zastosowanie elektronu pochodzącego ze wzbudzonego półprzewodnika do redukcji protonu. W takim przypadku, uwodornienie CO_2 nastąpi poprzez przeniesienie pary H^+/e^- , jak ma to miejsce w procesie elektroredukcji.

Cu/TiO_2 jest obecnie najbardziej obiecującym fotokatalizatorem redukcji CO_2 do wysokowartościowych produktów [105]. Zarówno Cu jak i TiO_2 są nietoksyczne, tanie, dostępne w dużych ilościach, odporne na korozję oraz wykazują znaczną stabilność chemiczną. Cechy te pozwalałyby na aplikację przemysłową Cu/TiO_2 na dużą skalę gdyby nie wspomniana niska wydajność.

3.3 Metody poprawy aktywności katalitycznej Cu

W przeglądzie literatury dotyczącym różnych układów katalitycznych, powtarza się zastosowanie Cu jako jednego z najbardziej obiecujących metali w redukcji ditlenku węgla. Ogólnie katalizatory zawierające Cu charakteryzują się optymalnym oddziaływaniem z CO_2/CO i są odporne na odkładanie się depozytów węglowych. Na chwilę obecną, badania wykazały, że tylko materiały oparte na Cu charakteryzują się zdolnością do katalizowania tworzenia wiązania C–C, lecz proces ten charakteryzuje się niską selektywnością [107]. Jest to ważne, gdyż w przeciwieństwie do związków C_1 , produkty zawierające w swojej strukturze więcej atomów węgla posiadają większą gęstość energii [108].

3.3.1 Nanostruktury

Zastosowanie odpowiednio uformowanych katalizatorów miedziowych ma na celu obniżenie barier kinetycznych w procesach redukcji CO_2 do wartościowych produktów. W literaturze można znaleźć badania dotyczące różnych form elektrokatalizatora miedziowego, takie jak elektrody

[96, 98], cienkie filmy [109] czy nanorurki [97]. Najbardziej obiecujące dla poprawy aktywności i selektywności elektrokatalizy wydają się być nanostruktury [110].

Liczba atomów w nanoklastrach często warunkuje stabilność tych struktur [111], jednakże z drugiej strony ma wpływ na zmniejszenie ich aktywności w reakcjach katalitycznych [112]. Z tego względu niezwykle ważne jest znalezienie odpowiedniej geometrii i wielkości nanostruktury, która będzie charakteryzować się dobrą stabilnością oraz aktywnością katalityczną. Zgodnie z doniesieniami literatury, najbardziej stabilne struktury Cu_n występują dla nanoklastrów o liczbie atomów $n = 13, 19, 23$, ale również takich o liczbie atomów równej $n = 26, 55, 73, 92, 101, 115, 147$ [111, 113–115]. Grigoryan i wsp. wykazali, że nanoklastry o strukturach ikosaedru (dwudziestościan foremny) ($n = 13, 55, 147$) mają największy potencjał pod względem stabilności w porównaniu z innymi nanoklastrami [113]. Z kolei Bu i wsp. zwrócili uwagę na związek pomiędzy wielkością i symetrią kilku nanoklastrów Cu oraz temperaturą redukcji CO_2 [116]. Autorzy zauważyli, że zmniejszenie rozmiaru nanoklastra ma korzystny efekt na redukcję CO_2 w strukturach ikosaedru, jednakże negatywnie wpływa w nanoklastrach oktaedru (ośmiościanu) ściętego. Dodatkowo stwierdzają, że mniejsze powierzchnie o indeksie (111), takie jak w Cu_{55} są preferowane w wytwarzaniu węglowodorów przy niskim potencjale ($U = -0,43 \text{ V}$), podczas gdy współdziałanie pomiędzy powierzchniami (100) i (111) sprzyja produkcji CO przy potencjale $U = -0,59 \text{ V}$. W eksperymencie trudno jest jeszcze kontrolować rozmiar i wielkość osadzonych nanoklastrów, które poza warunkami syntezy są dodatkowo zależne od zastosowanego nośnika. Jednym z najciekawszych osiągnięć jest praca Xu i wsp., w której autorzy wykorzystali metodę spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego w warunkach operacyjnych aby ocenić odwracalną transformację nanoklastrów Cu_3 i Cu_4 w warunkach elektrokatalitycznych. Autorzy wykazują wysoką selektywność do CH_3OH z wydajnością prądową wynoszącą około 91% przy $U = -0,7 \text{ V}$ [117].

3.3.2 Katalizatory bimetaliczne

Alternatywnym rozwiązaniem dla poprawy aktywności i selektywności katalizatorów Cu w procesach konwersji CO_2 jest ich połączenie z innym metalem [108, 118]. Zazwyczaj powierzchnia bimetaliczna różni się strukturą elektronową i właściwościami fizykochemicznymi miejsc aktywnych od swoich monometalicznych składników [5]. Struktura elektronowa katalizatora bezpośrednio wpływa na energię wiązania reagentów, a przez to również na ścieżkę reakcji. Duże znaczenie ma jednak lokalny układ atomów w miejscu aktywnym, który może wpływać na reagenty i zmieniać mechanizm reakcji, realizując ścieżki niedostępne przy wykorzystaniu ich monometalicznych odpowiedników. Dokładna rola dodatku innego metalu jest zależna od wielu czynników, głównie od rodzaju dodawanego metalu, jego ilości oraz tworzącej się nanostruktury [108].

W badaniach nad cząsteczkami Cu–Au, Kim i wsp. stwierdzili, że istnieje korelacja między strukturą elektronową a geometryczną tych nanocząsteczek, co pozwala zwiększyć aktywność katalizatora [119]. Analiza stopów o składzie Cu–Pd przeprowadzona przez Li i wsp. wykazała obiecujące wyniki dla Pd_7Cu_3 , gdzie selektywność do CO można uzyskać już przy wydajności prądowej wynoszącej 80% [120]. W tych badaniach potwierdzono, że synergia między strukturami elektronową a geometryczną, poprawia właściwości katalizatorów. Należy jednak zwrócić uwagę, że kontrola procesu syntezy stopów Cu jest w dalszym ciągu dużym wyzwaniem. Warunki syntezy wpływają zarówno na rozmiar nanocząsteczek [121, 122], jak również stosunek metali [123].

Z tego względu kluczowy jest odpowiedni dobór metali wchodzących w skład katalizatora bimetalicznego. Yang i wsp. analizowali wpływ dodatku metali (Au, Rh, Pd, Pt i Ni) na powierzchni Cu(111) w procesie syntezy CH_3OH . Przedstawione wyniki sugerują, że powierzchnia Ni/Cu(111) wykazała największą szybkość syntezy CH_3OH w porównaniu z innymi katalizatorami

oraz jednoskładnikową powierzchnią Cu(111) [124]. Badania Austin i wsp. dały dokładniejszą analizę efektu synergicznego tego układu, wykazując korzystną chemisorpcję CO₂ zachodzącą przy przeniesieniu ładunku, co może ułatwić aktywację CO₂ [4].

Na korzyść układów bimetalicznych zawierających Cu i Ni przemawia również porównanie aktywności katalitycznej i selektywności układów bimetalicznych CuNi z ich monometalicznymi składnikami [5, 124–126]. W konwersji CO₂ metaliczny Ni wykazuje wyższą aktywność katalityczną niż metaliczna Cu. Niestety Ni ułatwia tworzenie się koksu, co jest zjawiskiem niepożądanym i wymusza okresową regenerację katalizatora [35]. Z kolei dodanie Cu do katalizatorów Ni w reakcji reformingu parowego CH₃OH skutkuje ograniczeniem wytwarzania CO oraz poprawia odporność bimetalicznego katalizatora na tworzenie koksu [127]. Nowsze badania Ding i wsp. również wskazują na większą aktywność katalizatorów bimetalicznych, takich jak NiMn oraz NiCu niż ich monometaliczne odpowiedniki. W przytoczonych badaniach uzyskano wysoką sprawność prądową na poziomie około 90% dla wytwarzania CO [128].

Zdolności układów CuNi do wiązania CO₂ zostały również zbadane teoretycznie na nanoklastrach Cu_n (n = 1–12) z dodatkiem Ni [129]. Systemy bimetaliczne wiązały CO₂ prowadząc do jego aktywacji, podczas gdy nanoklasytry monometaliczne Cu wykazały jedynie słaby kontakt z CO₂. W omawianych nanoklastrach silne oddziaływanie CO₂ zaobserwowano, gdy cząsteczka była w bezpośrednim kontakcie z atomami Ni. Badano oddziaływanie CuNi z CO₂ również na 55-atomowych nanoklastrach z Ni domieszkowanym oraz nanoklastrach o strukturze rdzeń – powłoka [130]. Autorzy stwierdzili, że skład nanoklastra może wpływać na energię przyłączania CO₂, a nanoklasytry dwudziestościenne Cu₄₁Ni₁₃ wykazały się najlepszymi właściwościami przyłączania CO₂ w porównaniu z Cu₅₅ oraz Cu₅₄Ni₁ [130]. W badaniach Zhang i wsp. dowodzą, że dzięki synergii między Cu a Ni, miejsca bimetaliczne ułatwiają tworzenie COOH poprzez regulację energii wiązania –COOH i –CO, co korzystnie wpływa na syntezę CO w różnych warunkach pH [131].

Mieszanie atomów w obrębie jednej nanostruktury wymaga podobieństwa strukturalnego obu jej komponentów. Ze względu na właściwości strukturalne, Cu oraz Ni wykazują istotne podobieństwo – struktura typu fcc oraz zbliżone stałe sieciowe (Cu – 3,61 Å, Ni – 3,52 Å). Zróżnicowanie w strukturze elektronowej obu metali, gdzie dla Cu powłoka 3*d* jest całkowicie zapełniona, a dla Ni tylko częściowo [132], może przekładać się na różnicę reaktywności między metalami oraz zdolności katalizatora do wiązania reagentów.

Rozdział 4

Modelowanie reakcji katalitycznych

Wzrost mocy obliczeniowej komputerów oraz rozwój specjalistycznych algorytmów odegrały istotną rolę w rozwoju katalizy obliczeniowej. Dzięki znaczącym postępom udało się zastosować modelowanie molekularne jako efektywne narzędzie badawcze do analizy i zrozumienia zjawisk chemicznych oraz fizykochemicznych [133, 134].

Modelowanie molekularne jest techniką numeryczną, opierającą się na symulowaniu i analizie zachowania cząsteczek i ich układów z wykorzystaniem modeli komputerowych. Działanie to jest niezwykle użyteczne, gdy eksperymenty laboratoryjne są drogie, skomplikowane, trudne lub niebezpieczne do przeprowadzenia. Modelowanie pozwala na odwzorowanie ruchów atomów, cząsteczek lub makromolekuł, umożliwiając estymacje ich zachowań w różnych warunkach i procesach [135, 136]. Do innych zalet modelowania należy pomoc w wyjaśnianiu mechanizmów reakcji poprzez określenie ich profili energetycznych, co często pozwala na dokładne wytłumaczenie zachodzących zjawisk.

Do metod numerycznych w modelowaniu molekularnym zalicza się wszystkie metody teoretyczne, które obejmują podstawy chemii kwantowej, mechaniki kwantowej, mechaniki klasycznej oraz często również algorytmy technik obliczeniowych. Metody numeryczne można podzielić na kilka kategorii, w zależności od sposobu wyznaczania energii układu badawczego. Podział opiera się na różnorodnych podejściach do analizy oddziaływań pomiędzy atomami w układach badawczych. Ze względu na sposób określania energii układu, metody modelowania można podzielić na [137]:

a) mechanikę kwantową

- metody *ab initio* bazujące jedynie na prawach i stałych fizycznych.
- metody półempiryczne, opracowane na podstawie formalizmu Hartree-Focka, w których część lub całość parametrów przybliżana jest przez dane doświadczalne.
- metody teorii funkcjonału gęstości (DFT), zamiast funkcji falowej jako główny parametr wykorzystują gęstość elektronową.

b) mechanikę molekularną

- metody pól siłowych, oparte na funkcji potencjału, ulegającej zmianie w zależności od położenia atomów/cząsteczek.
- metody „coarse-grain”, podobne do metody pól siłowych, jednak centrami oddziaływań nie są poszczególne atomy lecz ich grupy lub inne większe podjednostki układów molekularnych

c) metody ciągłe oparte na rozwiązywaniu równań różniczkowych

Można również zaproponować podział ze względu na ruch atomów po powierzchni energii potencjalnej:

- a) metody statyczne, pozwalające na określenie stabilnych geometrii cząsteczek.
- b) metody dynamiki molekularnej, symulujące ruchy atomów/cząsteczek w czasie za pomocą potencjałów międzyatomowych.
- c) metody Monte Carlo, opierające się na powtarzalnym losowaniu próbek, które są wykorzystywane do estymacji wartości oczekiwanej i rozkładów prawdopodobieństwa.

Eksperyment komputerowy, który bazuje na zaimplementowanych metodach matematycznych jest uważany za formę pośrednią między teorią, a eksperymentem rzeczywistym. Symulacje komputerowe w przeciwieństwie do tradycyjnych eksperymentów umożliwiają kompleksową analizę zjawisk na poziomie molekularnym. Szczególnie zauważalne jest to podczas charakterystyki katalizatorów modyfikowanych (uwzględniając zmiany nośników, metali aktywnych oraz promotorów), identyfikacji miejsc adsorpcji w materiałach porowatych, analizy ścieżek reakcji, wykrywania stanów przejściowych, energii wiązań czy badań własności spektroskopowych [138–140].

Dobór odpowiedniej strategii obliczeniowej jest uwarunkowany skalą eksperymentu komputerowego. W zależności od zawartości układu badawczego – czy to pojedyncze atomy, cząsteczki lub makromolekuły, możliwe jest symulowanie zjawisk na różnych poziomach, np. reakcje poszczególnych cząsteczek, zjawiska fizyczne takie jak adsorpcja czy dyfuzja, lub całe procesy technologiczne. Wykorzystując bardziej zaawansowane symulacje, można dokładniej analizować mechanizmy reakcji chemicznych, co prowadzi do precyzyjniejszego zrozumienia podstawowych procesów katalizy, ich ograniczeń i możliwości optymalizacji. Z drugiej strony uproszczenie układu badawczego pozwala na eliminację czynników mających minimalny wpływ na analizowany obiekt [141]. Złożoność modelu badawczego wyznacza zatem kompromis między oczekiwaną jakością wyników i niezbędnym czasem obliczeń.

Poniżej przedstawiono metody numeryczne zastosowane w prowadzonych i opisanych w pracy badaniach.

4.1 Energia potencjalna układu w DFT

W teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT) układ N elektronów opisuje się z wykorzystaniem całkowitej gęstości elektronowej:

$$\rho(r) = N \sum_{m_{S1}=\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} \int d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N |\psi(r, m_{(S1)}, r_2, m_{(S2)}, \dots, r_n, m_{(SN)})|^2 \quad (4.1)$$

gdzie ρ jest funkcją położenia r elektronu w przestrzeni trójwymiarowej, a scałkowanie $|\psi|^2$ odbywa się po wszystkich współrzędnych spinowych N elektronów i po współrzędnych przestrzennych $N - 1$ elektronów [137].

Podstawą metody DFT są dwa twierdzenia Hohenberga–Kohna [142]. Charakteryzują one układ elektronów poruszających się w zewnętrznym potencjale jąder atomowych. Pierwsze z nich uzasadnia wykorzystanie gęstości elektronowej jako bazowego narzędzia chemii kwantowej. Można je sformułować następująco:

I twierdzenie Hohenberga–Kohna

- Gęstość elektronowa niezdegenerowanego stanu podstawowego (ρ_0) zawiera identyczną informację jak funkcja falowa stanu podstawowego.

Drugie twierdzenie opisuje zasady wariacyjne dla gęstości elektronowej.

II twierdzenie Hohenberga–Kohna

- Dla niezdegenerowanego ρ , istnieje funkcjonal który minimalną energię osiąga dla optymalnej gęstości stanu podstawowego, co można zapisać ($\rho = \rho_0$).

Funkcjonał $F(n)$ nie zależy od potencjału zewnętrznego, dlatego nie mogą istnieć dwa różne potencjały, które skutkują taką samą gęstością stanu podstawowego. W tym kontekście potencjał zewnętrzny dla którego funkcjonal energii całkowitej układu osiąga minimum odpowiada również gęstości stanu podstawowego. Twierdzenie Hohenberga–Kohna zapewnia o istnieniu odpowiedniego funkcjonału energii, ale nie podaje jego dokładnej postaci. Pomimo wielu badań, do dziś nie jest znana dokładna postać funkcjonału.

Utrudnienia związane z bezpośrednim rozwiązywaniem równania Schrödingera dla układu wieloelektronowego, zostały częściowo zniwelowane przez metodę Kohna–Shama. Badacze zaproponowali algorytm [143], który polega na mapowaniu rzeczywistego układu cząstek na układ cząstek modelowych nieoddziałujących ze sobą. Metoda bazuje na konstrukcji zewnętrznego potencjału lokalnego dla układu cząstek modelowych, który pozwala uzyskać tę samą gęstość elektronową, co w rzeczywistym układzie wieloelektronowym. Zaletą tego podejścia jest to, że równanie Schrödingera dla układu cząstek modelowych staje się prostsze do rozwiązania, ponieważ oddziałujące efekty wieloelektronowe są zastąpione przez odpowiednio skonstruowany potencjał zewnętrzny.

Funkcjonał energii, który charakteryzuje system elektronów w materii opisany równaniem 4.2 składa się z:

$$E_{DFT}(\rho) = T(\rho) + E_{ne}(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (4.2)$$

gdzie:

- T to energia kinetyczna elektronów nieoddziałujących ze sobą,
- E_{ne} to energia elektrostatycznego przyciągania elektronu i jądra,
- J to energia elektrostatycznego odpychania elektronów,
- E_{XC} to energia korelacyjno-wymienna.

Głównym wyzwaniem w opisie funkcjonału energii jest człon korelacyjno-wymienny, charakteryzujący efekty wynikające z korelacji ruchu elektronów o tych samych lub przeciwnych spinach. Złożona forma tychże efektów nie pozwala na jego bezpośrednie wyprowadzanie z równań opartych na stałych fizycznych.

Celem rozwoju metod DFT jest zatem znalezienie wartości modelowego funkcjonału, który ze względu na swoją niejawność ma charakter nielokalny. Analityczna postać funkcjonału, jest często trudna do wyznaczenia. Z tego powodu stosuje się metody przybliżeń funkcjonału, które pozwalają na uzyskanie wyników najbardziej zbliżonych do tych uzyskanych z eksperymentu.

4.1.1 Funkcjonał korelacyjno–wymienny

Metoda Kohna–Shama w DFT upraszcza obliczenia energii elektronowej układu poprzez wprowadzenie wydajnego obliczeniowo funkcjonału korelacyjno–wymiennego. Postać analityczna modelowego funkcjonału jest trudna do uzyskania, ale można wyznaczyć pewne cechy, którymi powinien się charakteryzować.

Lokalne przybliżenie gęstości (ang. *Local Density Approximation*, LDA) jest podstawową metodą upraszczającą obliczenia energii korelacyjno–wymiennej elektronów. W przybliżeniu tym zakłada się, że energię układu można obliczyć wykorzystując jedynie wartość gęstości elektronowej w każdym punkcie przestrzeni. Zatem, dla wszystkich implementacji LDA człon energii wymiany jest stały. Z kolei człon energii korelacyjnej, chociaż zazwyczaj zależy od gęstości, może przyjmować wartości stałe tylko w przypadkach granicznych, takich jak minimalna i maksymalna gęstość, które są określane przez minimalne i maksymalne stopnie korelacji. Pomimo znacznego przybliżenia w metodzie LDA, pozwala ona uzyskać zadowalające wyniki dla wielu układów. Najczęściej wykorzystywaną implementacją jest funkcjonal PW92 (Perdew–Wang) [144].

Metoda gradientowa (ang. *Generalized Gradient Approximation*, GGA) jest bardziej zaawansowanym podejściem, które bierze pod uwagę całkowitą gęstość elektronową układu oraz pierwszą pochodną względem położenia. Oznacza to, że metoda GGA uwzględnia nielokalny charakter zależności energii potencjalnej od gęstości elektronowej w różnych regionach przestrzeni. Matematyczna forma funkcjonału GGA jest ulepszoną formą LDA, gdyż dodaje gradienty zmiany gęstości jako dodatkowy człon wpływający na energię elektronów.

W niniejszej dysertacji korzystano z funkcjonału GGA w wersji PBE [145] autorstwa Perdewa, Burke’a i Ernzerhofa, który wykazuje większą dokładność niż LDA, w szczególności dla materiałów o złożonej strukturze elektronowej. Funkcjonał PBE nie wykorzystuje żadnych parametrów empirycznych, zatem może być wykorzystany do różnych typów układów, zarówno do cząsteczek, jak i ciał stałych w tym metali [146].

4.2 Układy periodyczne

W teorii ciała stałego, sieć krystaliczna jest nieskończona we wszystkich trzech kierunkach przestrzennych, co nadaje jej symetrię translacyjną. Istnieją takie wektory translacji $a_1, a_2, a_3 \in \mathbb{R}^3$, że dla dowolnego $r \in \mathbb{R}^3$ układ w punkcie przesunięty o całkowitą ich wielokrotność $u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}$ jest identyczny z układem w punkcie r [147].

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (4.3)$$

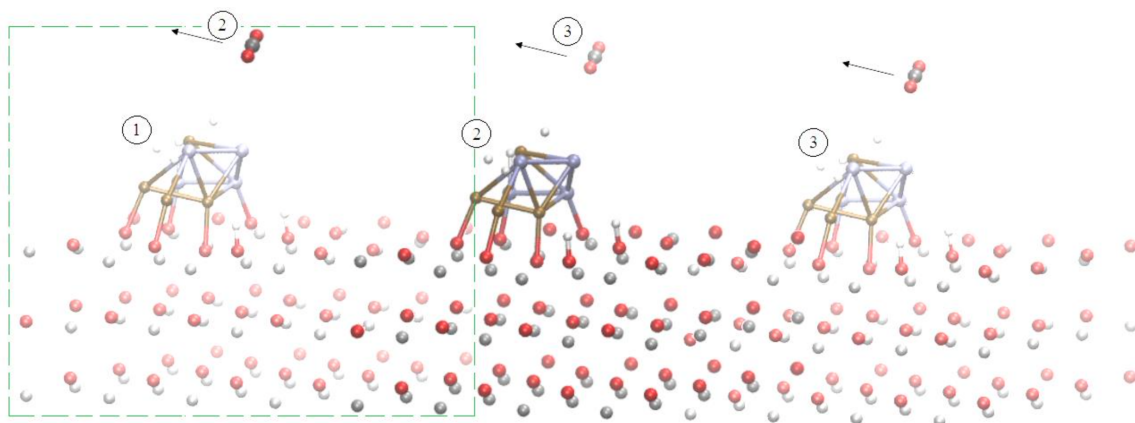
Istnieje wiele możliwości wyboru wektorów translacyjnych spełniających powyższy warunek i stanowiących bazę $\mathbb{R}^3$. W szczególności, można wymagać, aby objętość rozpinanego przez nie równoległościanu była jak najmniejsza. Taki zestaw u_1, u_2, u_3 jest nazywany wektorami prymitywnymi. Kombinacja ich całkowitych wielokrotności definiuje sieć Bravais’go. Z kolei sieć ta, wraz z otoczeniem atomowym każdego węzła tworzy strukturę krystaliczną.

Równoległościan rozpięty przez wektory prymitywne określany jest jako komórka prymitywna, która powielona wypełnia całą przestrzeń. Komórka Wignera-Seitza jest drugim przykładem komórki prymitywnej, która definiuje obszar przestrzeni, który jest najbliżej danego węzła niż jakiegokolwiek inny węzeł w tej sieci.

4.2.1 Periodyczne warunki brzegowe

Podczas symulowania złożonych układów, stosuje się przybliżenia, w których konstruuje się proste modele z równoczesnym zachowaniem kluczowych właściwości systemu. Dla prowadzenia symulacji komputerowych korzystnie jest rozważać kryształ z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych (ang. *Periodic boundary conditions*, PBC). Metoda ta polega na otoczeniu centralnej części układu jej kopiami. Fragment ten nazywany jest pudełkiem symulacji lub superkomórką, złożoną z jednej lub wielu komórek elementarnych kryształu. Każdorazowy ruch cząsteczki wewnątrz komórki jednostkowej, jest odwzorowany w sąsiednich replikach. Przejście cząsteczki przez granicę centralnego pudełka, skutkuje automatycznym pojawieniem się jej w sąsiedniej komórce. Dzięki przedstawionej procedurze, można otrzymać układ przypominający nieskończony kryształ [147, 148]. Periodyczne warunki brzegowe zostały przedstawione dla jednego z analizowanych układów CuNi/ZnO na Rysunku 4.1.

Periodyczne warunki brzegowe pozwalają na traktowanie skończonego obszaru jako jednej jednostki w większej strukturze periodycznej. Dzięki temu można badać zachowanie cząsteczki w warunkach przypominających rzeczywisty układ o właściwościach periodycznych. Podczas korzystania z PBC, istotny jest zasięg oddziaływań między cząsteczkami. W przypadku, gdy komórka jednostkowa jest niewielka, a oddziaływania międzycząsteczkowe charakteryzują się długim zasięgiem, cząsteczka „czuje” istnienie uporządkowanych pudełek w strukturze periodycznej. Prostim rozwiązaniem tego zjawiska jest zwiększenie rozmiarów pudełka symulacyjnego do wartości przekraczających zasięg oddziaływań.



Rysunek 4.1: Model CuNi/ZnO z periodycznymi warunkami brzegowymi. Pudełko z oddziałującą cząsteczką wewnątrz jest oznaczone kolorem zielonym. Oznaczenia cyfrowe pozwalają przyporządkować cząsteczki do konkretnego obrazu.

Innym sposobem ograniczenia mocy obliczeniowej komputera jest konwencja najbliższego obrazu (ang. *Nearest Image Convention*, NIC). W tym podejściu oblicza się oddziaływania między cząsteczkami tylko z ich najbliższymi sąsiadami. W czasie trwania symulacji, może się zdarzyć, że cząsteczka znajdzie się w pobliżu granicy pudełka symulacji. W rezultacie jej oddziaływania z innymi cząsteczkami znajdującymi się w innym pudełku będą zaburzone. Można temu zapobiec poprzez uwzględnienie oddziaływań z najbliższymi leżącymi kopiami cząsteczki w sąsiednich komórkach. W praktyce, w tym celu konstruuje się wirtualne pudełko wokół analizowanej cząsteczki o identycznym kształcie i rozmiarze co główne.

Istotnym aspektem podczas korzystania z NIC jest zapobieganie wielokrotnemu obliczaniu energii z różnymi kopiami tej samej cząsteczki. Dla tego celu zakłada się, że główny potencjał ma oddziaływanie w sąsiedztwie i stosuje się uproszczenie poprzez odcięcie lub stopniowe zmniejszanie

potencjału po przekroczeniu określonej odległości od cząsteczki [148]. Alternatywnym rozwiązaniem omawianego problemu jest metoda Ewalda, która polega na sumowaniu oddziaływań między cząsteczkami z kopii umieszczonych w sąsiednich pudełkach. Wynikiem tej strategii jest wartość całkowitego potencjału oddziaływania.

4.2.2 Bazy funkcyjne

Baza funkcyjna według definicji jest zbiorem funkcji, których kombinacja liniowa utworzy funkcję falową układu. Najbardziej fundamentalną i najprostszą bazą w mechanice kwantowej są orbitale atomowe, pochodzące z rozwiązania równania Schrödingera dla pojedynczego atomu wodoru (orbitale typu Slatera). Z uwagi na trudności z całkowaniem tych orbitali (np. w obliczeniach ab initio), powszechnie stosowaną metodą jest zastąpienie ich orbitalami typu Gaussa. Zazwyczaj są one skontraktowane – łączą kilka funkcji prymitywnych z odpowiednio przypisanymi współczynnikami, aby jak najdokładniej oddać kształt orbitali molekularnych [149].

Dla orbitali centrowanych na atomach istnieje wiele baz funkcyjnych różniących się jakością oferowanych wyników. W bazach minimalnych np. STO-3g trzy orbitale typu Gaussa są dopasowywane do orbitalu typu Slatera [150]. Bazy, które wykorzystują więcej funkcji odpowiadających każdemu orbitalowi atomowemu, nazywane są podwójnymi- ζ , potrójnymi- ζ , poczwórnymi- ζ itd. W tak zwanych bazach *split valence* orbitale walencyjne traktowane są inaczej od orbitali rdzenia. W tym przypadku wykorzystuje się większą liczbę kombinacji funkcji dla każdego orbitalu walencyjnego. Warto podkreślić, że orbitale wewnętrzne mają znacząco mniejszy wpływ na właściwości chemiczne w porównaniu do orbitali walencyjnych, zatem dla nich stosuje się bazę minimalną [151].

W układach periodycznych wygodnie jest zastosować nieco inną koncepcję – bazę funkcyjną opartą na falach płaskich. Na podstawie teorii Blocha, uznaje się, że funkcje falowe w kryształach mogą być rozkładane na dyskretny zbiór funkcji falowych w postaci fal płaskich dla każdego wektora falowego k . Dla takiego rozkładu wymagane jest zbyt wiele fal płaskich dla jakiegokolwiek praktycznego zastosowania. Należy jednak zauważyć, że istotniejsze są współczynniki C_{k+G} dla fal płaskich o małych energiach kinetycznych $|k+G|$, w porównaniu do fal płaskich o dużych energiach kinetycznych. Z tego względu, zbiór fal płaskich może być ograniczony do energii kinetycznej mniejszej niż określona energia odcięcia (ang. *cut-off energy*, E_{cut}), co można zdefiniować za pomocą Równania 4.4 [152]. Takie uproszczenie jest uzasadnione, gdyż fale płaskie o większych energiach kinetycznych mają mniejszy wpływ na elektrony walencyjne [153].

$$E_{cut} = \frac{1}{2} G_{max}^2 \quad (4.4)$$

gdzie G_{max} – maksymalny wektor falowy w przestrzeni odwrotnej

W programie VASP wielkości takie jak gęstość elektronowa, potencjał lokalny czy orbitale jednoelektronowe są reprezentowane za pomocą bazy fal płaskich. W CP2K w celu rozwiązania równania Kohna-Shama stosowana jest metoda *Gaussian Plane Waves*. Główną bazę stanowi funkcja Gaussa, natomiast fale płaskie są bazą pomocniczą [154]. Taka kombinacja baz funkcyjnych jest unikatowa dla CP2K. W Tabeli 4.1 przedstawiono zestawienie cech charakterystycznych dla baz funkcyjnych wykorzystywanych w DFT typu Gaussian i opartych na falach płaskich [153].

Tabela 4.1: Analiza różnic między bazami funkcyjnymi typu Gaussa, a opartymi na falach płaskich w kontekście metod DFT

Bazy DFT typu Gaussian	Bazy DFT oparte na falach płaskich
Wydajne w obliczeniach równoległych	
• Możliwy opis dla wszystkich elektronów • Efektywny potencjał rdzenia może zastąpić część elektronów	• Wymaga zastosowania pseudopotencjałów • Nie można uwzględnić elektronów rdzenia
• Proste obliczenia dla metali przejściowych z I rzędu	• Metale przejściowe z I rzędu są obliczeniowo trudne: – Wymagają dużych baz fal płaskich – Zjawisko nakładanie się orbitalu elektronów walencyjnymi $3d$ na obszar gęstości rdzenia
• Zwykle potrzebna korekta błędu superpozycji bazy	• Brak błędu superpozycji bazy

4.2.3 Przestrzeń odwrotna

Przestrzeń odwrotna jest sprzężeniem algebraicznym przestrzeni rzeczywistej opisującej sieć krystaliczną. W przestrzeni rzeczywistej wektory opisują położenie atomów lub punkty w sieci krystalicznej. Natomiast w sieci odwrotnej wektory charakteryzują funkcje falowe, które odpowiadają za stany kwantowe elektronów w sieci krystalicznej. Do opisu sieci odwrotnej stosuje się bazę biortogonalną do e_1, e_2, e_3 , czy bazę f_1, f_2, f_3 taką, że:

$$\langle f_i | e_j \rangle = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.5)$$

gdzie $\langle f_i | e_j \rangle$ oznacza iloczyn skalarny między wektorami f_i i e_j , 2π jest stałą, δ_{ij} to delta Kroneckera, która jest równa 1 gdy $i = j$ oraz 0 gdy $i \neq j$.

Komórkę elementarną Wignera–Seitza w przestrzeni odwrotnej struktury krystalicznej określa się pierwszą strefą Brillouina (ang. Brillouin zone, BZ) [155]. W celu utworzenia jej:

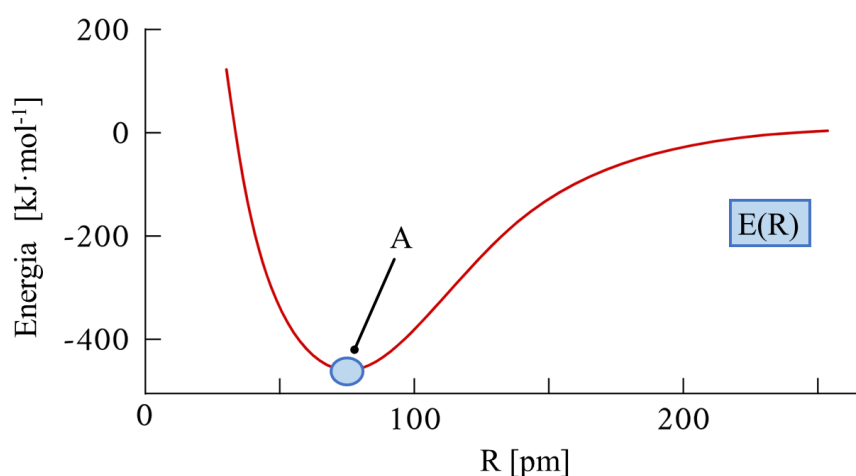
- wybiera się jako początek układu współrzędnych jeden z węzłów sieci
- z wybranego punktu prowadzi się linie do wszystkich innych węzłów
- w środku przecina się uzyskane linie płaszczyznami do nich prostopadłymi
- wytworzona bryła, która zawiera początek układu i nie jest przecinana przez żadną płaszczyznę stanowi omawianą strefę BZ.

Wektory należące do BZ są wystarczające aby opisać własności translacyjnych wszystkich funkcji falowych. Dodatkowo każdy możliwy wektor spoza BZ posiada swój odpowiednik wewnątrz strefy, który zachowuje identyczne właściwości translacyjne [137].

4.3 Ruch atomów po powierzchni energii potencjalnej

Rozkład przestrzenny atomów w cząsteczce jest wyznaczany przez parametry strukturalne, takie jak kąt wiązania lub odległość między reagującymi atomami. W celu ustalenia optymalnych wartości tych parametrów, konieczne jest zdefiniowanie powierzchni energii potencjalnej (ang. *Potential Energy Surface*, PES) wraz z wyznaczeniem globalnego minimum. Ten charakterystyczny stan pozwala określić najkorzystniejszą konformację cząsteczki w stanie stacjonarnym. Optymalne wartości parametrów są bezpośrednio związane z oddziaływaniem elektronów, które kształtują strukturę cząsteczki wraz z położeniem jej atomów w przestrzeni.

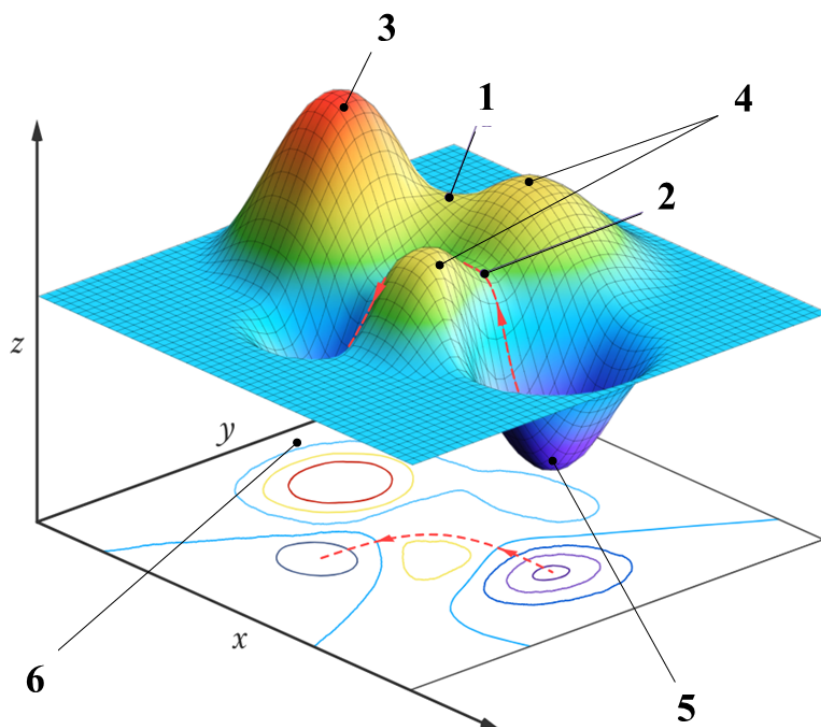
Jednym z najbardziej podstawowych sposobów opisu powierzchni energii potencjalnej jest krzywa Morse'a dla cząsteczek dwuatomowych. Krzywa przedstawia wykres zależności energii potencjalnej układu dwóch atomów od długości wiązania chemicznego czyli odległości jąder od siebie. Przykładowy wykres jest przedstawiony na Rysunku 4.2 [156].



Rysunek 4.2: Krzywa energii potencjalnej dla wiązania kowalencyjnego w cząsteczce H₂. Parametr R określa odległość między jądrami dwóch atomów wodoru, A – najbardziej stabilną geometrię cząsteczki w stanie stacjonarnym. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [157].

W cząsteczce dwuatomowej istnieje tylko jeden parametr geometryczny – R , który reprezentuje odległość między jądrami. W momencie gdy jądra zbliżają się do siebie, przeważa oddziaływanie odpychające, co prowadzi do wzrostu energii potencjalnej powyżej wartości 0. Z kolei gdy jądra oddalają się, oddziaływania słabną, co powoduje wzrost energii potencjalnej, a ostatecznie – dysocjację cząsteczki i zerową energię oddziaływania atomów. Dla pewnej charakterystycznej odległości pomiędzy jądrami, oddziaływania są najkorzystniejsze, a stan takiej cząsteczki najbardziej stabilny. Przyjmuje się, że cząsteczka osiąga wówczas geometryczną równowagę w stanie stacjonarnym (wartość A na Rysunku 4.2).

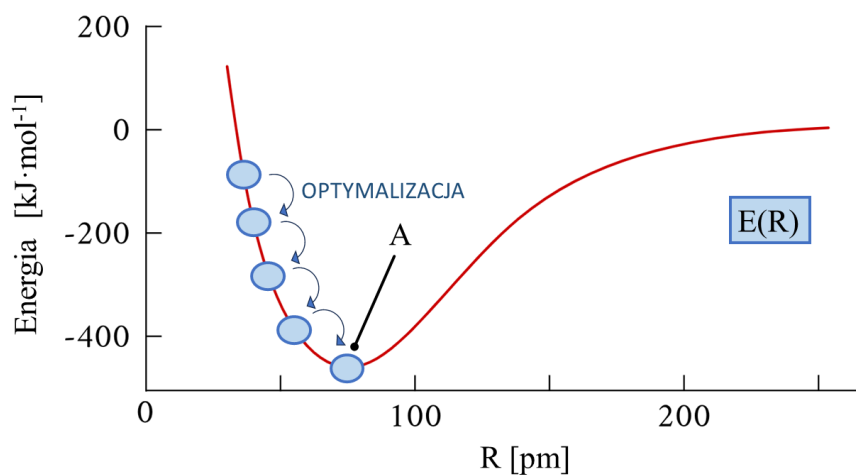
Przy dążeniu do określenia najkorzystniejszej konfiguracji geometrycznej bardziej złożonych układów napotyka się istotne wyzwanie w określeniu minimum globalnego na powierzchni energii potencjalnej. Powierzchnia taka jest wielowymiarowa, a oprócz jednego globalnego, może posiadać wiele minimów lokalnych. Dodatkowo na powierzchni energii potencjalnej występują inne charakterystyczne punkty, takie jak punkty siodłowe, które charakteryzują stan przejściowy układu 4.3. Energie aktywacji danej reakcji można określić jako różnicę energii między minimum a punktem siodłowym [137, 158].



Rysunek 4.3: Punkty charakterystyczne dla powierzchni energii potencjalnej 1,2 – punkt siodłowy, maksimum: 3 – globalne, 4 – lokalne, minimum 5 – globalne, 6 – lokalne. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [157].

4.3.1 Optymalizacja

W procesie optymalizacji funkcji wielu zmiennych dąży się do znalezienia minimum energii odpowiadającego optymalnej geometrii cząsteczki. W celu wyznaczenia charakterystycznych punktów na PES wykorzystuje się algorytmy obliczeniowe, można wyróżnić metody: największego spadku, sprzężonych gradientów lub Newtona-Raphsona [148].



Rysunek 4.4: Optymalizacja wzdłuż powierzchni energii potencjalnej Rysunek zmodyfikowany na podstawie [157].

Proces optymalizacji jest iteracyjny – rozpoczyna się od obliczenia energii dla danej początkowej konfiguracji geometrycznej cząsteczki $E(R)$, a następnie określa się gradient wskazujący kolejną nową geometrię o niższej energii. Jest on powtarzany do momentu osiągnięcia punktu znajdującego się w bliskim sąsiedztwie pożądanego punktu stacjonarnego. Niezwykle ważne dla całego procesu jest wyznaczenie gradientu energii względem położenia atomów, co pozwala na wyznaczenie odpowiedniego kierunku spadku energii i skuteczną optymalizację. Proces optymalizacji przedstawiono na Rysunku 4.4.

4.3.2 Dynamika molekularna

Dynamika molekularna (ang. *Molecular Dynamics*, MD) to zaawansowana technika komputerowego modelowania zjawisk zachodzących w układach molekularnych. W ujęciu klasycznym jest powszechnie używana do wyznaczenia trajektorii ruchu układu cząstek w funkcji czasu oraz do obliczenia ich energii kinetycznych na drodze całkowania równań ruchu Newtona [137].

Druga zasada dynamiki Newtona łączy masę (m) i prędkość danego punktu materialnego (v) z sumą wektorową sił do niego przyłożonych. Zasada ta stwierdza, że szybkość zmiany pędu jest równa sile działającej na to ciało, co określa wzór matematyczny:

$$F = \frac{dp}{dt} = m \frac{dv}{dt} \quad (4.6)$$

W klasycznej dynamice molekularnej, opartej na polach siłowych stosuje się modele drgających kul (atomy) i sprężyn (wiązania). W polach siłowych ignoruje się zachowanie elektronów, skupiając na ruchu i oddziaływaniu atomów. W dynamice molekularnej na poziomie DFT, gęstość elektronowa pozwala na uwzględnienie w analizie wynikających z niej efektów kwantowych, jak np. tworzenia i zrywanie wiązań, czyli symulowania reakcji chemicznych.

MD wykorzystuje się powszechnie do badania stanów równowagi energetycznej w złożonych układach molekularnych. Metoda ta umożliwia śledzenie trajektorii wszystkich atomów w układzie z analizą struktury cząsteczki w czasie trwania symulacji. Dodatkowo umożliwia badanie wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami dla całej biblioteki ich konformerów. MD znalazło zastosowanie w wielu dziedzinach, jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod w modelowaniu układów biologicznych (kwasy nukleinowe, białka), fizycznych (dynamika kryształów, adsorpcja) oraz chemicznych (mechanizmy reakcji chemicznych) [148].

Kluczowym dla DM jest etap inicjacji, którego zadaniem jest przypisanie dla każdego atomu w układzie losowej prędkości. Przypisanie takie jest realizowane na podstawie odpowiedniego rozkładu statystycznego. W czasie symulacji ruch cząstek w systemie prowadzi do zmian oddziaływań międzycząsteczkowych, dzięki czemu początkowo przypisane losowe wartości prędkości „zacierają się” w miarę postępu symulacji [137, 159].

Dynamika molekularna stanowi niezastąpione narzędzie w badaniach naukowych, otwierając możliwość analizy i zrozumienia zachowania się złożonych systemów molekularnych. Metoda ta jednak ma kilka wad, do których należy wątpliwość co do dokładności opisu stanu równowagi w czasie trwania symulacji. Metodologia DM zakłada, że w dostatecznie drugim czasie obliczeń układ przeszedł przez wszystkie obszary przestrzeni fazowej (postulat ergodyczności). Niestety, z racji na ograniczenie czasu obliczeniowego, często nie ma się tej pewności. Dodatkowo losowe dobieranie początkowych prędkości nie daje gwarancji, że punkt początkowy symulacji odpowiada fizycznemu stanowi układu. Z powodu ograniczeń dynamiki molekularnej dąży się do rozszerzeń metody o nowe kryteria szacowania stanu równowagi układu. Dobrym przykładem jest dynamika Monte Carlo, która bazuje na losowych zmiennych wprowadzając dodatkowo kryterium akceptacji kolejnych kroków symulacji.

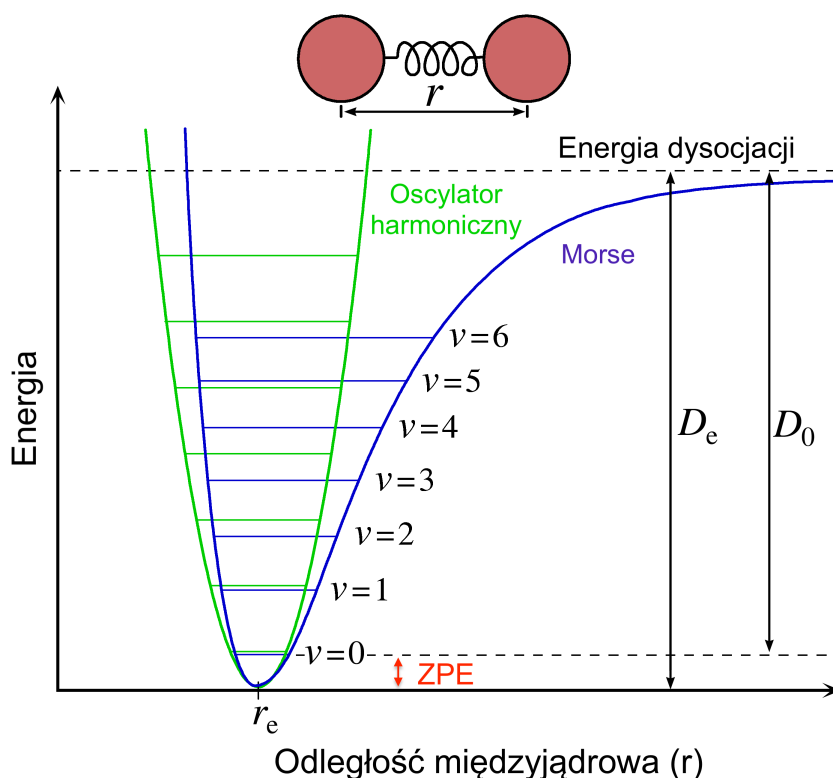
Popularną odmianą metody MD jest *Constrained Molecular Dynamics*, *CMD*. Cechą charakterystyczną tej metody jest narzucenie pewnych ograniczeń na wybrany fragment układu molekularnego, którego celem jest imitowanie określonych warunków fizycznych lub badanie konkretnych zjawisk. Najczęściej jest to zablokowanie względnego położenia wybranych atomów, przykładowo odległości. Dzięki CMD możliwe jest śledzenie i analizowanie przebiegu reakcji chemicznych, które nie mogłyby zostać zaobserwowane w relatywnie krótkim czasie symulacji za pomocą innych metod [160].

4.3.3 Energia punktu zerowego

Energia punktu zerowego (ang. *zero point energy*, ZPE) stanowi najbardziej istotny składnik do korekcji całkowitej energii cząsteczki. Jest to najniższa możliwa energia, jaką układ kwantowy może przyjąć, nawet przy temperaturze absolutnego zera. Pojęcie to pojawiło się w wyniku obliczeń, które wykazały, że kwantowy oscylator harmoniczny musi posiadać pewną minimalną energię, nawet jeśli nie jest związany z żadnym zjawiskiem transportu masy ani energii. Wynika to z nieuniknionego drgania kwantowego układu, które nie ustaje nawet w najniższych stanach energetycznych. ZPE może być obliczone za pomocą równania 4.7.

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum h\nu_i \quad (4.7)$$

gdzie ν_i to częstotliwość drgań, a h oznacza stałą Plancka [161]. Na Rysunku 4.5 przedstawiono korelację między ZPE a potencjałem Morse'a i oscylatora harmonicznego.



Rysunek 4.5: Potencjał Morse'a (kolor niebieski) i potencjał oscylatora harmonicznego (kolor zielony). W odróżnieniu do równomiernie rozmieszczonych poziomów energii oscylatora harmonicznego, odstęp między poziomami potencjału Morse'a maleje wraz ze zbliżaniem się do energii dysocjacji. Energię punktu zerowego oznaczono kolorem czerwonym. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [162].

4.3.4 Ciągły model rozpuszczalnika

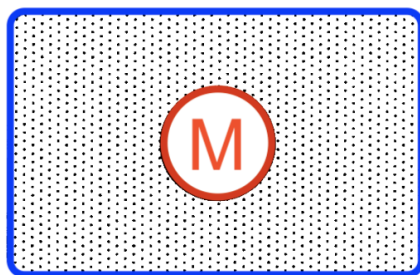
Efekty rozpuszczalnika są niezwykle istotne w naukach chemicznych, gdyż większość reakcji i procesów zachodzi w roztworze. Dokładna charakterystyka wpływu rozpuszczalnika na cząsteczki w roztworze oraz elektrostatyczne oddziaływanie układu substancji z otoczeniem jest kluczowe w chemii obliczeniowej.

Modele ciągłe (ang. *Continuum Models*, CM) traktują rozpuszczalnik jako ośrodek jednorodny, a nie jako zbiór dyskretnych cząstek. Tutaj rozważany jest wyłącznie kolektywny i czasowo uśredniony efekt solwatacji. Głównym założeniem tego modelu jest równomierne otoczenie substancji rozpuszczonej przez rozpuszczalnik, poprzez umieszczenie jej w odpowiednio ukształtowanym otworze w ośrodku (Rysunek 4.6). Energię solwatacji można zapisać równaniem [163]:

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{dziura} + \Delta G_{elektro} + \Delta G_{dysp} \quad (4.8)$$

gdzie:

- ΔG_{dziura} to energia związania z wytworzeniem dziury w jednorodnym medium
- $\Delta G_{elektro}$ to elektrostatyczna stabilizacja wynikająca z polaryzacji rozpuszczalnika przez rozkład ładunków cząsteczki rozpuszczanej.
- ΔG_{dysp} to energia dyspersji między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczaną – związana z energią van der Waalsa, która obejmuje czynnik przyciągania i odpychania.



Rysunek 4.6: Ośrodek reakcji, gdzie substancja rozpuszczana **M** jest otoczona rozpuszczalnikiem. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [163].

4.4 Reakcje elektrokatalityczne

W niniejszej dysertacji proces elektrokatalizy był badany zgodnie z procedurą zaproponowaną przez grupę badawczą Nørskov [164]:

$$\Delta G = \Delta G_{product} - \Delta G_{reactant} - eU \quad (4.9)$$

gdzie ΔG oznacza energię swobodną tworzenia danego związku pośredniego, e to ładunek elementarny, a U oznacza potencjał.

Równanie 4.9 zakłada liniową zależność energii swobodnej Gibbsa od zastosowanego potencjału. Dodatkowo metoda zakłada równowagę reakcji $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, co umożliwia obliczenie energii pary (H^+/e^-) jako połowę energii cząsteczki H_2 w fazie gazowej. Limitujący potencjał dla badanego procesu elektroredukcyjnego jest w tej procedurze rozumiany jako najniższy potencjał niezbędny do utrzymania malejącego trendu energii we wszystkich kolejnych etapach reakcji.

4.5 Oprogramowanie

Obliczenia omówione w niniejszej dysertacji zostały wykonane za pomocą dwóch programów wykorzystujących metody chemii kwantowej:

- *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) [165] jest zaawansowanym pakietem obliczeniowym, skoncentrowanym głównie na analizie struktury elektronowej układów krystalicznych opartych na DFT i metodach pokrewnych [166]. VASP jest narzędziem komercyjnym, wymagającym zakupu licencji do użytkowania. Program został wykorzystany w badaniach elektroredukcji CO₂ na nanoklastkach CuNi [167] oraz powierzchniach Cu i CuNi [168].
- CP2K, narzędzie obliczeniowe, które znajduje różnorodne zastosowanie w przewidywaniu energii i struktury układów, modelowaniu mechanizmów reakcji i stanów przejściowych oraz analizie dynamiki wewnętrznej. Dzięki swojej olbrzymiej elastyczności może być z sukcesem wykorzystany zarówno do badania układów krystalicznych i molekularnych. CP2K wprowadza zaawansowane algorytmy takie jak symulacje dynamiki molekularnej oraz metody hybrydowe DFT [154]. CP2K jest oprogramowaniem darmowym, o otwartym kodzie źródłowym. Program posłużył do redukcji CO₂ na NiCu/ZnO [32].

Ponadto, wykorzystano także oprogramowanie do analizy i wizualizacji:

- PICle (ang. *Procedure to Indicate CLuster Energy*) [169] jest implementacją algorytmu w języku Python, który pozwala na estymacje energii nanoklastków Cu–Ni przy najniższym koszcie obliczeniowym. Algorytm wykorzystuje metody uczenia maszynowego oparte wyłącznie na deskryptorach geometrycznych. Program został stworzony na potrzeby analizy nanoklastków Cu/Ni w części dotyczącej uczenia maszynowego (Rozdział 6.2.1).
- Avogadro [170] jest to zaawansowane narzędzie do projektowania, budowy i wizualizacji struktur molekularnych oraz ich podstawowej analizy. Posiada architekturę wtyczek dla programistów zawierającą: polecenia oraz skrypty w języku Python, narzędzia interaktywne, funkcję renderowania oraz importer plików OpenBabel. Avogadro jest na licencji GNU General Public w wersji 2.
- *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [171] jest programem komputerowym do modelowania i wizualizacji struktur molekularnych. Jego głównym zastosowaniem jest analiza wyników symulacji MD. Możliwe jest eksportowanie zrzutów ekranu do zewnętrznych narzędzi renderujących, przykładowo Tachyon lub języka modelowania rzeczywistości wirtualnej (VRML). Dzięki wbudowanym interpreterom, użytkownicy mogą uruchamiać własne skrypty w językach Python i Tcl. VMD jest ogólnodostępnym programem, udostępnionym na licencji umożliwiającej bezpłatne korzystanie z programu oraz modyfikacje jego kodu źródłowego.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Rozdział 5

Tworzenie wiązania C–C na powierzchni Cu oraz NiCu

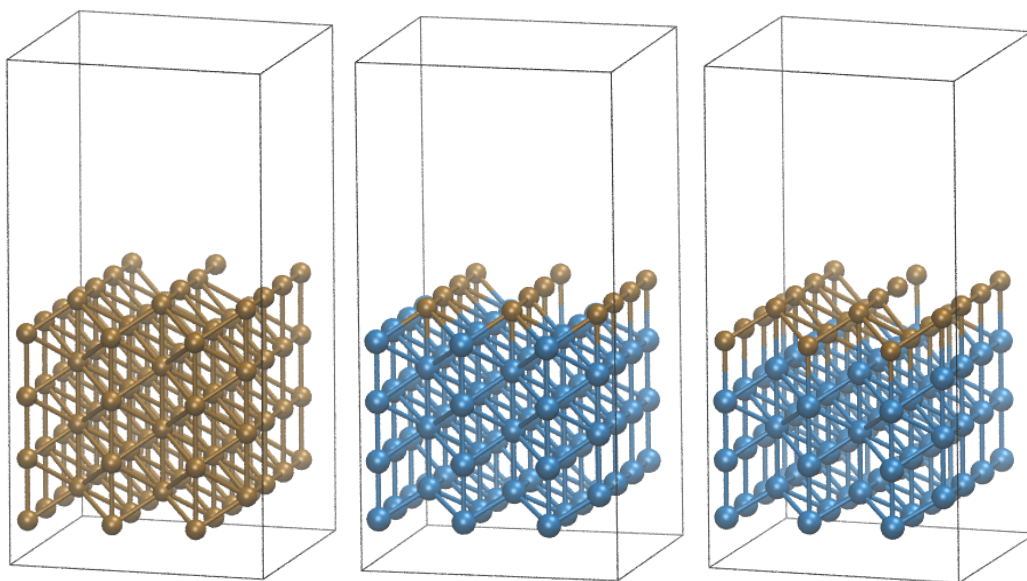
Wyniki badań zaprezentowane w rozdziale zostały opublikowane jako: E. Dziadyk-Stopyra, I. Tranca, D. Smykowski, B.M. Szyja, The influence of Ni addition in the mechanism of CO₂ electroreduction on Cu crystals – mechanistic insight from DFT simulations, Materials 2023, 16(14), 5138

W niniejszym rozdziale opisane zostały właściwości elektrokatalityczne układów CuNi w procesie redukcji CO₂ do etylenu (C₂H₄). Następnie dokonano porównania uzyskanych wyników względem powierzchni Cu. Tworzenie wiązania C–C stanowi kluczowy etap w kierunku uzyskiwania produktów C₂₊ w procesie elektrokatalitycznej redukcji ditlenku węgla. Jest to proces, który zwłaszcza w kontekście katalizatorów bimetalicznych, nie został dostatecznie wyjaśniony [172]. W związku z tym przeanalizowana została ścieżka, w której anion szczawianowy C₂O₄²⁻ powstaje na wczesnym etapie procesu w wyniku dimeryzacji dwóch cząsteczek CO₂, które są zaadsorbowane na powierzchni katalizatora. Wyniki porównano z możliwością tworzenia się wiązania pomiędzy dwoma atomami węgla w –CHO [173]. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości.

5.1 Model układu

Na Rysunku 5.1 **a**, przedstawiony jest model podstawowy, który zbudowany jest z 8 warstw Cu(110). Periodyczne warunki brzegowe zostały zastosowane poprzez użycie pudełka o wymiarach 10,6 Å × 9,9 Å × 20,7 Å przy kątach $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. W celu uniknięcia oddziaływań między obrazami powierzchni w kierunku *c*, zastosowano warstwę próżni o grubości około 12 Å nad powierzchnią miedzi.

Model podstawowy został zmodyfikowany poprzez zamianę wszystkich warstw atomów Cu z wyjątkiem jednej lub dwóch warstw powierzchniowych na atomy Ni (odpowiednio **b** i **c** na Rysunku 5.1). Wszystkie analizowane układy składały się łącznie z 8 warstw, z warstwą lub (warstwami) miedzi na powierzchni każdego z modeli. Opisane modyfikacje zostały wybrane, aby uwzględnić wpływ niklu, jednocześnie utrzymując bezpośredni kontakt miedzi z reagentami, co pozwoliło na zbadanie selektywności procesu.



Rysunek 5.1: Modele wykorzystane w symulacjach: (a) powierzchnia Cu (b) monowarstwa Cu na powierzchni Ni (c) podwójna warstwa Cu na powierzchni Ni. Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, a niebieskim atomy Ni.

5.2 Opis metody

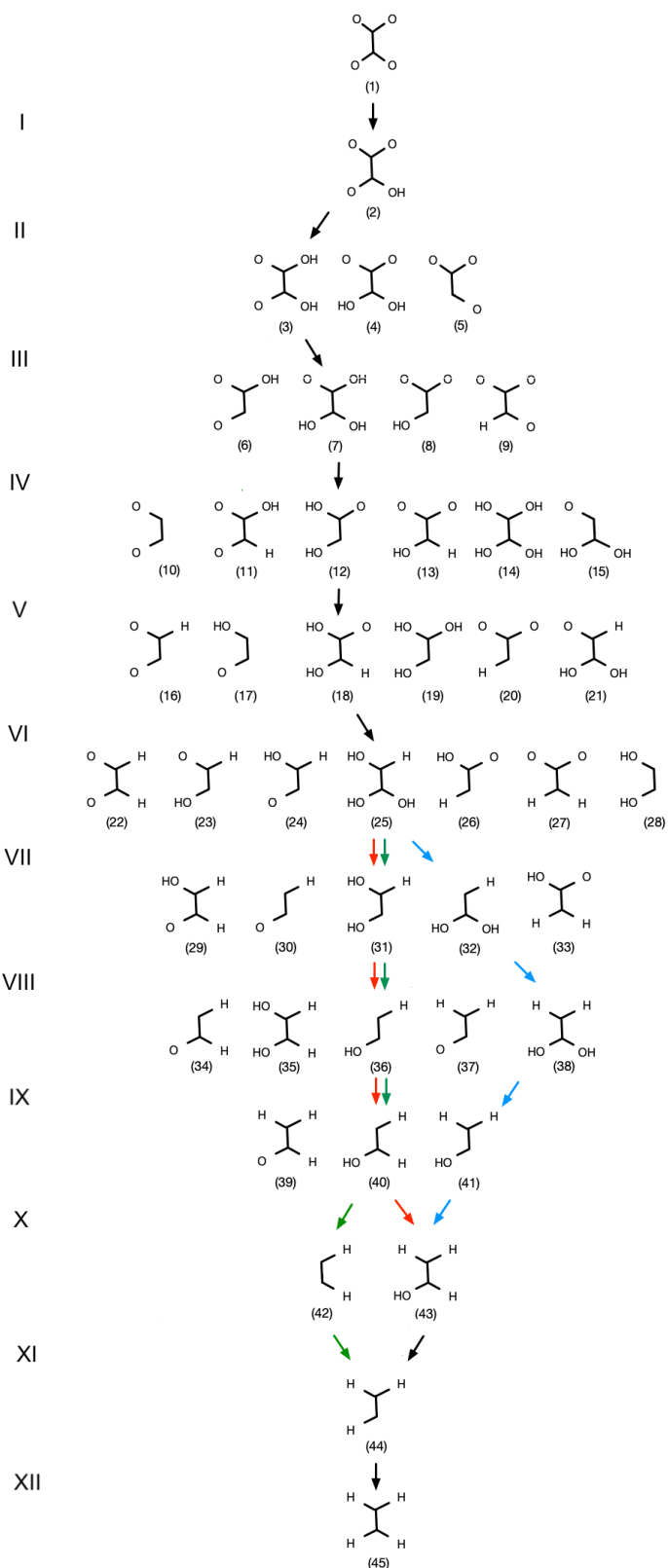
Obliczenia zostały wykonane za pomocą metody DFT, zaimplementowanej w VASP wersja 5.4.4 [165, 174]. Do opisu energii korelacyjno-wymiennej wykorzystano funkcjonal Perdew-Burke-Ernzerhof [175, 176], a energię odcięcia dla fal płaskich ustawiono na 400 eV. Oddziaływania elektron-jon opisano przy użyciu metody *projector-augmented wave* [177]. BZ została wygenerowana z użyciem metody Monkhorsta-Packa [178], jako siatka $2 \times 2 \times 1$ punktów k . Zastosowano poprawki na moment dipolowy, w celu zmniejszenia ryzyka sztucznej polaryzacji.

Dla każdej możliwej struktury, przedstawionej na Rysunku 5.2, przeprowadzono optymalizację geometrii. Proces ten pozwolił na ustalenie względnej stabilności struktur w porównaniu z innymi pośrednimi związkami. Struktury zoptymalizowano w taki sposób, aby siły działające na poszczególne atomy były mniejsze niż $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$. Wprowadzona została poprawka na ZPE z wykorzystaniem metody różnic skończonych, przy przemieszczeniu wynoszącym $0,0015 \text{ \AA}$, która pozwoliła na uwzględnienie entropii wibracyjnej. W efekcie, uzyskane energie mają znaczenie energii swobodnej Helmholtza w temperaturze 0 K.

Wykresy odpowiadają przemianom w zachodzącym pod wpływem potencjału, a zjawiska od potencjału niezależne – takie jak adsorpcja substratów czy desorpcja produktów – zostały pominięte. Analiza skupia się na termodynamice przemian produktów pośrednich oraz oddziaływaniach z powierzchnią katody, która w głównej mierze jest odpowiedzialna za ograniczenia termodynamiczne całego procesu. Szczegóły zostały przedstawione w Rozdziale 4.4.

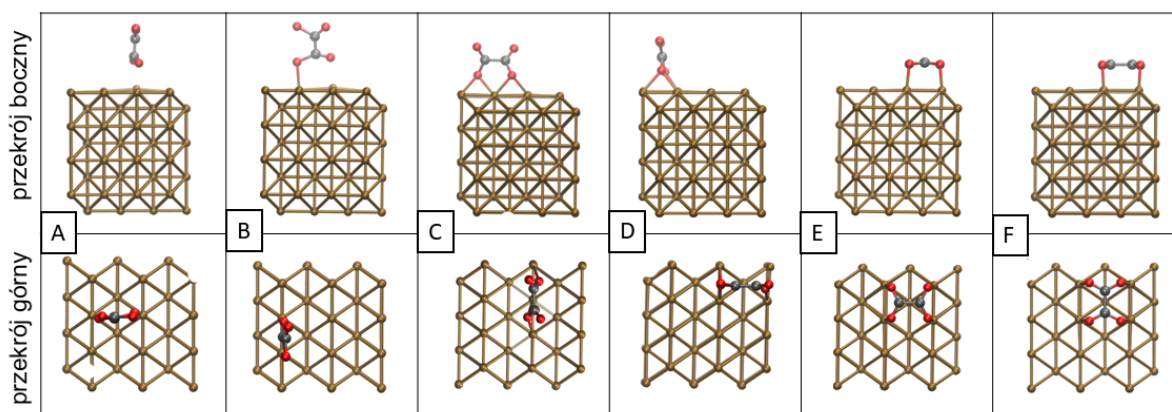
Dla każdego z badanych produktów pośrednich przeanalizowano sześć trybów adsorpcji z różnymi orientacjami cząsteczek w odniesieniu do powierzchni Cu. Wyznaczone konfiguracje oznaczono określając orientację wiązania C–C i płaszczyzny cząsteczki w następujący sposób: prostopadle–pionowo (Rysunek 5.3 A, B), równolegle–pionowo (C, D) oraz równolegle–poziomo (E, F).

W przeprowadzonych badaniach został uwzględniony efekt rozpuszczalnika, poprzez wykonanie obliczeń energii dla zoptymalizowanych geometrii wszystkich układów z wykorzystaniem ciągłego modelu rozpuszczalnika zaimplementowanego w programie VASPsol [179]. Proces elektroredukcji



Rysunek 5.2: Sieć transformacji dla procesu elektrowodowania C_2O_4 do C_2H_4 . Ścieżki o najniższej energii zostały oznaczone kolorem: na powierzchni Cu (czerwonym – ścieżka numer a), 1ML – CuNi (zielonym – ścieżka b) oraz 2ML CuNi (niebieskim – ścieżka c).

badano zgodnie z założeniami procedury autorstwa grupy Nørskova[164], której szczegóły opisano w części teoretycznej pracy (Rozdział 4.4). Ładunki cząstkowe na atomach oraz rzędy wiązań obliczono przy użyciu metody DDEC6 [180–182].



Rysunek 5.3: Rzut górny i boczny dla rozważanych modeli adsorpcji z różnymi orientacjami cząsteczki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ na powierzchni Cu.

5.3 Analiza wyników i dyskusja

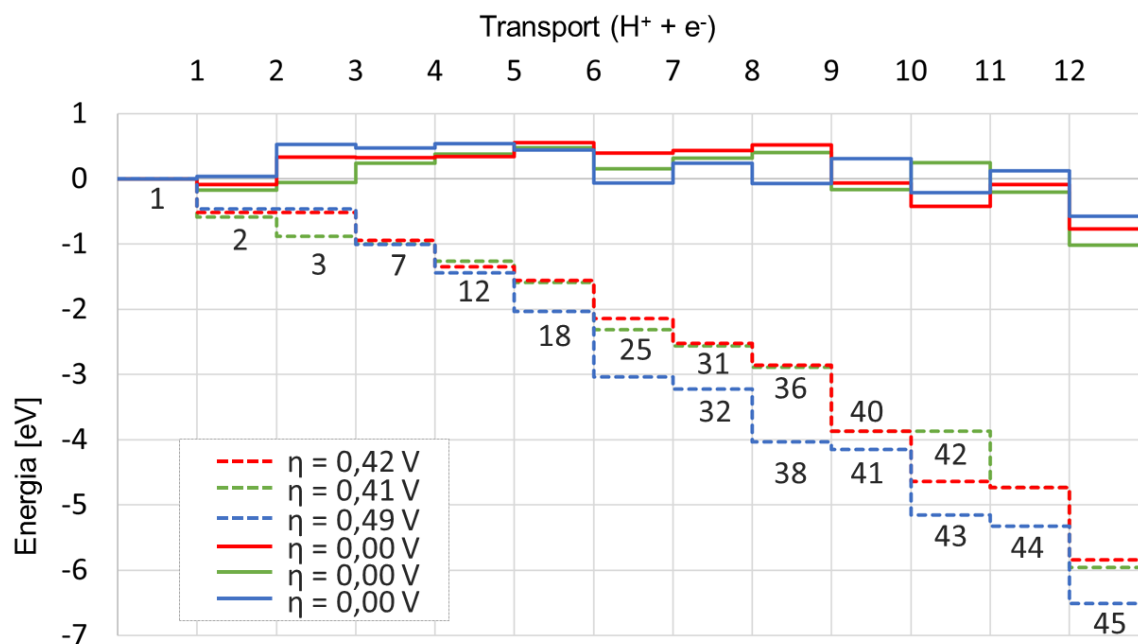
Na Rysunku 5.2 przedstawiono potencjalne ścieżki uwodornienia CO_2 do C_2H_4 . Każdy wiersz reagentów reprezentuje kolejny etap reakcji, odpowiadający transferowi pary proton/elektron. Oznacza to, że jeden z atomów C lub O w cząsteczce tworzy wiązanie z H^+ , a elektron zostaje przeniesiony z powierzchni na cząsteczkę reagenta. Uwodornienie C_2O_4 do C_2H_4 wymaga przeniesienia dwunastu par proton/elektron. Selektowność procesu nie jest tematem omawianych badań, zgodnie z literaturą przyjęto, że etylen jest jedynym węglowodorem C_2 powstającym w procesie [42]. Głównym celem badawczym jest identyfikacja etapów ograniczających proces oraz ocena stabilności termodynamicznej produktów pośrednich.

W pracy przyjęto założenie, że każdy etap reakcji może zachodzić tylko poprzez określony produkt pośredni. Przykładowo struktura **20** może przekształcić się w strukturę **26** poprzez przeniesienie H^+ na atom O, ale nie w strukturę **24**, ponieważ taka przemiana wymagałaby przearanżowania kilku wiązań wewnątrz produktu pośredniego. Z tego powodu, cząsteczki nie mogą swobodnie przekształcać się między sobą w obrębie wierszy, zgodnie z przedstawionym na Rysunku 5.2 schematem. Dodatkowym założeniem jest możliwość zmiany wiązania produktu pośredniego z powierzchnią w czasie trwania procesu elektroredukcji, co ma na celu osiągnięcie w symulacjach najstabilniejszego produktu pośredniego niezależnie od trybu wiązania. Zestawienie profili energii potencjalnej przy $U = 0$ eV są przedstawione razem na Rysunku 5.4.

5.3.1 Powierzchnia Cu

W opisanych badaniach, założono, że utworzenie wiązania C–C ma miejsce na najwcześniejszym możliwym etapie procesu elektroredukcji, poprzez wytworzenie anionu szczawianowego (**1**) z dwóch zaadsorbowanych cząsteczek CO_2 .

Struktura **1** jest zorientowana poziomo względem powierzchni, a wiązanie C–C jest równoległe do rzędów atomów Cu na powierzchni. Z racji tego, że cząsteczki CO_2 są elektrycznie obojętne, utworzenie struktury **1** wymaga przeniesienia ładunku na anion szczawianowy, co można osiągnąć przez bezpośredni transfer elektronów z powierzchni katody. Zjawisko takie potwierdza analiza



Rysunek 5.4: Porównanie wykresów energii swobodnej dla ścieżki z wytworzeniem wiązania C₂ na powierzchni: Cu (czerwony, ścieżka I), Cu₁Ni₇ (zielony, ścieżka II) oraz Cu₂Ni₆ (niebieski, ścieżka III). Kolor odpowiednich serii danych jest zgodny z kolorami poszczególnych ścieżek na Rysunku 5.2.

ładunków DDEC, przedstawiona w Tabeli 5.1 – łączny ładunek na szczawianie wynosi -0,73. Na tym etapie, wiązanie C–C jest stosunkowo słabe, rzędu 0,78. Atomy C wykazują silne oddziaływania z powierzchnią – suma rzędów wiązań (ang. *Sum of Bond Orders*, SBO) każdego atomu C wynosi około 4,12. Tabela 5.2 zawiera szczegółowe informacje dotyczące SBO dla każdego produktu pośredniego. Omawiany system charakteryzuje się również stosunkowo silnym wiązaniem między atomami O a atomami Cu na powierzchni. Rząd wiązania z najbliższym atomem Cu wynosi około 0,5 dla każdego tlenu, przy odległości wynoszącej 1,98 Å.

Tabela 5.1: Ładunki cząstkowe DDEC6 zgromadzone na atomach produktów pośrednich na powierzchni Cu. Ostatnia kolumna zawiera całkowity ładunek skumulowany na danym produkcie pośrednim.

	C1	C2	O1	O2	O3	O4	H1	H2	H3	H4	Σ
01E	0,46	0,46	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	n/a	n/a	n/a	n/a	-0,73
02E	0,52	0,46	-0,42	-0,41	-0,40	-0,42	0,40	n/a	n/a	n/a	-0,28
03D	0,40	0,40	-0,40	-0,39	-0,40	-0,39	0,36	0,36	n/a	n/a	-0,07
07C	0,14	0,47	-0,43	-0,43	-0,47	-0,39	0,35	0,33	0,37	n/a	-0,05
12A	0,52	-0,24	-0,42	-0,39	-0,43	n/a	0,39	0,34	n/a	n/a	-0,24
18A	-0,16	0,35	-0,40	-0,41	-0,37	n/a	0,11	0,38	0,35	n/a	-0,17
25E	-0,19	0,52	-0,41	-0,41	-0,41	n/a	0,12	0,28	0,38	0,31	0,20
31A	0,11	-0,11	-0,41	-0,36	n/a	n/a	0,07	0,38	0,30	n/a	-0,03
36A	0,13	-0,42	-0,37	n/a	n/a	n/a	0,16	0,34	n/a	n/a	-0,15
40A	0,20	-0,48	-0,35	n/a	n/a	n/a	0,15	0,07	0,37	n/a	-0,05
43A	-0,43	0,24	-0,35	n/a	n/a	n/a	0,17	0,33	0,09	0,17	0,22
44A	-0,20	-0,30	n/a	n/a	n/a	n/a	0,13	0,13	0,11	n/a	-0,12
45A	-0,23	-0,23	n/a	n/a	n/a	n/a	0,14	0,14	0,14	0,14	0,10

Tabela 5.2: Suma rzędów wiązań dla poszczególnych produktów pośrednich na powierzchni Cu. Symbol $\text{BO}_{\text{C}-\text{C}}$ oznacza rząd wiązania C–C na danym reagencie.

	C1	C2	O1	O2	O3	O4	H1	H2	H3	H4	$\text{BO}_{\text{C}-\text{C}}$
01E	4,12	4,12	2,35	2,35	2,34	2,34	n/a	n/a	n/a	n/a	0,78
02E	4,03	4,21	2,36	2,34	2,34	2,22	0,82	n/a	n/a	n/a	0,83
03D	4,12	4,12	2,32	2,37	2,32	2,37	0,88	0,88	n/a	n/a	1,02
07C	4,00	4,13	2,25	2,35	2,29	2,38	0,90	0,96	0,88	n/a	1,02
12A	4,08	4,04	2,35	2,48	2,19	n/a	0,88	0,94	n/a	n/a	1,24
18B	4,14	4,24	2,57	2,50	2,31	n/a	1,01	0,85	0,90	n/a	1,60
25E	4,07	4,07	2,24	2,32	2,35	n/a	1,00	1,05	0,88	0,99	1,24
31A	3,99	4,13	2,37	2,26	n/a	n/a	1,04	0,86	1,02	n/a	1,46
36A	3,94	3,88	2,29	n/a	n/a	n/a	0,98	0,90	n/a	n/a	1,47
40A	3,99	4,08	2,52	n/a	n/a	n/a	1,01	0,98	0,86	n/a	1,72
43A	3,93	3,97	2,39	n/a	n/a	n/a	1,01	0,93	0,97	0,99	1,53
44A	3,86	3,96	n/a	n/a	n/a	n/a	1,01	0,98	1,06	n/a	1,69
45A	3,89	3,89	n/a	n/a	n/a	n/a	1,00	1,00	1,00	1,00	1,51

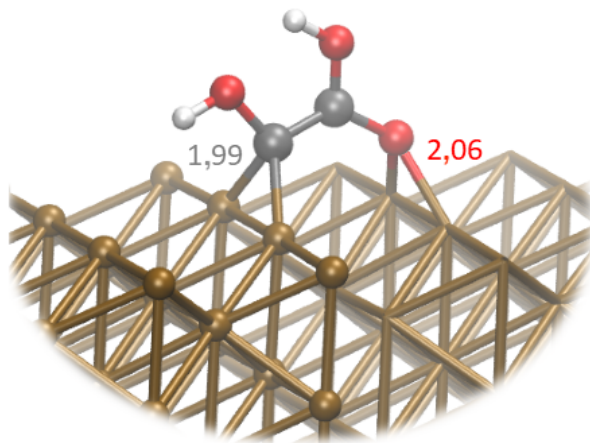
Kolejny etap to przyłączenie H^+ do anionu szczawianowego (**1**) i utworzenie struktury **2**. Krok ten jest nieznacznie egzotermiczny i wiąże się z uwolnieniem energii o wartości 0,09 eV. Z uwagi na symetryczną strukturę związku, każdy z atomów O ma zdolność do związania H^+ . Prowadzi to do zmiany całkowitego ładunku produktu pośredniego, który na tym etapie wynosi -0,28. Spowodowane jest to zarówno przyłączeniem H^+ , który kompensuje pewną część ładunku ujemnego, jak i zwiększeniem ładunku jednego z atomów C do 0,52 w porównaniu do 0,46 w przypadku struktury **1**.

Powstanie kwasu szczawowego (**3**) ma kluczowe znaczenie energetyczne dla całej analizowanej ścieżki, ponieważ jest to etap limitujący w całym procesie. ΔG dla tego przekształcenia wynosi 0,42 eV. Alternatywnie może zostać utworzona struktura **4**, która charakteryzuje się stabilnością mniejszą o 0,09 eV względem **3**. Kolejne przyłączenie H^+ do tego samego atomu O w strukturze **2** jest niekorzystne energetycznie, ponieważ powstały związek **5** jest znacznie mniej stabilny – aż o 0,48 eV względem struktury **3**. Cząsteczka kwasu szczawowego jest zorientowana równolegle do powierzchni i ukośnie do rzędów atomów Cu. W strukturze tej, dwa kationy kompensują ujemny ładunek szczawianu, skutkiem czego ładunek na cząsteczce jest bardzo mały i wynosi -0,07. Dodatkowo wiązanie C–C staje się silniejsze, osiągając rząd 1,023. Obydwie te cechy wskazują na osłabienie oddziaływania z powierzchnią, co potwierdza rząd wiązania Cu–O na poziomie 0,13 dla atomów O z przyłączonymi jonami H^+ . W przypadku atomów O bez przyłączonego H^+ , rząd wiązania Cu–O praktycznie nie ulega zmianie i wynosi 0,49. Obserwacja ta jest również zgodna z odległościami Cu–O, które wynoszą odpowiednio 2,04 Å dla protonowanych i 2,74 Å dla nieprotonowanych atomów O.

Następne przyłączenie pary H^+/e^- prowadzi do powstania struktury **7**, która zawiera trzy grupy hydroksylowe. Największą stabilność wykazuje układ z cząsteczką zorientowaną poziomo, ukośnie względem rzędów miedzi. Temu etapowi nie towarzyszy istotny przepływ ładunku – całkowity ładunek na cząsteczce **7** wynosi -0,05 w odniesieniu do -0,07 dla cząsteczki **3**. Interesująca jest obserwacja, że dodatni ładunek H^+ jest kompensowany niższym ładunkiem atomu C, wynoszącym -0,14 w porównaniu do 0,40 dla struktury **3**. Rząd wiązania C–C pozostaje niezmieniony i wynosi 1,02.

W etapie IV następuje przyłączenie się H^+ do grupy hydroksylowej w układzie **7** z jednoczesnym uwolnieniem H_2O . Prowadzi to do utworzenia układu **12**, który charakteryzuje się prostopadłym ułożeniem do powierzchni. W tym układzie wiązanie między atomami C i O jest ułożone wzdłuż rzędów atomów miedzi, przy czym zarówno węgiel, jak i tlen są skoordynowane

do dwóch atomów Cu. Opisana konfiguracja jest przedstawiona na Rysunku 5.5. Na tym etapie zaobserwowano przeniesienie ładunku z powierzchni miedzi do produktu pośredniego, co skutkuje zwiększeniem ujemnego ładunku do wartości -0,24. Zaobserwowano również zbieżność całkowitego ładunku cząsteczki z ujemnym ładunkiem na atomie C położonym najbliżej powierzchni, który również wynosi -0,24.



Rysunek 5.5: Konfiguracja struktury **12** na powierzchni Cu. Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, szarym – C, białym – H oraz czerwonym – O.

Proces tworzenia układu **18** w etapie V, w przeciwieństwie do trzech poprzednich etapów, jest endotermiczny ($\Delta G = 0,21$ eV). Optymalizacja geometrii skutkuje ustawieniem się związku pośredniego prostopadle do powierzchni, gdzie pojedynczy atom O wraz z tlenem z grupy OH oddziałują bezpośrednio z powierzchnią. Tlen z grupy hydroksylowej jest ułożony na miejscu mostkowym między dwoma atomami Cu, a odpowiednie rzędy wiązań wynoszą 0,25 i 0,22. Pojedynczy tlen również jest umieszczony na miejscu mostkowym, jednak jego oddziaływanie z miedzią na powierzchni jest znacznie silniejsze, co potwierdzają rzędy wiązań wynoszące 0,46 i 0,47. W strukturze **18** widoczne jest bardzo silne wiązanie C–C – jego rząd wynosi 1,60. Układ **18** jest najmniej stabilnym produktem pośrednim na opisywanej ścieżce ($\Delta G = 0,55$ eV względem struktury **1**).

Dodanie H^+ do pojedynczego tlenu w układzie **18** prowadzi do powstania struktury **25**, który ponownie ułożony jest równolegle do powierzchni. Z racji tego, że jeden z atomów O znajduje się w zasięgu oddziaływań z powierzchnią, tworzy się stosunkowo silne wiązanie z atomem Cu o rzędzie 0,49. W wyniku tego, wiązanie C–C słabnie z rzędu 1,60 do 1,24. W przeciwieństwie do poprzedniego etapu, ten krok jest nieznacznie egzotermiczny ($\Delta G = -0,16$ eV), a całkowity ładunek na cząsteczce wzrasta z 0,17 dla układu **18** do 0,20 dla układu **25**.

W kolejnym etapie – VII – ścieżki dla powierzchni Cu oraz Cu_2Ni_6 rozdzielają się i dla dwuwarstwy Cu najstabilniejszy jest układ **32**. Jednakże, dla czystej Cu i układu z pojedynczą warstwą reakcja prowadzi do wytworzenia struktury **31**. Towarzyszy temu uwolnienie cząsteczki H_2O , a wymagany nakład energii to jedynie 0,04 eV. W najbardziej optymalnej geometrii cząsteczka ma orientację prostopadłą do powierzchni, a nieskoordynowany atom C oddziałuje silnie z powierzchnią na miejscu mostkowym. Odległości C–Cu wynoszą 2,01 Å, a rzędy wiązań są na poziomie 0,58 i 0,60. Przy braku tlenu, atom C oddziałujący bezpośrednio z powierzchnią zyskuje niewielki ładunek ujemny równy -0,11.

Następnie (etap VIII) układ **31** zostaje przekształcony w strukturę **36**, która charakteryzuje się dwoma nieskoordynowanymi atomami C. Zgodnie z przewidywaniami, oba atomy C tworzą wiązania z powierzchnią, a preferowaną orientacją jest równoległa do Cu. Podobnie jak w przypad-

ku **12**, gdzie wiązanie C–C jest ułożone równoległe do powierzchni, oddziaływanie obu atomów węgla z miedzią jest silne. Atomy C zajmują miejsca mostkowe, a odległości Cu–C wynoszą 2,07 Å i 2,02 Å odpowiednio dla węgla związanego z –OH oraz z –H. Odległości są zgodne z rzędami wiązań – dłuższe i krótsze wiązania posiadają odpowiednio rzędy 0,49 i 0,61. Charakter wiązań jest również odzwierciedlony w ładunkach na atomach C, które wynoszą odpowiednio -0,13 i 0,42 dla węgla związanego z –OH i –H. Ten krok jest nieznacznie endotermiczny, z ΔG wynoszącym 0,09 eV.

W wyniku przyłączenia atomu C do struktury **36** w etapie IX, powstaje produkt pośredni **40**. W najbardziej preferowanej geometrii atomy O i C są skierowane do powierzchni miedzi. Zarówno atom C jak O znajdują się na miejscach mostkowych, przy czym odległość O–Cu wynosi 2,44 Å i jest wyraźnie dłuższa niż Cu–C, która wynosi 2,03 Å. W analizowanym przypadku atom C oddziałuje silnie z powierzchnią Cu ze względu na niepełną koordynację, a rząd wiązania Cu–C wynosi 1,71 w porównaniu do słabego wiązania o rzędzie 0,22 dla atomu O. Zjawisko to jest zgodne ze znaczącą stabilizacją tego układu – $\Delta G = -0,59$ eV względem układu **36**. Całkowity ładunek na cząsteczce **40** wynosi jedynie $q = -0,005$ w porównaniu z $q = -0,15$ dla **36**.

Etap X prowadzący do utworzenia struktury **43** jest również procesem egzotermicznym z $\Delta G = -0,35$ eV. Preferowana orientacja struktury **43** jest pozioma względem powierzchni. Atomy C tworzą z Cu słabe wiązania rzędu 0,41; a atom O tworzy jeszcze słabsze wiązanie – $BO_{Cu-O} = 0,15$. Sugeruje to, że stabilizacja układu wynika głównie z oddziaływań wewnątrz związku pośredniego ($\Delta G = -0,42$ eV w odniesieniu do układu **1**), a nie z oddziaływania z powierzchnią. Całkowity ładunek wzrasta z $q = -0,05$ dla struktury **40** do $q = 0,22$ dla struktury **43**.

Przekształcenie do związku **44** w przedostatnim etapie XI wiąże się ze wzrostem energii o $\Delta G = 0,33$ eV. Cząsteczka jest ustawiona pionowo, a wolny atom C oddziałuje stosunkowo silnie z powierzchnią Cu. Odległość między atomem C, a najbliższym atomem Cu wynosi 2,37 Å, a odpowiadający jej rząd wiązania to 0,75.

Etylen (**45**) powstający w ostatnim etapie jest ułożony poziomo względem powierzchni i jest produktem końcowym całego procesu. Związek ten jest najbardziej stabilny ($\Delta G = -0,68$ eV) w całej ścieżce. Długość wiązania C–C wynosi 1,39 Å, co nieznacznie różni się od wartości 1,33 Å dla etylenu w fazie gazowej [183]. Jest to również spójne z wyznaczonym rzędem wiązania o wartości 1,51, który z powodu silnego oddziaływania z powierzchnią jest słabszy niż formalny rząd 2,0.

5.3.2 Powierzchnie Cu-Ni

W tej części rozdziału, zostaną omówione różnice we właściwościach powierzchni układów bimetalicznych składających się z pojedynczej i podwójnej warstwy Cu naniesionej na Ni względem powierzchni zawierającej czystą Cu oznaczoną dalej jako Cu₈. Na Rysunku 5.2 krzywe zielona i niebieska przedstawiają profile energetyczne dla optymalnych ścieżek reakcji zachodzących na powierzchni z pojedynczą warstwą Cu oznaczonej jako Cu₁Ni₇ (ścieżka b, kolor zielony) oraz podwójną warstwą Cu oznaczonej jako Cu₂Ni₆ (ścieżka c, kolor niebieski).

Na układach bimetalicznych pierwsze sześć etapów reakcji przebiega podobnie jak na powierzchni Cu₈. Różnice są widoczne tylko w wartościach rzędów wiązań i energiach oddziaływań, ale nie w geometriach produktów pośrednich biorących udział w reakcji. Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, utworzenie anionu **1** wymaga przeniesienia ładunku z powierzchni metalu. Z Tabeli 5.3 wynika, że całkowity ładunek na tym związku pośrednim jest nieznacznie niższy i wynosi $q = -0,76$ oraz $q = -0,73$ dla warstwy pojedynczej i podwójnej. Dla porównania z powierzchnią Cu₈, ładunek wynosi tam $q = -0,73$.

Pierwszy transfer pary H^+/e^- jest podobny do zaobserwowanego dla powierzchni Cu. W przy-

Tabela 5.3: Ładunki cząstkowe DDEC6 na atomach związków pośrednich. Ostatnia kolumna w tabelach przedstawia całkowity ładunek na danej cząsteczce. Litera A-F przy numerze układu oznacza orientację najstabilniejszego układu, zgodnie z Rysunkiem 5.3

Powierzchnia Ni z jedną warstwą Cu

	C1	C2	O1	O2	O3	O4	H1	H2	H3	H4	Σ
01E	0,46	0,46	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	n/a	n/a	n/a	n/a	-0,76
02E	0,52	0,46	-0,43	-0,42	-0,41	-0,42	0,40	n/a	n/a	n/a	-0,31
03D	0,43	0,43	-0,43	-0,41	-0,43	-0,41	0,39	0,39	n/a	n/a	-0,04
07C	0,13	0,48	-0,43	-0,44	-0,47	-0,40	0,36	0,34	0,37	n/a	-0,06
12A	0,53	-0,24	-0,41	-0,40	-0,43	n/a	0,39	0,35	n/a	n/a	-0,22
18A	-0,14	0,41	-0,45	-0,44	-0,35	n/a	0,11	0,38	0,36	n/a	-0,12
25E	-0,20	0,52	-0,41	-0,41	-0,41	n/a	0,13	0,28	0,38	0,311	0,19
31A	0,10	-0,11	-0,41	-0,36	n/a	n/a	0,08	0,38	0,30	n/a	-0,03
36A	0,13	-0,42	-0,37	n/a	n/a	n/a	0,17	0,35	n/a	n/a	-0,15
40A	0,20	-0,49	-0,36	n/a	n/a	n/a	0,15	0,07	0,37	n/a	-0,06
42A	-0,26	-0,26	n/a	n/a	n/a	n/a	0,15	0,15	n/a	n/a	-0,22
44A	-0,20	-0,30	n/a	n/a	n/a	n/a	0,13	0,14	0,11	n/a	-0,12
45A	-0,24	-0,24	n/a	n/a	n/a	n/a	0,14	0,14	0,14	0,142	0,09

Powierzchnia Ni z dwoma warstwami Cu

	C1	C2	O1	O2	O3	O4	H1	H2	H3	H4	Σ
01E	0,46	0,46	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	n/a	n/a	n/a	n/a	-0,73
02E	0,52	0,46	-0,42	-0,41	-0,40	-0,42	0,40	n/a	n/a	n/a	-0,28
03F	0,36	0,36	-0,40	-0,39	-0,40	-0,39	0,37	0,37	n/a	n/a	-0,14
07C	0,13	0,48	-0,43	-0,43	-0,47	-0,39	0,33	0,37	0,36	n/a	-0,04
12A	0,53	-0,24	-0,42	-0,39	-0,43	n/a	0,39	0,35	n/a	n/a	-0,23
18D	-0,26	0,46	-0,40	-0,49	-0,28	n/a	0,10	0,37	0,36	n/a	-0,15
25E	-0,20	0,52	-0,41	-0,41	-0,41	n/a	0,13	0,28	0,38	0,31	0,21
32A	0,61	-0,69	-0,44	-0,41	n/a	n/a	0,14	0,29	0,39	n/a	-0,12
38A	0,61	-0,62	-0,42	-0,41	n/a	n/a	0,19	0,35	0,34	0,19	0,24
41B	-0,43	0,12	-0,38	n/a	n/a	n/a	0,16	0,14	0,35	n/a	-0,04
43A	-0,42	0,24	-0,35	n/a	n/a	n/a	0,17	0,32	0,09	0,18	0,23
44A	-0,21	-0,29	n/a	n/a	n/a	n/a	0,13	0,13	0,11	n/a	-0,13
45A	-0,23	-0,23	n/a	n/a	n/a	n/a	0,14	0,14	0,14	0,14	0,10

padku powierzchni Cu_1Ni_7 proces jest egzotermiczny ($\Delta G = -0,17$ eV), a dla Cu_2Ni_6 $\Delta G = 0,03$ eV jest pomijalne. W obu bimetalicznych układach zmiana całkowitego ładunku na reagencie jest wyraźna, a systemy stają się mniej ujemnie naładowane o około 0,4 w stosunku do układu **1**. Zjawisko to można wytłumaczyć przyłączeniem protonu do jednego z atomów tlenu co kompensuje ładunek ujemny. Preferowana geometria dla reagenta **2** jest podobna do najbardziej korzystnej struktury zaobserwowanej na powierzchni Cu_8 .

Przekształcenie struktur **2** do **3** w drugim etapie jest energetycznie limitującym krokiem dla powierzchni Cu_2Ni_6 . Tworzenie kwasu szczawiowego (**3**) jest najbardziej endotermicznym etapem elektroredukcji dla układu z dwuwarstwą, wymagającym dostarczenia energii aż 0,49 eV. Co ważne, wartość ta jest większa niż w analogicznym etapie reakcji na powierzchni Cu_8 . Pomimo podobnej konfiguracji struktury **3**, cząsteczka ta nosi bardziej ujemny ładunek o wartości $q = -0,14$, w porównaniu do $q = -0,07$ dla powierzchni Cu_8 . Rząd wiązania C–C wynosi 1,11, co wskazuje na to że wiązanie jest nieco silniejsze w porównaniu do struktury **3** w innych układach.

W przeciwieństwie do układu z dwuwarstwą Cu, wytwarzanie cząsteczki **3** na powierzchni z monowarstwą Cu wymaga jedynie potencjału o wartości 0,12 eV i nie jest krokiem limi-

Tabela 5.4: Suma rzędów wiązań dla poszczególnych produktów pośrednich na powierzchniach bimetalicznych. BO_{C-C} oznacza rząd wiązania C-C na danym produkcie pośrednim.

Powierzchnia Ni z jedną warstwą Cu

	C1	C2	O1	O2	O3	O4	H1	H2	H3	H4	BO_{C-C}
01E	4,12	4,12	2,34	2,34	2,34	2,34	n/a	n/a	n/a	n/a	0,77
02E	4,03	4,22	2,36	2,34	2,34	2,22	0,82	n/a	n/a	n/a	0,83
03D	4,11	4,11	2,23	2,53	2,23	2,52	0,84	0,84	n/a	n/a	0,99
07C	4,00	4,13	2,25	2,35	2,29	2,37	0,89	0,95	0,88	n/a	1,01
12A	4,08	4,01	2,36	2,47	2,18	n/a	0,88	0,92	n/a	n/a	1,22
18A	4,03	4,28	2,45	2,55	2,30	n/a	1,01	0,85	0,88	n/a	1,47
25E	4,09	4,07	2,23	2,31	2,34	n/a	0,99	1,04	0,87	0,990	1,24
31A	3,99	4,15	2,37	2,26	n/a	n/a	1,04	0,86	1,02	n/a	1,47
36A	3,95	3,90	2,28	n/a	n/a	n/a	0,97	0,90	n/a	n/a	1,48
40A	4,00	4,09	2,52	n/a	n/a	n/a	1,01	0,98	0,86	n/a	1,73
42A	3,94	3,94	n/a	n/a	n/a	n/a	0,97	0,97	n/a	n/a	1,66
44A	3,86	3,97	n/a	n/a	n/a	n/a	1,01	0,98	1,06	n/a	1,70
45A	3,89	3,89	n/a	n/a	n/a	n/a	1,00	1,00	1,00	0,996	1,52

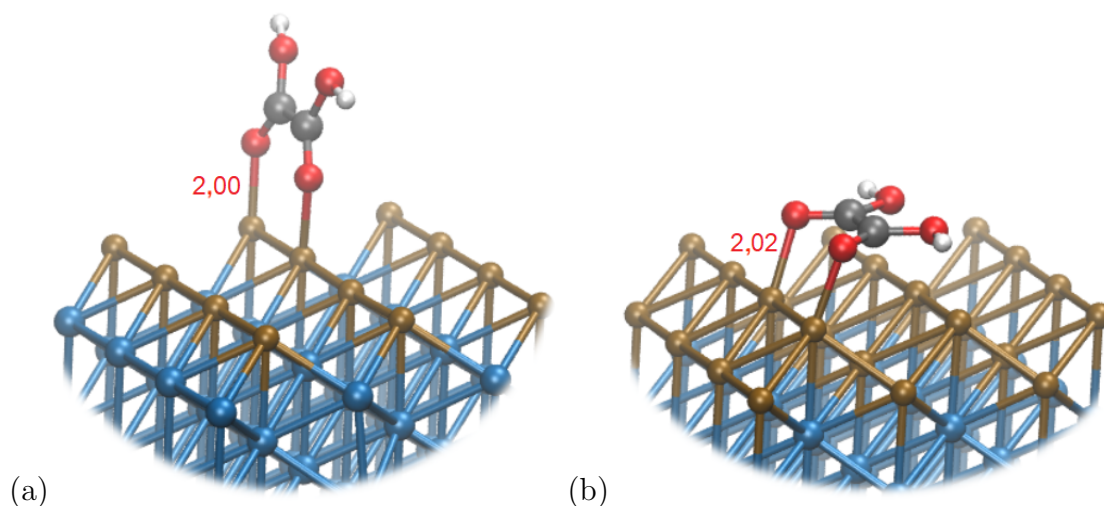
Powierzchnia Ni z dwoma warstwami Cu

	C1	C2	O1	O2	O3	O4	H1	H2	H3	H4	BO_{C-C}
01E	4,12	4,12	2,34	2,34	2,34	2,34	n/a	n/a	n/a	n/a	0,77
02E	4,03	4,22	2,35	2,34	2,35	2,22	0,82	n/a	n/a	n/a	0,83
03F	4,13	4,13	2,35	2,35	2,35	2,35	0,87	0,87	n/a	n/a	1,11
07C	3,99	4,13	2,24	2,35	2,29	2,37	0,89	0,95	0,88	n/a	1,01
12A	4,07	4,02	2,35	2,46	2,19	n/a	0,88	0,92	n/a	n/a	1,23
18D	3,98	4,28	2,58	2,21	2,63	n/a	1,05	0,88	0,86	n/a	1,56
25E	4,08	4,06	2,23	2,31	2,33	n/a	0,99	1,04	0,88	0,98	1,23
32A	4,10	4,10	2,18	2,28	n/a	n/a	1,07	1,03	0,85	n/a	1,49
38A	4,06	3,99	2,29	2,30	n/a	n/a	0,99	0,91	0,93	1,00	1,41
41B	3,96	3,94	2,41	n/a	n/a	n/a	1,03	1,01	0,87	n/a	1,52
43A	3,93	3,97	2,38	n/a	n/a	n/a	1,00	0,94	0,97	0,99	1,52
44A	3,88	3,94	n/a	n/a	n/a	n/a	1,01	0,99	1,06	n/a	1,67
45A	3,89	3,89	n/a	n/a	n/a	n/a	1,00	1,00	1,00	1,00	1,51

tującym. Związane jest to z inną preferowaną konfiguracją, gdzie płaszczyzna cząsteczki jest zorientowana prostopadle do powierzchni, a wiązanie C–C jest równoległe do rzędów Cu na powierzchni. Konfiguracja ta została zilustrowana na Rysunku 5.6. Ujemny ładunek jest częściowo kompensowany poprzez oddziaływanie nieskoordynowanych atomów O z warstwą Cu. Ładunki obu tlenów wynoszą -0,41, co jest porównywalne z wartością -0,42 dla tej samej cząsteczki związanej z Cu_2Ni_6 . W obu przypadkach całkowity ładunek produktu pośredniego wynosi 0,04, co wskazuje na to że jest on elektrycznie obojętny i tworzy z powierzchnią wiązania kowalencyjne, a nie jonowe.

Wytworzenie cząsteczki z trzema grupami hydroksylowymi struktury (**7**) na powierzchni Cu_1Ni_7 jest procesem nieznacznie egzotermicznym z wartością ΔG wynoszącą -0,29 eV. Ładunek na cząsteczce **7** jest również niewielki i wynosi q -0,06, co jest porównywalne z q = -0,04 dla struktury **3**. Z drugiej strony, przeniesienie nieco większego ładunku zostało zaobserwowane dla analogicznej przemiany na powierzchni Cu_2Ni_6 , w której dla układu **3** całkowity ładunek miał wartość q = -0,14.

Kolejne uwodornienie w etapie IV prowadzi do wytworzenia układu **12** z równoczesnym uwolnieniem cząsteczki H_2O . W przypadku pojedynczej warstwy Cu, proces jest nieznacznie endotermiczny, z wartością ΔG wynoszącą 0,15 eV. Dla warstwy z podwójną warstwą Cu,



Rysunek 5.6: Konfiguracja struktury **3** na (a) Cu_1Ni_7 i (b) Cu_2Ni_6 . Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – C, białym – H oraz czerwonym –O.

uwodornienie ma wartość $\Delta G = 0,06$ eV. W odniesieniu do tego, na czystej powierzchni Cu wartość ΔG dla tej przemiany mieści się poniżej dokładności metody.

Na różnych powierzchniach cząsteczka reagenta **18** jest odmiennie zorientowana względem powierzchni. Na Cu_1Ni_7 cząsteczka jest prostopadła do powierzchni, podobnie jak w przypadku czystej powierzchni Cu_8 , jednak obie konfiguracje różnią się orientacją względem rzędów Cu. Na powierzchni Cu_1Ni_7 wiązanie C–C jest zorientowane w poprzek, podczas gdy na powierzchni Cu_8 – wzdłuż rzędów Cu. W przeciwieństwie do tego, na powierzchni z podwójną warstwą Cu, cząsteczka **18** jest ustawiona prostopadłe do powierzchni, przy jednoczesnym równoległym ułożeniu wiązania C–C do powierzchni, zgodnie z orientacją rzędów Cu.

Na wszystkich analizowanych powierzchniach, układ **18** cechuje się silnym wiązaniem C–C, którego rząd wynosi odpowiednio 1,47 i 1,56 dla powierzchni Ni z pojedynczą i podwójną warstwą Cu. Obserwacja ta jest spójna z równie silnym wiązaniem C–C na powierzchni Cu o rzędzie 1,56.

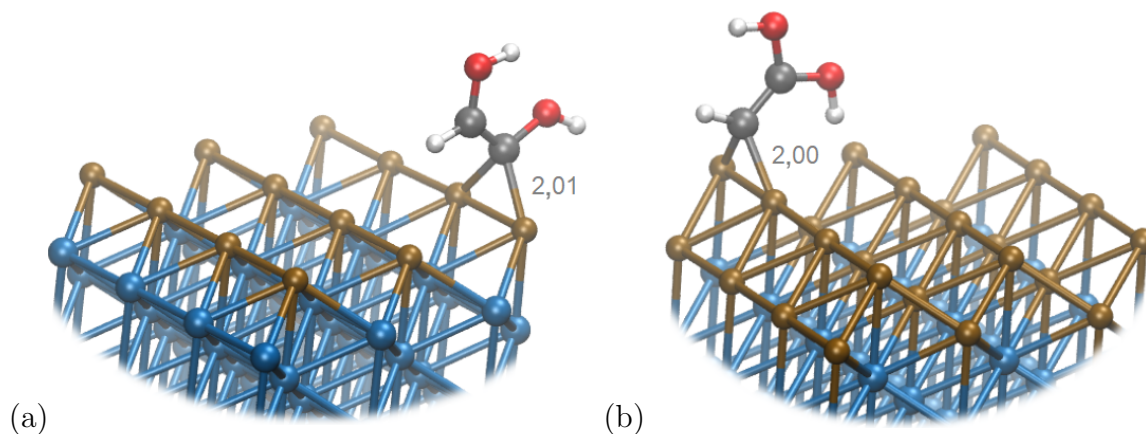
Proces tworzenia struktury **18** charakteryzuje się wartościami ΔG wynoszącymi odpowiednio -0,01 eV dla podwójnej oraz 0,09 eV dla pojedynczej warstwy Cu. Porównując, dla powierzchni Cu, uwodornienie jest bardziej endotermiczne z wartością ΔG wynoszącą 0,21 eV. Podobnie jak dla powierzchni Cu_8 , w układzie Cu_1Ni_7 opisana konfiguracja jest najmniej stabilna ($\Delta G = 0,47$ eV w odniesieniu do anionu **1**) w zestawieniu do wszystkich innych produktów pośrednich w ścieżce.

Wytworzenie w etapie VI układu **25** z trzema grupami hydroksylowymi jest podobne we wszystkich analizowanych układach, a etap ten jest zawsze egzotermiczny. ΔG wynosi odpowiednio -0,32 eV dla Cu_1Ni_7 i -0,51 eV dla Cu_2Ni_6 . Całkowity ładunek na cząsteczce **25** jest dodatni, z wartościami $q = 0,19$ dla pojedynczej warstwy Cu oraz $q = 0,21$ dla podwójnej warstwy Cu na powierzchni Ni.

Jak już zostało wspomniane, etap VII jest miejscem, w którym rozgałęziają się ścieżki na powierzchniach bimetalicznych, ponieważ różne związki wykazują największą stabilność. Na powierzchni Cu_1Ni_7 najstabilniejszy jest związek **31**, podobnie jak na powierzchni Cu_8 . W tym przypadku również występuje nieskoordynowane miejsce na atomie C związanym z grupą hydroksylową, które jest głównym sposobem oddziaływania z powierzchnią. Przemiana na powierzchni Cu_1Ni_7 jest nieco bardziej endotermiczna niż w przypadku powierzchni Cu_8 – ΔG wynosi 0,16 eV. Dodatkowo, nie zaobserwowano istotnych różnic ani w rzędach wiązań, ani w ładunku całkowitym.

W przeciwieństwie do tego, na powierzchni Cu_2Ni_6 preferowany jest układ **32**, gdzie dwie grupy

hydroksylowe są związane z tym samym atomem węgla. Cząsteczka jest zorientowana prostopadle do powierzchni, z którą oddziałuje nieskoordynowany atom C. Przemiana ta charakteryzuje się również największą zmianą ładunku: na Cu_2Ni_6 – ładunek produktu pośredniego zmienia się do $q = -0,12$ z $q = 0,21$ dla struktury **25**. Proces jest endotermiczny, a wartość ΔG wynosi 0,31 eV. Jednocześnie wiązanie C–C staje się silniejsze, osiągając rząd 1,48. Tryby wiązania omawianych cząsteczek na powierzchniach bimetalicznych przedstawia Rysunek 5.7.



Rysunek 5.7: Konfiguracja struktury (a) **31** na Cu_1Ni_7 i (b) **32** na Cu_2Ni_6 . Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – C, białym – H oraz czerwonym – O.

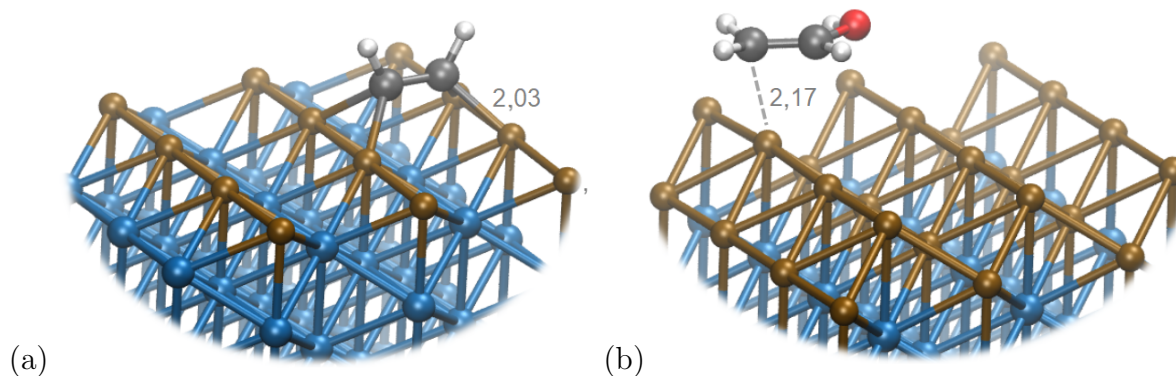
Kolejne dwa etapy uwodornienia są bardzo zbliżone dla powierzchni Cu_8 oraz Cu_1Ni_7 pod względem sposobu wiązania, energii oddziaływania oraz profili energii swobodnej. Podobnie jak dla powierzchni Cu_8 , w cząsteczce **40** wiązanie C–C staje się znacząco silniejsze, osiągając rząd 1,73 w porównaniu do 1,48 dla struktury **36**. W obu układach **40** charakteryzuje się najsilniejszym wiązaniem C–C w porównaniu do wszystkich pozostałych badanych produktów pośrednich.

Na powierzchni Ni z podwójną warstwą Cu, przemiana zachodzi inaczej. Do atomu C, który nie jest w pełni skoordynowany przyłącza się H^+ , tworząc związek **38**. w wyniku tego, całkowity ładunek na cząsteczce wzrasta do wartości $q = 0,23$. Wydzielenie energii podczas przemiany ($\Delta G = -0,31$ eV), jest dodatkowym czynnikiem odróżniającym proces, gdyż na innych powierzchniach obserwuje się konieczność dostarczenia energii. Konfiguracja **38** charakteryzuje się nieco mniejszym rzędem wiązania C–C wynoszącym 1,41 w porównaniu do 1,49 dla struktury **32**.

Kolejnym (VIII) etapem, jest uwodornienie grupy hydroksylowej struktury **38** z uwolnieniem H_2O , co prowadzi do powstania struktury **41**. Nowa cząsteczka jest zorientowana równolegle do powierzchni, ukośnie w stosunku do rzędów atomów Cu. W przeciwieństwie do poprzedniej przemiany, proces jest endotermiczny i wymaga dostarczania energii równej 0,38 eV. Całkowity ładunek produktu pośredniego staje się nieznacznie ujemny $q = -0,04$. Dodatkowo wiązanie C–C staje się silniejsze – rząd 1,52.

Tworzenie produktu przejściowego **43** jest procesem, który zachodzi podobnie dla układów Cu_8 oraz Cu_2Ni_6 . W obu przypadkach produkt pośredni przyjmuje analogiczną konfigurację z identycznym rzędem wiązania C–C o wartości 1,52. Dodatkowo, na obu powierzchniach proces jest egzotermiczny z wartością ΔG dla Cu_2Ni_6 wynoszącą -0,51 eV oraz $\Delta G = -0,35$ eV dla Cu_8 .

Dla powierzchni Cu_1Ni_7 równoważny etap obejmuje uwodornienie grupy hydroksylowej **40** z uwolnieniem cząsteczki H_2O . Ten etap nadal różni się od pozostałych układów, a ścieżki w dalszym ciągu nie są zbieżne. Tworzenie **42** jest procesem endotermicznym z ΔG o wartości 0,41 eV, co czyni tę przemianę krokiem limitującym dla całej ścieżki na powierzchni Cu_1Ni_7 . Co ważne, dla pozostałych analizowanych układów, etapy limitujące zlokalizowane są w początkowym stadium procesu. Potencjał limitujący jest formalnie najmniejszy spośród badanych układów, ale



Rysunek 5.8: Konfiguracja (a) struktury **42** na Cu_1Ni_7 i (b) **43** struktury na Cu_2Ni_6 . Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – C, białym – H oraz czerwonym – O.

różnice w stosunku do pozostałych powierzchni są poniżej dokładności zastosowanej metody.

Wytworzony układ **42** jest zorientowany prostopadło do powierzchni, a oba uwodornione atomy węgla oddziałują z warstwą Cu. Charakter endotermiczny tej przemiany jest spowodowany koniecznością przeniesienia dużej ilości ujemnego ładunku do produktu pośredniego, którego całkowity ładunek wynosi $q = -0,22$. Wartość rzędu wiązania C–C jest nieznacznie mniejsza i wynosi 1,66 w porównaniu do 1,73 dla struktury **40**.

Kolejna przemiana (etap XI) z wytworzeniem struktury **44** jest krokiem wspólnym dla wszystkich preferowanych ścieżek. Proces jest endotermiczny dla powierzchni Cu_8 oraz Cu_2Ni_6 , a wartość ΔG wynosi 0,33 eV w obu przypadkach. Dodatkowo w wymienionych układach, wiązanie C–C staje się silniejsze, a na powierzchni Cu_2Ni_6 charakteryzuje się najwyższym rzędem w całej ścieżce, osiągając wartość 1,67.

Analogiczna przemiana na powierzchni Cu_1Ni_7 ma charakter egzotermiczny z ΔG o wartości -0,45 eV. Wiązanie C–C jest nieznacznie silniejsze, a jego rząd wynosi 1,70 w porównaniu do 1,66 dla struktury **42**. Ogólnie rzecz biorąc, we wszystkich przypadkach struktura **44** jest zorientowana prostopadło do powierzchni, a atom C o niepełnej koordynacji oddziałuje z miedzią.

Końcowy etap mechanizmu jest identyczny dla preferowanych ścieżek na wszystkich systemach i prowadzi do wytworzenia C_2H_4 . Struktura **45** jest najbardziej stabilną termodynamicznie cząsteczką o długości wiązania C–C równej 1,39 Å. Rząd wiązania dla powierzchni Ni z pojedynczą i podwójną warstwą Cu wynosi odpowiednio 1,52 oraz 1,51. We wszystkich układach – zarówno bimetalicznych jak i czystej Cu – całkowity ładunek jest bliski $q = 0,1$.

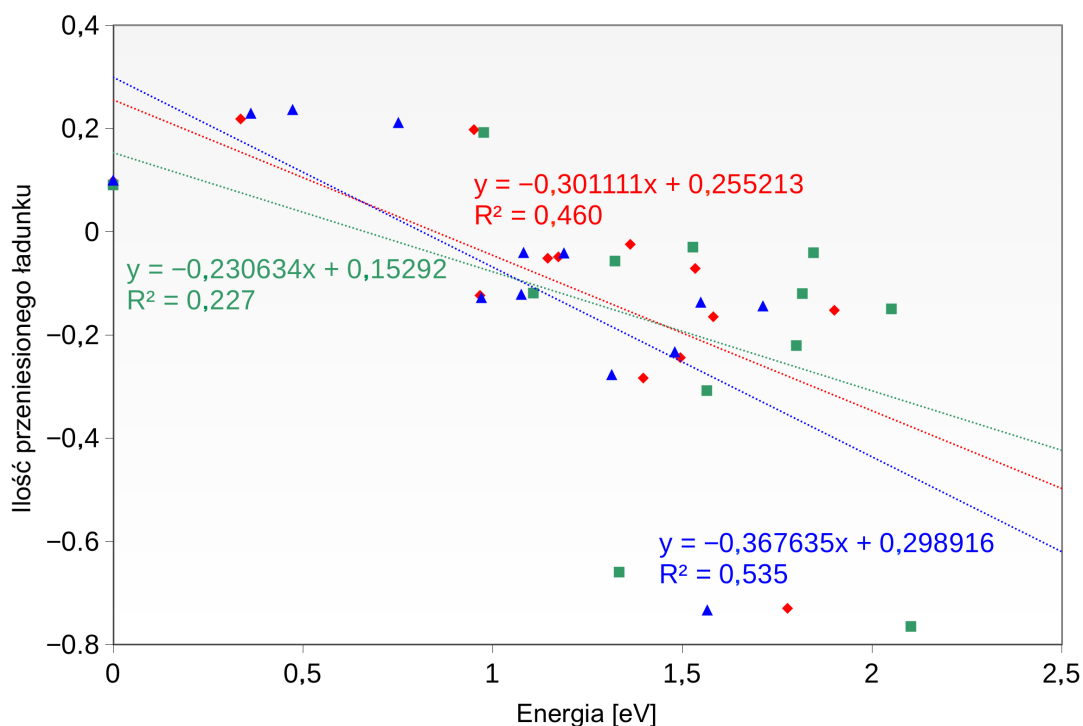
5.3.3 Oddziaływanie z powierzchnią

Omawiane ścieżki różnią się profilami energii potencjalnej, wynikającymi ze specyfiki składu powierzchni. Warto zaznaczyć, że produkty pośrednie w każdym przypadku oddziałują bezpośrednio z atomami Cu na powierzchni. Pomimo tego, zauważa się znaczące różnice w charakterystyce systemów, które dotyczą: wartości energii swobodnej, sposobu wiązania cząsteczek, lokalizacji etapu limitującego oraz stabilności produktów pośrednich.

Na podstawie analizy energii swobodnej można stwierdzić, że powierzchnia Ni z jedną warstwą Cu charakteryzuje się najkorzystniejszymi właściwościami elektrokatalitycznymi z potencjałem limitującym o wysokości $\eta = 0,41$ V. Jednakże, różnica potencjałów limitujących pomiędzy ścieżkami jest niewielka i w praktyce nie powinna mieć istotnego znaczenia. Etapem limitującym dla tej ścieżki jest przemiana **40** $\rightarrow$ **42**, która niesie za sobą utworzenie naładowanego ujemnie produktu pośredniego ($q = -0,222$). Inaczej jest w przypadku powierzchni Cu_8 oraz Cu_2Ni_6 , w których najbardziej stabilną strukturą jest **43** o ładunku dodatnim odpowiednio $q = 0,218$ dla

powierzchni Cu i $q = 0,229$ dla Cu_2Ni_6 . Analogiczną tendencję zauważono dla związku **38**, który jest najbardziej stabilny na powierzchni Cu_2Ni_6 , oraz dla struktury **36** – najbardziej stabilnego w przypadku powierzchni Cu_8 oraz Cu_1Ni_7 . Układ **38** wykazuje dodatni ładunek o wartości $q = 0,236$, natomiast **36** charakteryzuje się ujemnym ładunkiem $q = -0,153$ dla powierzchni Cu_8 i $q = 0,150$ dla Cu_1Ni_7 .

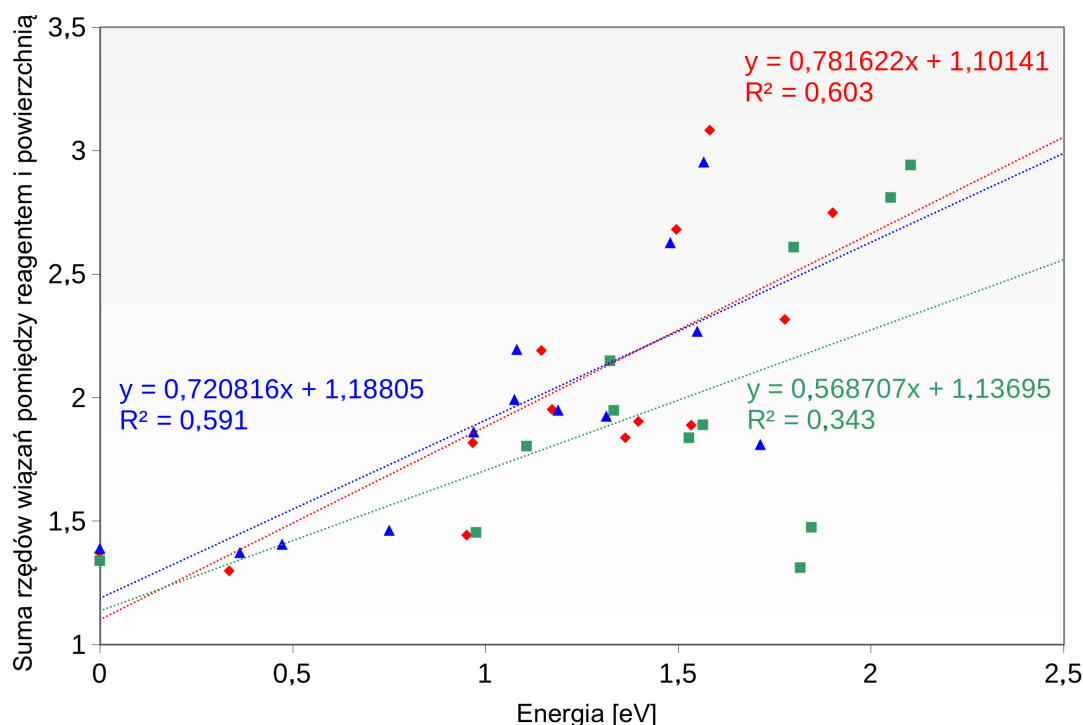
Rysunek 5.9 przedstawia korelację pomiędzy ilością przeniesionego ładunku i energią potencjalną danego produktu pośredniego. W ramach tej analizy skupiono się wyłącznie na energii potencjalnej będącej bezpośrednim wynikiem obliczeń VASP, aby zachować zgodność z metodą obliczania ładunków DDEC6. Z tego względu wykresy korelacji są analizowane bez uwzględnienia ZPE i efektu solwatacji.



Rysunek 5.9: Korelacja energii potencjalnej układu z ładunkiem przeniesionym do związku pośredniego.

Korelacja dla każdego zbadanego układu jest słaba i nawet w najkorzystniejszym przypadku współczynnik R^2 jest nieznacznie większy niż 0,5. Wskazuje to na istnienie innego istotnego czynnika wpływającego na stabilizację produktów pośrednich niż ładunek na cząsteczce produktu pośredniego. Warto jednak zauważyć, że wszystkie układy, w których wartość bezwzględna przeniesionego ładunku jest większa niż $q = 0,5$, charakteryzują się niską stabilnością w odniesieniu do najbardziej trwałego układu. Można zatem wywnioskować, że przeniesienie ładunku przynajmniej częściowo odpowiada za obserwowany efekt.

Drugim analizowanym czynnikiem jest siła wiązań kowalencyjnych między produktem pośrednim a systemem wyrażona poprzez rząd wiązania (Rysunek 5.10). Jak już wcześniej wspomniano, wszystkie produkty pośrednie biorące udział w procesie, są bezpośrednio związane z warstwą Cu na wszystkich analizowanych powierzchniach. Z tego powodu ciekawe jest wystąpienie znaczących różnic pomiędzy układami. Podobnie jak w przypadku korelacji dotyczącej przeniesionego ładunku, dla Cu_1Ni_7 odnotowano najmniejszy współczynnik korelacji ($R^2 = 0,34$). W przypadku pozostałych układów (powierzchnia Cu oraz Cu_2Ni_6) zaobserwowano wyższe wartości współczynnika R^2 wynoszące około 0,6 – nadal jednak nie można uznać, że korelacja jest dobra.



Rysunek 5.10: Korelacja energii potencjalnej układu z sumą wszystkich rzędów wiązań pomiędzy produktem pośrednim a powierzchnią.

5.4 Podsumowanie

Analiza otrzymanych wyników pozwala zauważyć, że Ni jest w stanie znacząco wpłynąć na interakcje reagentów z powierzchnią Cu. Pomimo faktu, że związki pośrednie oddziałują w sposób bezpośredni z atomami Cu we wszystkich przypadkach, mechanizmy przewidziane obliczeniami są zróżnicowane. W porównaniu z powierzchnią miedzi, inne produkty wykazują największą stabilność – zaobserwowano jedną różnicę dla układu Cu_1Ni_7 oraz trzy różnice dla układu Cu_2Ni_6 . Dodatkowo zaobserwowano zmiany w trybach oddziaływania. Wszystkie te aspekty sugerują istnienie innego czynnika niż wiązanie kowalencyjne między związkami pośrednimi a powierzchnią, który jest odpowiedzialny za efekt stabilizujący.

Obliczenia DFT wskazują, że powstanie etylenu z ditlenku węgla jest możliwe na powierzchni Cu przy zastosowanym potencjale 0,42 eV. Jest to zgodne z danymi literaturowymi [173], gdzie potencjał limitujący został określony na 0,40 V, pomimo istniejących różnic w przyjętym mechanizmie w tej pracy. Dla układów bimetalicznych potencjał reakcji zmienia się w niewielkim stopniu, dla Cu_1Ni_7 wynosi $\eta = 0,41\text{V}$, a dla Cu_1Ni_7 wynosi $\eta = 0,48\text{V}$. Większej zmianie ulega tryb oddziaływania cząsteczek z powierzchnią i wynikająca z niego energia oddziaływania. Z racji tego, że Ni i Cu mają prawie identyczną stałą sieciową, odpowiedzialny za to nie może być czynnik geometryczny, a przyczyny należy szukać w strukturze elektronowej materiałów. Potwierdzają to także ładunki DDEC6, wskazujące na różnice w ilości ładunku przenoszonego na produkty pośrednie.

Zjawisko to jest dobrze widoczne na przykładzie przemiany **18** $\longrightarrow$ **25**. Struktura **18** jest zorientowana prostopadłe do powierzchni Cu i Cu_1Ni_7 oraz równolegle w przypadku Cu_2Ni_6 . Wyraźne różnice w geometrii nie wpływają na stabilność związku **18**, gdyż we wszystkich przypadkach jest ona bardzo podobna (Rysunek 5.4). Utworzona struktura **25** charakteryzuje się dodatnim ładunkiem i zawsze jest zorientowana równolegle. Pomimo podobieństwa geometrycznego, znacznie

większą stabilność związku zaobserwowano na powierzchni Cu_2Ni_6 .

Dodatek Ni wywołuje dwojaki efekt: jedna warstwa Cu na powierzchni Ni powoduje niewielki spadek potencjału, ale co niezwykle istotne przesunął etap limitujący w kierunku końca ścieżki – przemiana **40** $\longrightarrow$ **42**. Dodanie drugiej warstwy Cu na tej samej powierzchni Ni zwiększa potencjał limitujący o 0,08 eV. Należy podkreślić, że wpływ Ni jest najwyraźniej widoczny w stabilności poszczególnych produktów pośrednich, które stają się bardziej trwałe na różnych powierzchniach. Dotyczy to zwłaszcza późniejszych etapów procesu, w których zaobserwowano etap limitujący dla układu Cu_1Ni_7 . Zgodnie z danymi literaturowymi [173], dotyczącymi procesu redukcji ditlenku węgla, istnieje powszechne przekonanie, że wiązanie C–C zachodzi w późniejszym etapie tego procesu, co jest zgodne z wynikami przeprowadzonych symulacji. Etapy limitujące potencjał, które zostały wyznaczone dla wczesnych etapów procesu, sugerują istnienie korzystniejszych ścieżek prowadzących do produktu końcowego. Ponadto, analizując oddziaływania pomiędzy reagentami a powierzchnią Cu, nie należy pominąć wpływu Ni. Jest on na tyle istotny, że etap limitujący potencjał obserwuje się w układzie Cu_1Ni_7 na późniejszym etapie procesu. Z tego względu nie można wykluczyć możliwości wytworzenia wiązania C–C pomiędzy dwoma zaadsorbowanymi cząsteczkami CO_2 w warunkach eksperymentalnych.

Rozdział 6

Aktywność nanoklastrów CuNi w redukcji CO₂

Część wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została opublikowana jako: R. Stottko, E. Dziadyk-Stopyra, B.M. Szyja, Can Machine Learning Predict the Reaction Paths in Catalytic CO₂ Reduction on Small Cu/Ni Clusters?, Catalysts 2023, 13(12), 1470

Kolejna część jest obecnie przygotowywana do opublikowania: E. Dziadyk-Stopyra, B.M. Szyja, On the role of the composition of Cu_nNi_{13-n} nanoclusters in electrocatalytic CO₂ hydrogenation.

Badania opisane w niniejszym rozdziale mają na celu poznanie właściwości na temat bimetalicznych nanoklastrów w kontekście projektowania efektywnych i selektywnych elektrokatalizatorów do redukcji CO₂. Konfiguracja przestrzenna i rozmiar nanoklastrów są niezwykle istotnymi czynnikami w projektowaniu katalizatorów, ponieważ w wielu przypadkach mają wpływ na ich reaktywność. W pracy Shina i wsp. zwrócono uwagę, że Cu₁₃ wyróżnia się najwyższą aktywnością katalityczną. Cecha ta jest związana z wartością najniższej energii aktywacji dla procesu redukcji CO₂ do CH₄, w porównaniu do Cu₅₅ oraz powierzchni Cu(111) [95].

Najczęściej, ikosaedr jest preferowaną strukturą dla nanoklastrów składających się z 13 atomów metalu, jednak zdarzają się wyjątki, jak w przypadku rutenu, rodu, osmu lub irydu [184]. W pracy Klai i wsp. potwierdzono wysoką stabilność nanoklastra Cu₁₃ przyjmującego formę o geometrii dwudziestościanu jako najstabilniejszą. Dodatkowo nanoklaster ten charakteryzował się najniższą energią aktywacji w dysocjacji wiązania C–O w porównaniu z 6-, 7-, 8- atomowymi nanoklastrami miedziowymi [185].

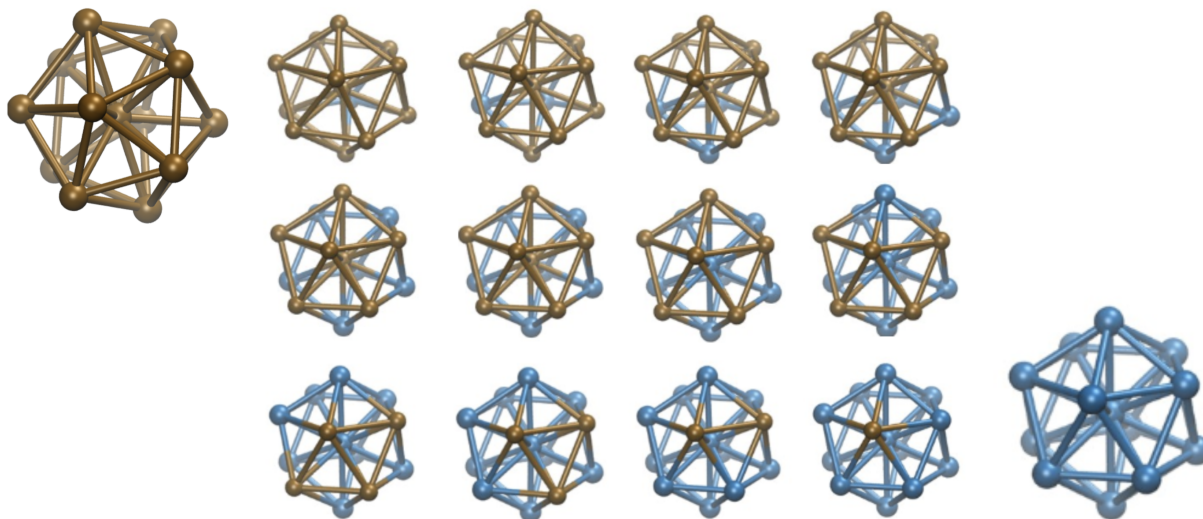
Badania opisane w niniejszym rozdziale dotyczą elektrokatalitycznej 2-elektronowej redukcji CO₂ do HCOOH i CO przy użyciu 13-atomowych nanoklastrów bimetalicznych Cu-Ni oraz ich monometalicznych odpowiedników. Atomy miedzi i niklu mogą być ułożone w różnych miejscach – grupowane lub rozproszone w obrębie nanoklastra, dając dziesiątki tysięcy permutacji. W celu ograniczenia czasu obliczeniowego dla tak dużej liczby symulacji, do obliczeń wykorzystano model uczenia maszynowego. Model ten powstał w wyniku współpracy z R. Stottko [167], który zaprojektował i zaimplementował metodę, a moją rolą było dostarczenie wartości niezbędnych do trenowania modelu oraz współdział w analizie i interpretacji wyników.

Zastosowany model ma za zadanie predykcję energii potencjalnej określonej grupy nanoklastrów bimetalicznych oraz energie ich oddziaływania z reagentami. Celem modelu było uzyskanie zadowalającej dokładności energii uzyskanej w procedurze uczenia maszynowego, wytrenowanej na niewielkim podzbiorze możliwych struktur. W razie braku możliwości osiągnięcia tego celu, model uczenia maszynowego miał zostać wykorzystany do wytypowania najbardziej obiecujących układów, które w wyniku procesu optymalizacji dadzą energie potencjalne konieczne do analizy

ścieżek reakcji. Dane treningowe dla modelu pochodzą z symulacji DFT i obejmują współrzędne atomów oraz ich typy, wraz z odpowiadającą im energią potencjalną całego układu.

6.1 Model nanoklastra z reagentem

Modele podstawowe – trzynastoatomowe nanoklasytry Cu o symetrii ikosaedralnej oraz pochodne struktury bimetaliczne, w których sekwencyjnie zwiększano liczbę atomów Ni od zera do trzynastu atomów ($\text{Cu}_n\text{Ni}_{13-n}$) przedstawiono na Rysunku 6.1.



Rysunek 6.1: 13-atomowe nanoklasytry $\text{Cu}_n\text{Ni}_{13-n}$ o ikosaedralnej geometrii $\text{Cu}_n\text{Ni}_{13-n}$.

Periodyczne warunki brzegowe zostały zastosowane poprzez użycie pudełka o wymiarach $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ przy kątach $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$. Dla każdego kompleksu produktu pośredniego z nanoklastrem przeanalizowano kilka różnych trybów wiązania, zachowując jednocześnie identyczny rozkład metali w nanoklastrze. Łącznie przebadano 276 różnych konfiguracji przestrzennych.

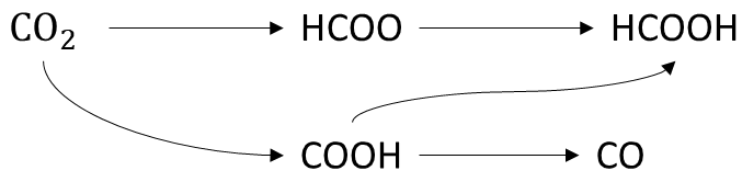
6.2 Opis metody

Liczba wszystkich nanoklastrow, z uwzględnieniem różnego rozmieszczenia metali Cu i Ni, sposobu i miejsca ich wiązania z reagentami przekracza 20 tysięcy, a koszt obliczeniowy optymalizacji każdego z układów daleko wykracza poza możliwości bezpośredniej analizy. Z tego powodu w pierwszej części badań zrezygnowano z optymalizacji wszystkich możliwych struktur, a skoncentrowano się na predykcji stabilności konkretnych układów.

Dwuelektronowa redukcja CO_2 zachodzi z wytworzeniem HCOOH lub CO , i wymaga przeniesienia dwóch atomów wodoru. Badania Petersona [99] sugerują, że dwuelektronowa redukcja CO_2 wymaga najniższego potencjału na powierzchni Cu. W związku z czym, w pracy przebadano trzy możliwe ścieżki redukcji, które zostały przedstawione na Rysunku 6.2.

6.2.1 Model uczenia maszynowego

Jako deskryptory w modelu wykorzystano właściwości geometryczne, przy czym główny nacisk położono na uchwycenie trendów poprzez wykorzystanie korelacji rangowej dla parametru



Rysunek 6.2: Analizowane ścieżki dwustopniowej redukcji CO₂

nazwanego roboczo wskaźnikiem entropii (EI – entropy index). Parametr ten jest obliczany jako porównanie pozycji układów w zbiorach predykcyjnych i walidacyjnych posortowanych według rosnącej energii potencjalnej. EI umożliwia zatem ocenę skuteczności modelu predykcyjnego do uchwycenia trendu wzrastającej energii. Dla uproszczenia analizy, skoncentrowano się na pięciu podstawowych trybach wiązania.

Każdy nanoklaster został opisany za pomocą następujących deskryptorów:

- Stosunek Cu:Ni. W pracy wykorzystano w tym celu liczbę atomów Ni.
- Rozkład atomów w nanoklastrze. Z uwagi na różną masę atomową Cu i Ni może on być reprezentowany np. przez wektor między geometrycznym środkiem nanoklastra, a jego środkiem masy lub przez liczbę wiązań Ni–Ni, Cu–Cu oraz Cu–Ni.
- Dyspersję atomów poprzez wyznaczenie najkrótszych połączeń, które tworzą ciąg atomów bezpośrednio ze sobą połączonych. Spośród czterech rozważanych możliwości, największym potencjałem dla prezentowanych badań wykazał się deskryptor dotyczący najkrótszej ścieżki na zewnętrznych atomach Cu.
- Skład sfery koordynacyjnej miejsca aktywnego, określa ile atomów w nanoklastrze związane jest z reagentami.

Energia układu zależy przede wszystkim od składu chemicznego, gdzie większa liczba atomów Ni (lub obecność atomów H) obniża energię potencjalną. Z tego względu istotne jest, aby model uczenia maszynowego zaniedbywał różnice energii wynikające ze składu nanoklastra, ale jednocześnie uwzględniał różnice energii związane z oddziaływaniem z reagentami. Aby osiągnąć ten cel, przeprowadzono konwersję energii według następującego wzoru [186]:

$$E_{mix} = \frac{1}{13} \left(E_{Cu_n Ni_{13-n}} - \frac{1}{13} (n E_{Cu_{13}} + (13-n) E_{Ni_{13}}) \right) \quad (6.1)$$

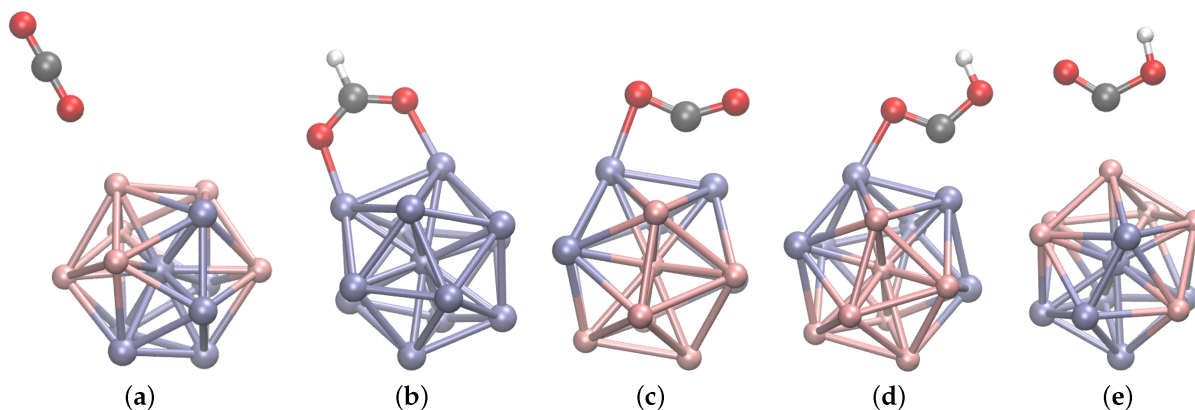
gdzie: E_{mix} to energia mieszania [eV], $E_{Cu_n Ni_{13-n}}$, $E_{Cu_{13}}$, $E_{Ni_{13}}$ to energie nanoklasterów o wybranych stosunkach metali [eV], n to ilość atomów Cu w systemie.

Ocenę zdolności predykcyjnej modelu uczenia maszynowego oparto na trzech wartościach: energii uwzględniającej mieszanie oznaczonej jako *mix_energy*, energii skorygowanej o obecność wodoru *energy_with_h2* oraz energii bez żadnych poprawek *energy_norm*. Do estymacji energii nanoklasterów CuNi wykorzystano algorytm autorstwa R. Stottko – PICle [169].

6.2.2 Symulacje DFT zestawu treningowego i testowego

Wszystkie obliczenia zostały przeprowadzone w ramach metody DFT zaimplementowanej w VASP wersja 5.4.4 [165, 174]. Energię koleracyjno-wymienną scharakteryzowano za pomocą funkcjonalu Perdew-Burke-Ernzerhof [175, 176], a energię odcięcia fal płaskich ustalono na 450 eV. Oddziaływania elektron-jon opisano za pomocą metody *projector-augmented wave* [177].

Aby uprościć i tak już złożoną analizę, ograniczono się do kilku dobrze zdefiniowanych trybów wiązania reagentów z nanoklastrami. Nie wzięto pod uwagę ewentualnych zniekształceń geometrycznych wynikających z oddziaływania z reagentami. Wyróżnionych zostało 5 różnych trybów wiązania dla układów, które zostały przedstawione na Rysunku 6.3. Należy zauważyć, że tryb wiązania nie był bezpośrednio używany jako deskryptor; zatem możliwe jest określenie energii kompleksów o nieco różnej geometrii bez żadnych modyfikacji procedury.



Rysunek 6.3: Analizowane tryby wiązania reagentów z nanoklastrami.

6.3 Analiza wyników i dyskusja

6.3.1 Estymacja energii układów z wykorzystaniem modelu uczenia maszynowego

W omawianych badaniach przewidywano energię potencjalną układu za pomocą dwóch metod: bezpośredniej oraz z wykorzystaniem energii mieszania *mix_energy*, którą następnie przekształcono w energię potencjalną *energy_norm*.

Metoda bezpośrednia wykazała stosunkowo niską dokładność. Zakres z maksymalnymi wartościami EI wynosi od 0,25 do 0,50. Oznacza to, że pozycja w zbiorze walidacyjnym i zbiorze z przewidywanymi wartościami różni się niemal o połowę długości zestawów danych. Najlepszą wartość EI (0,079) uzyskano dla energii całkowitej skorygowanej o wodór, trenowanej na zbiorze danych uwzględniających wszystkie stosunki Ni:Cu, bez pomijania wartości ekstremalnych.

Przyjęte założenie, że energia mieszania w drugiej analizowanej procedurze „odszumi” informacje i uczyni je bardziej wartościowymi dla modelu, potwierdziło się. Obliczone wartości EI we wszystkich przypadkach są prawie o rząd wielkości niższe niż dla bezpośrednio przewidywanych wartości energii. Zgodność między energią obliczoną za pomocą DFT a przewidywaną energią przy użyciu tej metody wynosi około 0,2 eV, co jest porównywalne z dokładnością samej metody DFT [187].

6.3.2 Znaczenie deskryptorów

Na Rysunku 6.4 przedstawiono istotność deskryptorów dla różnych metod. Analiza sugeruje, że informacja o składzie atomowym nanoklastera jest istotniejsza dla przewidywania bezpośrednio energii potencjalnej (**norm**) niż dla energii mieszanej (**mix**). Podobnie znaczenie informacji o tym, czy dany kompleks zawiera atom wodoru w swojej strukturze, jest znacznie większe dla

number of nickel	0.18	0.09	0.28	0.16	0.09	0.31	0.13	0.19	0.16	0.19	0.16
mass center	0.02	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03
hydrogen	0.15	0.04	0.20	0.21	0.01	0.08	0.36	0.12	0.18	0.13	0.17
shortest path	0.03	0.05	0.01	0.04	0.05	0.01	0.03	0.04	0.02	0.04	0.02
ni0	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ni8	0.03	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.05	0.03	0.04	0.03	0.03
ni17	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
ni25	0.02	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
ni33	0.03	0.04	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
ni42	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
ni50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
nini	0.12	0.17	0.09	0.09	0.04	0.21	0.10	0.14	0.09	0.15	0.08
cucu	0.14	0.20	0.10	0.11	0.03	0.25	0.13	0.15	0.12	0.14	0.13
nicu	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
central atom	0.23	0.19	0.24	0.25	0.67	0.01	0.01	0.21	0.25	0.20	0.26
type of first atom	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
type of second atom	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	overall	ada	rf	etr	mix	wth	norm	0z	2z	all Ni	Ni<7

Rysunek 6.4: Znaczenie cech dla różnych metod. Najważniejsze deskryptory dla zbioru treninowego w danym wierszu są oznaczone najbardziej intensywnym kolorem czerwonym, z kolei te mniej istotne są reprezentowane przez odcienie niebieskiego. Każda kolumna zawiera średnie wartości istotności: **overall** odnosi się do wszystkich testowanych modeli, **ada** – modeli AdaBoost, **rf** – Random Forest, **etr** – Extra Trees Regressor. W kolejnych kolumnach znajdują się wartości do przywydowania energii: **mix** – dla mieszania, **wth** – dla skorygowanej o wodór, **norm** – dla potencjalnej. Następnie wymienione są wszystkie wytrenowane modele: **0z** – bez usuwania wartości odstających oraz **2z** – z usunięciem wartości przekraczających Z-score > 2. Ostatnie dwie kolumny zawierają wartości wszystkich modeli wytrenowanych na zestawach danych: **all Ni** – zawierających układy z dowolną liczbą atomów Ni oraz **Ni<7** – ograniczonych do przypadków gdzie liczba Ni jest mniejsza niż 7. Poszczególne wiersze oznaczają cechy charakterystyczne: **number of nickel** – liczba atomów Ni, **mass center** – środek masy, **hydrogen** – obecność atomów H – , **shortes path** – najkrótsza ścieżka na zewnętrznych atomach Cu, **ni_x** – układ o x zawartości Ni, **nini**, **cucu**, **nicu** – kolejno liczba wiązań Ni–Ni, Cu–Cu, Ni–Cu, **central atom** – centralny atom, **type of first atom**, **type of second atom** – typy pierwszego i drugiego atomu.

predykcji energii potencjalnej niż dla energii, w której zastosowano poprawki na wodór (**mix** i **wth**).

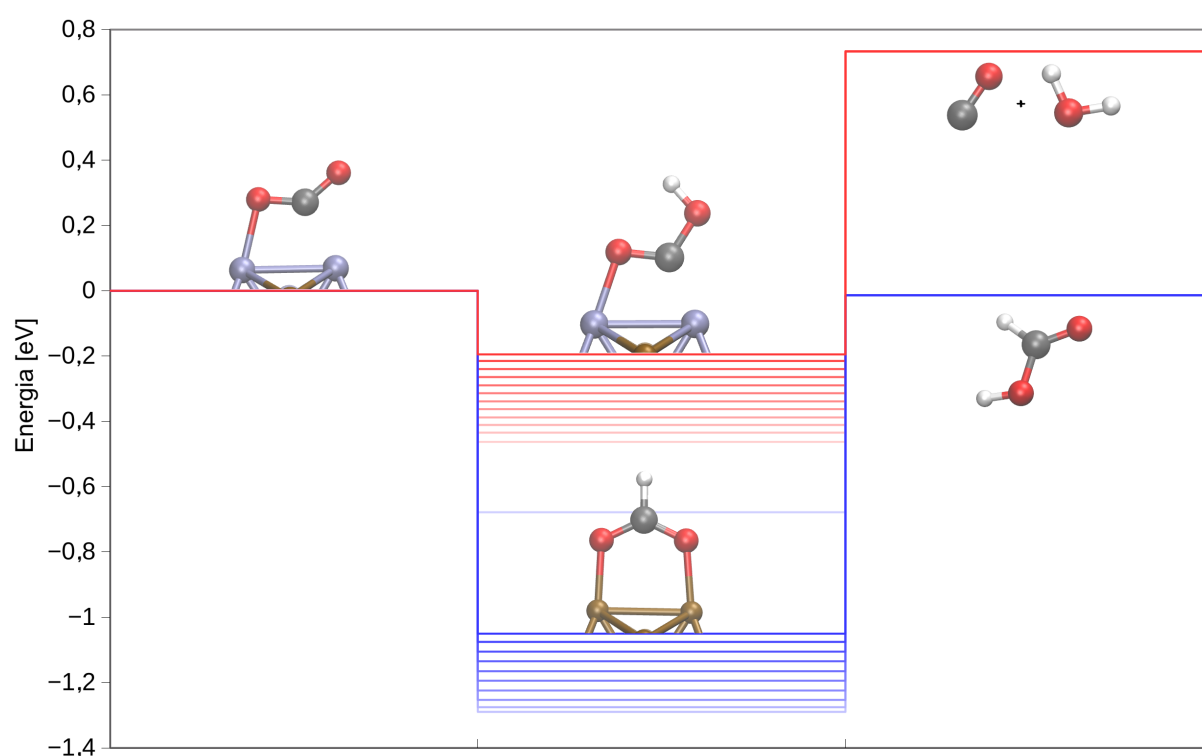
Nieoczekiwanie, w przypadku przewidywania energii mieszanej, deskryptorem o największej istotności po transformacji był ten dotyczący rodzaju atomu w centrum nanoklastra, z wartością 0,67. Drugi najbardziej istotny deskryptor (liczba atomów Ni) miał poziom istotności 0,09. Na tej podstawie można wnioskować, że typ metalu centralnego ma kluczowe znaczenie dla przewidywania energii mieszanej, ponieważ oddziałuje z każdym innym atomem w nanostrukturze.

Liczba wiązań Ni–Ni i Cu–Cu w nanoklastrze była istotnym deskryptorem, jednak informacje o liczbie wiązań Ni–Cu – nie. Silna korelacja między liczbą wiązań Cu–Cu i Ni–Ni z innymi

parametrami, takimi jak liczba atomów Ni, skład sfery koordynacyjnej lub informacje o metalu centralnym, może być przyczyną braku wykorzystania deskryptora liczby wiązań Cu–Ni. Dodatkowo deskryptory Cu–Cu i Ni–Ni wykazują również silną korelację z przewidywanymi wartościami, w odróżnieniu do deskryptora Cu–Ni.

6.3.3 Elektroredukcja CO₂ – z modelu uczenia maszynowego

Wykorzystując wytrenowany model, możliwe było przewidywanie energii nanostruktury o dowolnej geometrii i stosunku Cu:Ni, która związana była z nieokreślonym reagentem. Rysunek 6.5 prezentuje przewidywane profile energii potencjalnej dla elektrokatalitycznej konwersji CO₂, opartego na najlepszym modelu. HCOO[−] jest bardziej stabilny niż COOH, ponieważ oddziałuje z nanoklastrem za pomocą dwóch mostków tlenowych. Dla porównania COOH oddziałuje z nanoklastrem tylko poprzez wiązanie metal–węgiel i metal–tlen.



Rysunek 6.5: Estymowane profile energii potencjalnej dla ścieżki karboksylowej (kolor czerwony) i mrówczanowej (kolor niebieski). Intensywność koloru reprezentuje skład nanoklastra – im ciemniejszy kolor, tym większa zawartość Ni.

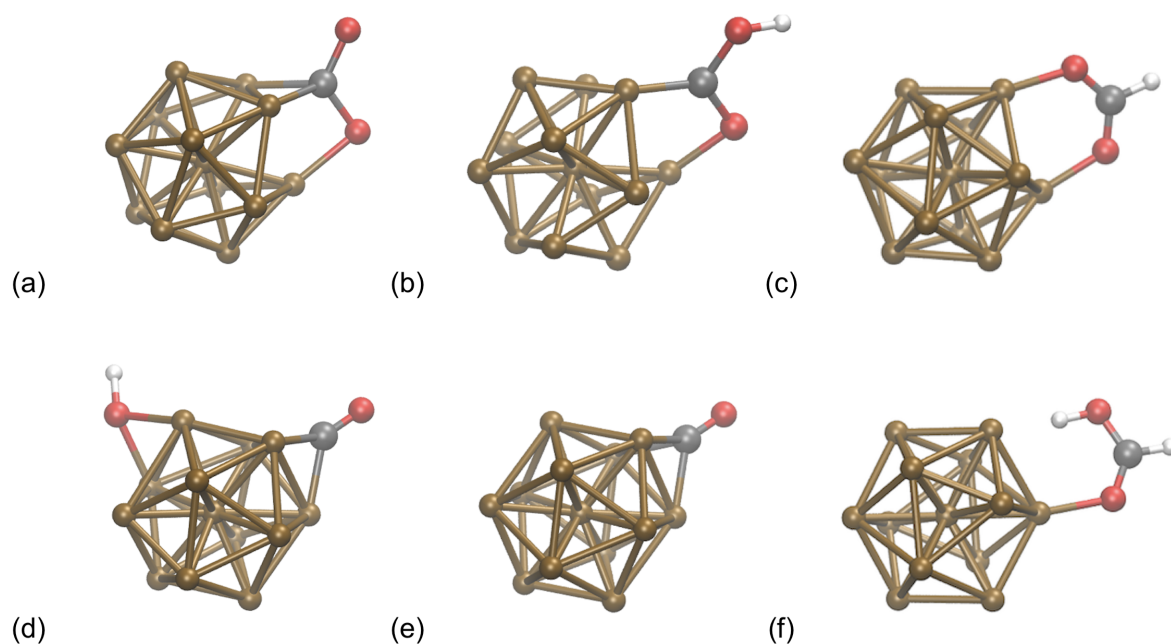
HCOO[−], choć formalnie naładowany ujemnie, może być stabilizowany poprzez oddawanie elektronu na nanoklastek. Sugeruje to dominację oddziaływań metal–tlen. Różnica energii potencjalnej między mrówczanem a karboksylem mieści się w granicy 0,7–0,8 eV niezależnie od składu nanoklastra. Konwersja HCOO[−] do HCOOH jest trudniejsza i wymaga większego potencjału, niż dla ścieżki z COOH. Z tego powodu możliwa jest kontrola selektywności procesu za pomocą zewnętrznego potencjału. Obserwacja ta jest zgodna z literaturą dotyczącą czystych układów Cu, gdzie potencjał zewnętrzny wpływa na selektywność [62].

Profil energii potencjalnej pokazuje, że jako główny czynnik wpływający na stabilność mrówczanu i karboksylu należy uznać skład nanoklastra. Zaobserwowano ciągły wzrost stabilności reagentów wraz, ze zwiększającą się liczbą atomów Ni w układzie, co potwierdzają również badania literaturowe, sugerujące, że COOH silniej wiąże się z powierzchnią niklu niż miedzi [188]. Jest to

kluczowa obserwacja dla dalszych badań, gdyż uzasadnia przyjęcie założenia, że rozmieszczenie poszczególnych atomów w strukturze nanoklastra ma znaczenie drugorzędne. W dalszej części odstąpiono zatem od badania wszystkich możliwych nanoklastrów o danym składzie, co znacznie ułatwiło obliczenia.

6.3.4 Oddziaływania reagentów z nanoklastrami $\text{Cu}_n\text{Ni}_{13-n}$

W związku z uproszczeniem związanym ze składem nanoklastra, zaoszczędzony czas obliczeniowy umożliwił zbadanie w tej części pracy dodatkowych trybów wiązania reagentów. Na powierzchni nanoklastra Cu_{13} , najstabilniejsza jest konfiguracja, w której cząsteczka CO_2 oddziałuje z atomami Cu poprzez tlen i węgiel, przy czym węgiel oddziałuje z krawędzią nanoklastra, a tlen z wierzchołkiem. Jest to przedstawione na Rysunku 6.6 a. Dla układu z jednym atomem Ni, najkorzystniejszym energetycznie trybem wiązania cząsteczki CO_2 jest taki, gdzie oddziaływanie C–Cu zostaje zastąpione przez C–Ni. Jest to pierwsza bezpośrednia obserwacja silnego oddziaływania C–Ni w niniejszych badaniach, lecz wyniki przedstawione w dalszej części są z tym zgodne w dużej mierze.



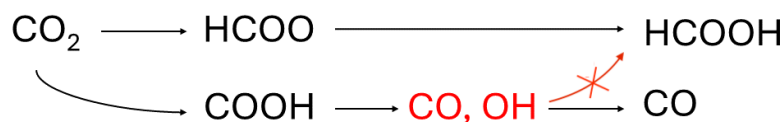
Rysunek 6.6: Tryby wiązania (a) CO_2 , (b) COOH , (c) HCOO^- , (d) $\text{CO}\cdots\text{OH}$, (e) CO oraz (f) HCOOH z nanoklastrem Cu_{13} .

Dla nanoklastrów z dwoma atomami Ni zaobserwowano oddziaływanie C–Ni, gdzie atom węgla łączy się z krawędzią utworzoną z dwóch atomów Ni. Alternatywnie, dla nanoklastrów zawierających od trzech do pięciu atomów Ni, podobnie jak w przypadku opisanym powyżej układ stabilizuje się dzięki oddziaływaniu węgla z krawędzią utworzoną przez dwa atomy Ni oraz dodatkowo poprzez atom O z wierzchołkowym Ni. Energia oddziaływania w tych układach jest korzystniejsza o średnio 0,7 eV, w porównaniu do układów, gdzie obserwuje się wyłącznie oddziaływania węgla z miedzią. W nanoukładzie Cu_8Ni_5 w najstabilniejszych konfiguracjach zaobserwowano, że atomy tlenu z cząsteczki CO_2 wiążą się z krawędzią i wierzchołkiem, a atom węgla – z krawędzią nanoklastra.

W układach zawierających co najmniej siedem atomów Ni, przyjęto zmianę centralnego atomu w nanoklastrze (z miedzi na nikiel). Należy podkreślić, że badania z wykorzystaniem modelu uczenia maszynowego pozwoliły zdefiniować centralny atom jako kluczowy czynnik mający wpływ na oddziaływania z reagentami. Dla nanoklustrów, gdzie centralnym atomem jest Ni, wyróżnia się dwa główne typy oddziaływań z cząsteczką CO₂ różniące się stabilnością o około 0,15 – 0,35 eV. Pierwszy przypadek obejmuje cząsteczkę CO₂ oddziałującą z wierzchołkowymi atomami niklu wiązaniami Ni–O i Ni–C. Taka konfiguracja jest preferowana dla nanoklustrów zawierających od siedmiu do dziewięciu atomu niklu oraz dla Cu₂Ni₁₁ i Cu₁Ni₁₂. W przypadku nanoklustrów takich jak Cu₃Ni₁₀, Cu₈Ni₅ i Ni₁₃ korzystniejsze jest wiązanie atomów O do krawędzi oraz atomu C do wierzchołkowego atomu Ni. Warto zauważyć, że zróżnicowanie energii oddziaływania dla różnych trybów wiązania z reagentami maleją wraz ze wzrostem zawartości Ni w katalizatorze.

Przylączona cząsteczka CO₂ zgodnie ze schematem na Rysunku 6.2 może ulec konwersji do –COOH lub HCOO[–]. Karboksyl wiąże się z nanoklastrem Cu₁₃ poprzez atomy tlenu i węgla (Rysunek 6.6 b). Wymiana jednego atomu Cu na Ni nie wpływa znacząco na oddziaływanie karboksylu z nanoklastrem. Podobnie jak w przypadku CO₂, w oddziaływaniu karboksyl–nanoklaster preferowane jest oddziaływanie atomu węgla z krawędzią nanoklastra utworzoną przez dwa atomy Ni. Taka konfiguracja jest najstabilniejsza dla nanoklustrów Cu₁₀Ni₃ oraz Cu₉Ni₄. Tryb wiązania karboksylu na monometalicznym nanoklastrze Ni₁₃ jest podobny do tego zaobserwowanego na wyjściowym układzie Cu₁₃.

Alternatywnym produktem pośrednim konwersji CO₂ jest mrówczan, który oddziałuje z nanoklastrem Cu₁₃ poprzez dwa atomy tlenu (Rysunek 6.6 c). Dla Cu₁₀Ni₃ i Cu₄Ni₉ gdzie atomy tlenu oddziałują z krawędzią nanoklastra, stabilność jest zbliżona niezależnie od rodzaju atomów tworzących krawędź. Podobne zjawisko zauważalne jest dla nanoklustrów z pięcioma atomami Cu, wiążących się atomami tlenu z krawędzią Ni–Ni lub Ni–Cu, lecz nie dla krawędzi Cu–Cu gdzie stabilność jest mniejsza o 0,3 eV. Dla pozostałych układów stabilność jest zróżnicowana od występowania oddziaływania z Ni, gdzie kompleksy są trwalsze im oddziaływanie jest silniejsze.



Rysunek 6.7: Analizowane ścieżki dwustopniowej elektroredukcji CO₂. Dysocjacja COOH uniemożliwia jednoetapowe wytworzenie HCOOH, ze względu na zerwanie jednego z wiązań C–O. Ścieżka ta została oznaczona kolorem czerwonym.

Zgodnie z estymacją modelu uczenia maszynowego, ścieżka redukcji CO₂ poprzez karboksyl, dla każdego z badanych nanoklustrów jest niekorzystna. W Tabeli 6.1 przedstawiono energie kompleksów reagentów z nanoklastrem, które potwierdzają tę zależność – w większości przypadków, HCOO[–] jest stabilniejsze od –COOH. Wyjątek stanowi model nanoklastra Cu₁₂Ni₁ gdzie oba reagenty wykazują zbliżoną stabilność – różnica 0,07 eV jest w granicach dokładności DFT [187].

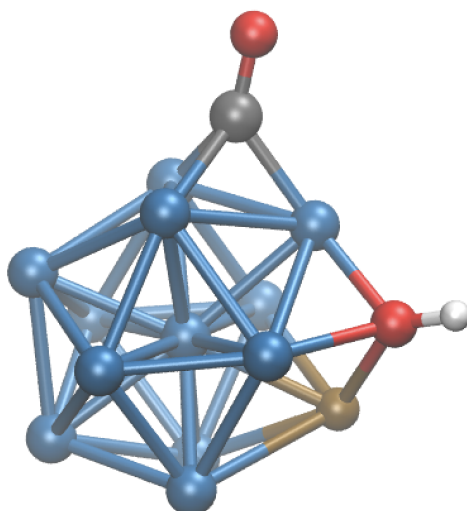
Najmniejsze zróżnicowanie energetyczne pomiędzy zaadsorbowanymi reagentami jest widoczne dla Cu₁₀Ni₃ oraz Ni₁₃. W przypadku nanoklastra Cu₁₀Ni₃ różnica wynosi 0,15 eV ($E_{\text{HCOO}} = -0,28$ eV vs. $E_{\text{COOH}} = -0,13$ eV). Natomiast dla Ni₁₃ różnica wynosi 0,34 eV ($E_{\text{HCOO}} = -0,72$ eV vs. $E_{\text{COOH}} = -0,38$ eV). Dla pozostałych nanoklustrów różnice te są znacznie większe i mogą zbliżać się nawet do 1 eV jak ma to miejsce dla układu Cu₈Ni₅, gdzie $E_{\text{HCOO}} = -0,53$ eV vs. $E_{\text{COOH}} = 0,46$ eV.

Najistotniejszą obserwacją tej części analizy jest możliwość dysocjacji grupy karboksylowej zgodnie z równaniem: –COOH → –CO + –OH. Zostało to zaobserwowane na wszystkich układach i było korzystne z punktu widzenia termodynamiki. Prowadzi to do istotnych wniosków

Tabela 6.1: Stabilność termodynamiczna reagentów dla nanoklasterów CuNi o różnym składzie z uwzględnieniem dysocjacji COOH. Kolorem zielonym oznaczono najstabilniejsze struktury, kolorem czerwonym najmniej trwale.

Skład nanoklastra			Reagent		Produkt	
Ni	Cu	CO...OH	COOH	HCOO ⁻	CO	HCOOH
0	13	-1,00	0,20	-0,63	-0,22	0,23
1	12	-0,89	-0,80	-0,73	-0,81	-0,15
2	11	-1,19	0,37	-0,50	-0,61	0,61
3	10	-1,31	-0,13	-0,28	-0,72	0,49
4	9	-1,56	-0,12	-0,55	-0,70	0,49
5	8	-1,22	0,46	-0,53	-0,45	0,74
6	7	-1,48	0,00	-0,79	-0,75	0,40
7	6	-1,13	0,07	-0,65	-0,40	0,61
8	5	-0,99	0,09	-0,44	-0,46	0,37
9	4	-1,21	0,01	-0,54	-0,50	0,38
10	3	-1,05	0,19	-0,52	-0,52	0,41
11	2	-1,00	0,33	-0,57	-0,53	0,41
12	1	-1,19	0,07	-0,73	-0,46	0,30
13	0	-1,49	-0,38	-0,72	-1,43	-0,03

w postaci niezgodności ze ścieżkami reakcji przyjętymi w części dotyczącej uczenia maszynowego, w której nie przewidziano takiej możliwości. Wobec tego należy uznać, że model uczenia maszynowego jest niekompletny i przewidziane przez niego ścieżki reakcji nie są prawidłowe. Jednakże, co istotne, na podstawie wyników uczenia maszynowego dla wszystkich pozostałych układów określono, że skład nanoklastra jest parametrem o większej istotności niż rozmieszczenie atomów Cu i Ni. W dalszej części badań przyjęto zatem że parametry te będą miały analogiczny wpływ – skład nanoklastra będzie ważniejszym czynnikiem niż rozmieszczenie atomów również dla oddziaływań z -CO i -OH.



Rysunek 6.8: Konfiguracja cząsteczki CO i grupy OH na Cu₁₂Ni₁.

Co istotne, układy z $-\text{CO}$ i $-\text{OH}$ charakteryzują się znacznie większą stabilnością niż te z karboksylem i mrówczanem. Wartości w Tabeli 6.1 wskazują, że są one najbardziej stabilne spośród wszystkich badanych układów. Jest to najprawdopodobniej spowodowane silnym oddziaływaniem karbonylu z nanoklastrem, co jest zgodne z dostępną literaturą [189, 190].

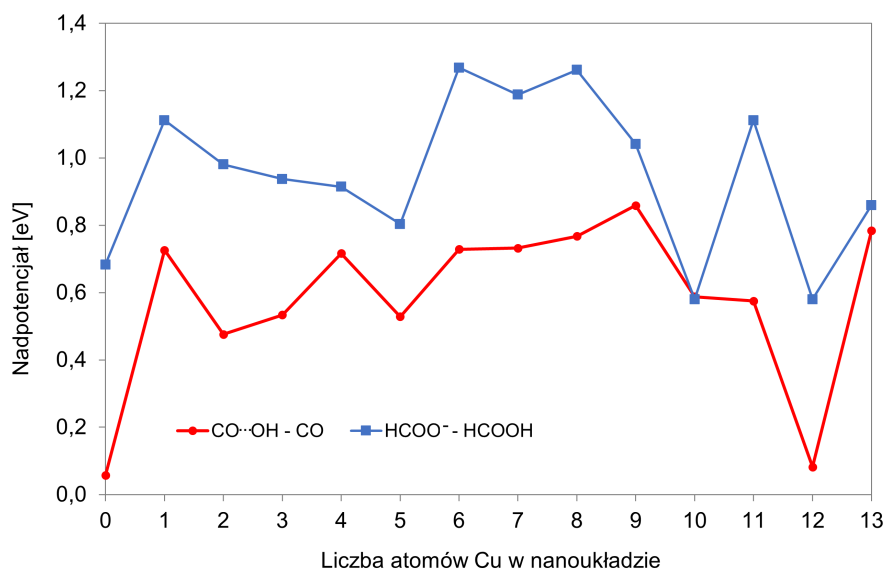
Odmienny tryb wiązania zaobserwowano dla nanoklastra $\text{Cu}_1\text{Ni}_{12}$ gdzie grupa $-\text{OH}$ oddziałuje z tym samym atomem Ni, który wiąże się z $-\text{CO}$. Hydroksyl w przeciwieństwie do pozostałych przypadków oddziałuje tu ze ścianą utworzoną przez 2 atomy Ni i jeden atom Cu. Przedstawiono to na Rysunku 6.8. Również i w przypadku kwasu mrówkowego, gdzie cząsteczka oddziałuje poprzez wolny tlen (Rysunek 6.6 f) z jednym – wierzchołkowym – atomem Ni lub Cu, kompleksy HCOOH z nanoklastrem zawierającym Ni są termodynamicznie bardziej stabilne w porównaniu do układów o czystej miedzi – różnica w energii wynosi około 0,3 eV.

Największa różnica w energii układu dla $-\text{COOH}$ oraz jej formy zdysocjowanej została zaobserwowana dla Cu_5Ni_8 i wynosi około 1,68 eV ($E_{\text{CO}\cdots\text{OH}} = -1,22$ eV vs. $E_{\text{COOH}} = 0,46$ eV), podczas gdy najmniejsza – równa 1,08 eV – dla Cu_5Ni_8 ($E_{\text{CO}\cdots\text{OH}} = -0,99$ eV vs. $E_{\text{COOH}} = 0,09$ eV). Można zatem stwierdzić, że dla tych konkretnych przypadków, skład nanoklastra ma istotne znaczenie na stabilność układów, gdzie lepszym rozwiązaniem jest układ z większą liczbą miedzi.

Zgodnie z Rysunkiem 6.6 d, na nanoklastrze Cu_{13} $-\text{CO}$ oddziałuje ze ścianą tworzoną przez trzy atomy Cu, natomiast grupa $-\text{OH}$ wiąże się z jednym wierzchołkowym atomem Cu. Podobnie jak w przypadku poprzednich struktur, oddziaływanie C–Ni jest bardziej preferowane termodynamicznie niż oddziaływanie O–Ni. Przy wzroście zawartości Ni w nanoklastrze nie zaobserwowano zmian w trybie wiązania karbonylu. Przykładowo dla układu gdzie obecne są minimum trzy atomy Ni, preferowane jest oddziaływanie węgla ze wszystkimi trzema atomami Ni. Obserwuje się tendencje do wydłużania wiązania C–Cu w układach, gdzie węgiel reaguje z niklem, przykładowo dla nanoklastra Cu_7Ni_6 z 2,03 Å na 2,81 Å.

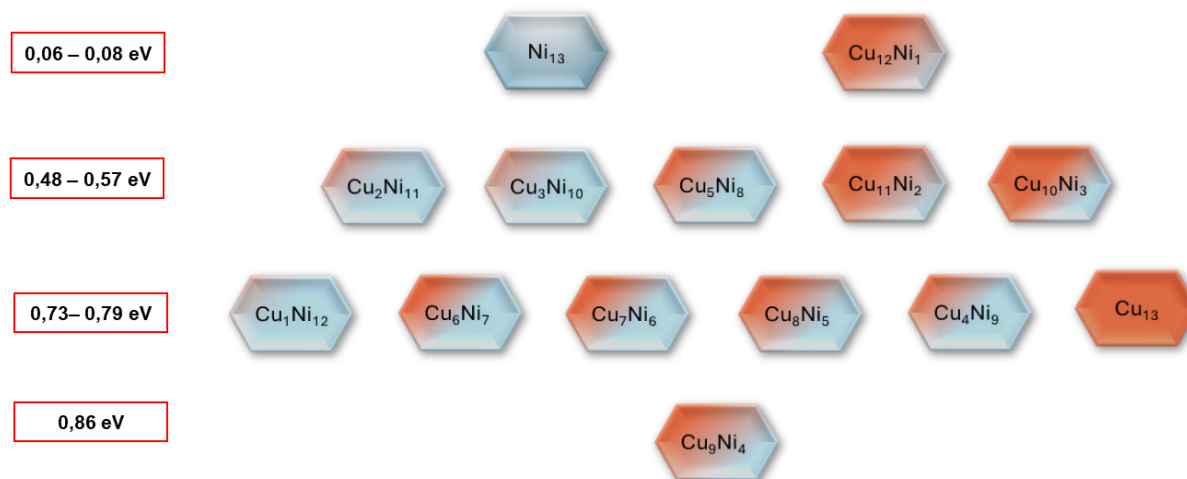
6.3.5 Elektroredukcja CO_2 z obliczeń DFT

Proces elektroredukcji analizowano zgodnie z założeniami procedury autorstwa grupy Nørskova [164], której szczegóły opisano w części teoretycznej dysertacji (Rozdział 4.4).



Rysunek 6.9: Wymagany nadpotencjał na ścieżce redukcji CO_2 do CO (kolor czerwony) i HCOOH (kolor niebieski) na badanych nanoklastrach

Pierwszy etap elektrokatalitycznej redukcji CO₂ do CO...OH jest procesem egzotermicznym i prowadzi do stabilizacji układu. Efekt ten jest najsłabszy dla układów: Cu₁₂Ni₁ ($\Delta G = -0,89$ eV), Cu₅Ni₈ ($\Delta G = -0,99$ eV) oraz Cu₁₃ i Cu₂Ni₁₁ ($\Delta G = -1,00$ eV). Najsilniejszy efekt zaobserwowano dla nanoklasterów Ni₁₃ oraz Cu₇Ni₆, gdzie ΔG wyniosła odpowiednio -1,48 eV i -1,49 eV.



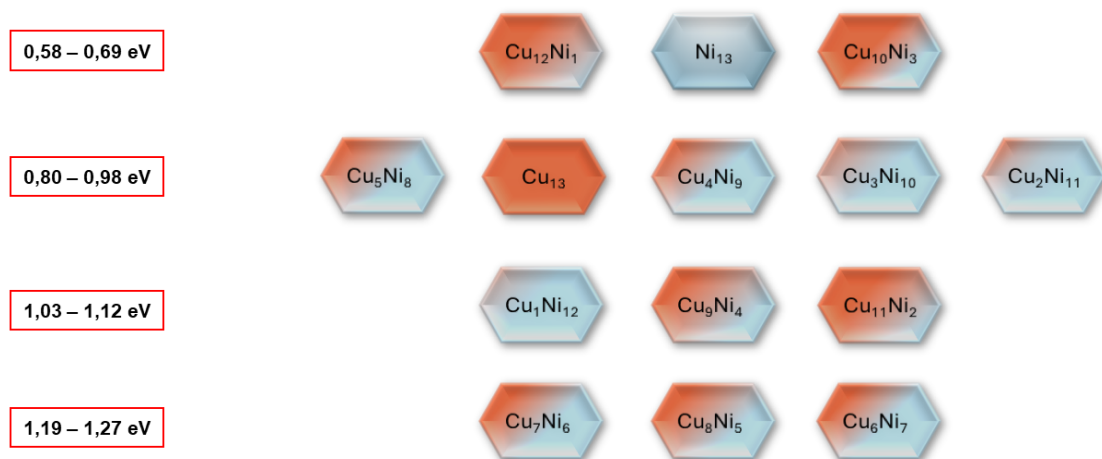
Rysunek 6.10: Segregacja nanoklasterów w reakcji redukcji CO₂ do CO ze względu na wymagany potencjał.

Kolejnym etapem jest przeniesienie H⁺/e⁻ na grupę -OH połączone z oddysocjowaniem cząsteczki H₂O, co jest procesem endotermicznym i stanowi etap limitujący dla całej reakcji. Wymagany nadpotencjał dla ścieżek w zależności od stosunku Cu:Ni w nanoklastrze, przedstawiono na Rysunku 6.10.

Wyniki wskazują, że najniższym nadpotencjałem charakteryzują się Ni₁₃ oraz Cu₁₂Ni z η równym odpowiednio 0,06 eV i 0,08 eV. Wyróżnione układy mają skład stosunkowo jednorodny, co może wskazywać, że monometaliczne nanoklastry są bardziej aktywne w elektroredukcji CO₂. Jednakże, ta obserwacja nie jest zgodna ze stosunkowo wysokim nadpotencjałem dla układu Cu₁₃, gdzie jego wartość jest o 0,7 eV większa niż dla nanoklastra Cu₁₂Ni₁. W przeciwieństwie do tego, na nanoklastrach Ni₁₃ i Cu₁Ni₁₂ zamiana atomu Ni na Cu prowadzi do zwiększenia wymaganego nadpotencjału reakcji do 0,73 eV, w odróżnieniu do niskiej wartości 0,06 eV dla nanoklastra Ni₁₃.

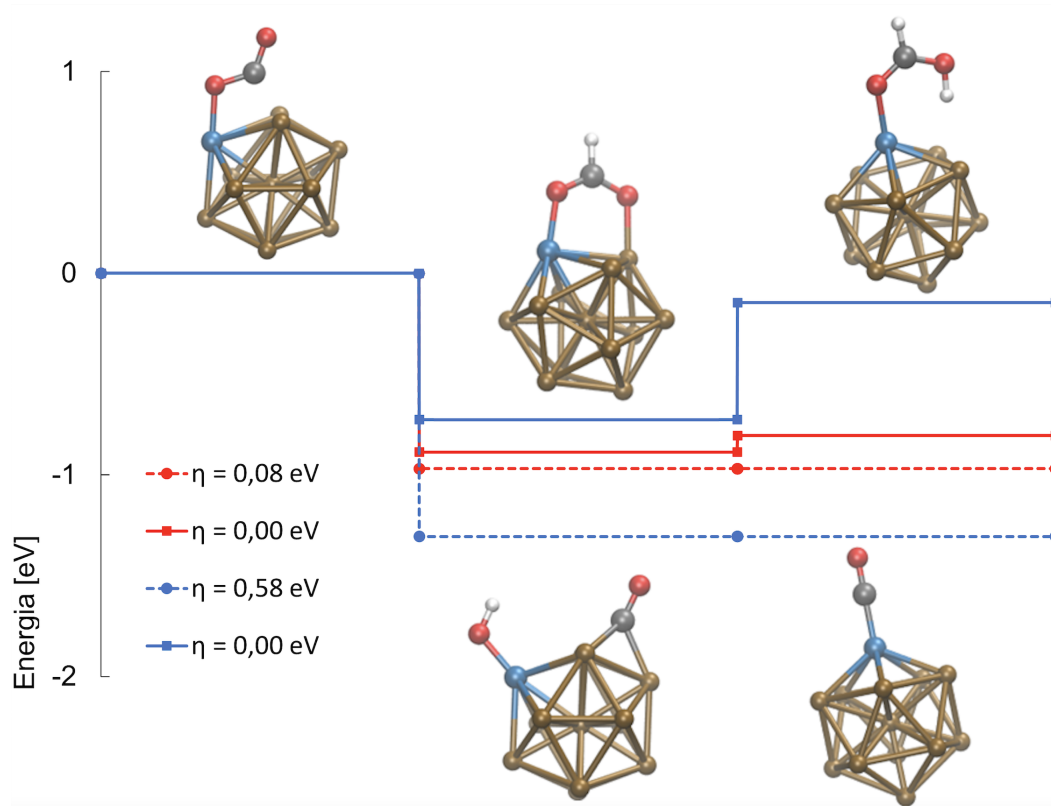
Dysocjacja jednego z wiązań C-O w grupie -COOH uniemożliwia bezpośrednie wytworzenie HCOOH. Potwierdzają to wyniki Klai i wsp. [185] oraz pracy Gautama i wsp. [191] gdzie wykazano, że nanoklaster Cu₁₃ o geometrii ikosaedru ma niską barierę aktywacji dla zerwania jednego z wiązań C-O, co skutkuje dysocjacją cząsteczki CO₂ na związane z powierzchnią -CO oraz tlen. Ze względu na większą preferencję dysocjacji niż uwodornienia -COOH, otrzymanie HCOOH poprzez karboksyl jest mało prawdopodobne – dlatego tę ścieżkę pominięto w analizie.

Alternatywną ścieżką elektroredukcji CO₂ jest ta prowadząca do kwasu mrówkowego poprzez HCOO⁻. Uwodornienie CO₂ do HCOO⁻ jest procesem egzotermicznym. Również w tym przypadku HCOO⁻ wykazuje mniejszą stabilność niż -CO i -OH. Wymagany nadpotencjał dla ścieżek w zależności od stosunku Cu:Ni w nanoklastrze, przedstawiono na Rysunku 6.11. Najkorzystniejszym układem z punktu widzenia oddziaływania z HCOO⁻ jest nanoklaster Cu₇Ni₆ ($\Delta G = -0,79$ eV) oraz Ni₁₃ ($\Delta G = -0,72$ eV). Zależność ta jest zgodna z preferowanymi układami dla oddziaływania z -CO i -OH. Dodatkowo dużą stabilność dla HCOO⁻ obserwuje się również na układach Cu₁₂Ni₁ oraz CuNi₁₂, gdzie ΔG wynosi -0,73 eV. Obecność jednego atomu Ni lub Cu w otoczeniu innego metalu może wykazać znaczną stabilność w przypadku HCOO⁻.



Rysunek 6.11: Segregacja nanoklustrów w reakcji redukcji CO_2 do HCOOH ze względu na wymagany potencjał.

Dla nanoklastra $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$ zaobserwowano interesującą zależność, gdzie jego oddziaływanie z $-\text{CO}$ i $-\text{OH}$ prowadzi do najniższej stabilności, natomiast jego wiązanie z HCOO^- jest najbardziej korzystne termodynamicznie, zapewniając jedną z najwyższych stabilności kompleksu HCOO^- – nanoklaster spośród badanych układów. Różnica pomiędzy stabilnością obu reagentów jest niewielka i wynosi 0,16 eV. Wskazuje to na możliwą konkurencję między ścieżkami i może doprowadzić do uzyskania HCOOH jednakże z niską selektywnością.



Rysunek 6.12: Porównanie wykresów energii swobodnej dla ścieżki dla redukcji CO_2 do CO (kolor czerwony) oraz HCOOH (kolor niebieski) na nanoklastrze $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$.

Podobnie jak w przypadku wytworzenia CO, w ścieżce poprzez HCOO^- to drugi etap limituje efektywność procesu. Najniższą wartość nadpotencjału otrzymano dla Cu_{12}Ni , gdzie η wynosi 0,58 eV. Innymi korzystnymi układami są Ni_{13} gdzie $\eta = 0,68$ eV oraz $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_3$ z $\eta = 0,69$ eV. Na Rysunku 6.12 przedstawiono profil energetyczny dla wytworzenia karbonylu i kwasu mrówkowego na najbardziej preferowanym nanoklastrze Cu_{12}Ni .

6.4 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania dotyczące elektroredukcji CO_2 na nanoklastkach $\text{Cu}_n\text{--Ni}_{13-n}$. Analiza danych pozwala stwierdzić, że na wszystkich badanych nanoklastkach, układ $\text{CO}\cdots\text{OH}$ jest z termodynamicznego punktu widzenia bardziej preferowany niż $-\text{COOH}$. Ścieżka poprzez $-\text{CO}$ jest optymalnym mechanizmem redukcji CO_2 z najmniejszym wymaganym nadpotencjałem na poziomie 0,06 – 0,08 eV. Takie wartości otrzymano dla nanoklastków Ni_{13} oraz Cu_{12}Ni . Zależność ta jest dobrze widoczna na profilach energetycznych reakcji prowadzących do wytworzeniem $-\text{CO}$ oraz HCOOH na $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$, gdzie obserwuje się najniższe nadpotencjały dla obu reakcji (Rysunek 6.12). Ponieważ otrzymany w wyniku procesu karbonyl jest związany z nanoklastrem, nie można wykluczać dalszej jego konwersji, przykładowo do CH_3OH [192] lub innych wysokowartościowych związków $\text{C}_1\text{--C}_3$ [193]. Omawiany mechanizm nie został przewidziany w analizie modelu uczenia maszynowego, więc bezpośrednie porównanie wymaganych nadpotencjałów jest niemożliwe. Zamiast tego, możemy ocenić ścieżkę poprzez HCOO^- , uwzględnioną w obu analizach. Wnioski oparte na obliczeniach DFT sugerują, że model uczenia maszynowego zawyżył wymagany nadpotencjał średnio o 0,4–0,5 eV.

Jako najważniejsze czynniki wpływające na stabilność termodynamiczną układu należy uznać skład katalizatorów. Zaobserwowano ponadto silniejsze oddziaływania reagentów z Ni względem Cu. Jest to spójne z obserwacjami opisanymi w Rozdziale 7, gdzie oddziaływanie z Ni okazało się silniejsze. Z kolei oddziaływania reagentów z Cu są słabsze i układy takie charakteryzują się mniejszą stabilnością – średnio o około 0,7. Sugeruje to, że obecność Ni w układzie katalitycznym sprzyja oddziaływaniu reagent – katalizator. Należy jednakże oczekiwać, że w przypadku nadmiernej stabilizacji produktów pośrednich, drugi etap będzie limitował proces w jeszcze większym stopniu.

Ponadto można zauważyć, że w przypadku nanoklastków Cu–Ni, układy składające się głównie z jednego metalu z niewielką domieszką drugiego mogą osiągnąć lepsze właściwości katalityczne. Niemniej jednak, brak wyraźnej zależności między ilością danego metalu a aktywnością nanoklastra w elektroredukcji CO_2 sugeruje, że obecność zarówno Cu, jak i Ni w nanomateriałach może znacząco wpływać na ich interakcje z reagentami. Dlatego można przyjąć, że efekt synergiczny między tymi metalami w katalizatorze ma znaczące znaczenie w procesie elektroredukcji CO_2 . Obserwacja ta nie jest całkowicie zgodna z wynikami modelu uczenia maszynowego – tam analiza istotności deskryptorów wykazała, że kluczową rolę w stabilizacji produktów pośrednich odgrywał skład nanoklastra. Można to wytłumaczyć niecałkowitym zapełnieniem pasma d układu, co jest cechą charakterystyczną dla metali bloku d . Dzięki temu przenoszenie elektronów między poszczególnymi miejscami jest łatwe. Niemniej jednak, bezpośrednie oddziaływania wewnątrz kompleksu reagent–nanoklastek nadal pozostają istotne.

Uzyskane wyniki są niezwykle istotne dla projektowania i optymalizacji nanomateriałów, gdzie zmiana proporcji składników może być kluczowa dla ich aktywności i selektywności katalitycznej. Na podstawie przygotowanych danych wyjściowych, stworzony model nauczania maszynowego, pozwolił odrzucić zmienne, które nie wykazały istotnego wpływu na aktywność w elektroredukcji CO_2 . Z tego względu w badaniach DFT nie brano pod uwagę rozmieszczenia atomów w nanoklastrze, skupiając się głównie na stosunku metali. Dodatkowo zaobserwowano

znaczącą rolę centralnego atom nanoklastra w przewidywaniu energii, mimo, że nie oddziałuje on bezpośrednio z produktami pośrednimi.

Zaproponowany model nauczania maszynowego pozwolił estymować energię kompleksów $\text{Cu}_n\text{Ni}_{13-n}$ bez optymalizacji ze średnim błędem 0,2–0,4 eV, mimo że wyniki zostały osiągnięte przy użyciu jedynie deskryptorów geometrycznych i stosunkowo prostych metod uczenia maszynowego. Uzyskana precyzja jest zadowalająca i porównywalna z wynikami osiągniętymi w analogicznych badaniach. Dodatkowa możliwość wykorzystania metod uczenia maszynowego w przewidywaniu energii kompleksów, pozwala uniknąć przeprowadzania zbędnych symulacji. W efekcie oszczędza się czas obliczeniowy w porównaniu z pełną optymalizacją wszystkich możliwych struktur. Błąd ten, jest jednak zbyt wysoki dla dokładnego określenia nadpotencjału w procesie.

Rozdział 7

Mechanizm redukcji CO₂ na CuNi/ZnO

Wyniki badań zaprezentowane w rozdziale zostały opublikowane jako: E. Dziadyk, J. Trawczyński, B.M. Szyja, The pathways of the CO₂ hydrogenation by NiCu/ZnO from DFT molecular dynamics simulations, Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2020, 100, 107677

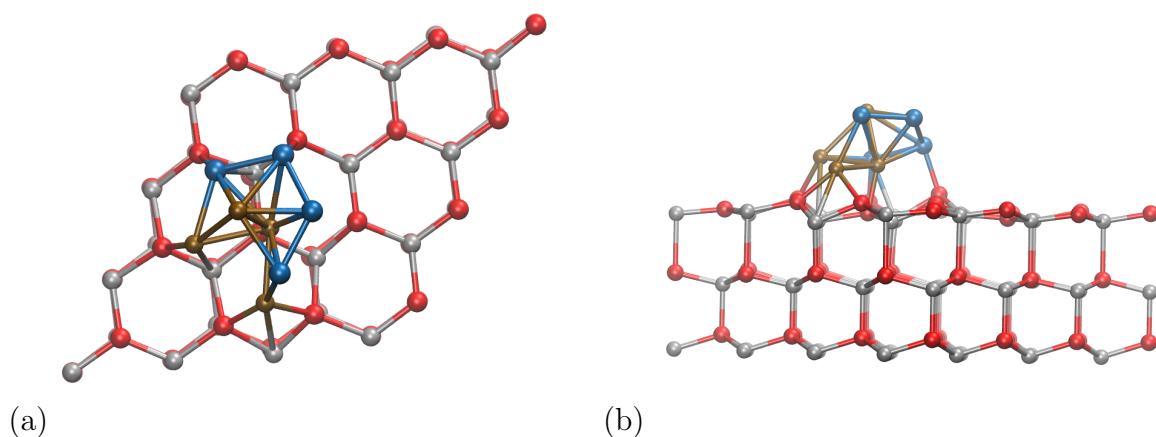
Pomimo intensywnych badań nad reaktywnością CO₂ na katalizatorach zawierających Cu/ZnO [1, 7, 48, 61], rola poszczególnych składników nie została jednoznacznie wyjaśniona. Zbiór prac teoretycznych grupy Marksa, rzuca więcej światła na złożoność sieci reakcji uwodornienia CO₂. Prace [89, 90] skupiają się na elektronowych i strukturalnych właściwości katalizatora Cu/ZnO i synergicznego połączenia nanoklastra Cu i nośnika ZnO.

W nawiązaniu do tego, w niniejszym rozdziale przedstawiono analizę badań określającą mechanizm katalitycznej 2-elektronowej redukcji CO₂ do HCOOH i CO z wykorzystaniem bimetalicznej fazy aktywnej Cu–Ni osadzonej na nośniku ZnO z wykorzystaniem metody Dynamiki Molekularnej na poziomie DFT. Oczekuje się, że bimetaliczny nanoklaster CuNi może wpłynąć na oddziaływanie CO₂ względem katalizatora opartego wyłącznie na Cu. Silniejsze interakcje mogą nastąpić przez wzajemne oddziaływanie metali składowych oraz ich zmienioną strukturę elektronową.

7.1 Model układu

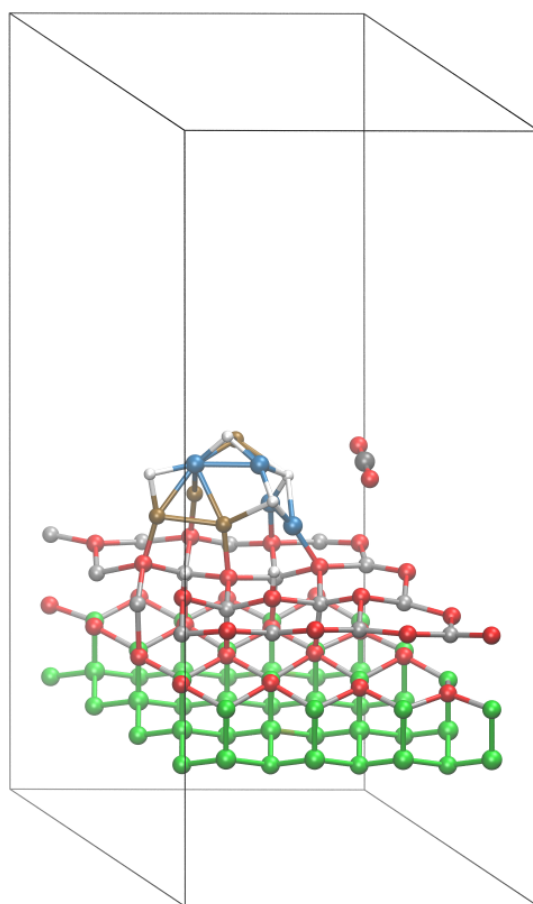
Model CuNi/ZnO jest funkcjonalnie zbliżony do systemów stosowanych przez grupę Marksa [89, 90]. Układ składa się z powierzchni ZnO oraz bimetalicznego nanoklastra Cu–Ni. Powierzchnia nośnika zbudowana jest z $4 \times 4 \times 3$ komórek elementarnych ZnO i jest periodyczna w kierunkach a i b . W celu zredukowania oddziaływania między obrazami powierzchni w kierunku c , dodano warstwę próżni o grubości około 18 Å nad ZnO. Warunki brzegowe zostały zastosowane poprzez użycie pudełka o wymiarach $12,997 \text{ Å} \times 12,997 \text{ Å} \times 30,822 \text{ Å}$ przy kątach $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$. Podczas optymalizacji i symulacji MD pozycje atomów Zn i O w trzech dolnych warstwach (spośród łącznej liczby sześciu) powierzchni zostały unieruchomione. Geometria CuNi/ZnO jest przedstawiona na Rysunku 7.1.

Nanoklaster składa się z czterech atomów Cu i czterech atomów Ni, które początkowo miały strukturę sześcianu. W wyniku oddziaływania z tlenkiem cynku, nanoklaster CuNi utracił symetryczną budowę, a atomy leżące najbliżej powierzchni (trzy atomy Cu i dwa atomy Ni) utworzyły wiązania kowalencyjne z tlenami powierzchni. Dla ułatwienia porównania wyników z pracami grupy Marksa, do dalszych analiz wykorzystano ośmioatomowy nanoklaster, o największej sta-



Rysunek 7.1: Model CuNi/ZnO po optymalizacji, z perspektywy (a) górnej i (b) bocznej. Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – Zn, oraz czerwonym – O.

bilności. Stosunek Cu do Ni 1:1 został wybrany tak, aby uwzględnić wpływ niklu w procesie, jednakże zachować też wpływ miedzi.



Rysunek 7.2: Model CuNi/ZnO wykorzystany w symulacjach. Poszczególne atomy są reprezentowane przy użyciu odpowiednich kolorów: brązowy – Cu, niebieski – Ni, szary – Zn, czerwony – O oraz biały – H. Unieruchomione warstwy ZnO zostały zaznaczone za pomocą zielonego koloru.

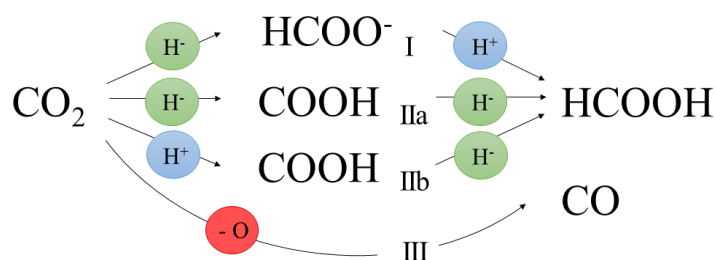
Do badanego układu w bliskiej odległości od nanoklastera wprowadzono trzy cząsteczki H_2 oraz jedną cząsteczkę CO_2 . W wyniku ponownej optymalizacji, atomy cząsteczek H_2 zostały

zlokalizowane w odległości od 1,15 Å do 2,16 Å od nanoklastra CuNi. Na koniec przeprowadzono krótką (1 ps) symulację MD bez narzucania ograniczeń odległości, aby zrównoważyć układ przed głównym procesem. Model wykorzystany w badaniach składa się ze 113 atomów, a jego geometria jest przedstawiona na Rysunku 7.2.

7.2 Opis metody

W celu zbadania przebiegu reakcji CO₂ na Cu₄Ni₄/ZnO wykorzystano metodę Dynamiki Molekularnej na poziomie DFT. Wszystkie obliczenia przeprowadzono za pomocą modułu Quickstep programu CP2K w wersji 5.0 [194]. Do opisu energii układu zastosowano uogólnione przybliżenie gradientowe w postaci funkcjonału Perdewa, Burke’a i Ernzerhofa (PBE) [145]. Wykorzystano bazę funkcyjną MOLOPT z podwójnym wykładnikiem i funkcjami polaryzacyjnymi (DZVP) [195], a także z dodatkowej bazy fal płaskich o wartości energii odcięcia (*cutoff*) 450 eV. W trakcie symulacji MD zastosowano zespół NVT, utrzymując temperaturę na poziomie 298 K, kontrolowaną przez termostat Nosé-Hoovera [196]. Krok czasowy ustalono na 1,0 fs. Układ był na tyle duży, że do opisu strefy Brillouina wystarczyło wykorzystanie jedynie punktu Γ .

Opisane wyniki obejmują trzy istotne ścieżki reakcji: uwodornienie CO₂ do HCOOH poprzez mrówczan (HCOO⁻) i karboksyl (COOH) oraz dysocjację CO₂ do -CO. Dla każdego mechanizmu przyjęto, że wodorek związany z nanoklastrem lub proton związany z powierzchnią może być przeniesiony na cząsteczkę reagenta. Takie podejście pozwoliło na rozpatrywanie kilku alternatywnych możliwości zajścia badanej reakcji (7.3).



Rysunek 7.3: Schemat reakcji konwersji CO₂ na katalizatorze CuNi/ZnO

Z uwagi na spodziewaną wysoką barierę przeniesienia protonu z utworzeniem HCOO⁻, ta opcja została wykluczona. Jedyną zbadaną ścieżką prowadzącą poprzez HCOO⁻ było przeniesienie wodorku z nanoklastra na atom C, a następnie protonu na atom O. Dodatkowo rozważono dwie potencjalne ścieżki z wytworzeniem COOH: przez przeniesienie protonu z powierzchni ZnO na tlen cząsteczki CO₂, a następnie przeniesienie wodorku, co prowadziło do powstania HCOOH. Jako alternatywną opcję zbadano podobne przeniesienia, ale w odwrotnej kolejności – najpierw przeniesienie wodorku, a następnie protonu.

Reaktywność układu została zbadana z wymuszoną stopniową zmianą odległości (ang. *Constrained MD*), gdzie sukcesywnie modyfikowano długość wiązań między reagującymi atomami z szybkością 0,1 Å/ps. W przypadku uwodornienia, stopniowo zmieniana była odległość między atomami C–H oraz H–O, aż osiągnęły odpowiednio 1,2 Å oraz 1,0 Å. Po uzyskaniu ostatecznych produktów uwodornienia, ograniczenia zostały usunięte (z wyjątkiem trzech dolnych warstw ZnO), a symulacje były kontynuowane bez żadnych ograniczeń przez około 2,5 ps w celu określenia stabilności produktów końcowych. Symulacja procesu uwodornienia CO₂ trwała od 50 do 73 ps, w zależności od pierwotnej odległości ditlenku węgla od centrum aktywnego.

Dla dysocjacji CO₂ wydłużano sukcesywnie jedno z wiązań C–O do wartości powyżej 2,3 Å.

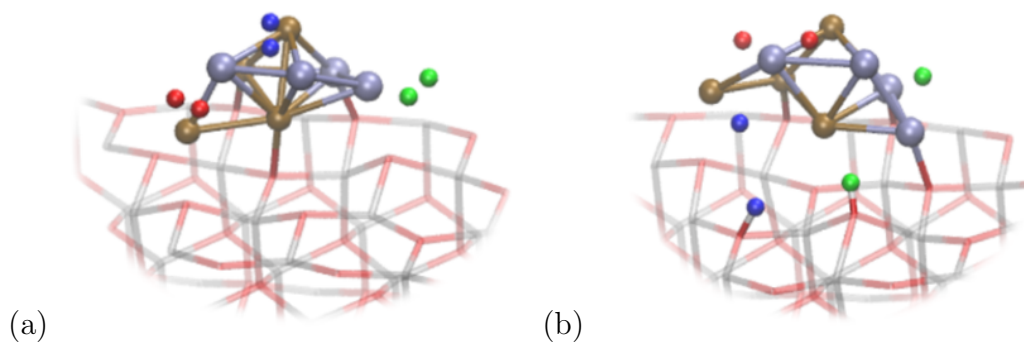
Po osiągnięciu zamierzonej odległości, ograniczenie zostało usunięte, a symulacje kontynuowano przez około 2,5 ps. Całkowity czas symulacji redukcji CO₂ wynosił od 49 do 67 ps.

W przeciwieństwie do statycznego podejścia badania reaktywności, wszystkie omawiane geometrie pochodzą z symulacji MD. Z tego powodu geometrie stanów przejściowych nie są potwierdzone przez pojedynczą częstotliwość urojoną, a struktury TS i odpowiadające im energie aktywacji są przybliżone. W celu wygenerowania statystycznie istotnego zestawu danych, dla każdej ścieżki przeprowadzono 10 serii symulacji, co dało łącznie 40 trajektorii. Średnie energie związane z najwyższym punktem w profilu energetycznym zostały przyjęte jako wartość energii aktywacji dla danego etapu.

7.3 Analiza wyników i dyskusja

Klaster Cu₄Ni₄ jest strukturą dynamiczną, co wynika z jego niewielkich rozmiarów i silnego oddziaływania z powierzchnią ZnO. W trakcie symulacji MD, zachodzi zmiana geometrii nanoklastra, w wyniku której Cu migruje najczęściej w pobliże ZnO. Obserwacja ta jest zbieżna z opisaną przez Austina i wsp. [4]. Dodatkowo istnieje znacząca różnica w ładunkach cząstkowych atomów metali, gdzie atomy Ni mają tendencje do redukcji o około 0,3 e, natomiast Cu utlenia się o około 0,2 e względem obojętnych atomów.

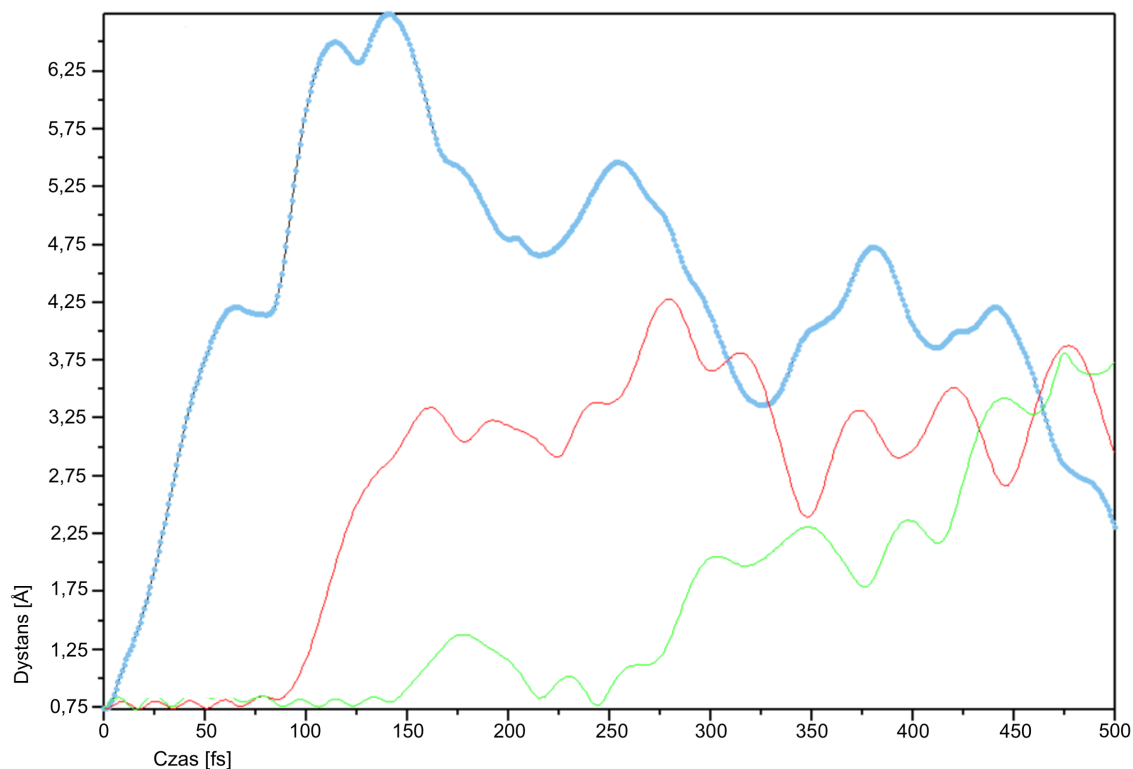
Ścieżki reakcji założone w niniejszej części pracy obejmują wstępną chemisorpcję wodoru na nanoklastrze CuNi. Po wprowadzeniu trzech cząsteczek H₂ do systemu, zaobserwowano szybką dysocjację H₂, w wyniku której powstały cztery wodorki związane z CuNi – trzy z atomami Ni i jeden z atomem Cu, oraz dwa protony związanych z tlenowymi atomami powierzchni ZnO. Rozlokowanie atomów wodorów w stanie wyjściowym oraz po dysocjacji przedstawiono na Rysunku 7.4.



Rysunek 7.4: Rozmieszczenie atomów H (a) w początkowej konfiguracji oraz (b) po procesie dysocjacji.

Ponadto, na Rysunku 7.5 zilustrowano odległość między atomami H w cząsteczce H₂ podczas trwania symulacji MD. Początkowa długość wiązania H–H wynosiła 0,74 Å, co odpowiada cząsteczce H₂. Kolorem niebieskim oznaczono krzywą odpowiadającą cząsteczce H₂, umiejscowionej najbliżej nanoklastra Cu₄Ni₄. Widoczne jest, że ta właśnie cząsteczka ulega dysocjacji najwcześniej. W końcowych etapach symulacji, odległości między atomami H a CuNi utrzymały się na względnie stałym poziomie, nie ulegając istotnym zmianom, co wskazuje na częściową stabilizację układu.

Zaobserwowane zjawisko ma podobny charakter do efektu *spill-over* wodoru [197, 198]. W czasie trwania symulacji system pozostał stabilny, z wodorkami i protonami utrzymującymi



Rysunek 7.5: Zmiany odległości między atomami H w cząsteczce H₂ w czasie trwania symulacji. Kolory krzywych są przyporządkowane do kolorów atomów H₂ na Rysunku 7.4

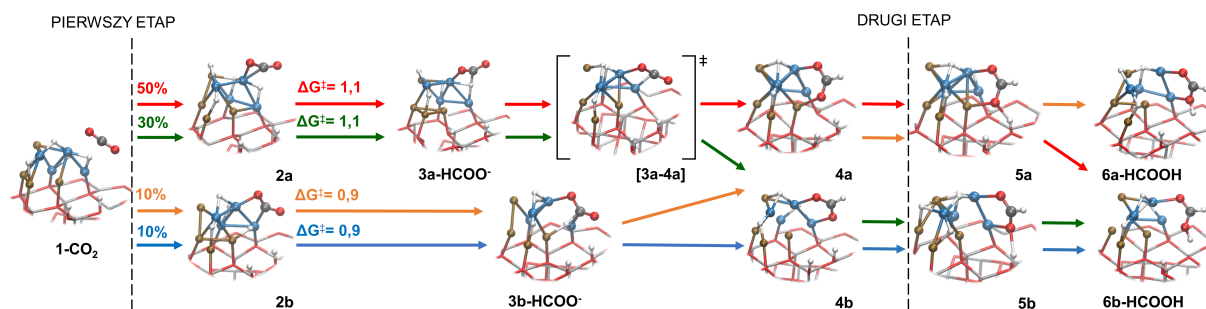
niewielkie odległości od nanoklastra i powierzchni. Uznano go zatem za odpowiedni do dalszych badań.

Poniżej przedstawiono geometrie charakterystycznych układów oraz odpowiadające im profile energetyczne dla wszystkich analizowanych ścieżek. Dla przejrzystości, trajektorie otrzymane dla podobnych produktów pośrednich zostały zebrane i omówione na jednym przykładzie.

7.3.1 Uwodornienie CO₂ do HCOOH poprzez HCOO⁻

Na podstawie otrzymanych wyników można wyróżnić cztery główne ścieżki konwersji CO₂, oznaczone na rysunku (7.6) kolorem czerwonym, niebieskim, zielonym oraz pomarańczowym. Rysunek 7.7 przedstawia odpowiadające ścieżkom wykresy energii potencjalnej. Ze względu na dużą początkową odległość między CO₂ a CuNi, wszystkie analizowane ścieżki wykazują podobną początkową charakterystykę. Proces uwodornienia rozpoczyna się od utworzenia kompleksu η^2 na wierzchołku nanoklastra CuNi, gdzie atomy O i C oddziałują z atomem Ni (struktura **2a**) lub z dwoma atomami Ni na krawędzi CuNi (struktura **2b**). W obu przypadkach zauważalna jest geometryczna aktywacja cząsteczki CO₂, która prowadzi do przejścia od formy liniowej do zgiętej cząsteczki CO₂ [4, 199]. Kąt pomiędzy wiązaniami O–C–O w tym układzie wynosi 155° i 145° odpowiednio dla struktur: **2a** i **2b**.

Kolejny etap to utworzenie HCOO⁻. W ośmiu z dziesięciu trajektorii (ścieżki oznaczone kolorem czerwonym i zielonym), gdzie powstaje kompleks η^2 zaobserwowano, że HCOO⁻ jest zorientowany w kierunku wierzchołka Ni jednym z atomów tlenu. W tej strukturze woderek ulokowany jest pomiędzy kolejnym atomem Ni a atomem C (geometria **3a-HCOO⁻**). Produkt pośredni charakteryzuje się kątem O-C-O wynoszącym około 138°. Płaszczyzna mrówczanu jest zorientowana prostopadle do atomu Ni na krawędzi nanoklastra. Odległości między atomami



Rysunek 7.6: Wizualizacja ścieżek w mechanizmie uwodornienia CO_2 do HCOOH poprzez HCOO^- . Ścieżki oznaczone są kolorem: czerwonym, niebieskim, zielonym oraz pomarańczowym. Procenty powyżej strzałki wskazują częstość występowania danej ścieżki we wszystkich trajektoriach.

C i H w HCOO^- wynoszą $1,36 \text{ \AA}$, a odległość między Ni i H przyjmuje wartość $1,69 \text{ \AA}$.

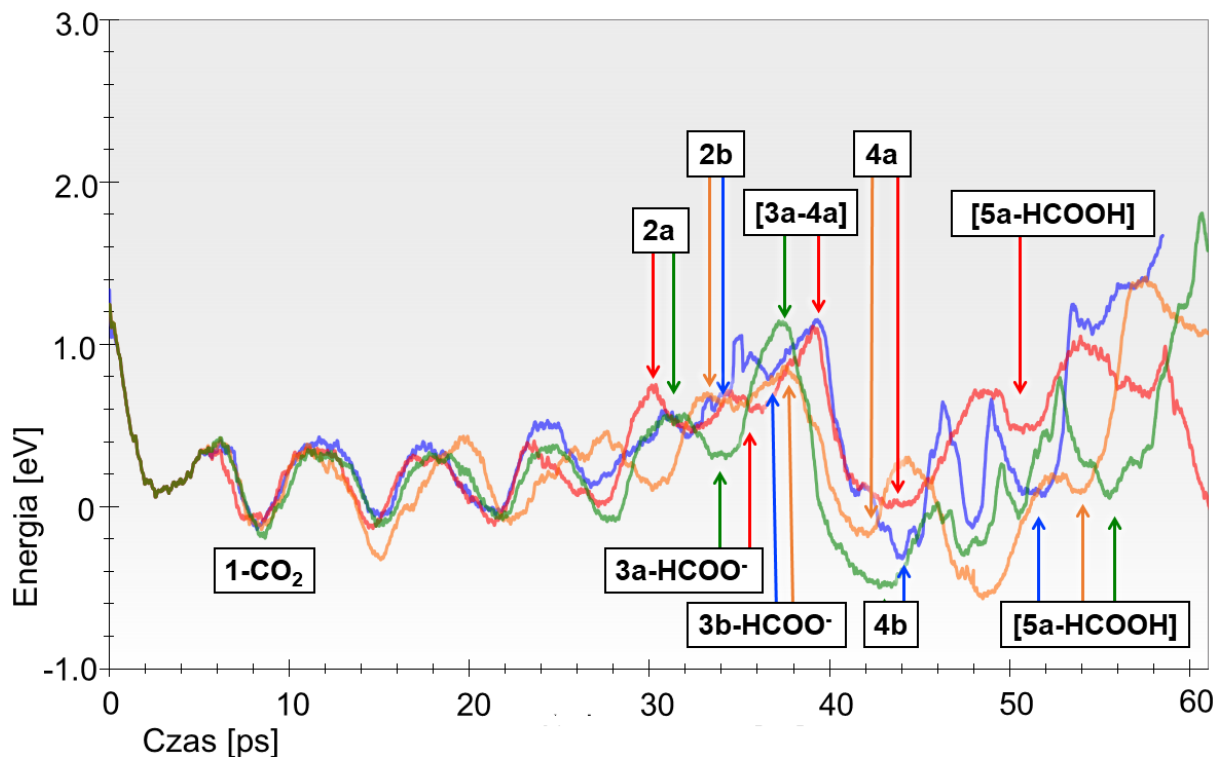
W ścieżkach oznaczonych kolorem pomarańczowym i niebieskim, wodorek jest ułożony bocznie w stosunku do nanoklastra (**3b-HCOO⁻**). Atomy węgla i tlenu są związane z atomami Ni nanoklastra. W tym układzie kąt O-C-O wynosi 127° , odległość między atomami C-H jest równa $1,42 \text{ \AA}$ a pomiędzy niklem a atomami H wynosi $1,37 \text{ \AA}$. Po utworzeniu HCOO^- , system trafia w płytkie minimum energii potencjalnej, co najprawdopodobniej jest wynikiem oddziaływania pomiędzy wolnym atomem tlenu z HCOO^- oraz protonem związanym z powierzchnią ZnO (ścieżki oznaczone kolorem czerwonym, niebieskim i pomarańczowym na Ilustracji 7.7). W przypadku, gdzie opisane oddziaływanie nie występuje, stabilność produktu pośredniego jest pomijalnie mała (około $0,1 \text{ eV}$).

We wszystkich badanych ścieżkach HCOO^- ulega rotacji, w wyniku której mrówczan łączy się z nanoklastrem poprzez dwa atomy tlenu. Transformacja wiąże się z wysoką barierą energetyczną – dla **2a** $\rightarrow$ [**3a-4a**] wynosi ona $\Delta G^\ddagger = 1.1 \text{ eV}$. Alternatywnie, w ścieżkach gdzie HCOO^- jest bocznie związane z nanoklastrem, rotacja CO_2 zachodzi jednocześnie z tworzeniem się HCOO^- , co zmniejsza barierę energetyczną – dla **3b-HCOO⁻** $\Delta G^\ddagger = 0,9 \text{ eV}$.

Po rotacji, pojawiają się nowe rodzaje oddziaływania między HCOO^- a nanoklastrem. W jednym przypadku oba atomy O w HCOO^- oddziałują z dwoma różnymi atomami Ni na krawędzi nanoklastra (ścieżka zielona i niebieska oznaczone na Rysunku 7.7). Alternatywną opcją jest utworzenie wiązania między HCOO^- a jednym atomem Cu i jednym atomem Ni (ścieżka oznaczona na czerwono i pomarańczowo). Można zauważyć, że HCOO^- z dwoma atomami tlenu zwróconymi ku dwóm atomom Ni (geometria **4b**) jest bardziej stabilny niż związany z jednym Ni i jednym Cu (geometria **4a**) o około $0,4 \text{ eV}$. Omawiane zjawisko jest zgodne z obserwacjami dotyczącymi HCOO^- związanego z powierzchnią Ni(111) [35].

Końcowym etapem procesu jest utworzenie cząsteczki kwasu mrówkowego, co jest widoczne we wszystkich dziesięciu ścieżkach. Krok ten jest łatwy, ze względu na ułożenie HCOO^- względem CuNi/ZnO. Oddziaływanie z nanoklastrem jest stosunkowo silne, HCOO^- znajduje się w bliskiej odległości od H^+ z powierzchni ZnO. HCOO^- może tworzyć wiązanie zarówno z atomami Cu, jak i Ni, co zostało zaobserwowane na tym etapie. Oddziaływanie z miedzią jest stosunkowo słabe, a wiązanie Cu-O dysocjuje po około 48 ps (ścieżka oznaczona na czerwono) oraz 45 ps (ścieżka oznaczona na pomarańczowo). Dzięki stabilnemu wiązaniu HCOO^- z wierzchołkowym atomem Ni we wszystkich przypadkach, można zauważyć taką samą koordynację kwasu mrówkowego z drugim atomem Ni nanoklastra. Obserwacja ta dotyczy ścieżki pomarańczowej i jednej trajektorii w ścieżce czerwonej. W pozostałych przypadkach HCOOH tworzy wyłącznie wiązanie z wierzchołkiem nanoklastra zawierającym pojedynczy tlen.

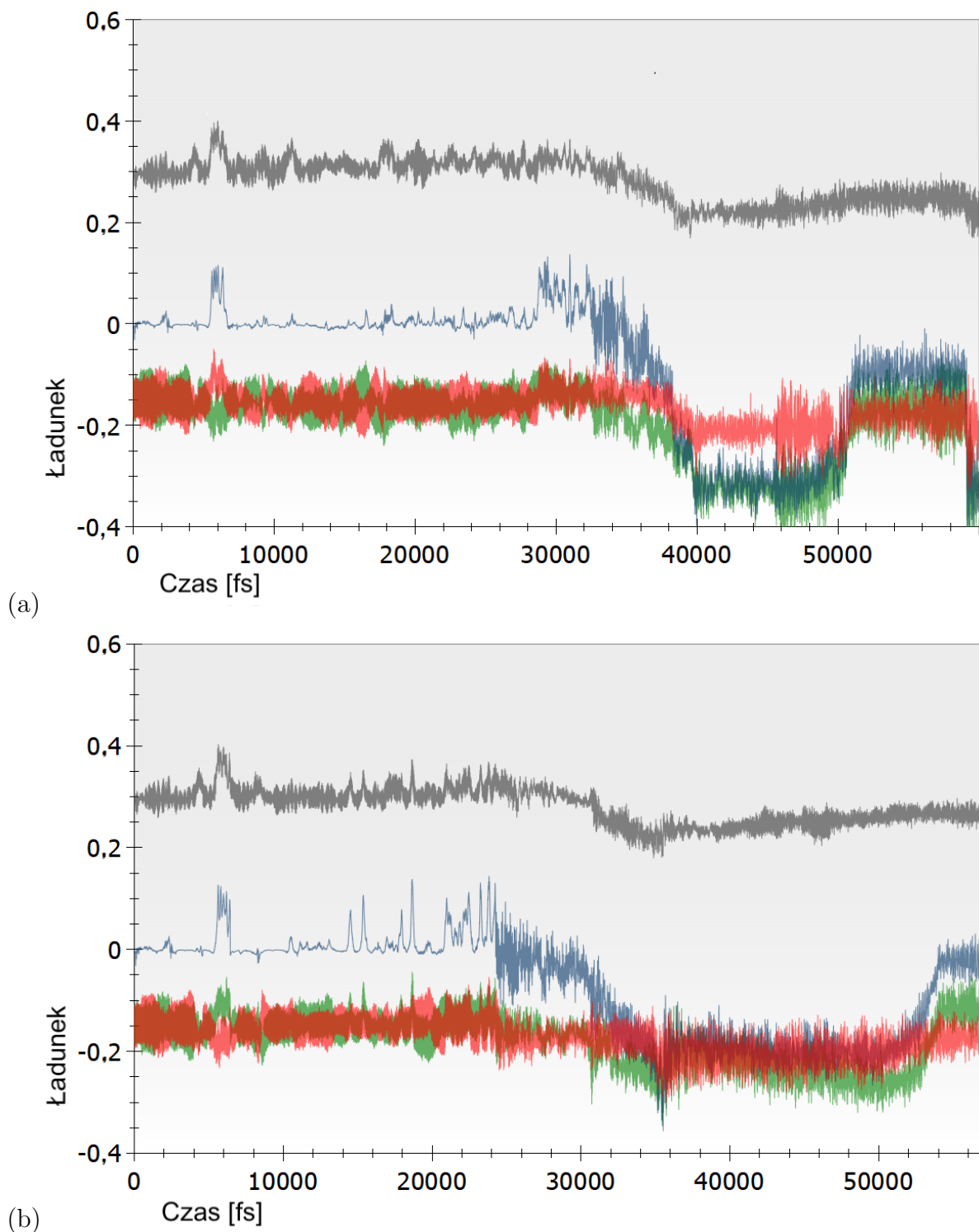
Po utworzeniu HCOOH dochodzi do powstania wiązania wodorowego między H^+ przeniesionym na $HCOO^-$ a tlenem na powierzchni ZnO, który był donorem protonu. Mamy tutaj do czynienia z silnym oddziaływaniem o długości $r=1.47 \text{ \AA}$. Razem ze stosunkowo silnym oddziaływaniem między HCOOH a nanoklastrem, sugeruje to mniejszą stabilność cząsteczki produktu, co znajduje odzwierciedlenie we wzroście energii układu. Tylko w jednej symulacji zaobserwowano odłączenie H^+ od HCOOH i jego migrację z powrotem do pierwotnego miejsca na powierzchni ZnO.



Rysunek 7.7: Profil energetyczny uwodornienia CO_2 do HCOOH poprzez $HCOO^-$. Symbole reprezentują poszczególne struktury oraz są kolorystycznie zgodne ze ścieżkami przedstawionymi na Rysunku 7.6

Podsumowując, proces konwersji CO_2 do HCOOH poprzez $HCOO^-$ zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy, z barierą energetyczną na poziomie 0,9 eV, ma miejsce na krawędzi nanoklastra, gdzie stan przejściowy jest stabilizowany dzięki bocznemu oddziaływaniu z nanoklastrem, a rotacja $HCOO^-$ zachodzi w jednym kroku. Drugi etap uwodornienia, charakteryzuje się podobną barierą energetyczną i kończy się skoordynowaniem kwasu mrówkowego z nanoklastrem. Opisany proces jest neutralny energetycznie, i biorąc pod uwagę energię aktywacji obu etapów, można uznać go za możliwy i prawdopodobny.

Kolejnym etapem była analiza przepływu ładunku w badanym układzie. Ilustracja 7.8 ukazuje rozkład ładunków Mullikena na atomach C i O w cząsteczce CO_2 oraz ich sumy dla reprezentatywnych ścieżek oznaczonych na Rysunku 7.6 kolorem czerwonym (a) i niebieskim (b). Pierwotnie dla każdej szlaku suma ładunków na poszczególnych atomach wynosi zero, co jest zgodne z obojętną, izolowaną cząsteczką CO_2 . Krótkotrwały wzrost ładunku CO_2 , choć nieznaczny, wiąże się z ograniczonym oddziaływaniem z powierzchnią. Wynika to ze zwiększonego ładunku w jednym z atomów O oraz atomie C. Jednocześnie drugi tlen w cząsteczce CO_2 uzyskuje nieznaczny ładunek ujemny, co może być interpretowane jako niewielka polaryzacja cząsteczki ditlenku węgla.



Rysunek 7.8: Analiza populacyjna Mullikena na atomach: C (szary), O (zielony i czerwony) oraz ich sumy (niebieski) dla ścieżek reprezentatywnych oznaczonych kolorem czerwonym (a) i niebieskim (b) na Rysunku 7.6.

Podobny wzrost całkowitego ładunku cząsteczki CO_2 obserwuje się w symulacjach po oddziaływaniu z nanoklastrem. Najbardziej zauważalne jest zwiększenie ładunku na atomie O, który oddziałuje z atomem Ni. Pojawiający się ładunek ujemny cząsteczki CO_2 jest rezultatem przeniesienia wodorku z nanoklastra i wytworzenie HCOO^- w oznaczonych na zielono i czerwono ścieżkach, jak również w profilu na Rysunku 7.8 a. W rezultacie całkowity ładunek CO_2 spada

do $-0,3 e$, przy najniższym ładunku na wolnym atomie O.

Alternatywnie, w ścieżkach oznaczonych kolorem niebieskim i pomarańczowym na Rysunku 7.6 (odpowiadającym profilowi ładunku na Rysunku 7.8 b), dochodzi do powstania wiązania Ni-C w wyniku oddziaływania ditlenku węgla z krawędzią nanoklastra, czego nie zaobserwowano w przypadku struktury **2a**. W tym przypadku ładunek przenosi się na atom C jeszcze przed powstaniem mrówczanu. Ponadto, w tych ścieżkach zauważa się znikomą różnicę w ładunkach na obu atomach O po wytworzeniu mrówczanu, co wskazuje na efektywną redystrybucję ładunku w ramach nanoklastra.

Końcowym etapem jest przeniesienie H^+ , który w większości przypadków prowadzi do zrównoważenia ładunków na atomach do zera, co jednocześnie skutkuje utworzeniem neutralnego produktu – kwasu mrówkowego. Tylko w jednym przypadku, gdy proton powraca na powierzchnię (Rysunek 7.8 a), zaobserwowano niezrównoważony ładunek $HCOO^-$.

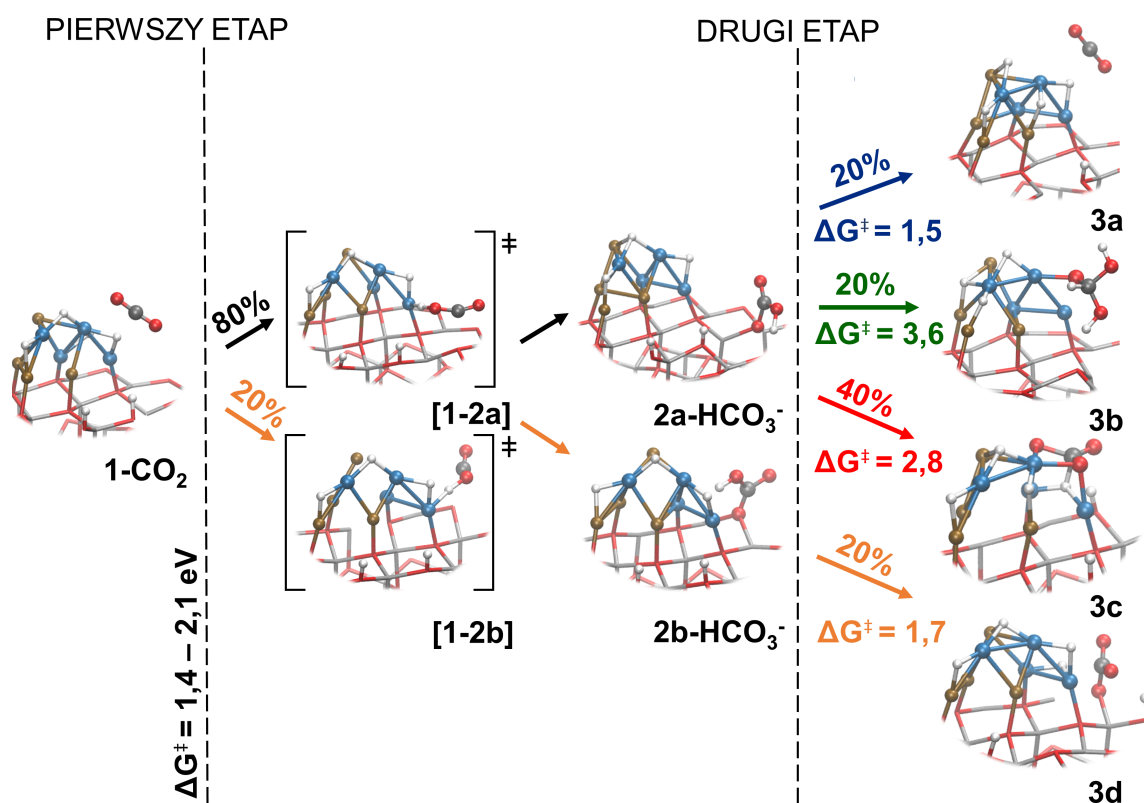
7.3.2 Uwodornienie CO_2 do $HCOOH$ poprzez $COOH$

Kolejnym badanym mechanizmem jest uwodornienie CO_2 do $HCOOH$ poprzez $COOH$. Jedną z możliwości wytworzenia $COOH$ jest przeniesienie wodoru jako protonu [200] na atom O z cząsteczki CO_2 . Alternatywną opcją jest mechanizm, w którym najpierw następuje transfer H^+ z powierzchni ZnO.

W przeprowadzonych symulacjach obu mechanizmów nie zaobserwowano istotnego oddziaływania pomiędzy $COOH$ i nanoklastrem. Przeciwnie – atom C z $COOH$ silnie oddziałuje z tlenem powierzchniowym ZnO tworząc strukturę przypominającą wodorowęglan. Omawiane stadium charakteryzuje się ugięciem pierwotnie liniowej struktury CO_2 do kąta O-C-O około 126° . Zidentyfikowano dwa miejsca wiązania tego reagenta na powierzchni ZnO: **2a- HCO_3^-** i **2b- HCO_3^-** na Rysunku 7.9, które znajdują się w pobliżu nanoklastra. Opisany etap reakcji charakteryzuje się wysokimi wartościami energii aktywacji – od 1,4 eV do 2,1 eV. Alternatywnie, w przypadku ścieżki związanej z transferem H^+ z powierzchni ZnO, energie aktywacji są nieco niższe i osiągają 1,1 eV w niektórych symulacjach. W rezultacie obie ścieżki są względem siebie konkurencyjne, przy przewadze transferu H^+ .

Niezależnie od tego czy zachodzi transfer H^+ czy H^- , dalsze możliwości konwersji zależą przede wszystkim od odległości struktury od najbliższego H^- . W kolejnym etapie konieczna jest dysocjacja wiązania między atomem C i O powierzchniowym, oraz powstanie nowego oddziaływania między H^- zlokalizowanego na nanoklastrze a atomem węgla. Z tego powodu druga część mechanizmów *Ila* oraz *I Ib* (Rysunek 7.3) została zbadana poprzez ograniczenie odległości C- H^- . Przeprowadzone symulacje ujawniły, że krok ten nie zawsze skutkuje przerwaniem wiązania między atomem C a powierzchniowym atomem O. W wyniku zmniejszenia odległości między atomem C a H^- , cały wodorowęglan zostaje uwolniony z powierzchni, tworząc wakancję tlenową na powierzchni ZnO. Zaobserwowane zjawisko wymaga dysocjacji wiązania Zn-O, co jest niekorzystne zarówno kinetycznie jak i termodynamicznie. Zostało to zobrazowane na Rysunku 7.10 w ścieżkach oznaczonych kolorem czerwonym, pomarańczowym oraz zielonym. Tworzenie wakancji tlenowych na ZnO jest zjawiskiem znanym, opisanym przez Bello et al. [201], którzy jako jego powód podali zastosowanie wysokich temperatur oraz warunków redukcyjnych.

W ścieżce oznaczonej niebieskim kolorem cząsteczka CO_2 dysocjuje z powierzchni, bez wytworzenia wakancji tlenowej, jednak jednocześnie zachodzi transfer H^+ z powrotem na ZnO. Opisany krok jest neutralny energetycznie i *de facto* oznacza powrót do stanu wyjściowego układu. Zjawisko to jest możliwe, gdyż odległość między atomem C a H^- jest stosunkowo duża, a narzucone ograniczenie prowadzi do odwrócenia procesu przed powstaniem wiązania C-H. Dalsze zmniejszanie odległości C-H prowadziłoby do utworzenia $HCOO^-$, co odpowiada



Rysunek 7.9: Wizualne przedstawienie mechanizmu uwodornienia CO₂ do HCOOH poprzez COOH (ścieżka *Ila* na Rysunku 7.3). Ścieżki są oznaczone kolorem czerwonym, niebieskim, zielonym i pomarańczowym. Wspólne szlaki różnych trajektorii zaznaczono kolorem czarnym. Procentowy udział powyżej każdej strzałki reprezentuje częstotliwość występowania.

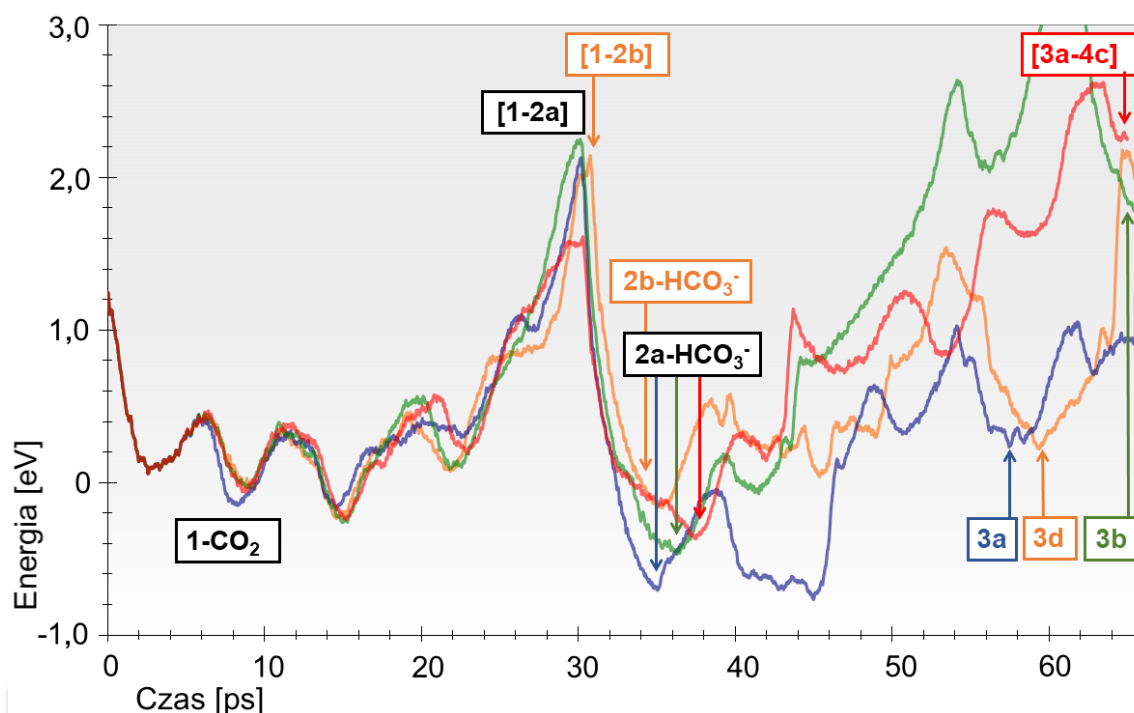
mechanizmowi *I* (Rysunek 7.3), dlatego dalsze symulacje tych ścieżek nie były kontynuowane.

Jako alternatywę, podjęto badania nad procesem, w którym najpierw jony H⁺ są przenoszone na cząsteczkę CO₂, co prowadzi do utworzenia COOH (ścieżka *Iib* na Rysunku 7.3). We wszystkich trajektoriach zaobserwowano utworzenie wodorowęglanu, analogicznie jak w przypadku mechanizmu *Ila*. Kolejne przekształcenia przebiegają podobnie: dysocjacja wiązania C–O lub dysocjacja z powierzchni przy jednoczesnym utworzeniu wakanacji. Omawiane procesy są w tym przypadku również niekorzystnie pod względem kinetycznym i termodynamicznym.

7.3.3 Dysocjacja CO₂ na CO

Ostatnim badanym procesem w tym rozdziale jest dysocjacja CO₂ (ścieżka *III* na Rysunku 7.3). Podobnie jak we wcześniej opisywanych ścieżkach, proces dysocjacji CO₂ może zachodzić poprzez różne produkty pośrednie. W celu zbadania tego, wygenerowano dziesięć trajektorii, prowadzących do pięciu różnych ścieżek, przedstawionych na Rysunku 7.11.

Przed właściwą analizą procesu dysocjacji, w izolowanej cząsteczce CO₂ wymuszono odległość między atomem C a Ni z nanoklastra. Zastosowanie takiego zabiegu doprowadziło do zbliżenia CO₂ do nanoklastra, a następnie aktywacji CO₂, czemu towarzyszy bariera o wysokości 0,7 – 0,9 eV i jest etapem neutralnym termodynamicznie. Zjawisko to jest przedstawione na wykresie energii potencjalnej (Rysunek 7.12). W każdym przypadku aktywowana cząsteczka CO₂ tworzy kompleks z krawędzią nanoklastra utworzoną przez dwa atomy Ni – podobnie jak struktura **2** na Rysunku 7.11. We wszystkich otrzymanych trajektoriach zaobserwowano niewielką energię



Rysunek 7.10: Diagram energii dla uwodornienia CO_2 do HCOOH poprzez COOH . Symbole reprezentują poszczególne struktury oraz są kolorystycznie zgodne ze ścieżkami przedstawionymi na Rysunku 7.9

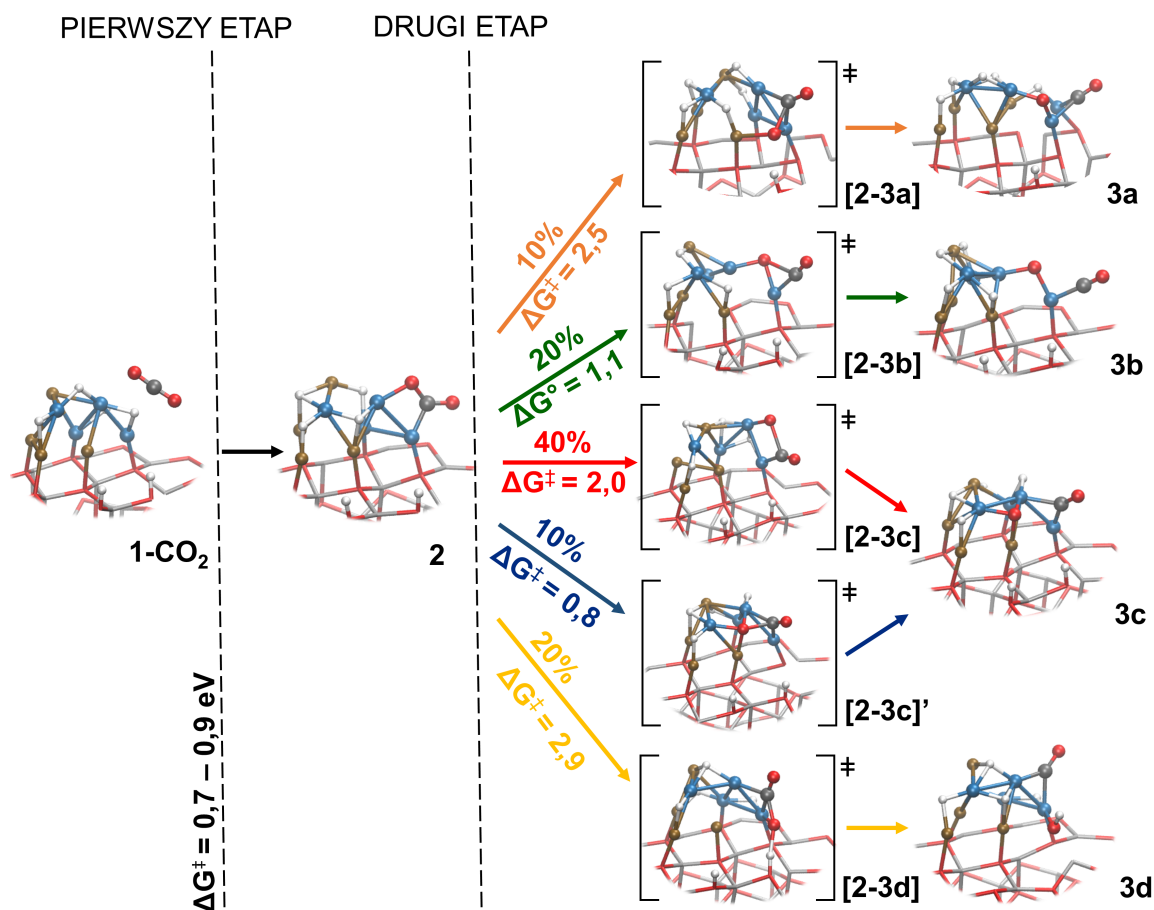
wiązania CO_2 , która jest zgodna z wartościami energii wiązania CO_2 do powierzchni $\text{Ni}(100)$ – około 1 kcal/mol [188].

Pod względem kinetycznym istnieją dwie różne ścieżki, co przedstawiają krzywe oznaczone na niebiesko i na zielono na Rysunku 7.12, a odpowiadające im bariery energetyczne wynoszą odpowiednio 0,8 eV i 1,1 eV. Najbardziej korzystna ścieżka jest procesem dysocjacji wiązania C–O na ścianie nanoklastra utworzonej przez jeden atom Cu i dwa atomy Ni. Po dysocjacji atomy C i O wiążą się do krawędzi nanoklastra, co zostało zobrazowane na Rysunku 7.11, geometria **[2-3c]**. Ostatecznie struktura uzyskuje stabilność dzięki oddziaływaniu zdysocjowanego tlenu, który zajmuje puste miejsce na ścianie nanoklastra Ni–Ni–Cu geometria **3c**. Reakcja jest egzotermiczna z ΔG wynoszącą ok. 0,3 eV.

Inna ścieżka prowadzi przez produkt pośredni **[2-3b]**. Proces zachodzi na krawędzi nanoklastra, a dysocjujący tlen silnie oddziałuje z atomami Ni, prowadząc do rozerwania wiązania Ni–Ni. końcową strukturą jest CO związany z atomem Ni, który jest oddzielony od reszty nanoklastra, przy czym oddysocjowany od CO_2 atom tlenu spełnia rolę mostka (struktura **3b** na Rysunku 7.11).

W jednej ze ścieżek, oznaczonej na Rysunku 7.9 kolorem żółtym, zdysocjowany atom O przyjmuje H^+ na etapie końcowym procesu. H^+ spontanicznie migruje z powierzchni ZnO do tlenu związanego z atomem Ni. Pomimo tego, bariera kinetyczna dla tego etapu jest znacząca i wynosi 2.9 eV.

Analizę populacyjną Mullikena dla dwóch ścieżek przedstawiono na Rysunku 7.11 kolorem niebieskim i zielonym. Wolna cząsteczka CO_2 , przed procesem aktywacji, wykazuje podobny rozkład ładunku jak w ścieżkach uwodornienia (Rysunek 7.8). W najkorzystniejszej energetycznie trajektorii ładunek na atomie C pozostaje niezmieniony w czasie całego procesu, podczas gdy ładunki na atomach O rozchodzą się wraz z dysocjacją. Tlen oddysocjujący od CO_2 zyskuje bardziej ujemny ładunek, co zostało zilustrowane czerwoną krzywą na Rysunku 7.13. Zjawisko to jest zgodne z uzyskaniem bardziej anionowego charakteru przez atom tlenu (redukcja) po



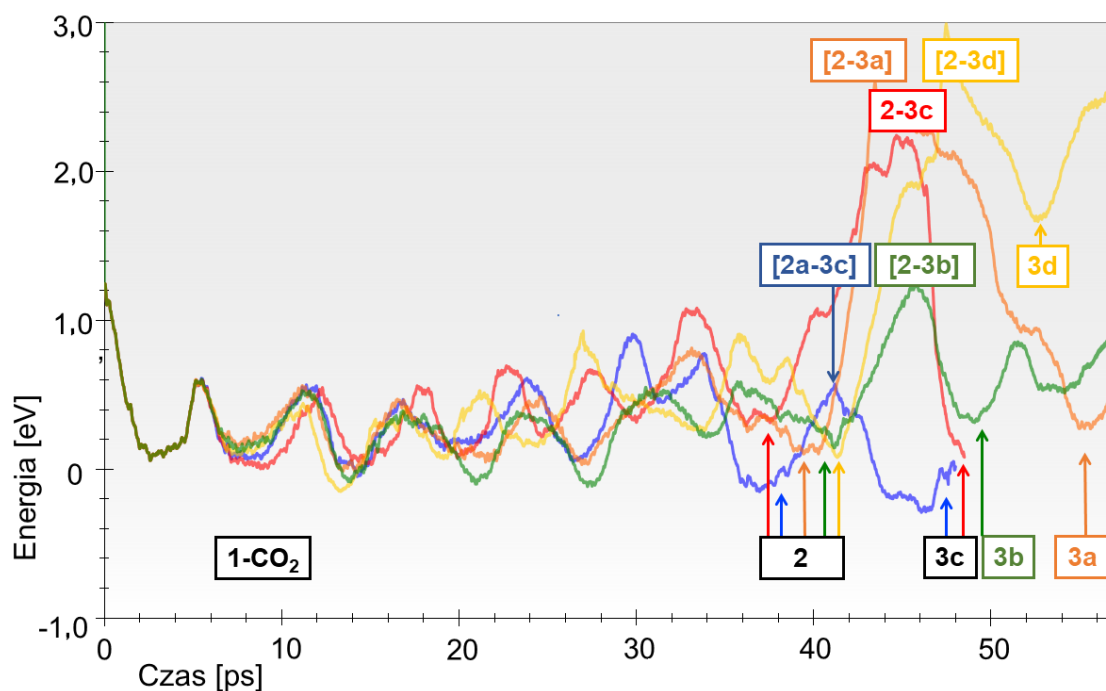
Rysunek 7.11: Wizualne przedstawienie ścieżek w mechanizmie redukcji CO₂ do CO (mechanizm III na Rysunku 7.3). Ścieżki oznaczone są kolorem: czerwonym, niebieskim, zielonym żółtym oraz pomarańczowym. Procenty powyżej strzałki wskazują częstość występowania.

związaniu z metalami nanoklastra. Z kolei atom O związany z węglem (oznaczony na zielono), zyskuje chwilowo więcej ładunku ujemnego po koordynacji z nanoklastrem, a następnie jego ładunek wzrasta, stając się prawie neutralny pod koniec symulacji.

Alternatywnie, druga najbardziej preferowana ścieżka (oznaczona kolorem zielonym na Rysunku 7.11) charakteryzuje się innym trybem aktywacji CO₂, co potencjalnie może prowadzić do odmiennego zachowania się ładunków na atomach O. Niemniej jednak analiza populacyjna nie wykazała znaczącej różnicy w ładunkach po procesie aktywacji między tymi dwiema ścieżkami. Podczas dysocjacji wiązania C–O zaobserwowano taką samą rozbieżność ładunków. Podobnie jak w pozostałych symulacjach, oddysocjowany tlen przyjmuje bardziej anionowy charakter, a tlen karbonylowy staje się prawie neutralny.

Bezpośrednie porównanie z układem zawierającym nanoklaster czystej Cu jest trudne, ponieważ dostępne dane literaturowe opisują symulacje wykorzystujące inny poziom teorii. Obserwacje dotyczące dysocjacji CO₂ opisane powyżej są zgodne z wynikami dysocjacji CO₂ na nanoklastkach Cu w fazie gazowej [185]. Spójność w mechanizmach reakcji w obu pracach, wskazuje na potencjalną uniwersalność pewnych zjawisk związanych z dysocjacją CO₂ na nanoklastkach metalicznych.

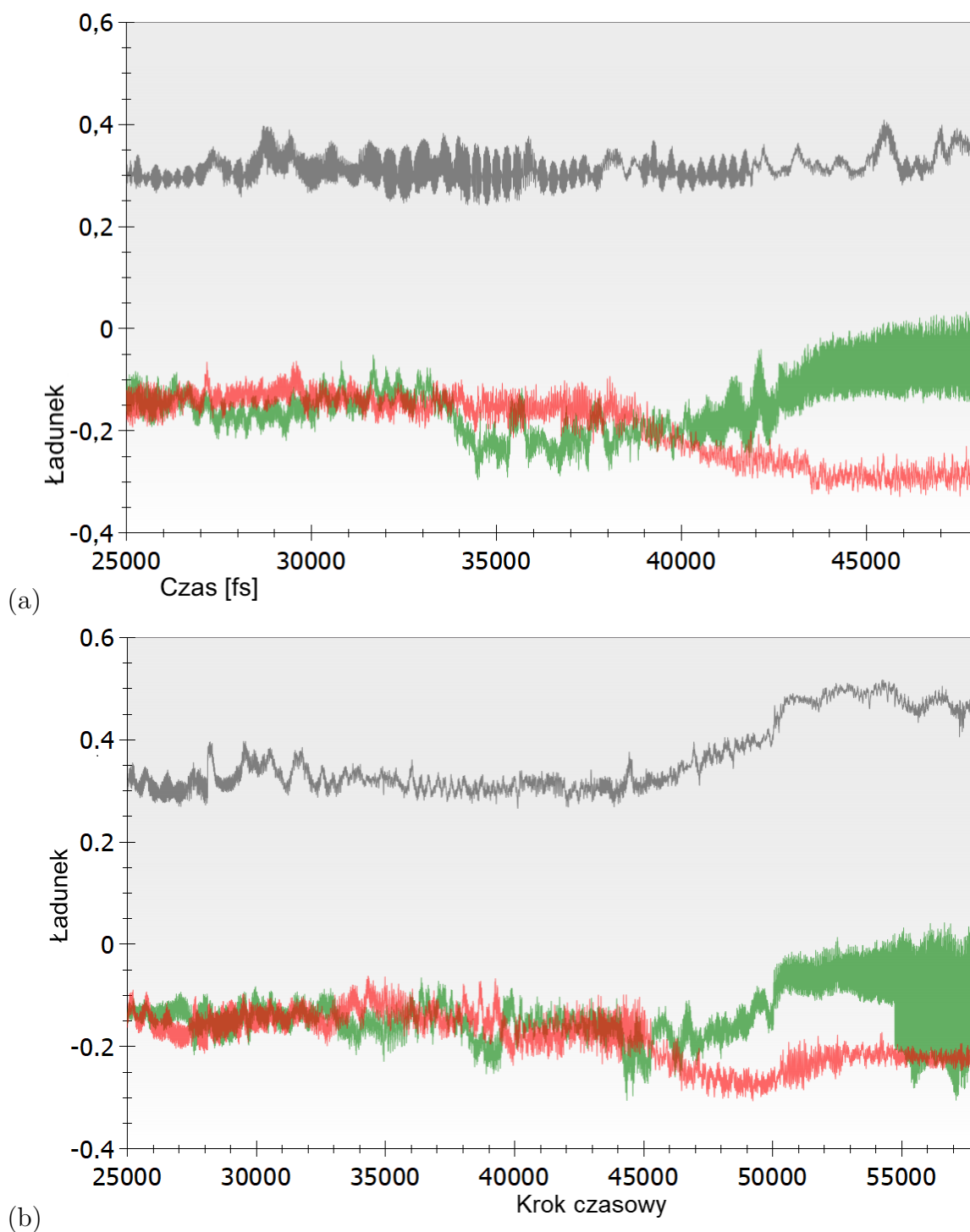
Energia aktywacji dla Cu₄Ni₄ uzyskana w niniejszych badaniach – 0,8 eV – jest niższa niż 1,1 eV otrzymane przez Kłaję i wsp. [185]. Odmienność tę można przypisać zarówno składowi nanoklastra, jak i innemu mechanizmowi reakcji dysocjacji. W przeprowadzonych badaniach proces dysocjacji zachodził na ścianie nanoklastra, a nie na krawędzi, co różni przedstawione



Rysunek 7.12: Profile energetyczne dla trajektorii redukcji CO_2 do CO . Symbole reprezentują poszczególne reagenty, produkty pośrednie i produkty końcowe. Kolory wykresu i symboli odpowiadają kolorom trajektorii na Rysunku 7.11

wyniki od tych opisanych w pracy [185]. Podobnie, profile ładunków charakteryzują się zbliżonym przebiegiem, ale zaobserwowano niewielką zmianę w wartościach ładunku atomu O karbonyłu: $-0,3$ w opisywanych badaniach względem $-0,5$ w pracy [185], która wynika najprawdopodobniej z przepływu ładunku między nanoklastrem a powierzchnią ZnO . W obu pracach ładunek atomu węgla wynosi $-0,4$.

Opisane obserwacje są również spójne z pracą grupy Marksa [90], gdzie przedstawiono możliwość przeniesienia ładunku między powierzchnią ZnO a nanoklastrem Cu . W kontekście mechanizmu reakcji, wszystkie trzy ścieżki przedstawione w niniejszych badaniach zostały również opisane w pracy [90] w procesie syntezy metanolu. Porównanie w tym przypadku jest trudniejsze, gdyż w pracy grupy Marksa brak jest informacji dotyczących barier kinetycznych, co uniemożliwia identyfikację preferowanej ścieżki reakcji. Znaczące podobieństwo występuje w kontekście kształtu nanoklastra podczas procesu dysocjacji CO_2 . Zarówno w niniejszej dysertacji, jak i w pracy [90], zaobserwowano, że pojedynczy atom metalu może oddysocjować od pozostałych atomów nanoklastra w wyniku silnego oddziaływania z CO . Dodatkowo w obu przypadkach zauważono obecność mostka tlenkowego między nanoklastrem a oddysocjowanymi atomami Cu lub Ni . W przeciwieństwie do [90], w niniejszej pracy nie zaobserwowano nanoklastra o płaskiej strukturze dwuwymiarowej. Wewnętrzne oddziaływania w nanoklastrach są silniejsze w przypadku systemu CuNi , co skutkuje trójwymiarowym kształtem nanoukładu we wszystkich symulacjach.



Rysunek 7.13: Analiza populacyjna Mulliken na atomach: C (szary), O (zielony i czerwony) dla ścieżek reprezentatywnych oznaczonych kolorem (a) niebieskim (b) zielonym na Rysunku 7.11

7.4 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania dotyczące konwersji CO_2 na układzie katalitycznym $\text{Cu}_4\text{Ni}_4/\text{ZnO}$. Analiza przeprowadzonych symulacji prowadzi do wniosku, że mechanizm konwersji CO_2 jest określony poprzez konkurencję między różnymi ścieżkami uwodornienia i dysocjacji. Spośród wszystkich zbadanych układów, dysocjacja CO_2 prowadząca do częściowego utlenienia nanoklastra i utworzenia CO , wykazuje najniższą energię aktywacji. Proces ten charakteryzuje

się brakiem zmiany ΔG . Warto jednak zauważyć, że ścieżka prowadzi do wytworzenia CO związanego z nanoklastrem, a jego dalsza dysocjacja z centrum aktywnego może być trudniejsza. Przykładowo, na powierzchni Ni(110), eksperymentalne ciepło desorpcji CO wynosi 1,1 eV [190]. Cząsteczka CO może stanowić produkt reakcji konwersji CO₂, lecz w związku ze stosunkowo silnym oddziaływaniem z nanoklastrem, prawdopodobna jest również możliwość dalszego przekształcenia karbonylu w kierunku CH₃OH lub węglowodorów.

Analogiczne zjawisko zaobserwowano w kontekście desorpcji HCOOH. W większości przypadków obserwowano dysocjację H⁺ oraz ponowne wytworzenie się centrum kwasowego Brønsteda na powierzchni ZnO. Ze względu na silne oddziaływania elektrostatyczne przeciwnie naładowanych składników układu, desorpcję HCOO⁻ można uznać również za mało prawdopodobną. Możliwość uwodornienia CO₂ do kwasu mrówkowego zachodzi głównie poprzez HCOO⁻. Jest to wynik obecności wysokich barier aktywacji na szlakach z uwzględnieniem COOH. Dodatkowo wszystkie analizowane ścieżki prowadzą do odwrotnej reakcji – rozkładu COOH do CO₂ lub wytworzeniem struktur wodorowęglanowych.

Mechanizm działania nanoklastra Cu₄Ni₄ jest trudniejszy do wyjaśnienia w porównaniu z nanoukładami z czystej miedzi. Z jednej strony, obecność niklu ułatwia dysocjację wiązania C–O w porównaniu do nanoklastra Cu o tej samej wielkości [185]. Z drugiej strony, nikiel zwiększa siłę oddziaływania z produktami i utrudnia ich desorpcję z miejsca reakcji.

Rozdział 8

Dyskusja

Przedmiotem badań niniejszej rozprawy doktorskiej było określenie aktywności katalitycznej oraz efektu synergii układów Cu–Ni w redukcji CO₂, przy użyciu metod modelowania molekularnego. Zastosowanie materiałów miedzi i niklu w konwersji ditlenku węgla, pomimo upływu czasu, nadal jest obiektem intensywnych badań ośrodków naukowych i technologicznych. Brak ustalonego konsensusu odnośnie mechanizmu oraz efektu synergii obu metali katalizatora w redukcji CO₂, staje się coraz bardziej uciążliwy. Spowodowane jest to głównie istnieniem pilnej potrzeby rozwijania metod redukcji CO₂ w związku wysokowartościowe C₁–C₃, które mają potencjał być zastosowane jako nośniki energii. Układy katalityczne bazujące na CuNi są potencjalnie jednym z najbardziej obiecujących kandydatów w reakcjach konwersji CO₂, ze względu na swoje właściwości redukcyjne, dostępność oraz niski koszt.

W przemyśle chemicznym niezwykle ważna jest optymalizacja i projektowanie coraz bardziej efektywnych katalizatorów. Przy konstrukcji nowych układów, możliwość wcześniejszego określenia najefektywniejszej formy katalizatora dla danej reakcji jest szczególnie istotna. Dobierając tematykę rozprawy doktorskiej, skupiono się na sposobach redukcji CO₂, które są dobrze znane w dziedzinie katalizy, jednak istnieją w nich pewne niewyjaśnione zagadnienia wymagające dogłębnych badań. Należy jednak podkreślić, że przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest nie tylko weryfikacja niektórych tez dotyczących układów CuNi w redukcji CO₂, ale również prezentacja nowych aspektów synergii analizowanych materiałów bimetalicznych.

Z tych właśnie powodów skoncentrowano się głównie na badaniu procesów elektrokatalitycznych, w których Cu ma już ugruntowaną pozycję. W rozprawie doktorskiej została opisana elektrokatalityczna redukcja CO₂ na powierzchniach Cu/Ni, przyjmując jako referencyjną powierzchnię czystej Cu. Ponadto przeanalizowano możliwość elektroredukcji CO₂ z wytworzeniem HCOOH lub CO na 13-atomowych nanoklastrach CuNi. Pomimo, że Cu jest składnikiem konwencjonalnego katalizatora do syntezy metanolu, nie jest produktem elektroredukcji CO₂ [99]. W celu możliwości optymalizacji procesu redukcji CO₂ do CH₃OH zaproponowano modyfikację układu Cu/ZnO, znanego ze swoich właściwości uwodorniających w syntezie metanolu, która polegała na dodatku Ni do fazy aktywnej. W tej części przebadano możliwość wykorzystania CuNi/ZnO do konwersji CO₂ z wytworzeniem HCOOH oraz CO.

Analizę układów bimetalicznych CuNi należy rozpocząć od mechanizmu redukcji CO₂. Dynamika molekularna na układzie CuNi/ZnO oraz badania elektrokatalityczne na nanoklastrach CuNi pozwoliły stwierdzić, że mechanizm konwersji CO₂ jest określony poprzez konkurencję między różnymi ścieżkami uwodornienia i dysocjacji. W obu przypadkach osiągnięto konsensus, że preferowana jest dysocjacja CO₂ z wytworzeniem –CO przy równoczesnym utlenieniu nanoklastra. Ścieżka z wytworzeniem kwasu mrówkowego poprzez mrówczan jest możliwa, ale w obu przypadkach mało korzystna termodynamicznie. Otrzymany –COOH wykazał najmniejszą

stabilność spośród produktów przejściowych. Analiza zbiorcza pozwala stwierdzić, że na układach Cu–Ni, otrzymanie kwasu mrówkowego poprzez –COOH jest termodynamicznie mało prawdopodobne – w dynamice molekularnej zaobserwowano wytwarzanie związków wodorowęglanowych, z kolei na nanoklastrach bimetalicznych widoczna jest preferencja dysocjacji. Różnica pomiędzy analizowanymi badaniami jest widoczna podczas określania etapu limitującego reakcji dla wytworzenia HCOOH z CO₂. W procesie redukcji CO₂ na CuNi/ZnO, krokiem który ograniczał wytworzenie kwasu mrówkowego była konwersja cząsteczki CO₂ → HCOO[–], z kolei w elektrokatalitycznej redukcji CO₂ na nanoklastrach, jako etap limitujący szybkość reakcji ustalono konwersję HCOO[–] → HCOOH.

W bardziej złożonych procesach redukcji ditlenku węgla, gdzie wytwarzane jest wiązanie C–C, a produktów przejściowych jest znacznie więcej, zauważalne są różnice w mechanizmach ze względu na zawartość niklu w katalizatorze. Badanie dotyczące powierzchni CuNi oraz Cu, dostarczyło informacji, że obecność niklu różnicuje mechanizm elektroredukcji CO₂, pomimo zachowania we wszystkich układach bezpośredniego oddziaływania reagentów z miedzią.

Przeprowadzone obliczenia, wykazały, że w przypadku mechanizmu C₂, zmiany produktów przejściowych, nie mają istotnego wpływu na wymagany nadpotencjał. Wskazuje to na pewną stabilność procesu elektroredukcji CO₂ na powierzchni Cu oraz CuNi. Według obliczeń przedstawionych w pracy, elektroredukcja ditlenku węgla wymaga dostarczenia energii w zakresie od 0,4 do 0,5 eV, co jest zgodne z danymi literaturowymi dla tego procesu [173]. Jednakże w mechanizmie C₁, który badano na nanoklastrach CuNi, zmiana składu chemicznego układu katalitycznego może znacząco wpływać na wymagany nadpotencjał. Przykładowo, dla uzyskania HCOOH różnica wynosi 0,69 eV, a dla wytworzenia –CO jest to aż 0,80 eV. Zauważalna mniejsza stabilność elektroredukcji CO₂ na nanoklastrach, jest najprawdopodobniej wynikiem braku nośnika, który dla wielu reakcji katalitycznych jest kluczowy do regulacji i kontroli procesu.

Rola nośnika w stabilizacji układu bimetalicznego oraz rozkładzie pierwiastków w bimetalicznych nanoklastrach CuNi podczas konwersji ditlenku węgla wydaje się być bardzo istotna. Geometria ośmioatomowego nanoklastra CuNi pod wpływem oddziaływań z powierzchnią nośnika ZnO ulega zmianie – atomy Cu migrują najczęściej w pobliżu ZnO. Obserwacja ta jest zbieżna z badaniami Austin i wsp. [4]. Dodatkowo zauważono, że nanoklastery w granicy międzyfazowej z ZnO, silnie oddziałuje z powierzchniowymi atomami tlenu. Wytworzenie trwałego wiązania klastera – nośnik może świadczyć o dużym transferze ładunku ze zmianą stopnia utlenienia atomów klastera. Intensywne oddziaływanie między składnikami katalizatora może mieć związek z niewielkimi rozmiarami nanoklastra, który próbuje zmaksymalizować swoje oddziaływania. W kontekście elektroredukcji CO₂, badane nanoklastery 13-atomowe wykazały wyższą stabilność. Co ciekawe, w naszych badaniach nie zaobserwowano nanostruktury o płaskiej strukturze dwuwymiarowej, jak to miało miejsce w pracy grupy Marksa dotyczącej układu Cu/ZnO w elektroredukcji ditlenku węgla [90]. Występowanie trójwymiarowego kształtu nanoklastra ośmioatomowego we wszystkich symulacjach świadczy o silniejszych oddziaływaniach dla układów katalitycznych CuNi niż dla ich miedziowych odpowiedników. Uzyskane wyniki potwierdziły jednak niekorzystne zjawisko, że pojedynczy atom może oddysocjować od pozostałych atomów nanoukładu w wyniku silnego oddziaływania z karbonyłem.

Ewolucja oddziaływań nanoklastra z nośnikiem w układzie CuNi/ZnO wydaje się być korzystna dla redukcji CO₂, gdyż wysuwa atomy Ni na zewnątrz. Właśnie w miejscu ulokowanych trzech atomów Ni, gdzie występuje krawędź utworzona z dwóch atomów Ni znalazło się centrum aktywne dla konwersji CO₂. Wyniki zbiorcze symulowanych procesów redukcji ditlenku węgla, pozwalają określić rolę Ni jako kluczową w stabilizacji poszczególnych cząsteczek reagentów. Jest to bardzo dobrze widoczne w symulacjach elektroredukcji CO₂, gdzie zwiększenie liczby niklu w nanoklastrze, skutkowało zmianą trybu wiązania reagentu z układem katalitycznym.

Częstym obserwowanym zjawiskiem było wydłużanie wiązań reagentów z miedzą, z równoczesnym pojawieniem się nowych wiązań z niklem. Dodatkowo kompleksy, gdzie reagent oddziaływał z nanoklastrem poprzez więcej atomów miedzi charakteryzują się mniejszą stabilnością – średnio o 0,7. Można zatem uznać, że energia oddziaływania dla różnych trybów wiązania z cząsteczkami reagentów wzrasta razem z zawartością Ni w układzie. Obserwacje te zostały również potwierdzone dla redukcji ditlenku węgla na CuNi/ZnO.

Z drugiej strony można zauważyć ciekawą właściwość, że w przypadku nanoklastrów Cu–Ni, układy składające się głównie z jednego metalu z niewielką domieszką drugiego mogą być aktywniejsze w elektroredukcji CO₂ od tych z bardziej wyrównanym składem. Rodzaj bazowego metalu, nie jest w tym przypadku istotny – dlatego można uznać, że oprócz oddziaływania wewnątrz kompleksu reagent – nanoklasterek, istotny jest efekt synergiczny obu metali. Można to wytłumaczyć niecałkowitym wypełnieniem pasma *d* układu (charakterystycznym dla metali z bloku *d*), które ułatwia przenoszenie elektronów między poszczególnymi miejscami aktywnymi.

Większa różnorodność między analizowanymi systemami bimetalicznymi jest zauważalna w stabilności oraz w trybach oddziaływań reagentów z powierzchnią bądź nanoklastkami bimetalicznymi. Zjawisko to zauważono podczas badania powierzchni bazujących na Cu, gdzie te same konfiguracje cząsteczek reagentów na różnych systemach wykazały inną stabilność. Niekiedy różnice były na tyle istotne, że jak wspomniano wyżej zmieniał się mechanizm reakcji. Podobieństwo stałych sieciowych obu metali, wyklucza wpływ czynnika geometrycznego. Istotne czynniki wpływające na efekt stabilizujący, należy szukać w strukturze elektronowej materiałów. W badaniach elektroredukcji CO₂ na nanoklastkach, zaobserwowano wpływ zmian właściwości elektronowych. Nanoklastery Cu_{*n*}Ni_{13–*n*} są stosunkowo mało stabilne, tak że już zmiana pojedynczego atomu metalu, może przyczynić się do znacznej reorganizacji struktury elektronowej układu, co przekłada się na duże różnice w wymaganym nadpotencjale pomiędzy układami o zbliżonym składzie. Dlatego też w analizach tych badań nie można jednoznacznie określić korelacji aktywności w zależności od stosunku Cu:Ni. Z tego względu, można przyjąć, że efekt synergiczny Cu–Ni jest kluczowy w analizowanym procesie elektroredukcji.

W porównaniu z katalizatorami miedziowymi, obserwuje się istotne zmiany w oddziaływaniach oraz strukturze wiązania reagentów, co może znacząco wpłynąć na poprawę właściwości katalitycznej redukcji CO₂. Użyte sformułowanie „może” odnosi się to do cech, na które projektanci nowych rozwiązań katalitycznych w redukcji CO₂, powinni zwracać uwagę. Wyniki naszych badań pozwoliły stwierdzić, że dodatek Ni do katalizatorów miedziowych zwiększa oddziaływanie z cząsteczkami reagentów, co jest niezwykle korzystne przy obniżaniu barier energetycznych. Stanowi to jednak ryzyko, silnego wiązania Ni z wytworzonym produktem końcowym, co w konsekwencji może być dużym wyzwaniem dla desorpcji produktu. Jest to na pewno niekorzystnym zjawiskiem dla wytworzonego kwasu mrówkowego, jednak już dla karbonylu może okazać się pomocne w możliwości dalszego przekształcenia CO w kierunku CH₃OH oraz wodorowęglany. Kolejne zjawisko zaobserwowane w nanoukładach miedziowo–niklowych to częściowe utlenienie nanoklastera podczas (elektro)redukcji CO₂. Ten proces może być próbą zwiększenia stabilności struktury. Jednakże tego typu modyfikacje nanoukładów, mogą być uznane zarówno jako korzystne jak i negatywne. Przykładowo zmiana właściwości nanoklastera poprzez utlenienie może wpływać na selektywność reakcji, prowadząc do powstania niepożądanych produktów, jak miało to miejsce w układzie Cu/ZnO w mechanizmie z wytworzeniem COOH, gdzie wytwarzane były struktury wodorowęglanowe. Z drugiej strony, taka zmiana nanoklastera może przełożyć się na zwiększenie aktywności w dysocjacji CO₂, co również zaobserwowano podczas elektroredukcji z udziałem nanoklastrów CuNi. Badania przedstawione w pracy dowiodły, że dodatek Ni do fazy aktywnej katalizatora, ułatwia dysocjację wiązania CO, w porównaniu do nanoukładów o tej samej wielkości [185]. Jest to ważne w dwójnasób: znów może okazać się korzystne podczas

redukcji CO₂, przykładowo w syntezie CH₃OH, ale jednak może też być sporym wyzwaniem w próbie wytworzenia kwasu mrówkowego.

Oprócz części merytorycznej przedłożonej rozprawy doktorskiej, istotne jest zwrócenie uwagi na charakter prowadzonych badań. W pracy podjęto kilka prób łączenia technik analiz, w celu uzyskania bardziej interdyscyplinarnych wyników. Zastosowanie dynamiki molekularnej z zaimplementowaną metodą DFT, jest nietypowym rozwiązaniem w badaniach katalitycznych. Związane jest to głównie z długim czasem prowadzenia badań wymagającym dużej mocy obliczeniowej, niemniej jednak uzyskane wyniki dają lepszy wgląd w badaną reakcję oraz pozwalają zaobserwować zmiany układu katalitycznego w czasie z uwzględnieniem sił oddziaływań.

W części badania elektroredukcji CO₂ na nanoklastrach Cu_nNi_{13-n}, podjęto próbę zoptymalizowania czasu obliczeniowego oraz ograniczenia ilości analizowanych przypadków rozmieszczenia metali w nanoklastrze poprzez wykorzystanie modelu uczenia maszynowego. Zaproponowany model umożliwił estymację energii niezoptymalizowanych nanoklastrów CuNi ze średnim błędem 0,2–0,4 eV, pomimo, że wyniki zostały osiągnięte przy użyciu jedynie deskryptorów geometrycznych i stosunkowo prostych metod uczenia maszynowego. Wyniki DFT pokazują, że istnieją inne czynniki wpływające na energię, mające kluczowy wpływ na wymagany nadpotencjał reakcji. Model uczenia maszynowego, jest dodatkowo niekompletny, ze względu na brak preferowanej ścieżki redukcji ditlenku węgla. Jednakże, na podstawie wyników z uczenia maszynowego, określono skład nanoklastra jako parametr o większym znaczeniu niż rozmieszczenie atomów Ni i Cu.

Na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono ewolucję, która zachodzi w świecie naukowym. Z pomocą modeli matematycznych i obliczeń komputerowych oraz z wykorzystaniem wiedzy teoretycznej, chemia obliczeniowa umożliwia przewidywanie zachowań cząsteczek i układów molekularnych. To z kolei pozwala zaoszczędzić czas i uprościć eksperymenty chemiczne w laboratoriach, które poprzez bezpośrednie obserwacje i pomiary potwierdzają obliczeniowe założenia. Teraz świat idzie o krok dalej. Wykorzystanie modeli nauczania maszynowego, znacząco usprawnia proces badawczy, umożliwiając zoptymalizowanie pracy oraz prowadzenie bardziej dogłębnych analiz eksperymentów komputerowych i laboratoryjnych. Integracja tych trzech aspektów, umożliwia pełniejsze zrozumienie zależności między strukturą, a właściwościami chemicznymi i elektronowymi, otwierając nowe perspektywy w naukach chemicznych i dziedzinach pokrewnych.

Materiał przedstawiony w pracy pozostawia pewien niedosyt, co w dużej mierze tłumaczy ciągle zainteresowanie i dalsze prowadzenie intensywnych badań nad tym już dobrze znanym układem Cu–Ni, gdyż pojawiające się nowe możliwości w zakresie analizy właściwości strukturalnych oraz elektronowych w redukcji CO₂. Prowadzi to do lepszego zrozumienia zachodzących procesów w układzie katalitycznym, co przyczynia się do weryfikacji obecnego stanu wiedzy oraz uzupełnienia występujących wciąż „luk naukowych”. Nowe narzędzia umożliwiają pełniejszą analizę badanych układów katalitycznych, a ich główną zaletą jest ich charakter poznawczy, kluczowy dla odpowiedniego zrozumienia procesu.

Bibliografia

- (1) Chen, F.; Liang, J.; Wang, F.; Guo, X.; Gao, W.; Kugue, Y.; He, Y.; Yang, G.; Reubroycharoen, P.; Vitidsant, T.; Tsubaki, N. Improved catalytic activity and stability of Cu/ZnO catalyst by boron oxide modification for low-temperature methanol synthesis. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *458*, 141401.
- (2) Liu, X.-H.; Jia, X.-L.; Zhao, Y.-L.; Zheng, R.-X.; Meng, Q.-L.; Liu, C.-P.; Xing, W.; Xiao, M.-L. Recent advances in nickel-based catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Advanced Sensor and Energy Materials* **2023**, *2*, 100073.
- (3) Mutschler, R.; Moiola, E.; Luo, W.; Gallandat, N.; Züttel, A. CO₂ hydrogenation reaction over pristine Fe, Co, Ni, Cu and Al₂O₃ supported Ru: Comparison and determination of the activation energies. *Journal of Catalysis* **2018**, *366*, 139–149.
- (4) Austin, N.; Butina, B.; Mpourmpakis, G. CO₂ activation on bimetallic CuNi nanoparticles. *Progress in Natural Science: Materials International* **2016**, *26*, 487–492.
- (5) Gan, L.-Y.; Tian, R.-Y.; Yang, X.-B.; Lu, H.-D.; Zhao, Y.-J. Catalytic Reactivity of CuNi Alloys toward H₂O and CO Dissociation for an Efficient Water–Gas Shift: A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *116*, 745–752.
- (6) Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry* George Fisher Baker Non-Resident Lecture Series; Cornell University Press: 1960.
- (7) Etim, U. J.; Song, Y.; Zhong, Z. Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, and the Use of Methanol As a Renewable Energy Storage Media. *Frontiers in Energy Research* **2020**, *8*.
- (8) IEA, CO₂ Emissions in 2022, <https://iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>, Pobrano 5 sierpnia 2023 r.
- (9) Abdelwahab, A. Carbon gels for the electro-reduction of CO₂ to hydrocarbons, electro-reduction of oxygen, and energy storage, Ph.D. Thesis, Universidad de Granada, 2017.
- (10) National Oceanic and Atmospheric Administration, National Centers for Environmental Information, <https://co2.earth/global-warming-update>, Pobrano 15 sierpnia 2023 r.
- (11) Keeling, C. D.; Bacastow, R. B.; Bainbridge, A. E.; Ekdahl, C. A.; Guenther, P. R.; Waterman, L. S.; Chin, J. F. S. Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus* **1976**, *28*, 538–551.
- (12) Thoning, K. W.; Tans, P. P.; Komhyr, W. D. Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1989**, *94*, 8549–8565.

- (13) National Oceanic and Atmospheric Administration, National Centers for Environmental Information, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>, Pobrano 10 sierpnia 2023 r.
- (14) Parry, M.; Canziani, O.; Palutikof, J.; van der Linden, P.; Hanson, C. In *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: 2007.
- (15) Stewart, C.; Hessami, M.-A. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management* **2005**, *46*, 403–420.
- (16) Jain, P. Greenhouse effect and climate change: scientific basis and overview. *Renewable Energy* **1993**, *3*, Solar radiation, environment and climate change, 403–420.
- (17) Warrick, R. A.; Azizul Hoq Bhuiya, A. K.; Mirza, M. Q. In *The Implications of Climate and Sea-Level Change for Bangladesh*, Warrick, R. A., Ahmad, Q. K., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996, pp 35–96.
- (18) Ochedi, F. O.; Yu, J.; Yu, H.; Liu, Y.; Hussain, A. Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2020**, *19*, 77–109.
- (19) Gulzar, A.; Gulzar, A.; Ansari, M. B.; He, F.; Gai, S.; Yang, P. Carbon dioxide utilization: A paradigm shift with CO₂ economy. *Chemical Engineering Journal Advances* **2020**, *3*, 100013.
- (20) Pareek, A.; Dom, R.; Gupta, J.; Chandran, J.; Adepu, V.; Borse, P. H. Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials Science for Energy Technologies* **2020**, *3*, 319–327.
- (21) Owusu, P. A.; Asumadu-Sarkodie, S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering* **2016**, *3*, ed. by Dubey, S., 1167990.
- (22) Grimston, M. The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change. *Climate Policy* **2001**, *1*, 155–171.
- (23) Hu, Y.; Zhang, Q.; Hu, S.; Xiao, G.; Chen, X.; Wang, J.; Qi, Y.; Zhang, L.; Han, L. Research progress and prospects of ecosystem carbon sequestration under climate change (1992–2022). *Ecological Indicators* **2022**, *145*, 109656.
- (24) Zahid, U.; Lim, Y.; Jung, J.; Han, C. CO₂ geological storage: A review on present and future prospects. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2011**, *28*, 674–685.
- (25) Ali, M.; Jha, N. K.; Pal, N.; Keshavarz, A.; Hoteit, H.; Sarmadivaleh, M. Recent advances in carbon dioxide geological storage, experimental procedures, influencing parameters, and future outlook. *Earth-Science Reviews* **2022**, *225*, 103895.
- (26) Fawad, M.; Mondol, N. H. Monitoring geological storage of CO₂: a new approach. *Scientific Reports* **2021**, *11*.
- (27) Ehlig-Economides, C.; Economides, M. J. Sequestering carbon dioxide in a closed underground volume. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2010**, *70*, 123–130.

- (28) Oltra, C.; Upham, P.; Riesch, H.; Boso, À.; Brunsting, S.; Dütschke, E.; Lis, A. Public Responses to CO₂ Storage Sites: Lessons from Five European Cases. *Energy & Environment* **2012**, *23*, 227–248.
- (29) Martin-Roberts, E.; Scott, V.; Flude, S.; Johnson, G.; Haszeldine, R. S.; Gilfillan, S. Carbon capture and storage at the end of a lost decade. *One Earth* **2021**, *4*, 1569–1584.
- (30) Wiranarongkorn, K.; Eamsiri, K.; Chen, Y.-S.; Arpornwichanop, A. A comprehensive review of electrochemical reduction of CO₂ to methanol: Technical and design aspects. *Journal of CO₂ Utilization* **2023**, *71*, 102477.
- (31) Gotico, P.; Halime, Z.; Leibl, W.; Aukauloo, A. Bimetallic Molecular Catalyst Design for Carbon Dioxide Reduction. *ChemPlusChem* **2023**, *88*.
- (32) Dziadyk, E.; Trawczyński, J.; Szyja, B. M. The pathways of the CO₂ hydrogenation by NiCu/ZnO from DFT molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2020**, *100*, 107677.
- (33) Goeppert, A.; Czaun, M.; Jones, J.-P.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995–8048.
- (34) Jadhav, S. G.; Vaidya, P. D.; Bhanage, B. M.; Joshi, J. B. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92*, 2557–2567.
- (35) Peng, G.; Sibener, S. J.; Schatz, G. C.; Ceyer, S. T.; Mavrikakis, M. CO₂ Hydrogenation to Formic Acid on Ni(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 3001–3006.
- (36) *Journal of the Chemical Society, Abstracts.* **1902**, *82*, A333.
- (37) F., F.; H., T. The Synthesis of Petroleum at Atmospheric Pressures from Gasification Products of Coal. *Brennstoff-Chemie* **1926**, *7*, 97–104.
- (38) Zehnder, A. J.; Brock, T. D. Methane formation and methane oxidation by methanogenic bacteria. *J. Bacteriol.; (United States)* **1979**, *137*:1.
- (39) Getoff, N. Radiation chemistry and the environment. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *54*, 377–384.
- (40) Patent GB2018249 (A) – Urea synthesis (1979–10–17).
- (41) Zhao, G.; Huang, X.; Wang, X.; Wang, X. Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: a critical review. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21625–21649.
- (42) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1833–1839.
- (43) Begum, A.; Pickup, P. G. Electrocatalysis of CO₂ reduction by ruthenium benzothiazole and bithiazole complexes. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2525–2528.
- (44) Lee, J.; Tak, Y. Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3015–3022.

- (45) An, T.; Tang, J.; Zhang, Y.; Quan, Y.; Gong, X.; Al-Enizi, A. M.; Elzatahry, A. A.; Zhang, L.; Zheng, G. Photoelectrochemical Conversion from Graphitic C₃N₄ Quantum Dot Decorated Semiconductor Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 12772–12779.
- (46) Okoye-Chine, C. G.; Otun, K.; Shiba, N.; Rashama, C.; Ugwu, S. N.; Onyeaka, H.; Okeke, C. T. Conversion of carbon dioxide into fuels—A review. *Journal of CO₂ Utilization* **2022**, *62*, 102099.
- (47) Sharma, P.; Sebastian, J.; Ghosh, S.; Creaser, D.; Olsson, L. Recent advances in hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2021**, *11*, 1665–1697.
- (48) Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis* **2007**, *249*, 185–194.
- (49) Fornero, E. L.; Sanguineti, P. B.; Chiavassa, D. L.; Bonivardi, A. L.; Baltanás, M. A. Performance of ternary Cu–Ga₂O₃–ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol using CO₂-rich gas mixtures. *Catalysis Today* **2013**, *213*, 163–170.
- (50) Kriprasertkul, W.; Witoon, T.; Kim-Lohsoontorn, P. Dimethyl ether (DME) synthesis from CO₂ and H₂ through ethanol-assisted methanol synthesis and methanol dehydration. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 33338–33351.
- (51) Fujita, S.-i.; Nakamura, M.; Doi, T.; Takezawa, N. Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1993**, *104*, 87–100.
- (52) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Goepfert, A. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12881–12898.
- (53) Homs, N.; Toyir, J.; de la Piscina, P. R. In *New and Future Developments in Catalysis*; Elsevier: 2013, pp 1–26.
- (54) Saravanan, A.; Senthil kumar, P.; Vo, D.-V. N.; Jeevanantham, S.; Bhuvaneswari, V.; Anantha Narayanan, V.; Yaashikaa, P.; Swetha, S.; Reshma, B. A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science* **2021**, *236*, 116515.
- (55) Graaf, G.; Sijtsema, P.; Stamhuis, E.; Joosten, G. Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chemical Engineering Science* **1986**, *41*, 2883–2890.
- (56) Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today* **2009**, *148*, 221–231.
- (57) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 365–384.
- (58) Stangeland, K.; Li, H.; Yu, Z. Thermodynamic Analysis of Chemical and Phase Equilibria in CO₂ Hydrogenation to Methanol, Dimethyl Ether, and Higher Alcohols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 4081–4094.
- (59) Wang, J.-J.; Li, X.-P.; Cui, B.-F.; Zhang, Z.; Hu, X.-F.; Ding, J.; Deng, Y.-D.; Han, X.-P.; Hu, W.-B. A review of non-noble metal-based electrocatalysts for CO₂ electroreduction. *Rare Metals* **2021**.

- (60) Yang, D.; Zhu, Q.; Sun, X.; Chen, C.; Lu, L.; Guo, W.; Liu, Z.; Han, B. Nanoporous Cu/Ni oxide composites: efficient catalysts for electrochemical reduction of CO₂ in aqueous electrolytes. *Green Chemistry* **2018**, *20*, 3705–3710.
- (61) Azenha, C.; Mateos-Pedrero, C.; Lagarteira, T.; Mendes, A. M. Tuning the selectivity of Cu₂O/ZnO catalyst for CO₂ electrochemical reduction. *Journal of CO₂ Utilization* **2023**, *68*, 102368.
- (62) Kortlever, R.; Shen, J.; Schouten, K. J. P.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4073–4082.
- (63) Herranz, J.; Pătru, A.; Fabbri, E.; Schmidt, T. J. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O: From electrode reactions to cell-level development. *Current Opinion in Electrochemistry* **2020**, *23*, 89–95.
- (64) Hori, Y. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Springer New York: 2008, pp 89–189.
- (65) Carvalho, F. L.; Asencios, Y. J.; Bellido, J. D.; Assaf, E. M. Bio-ethanol steam reforming for hydrogen production over Co₃O₄/CeO₂ catalysts synthesized by one-step polymerization method. *Fuel Processing Technology* **2016**, *142*, 182–191.
- (66) Nishioka, S.; Osterloh, F. E.; Wang, X.; Mallouk, T. E.; Maeda, K. Photocatalytic water splitting. *Nature Reviews Methods Primers* **2023**, *3*.
- (67) Trenczek-Zajac, A.; Kusior, A.; Mazurków, J.; Michalec, K.; Synowiec, M.; Radecka, M. In *Advances in Inorganic Chemistry*; Elsevier: 2022, pp 415–447.
- (68) Onuki, K.; Kubo, S.; Terada, A.; Sakaba, N.; Hino, R. Thermochemical water-splitting cycle using iodine and sulfur. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 491.
- (69) Moulijn, J.; van Leeuwen, P.; van Santen, R., *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*; ISSN; Elsevier Science: 1993.
- (70) Wang, W.-H.; Hime, Y. In *Hydrogenation*; InTech: 2012.
- (71) Sen, R.; Goeppert, A.; Surya Prakash, G. K. Homogeneous Hydrogenation of CO₂ and CO to Methanol: The Renaissance of Low-Temperature Catalysis in the Context of the Methanol Economy. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*.
- (72) Van Santen, R.; Averill, B.; Moulijn, J.; van Leeuwen, P., *Catalysis: An Integrated Approach*; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier Science: 2000.
- (73) Wang, Y.; Winter, L. R.; Chen, J. G.; Yan, B. CO₂ hydrogenation over heterogeneous catalysts at atmospheric pressure: from electronic properties to product selectivity. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 249–267.
- (74) Tisseraud, C.; Comminges, C.; Habrioux, A.; Pronier, S.; Pouilloux, Y.; Valant, A. L. Cu–ZnO catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: Morphology change induced by ZnO lixiviation and its impact on the active phase formation. *Molecular Catalysis* **2018**, *446*, 98–105.
- (75) Toyir, J.; de la Piscina, P. R.; Fierro, J. L. G.; Homs, N. Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *29*, 207–215.

- (76) Zhang, Z.; Chen, X.; Kang, J.; Yu, Z.; Tian, J.; Gong, Z.; Jia, A.; You, R.; Qian, K.; He, S.; Teng, B.; Cui, Y.; Wang, Y.; Zhang, W.; Huang, W. The active sites of Cu–ZnO catalysts for water gas shift and CO hydrogenation reactions. *Nature Communications* **2021**, *12*.
- (77) Patart M., French Patent 540,343 (Aug. 1921).
- (78) Frolich, P. K.; Fenske, M. R.; Taylor, P. S.; Southwich, C. A. Catalysts for the Formation of Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen: II—Synthesis of Methanol with Catalysts Composed of Copper and Zinc¹. *Industrial & Engineering Chemistry* **1928**, *20*, 1327–1330.
- (79) Klier, K. In *Advances in Catalysis*; Elsevier: 1982, pp 243–313.
- (80) Kakumoto, T. A theoretical study for the CO₂ hydrogenation mechanism on Cu/ZnO catalyst. *Energy Conversion and Management* **1995**, 661–664.
- (81) M. Saito T. Fujitani, M. T.; Watanabe, T. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A* **1996**, 311–318.
- (82) Pontzen, F.; Liebner, W.; Gronemann, V.; Rothaemel, M.; Ahlers, B. CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production. *Catalysis Today* **2011**, *171*, 242–250.
- (83) Fujitani, T.; Saito, M.; Kanai, Y.; Watanabe, T.; Nakamura, J.; Uchijima, T. Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *125*, L199–L202.
- (84) Kanai, Y.; Watanabe, T.; Fujitani, T.; Uchijima, T.; Nakamura, J. The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catalysis Letters* **1996**, *38*, 157–163.
- (85) Kondrat, S. A.; Smith, P. J.; Lu, L.; Bartley, J. K.; Taylor, S. H.; Spencer, M. S.; Kelly, G. J.; Park, C. W.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Preparation of a highly active ternary Cu–Zn–Al oxide methanol synthesis catalyst by supercritical CO₂ anti-solvent precipitation. *Catalysis Today* **2018**, *317*, 12–20.
- (86) Rhodes, C.; Hutchings, G.; Ward, A. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catalysis Today* **1995**, *23*, 43–58.
- (87) Valant, A. L.; Comminges, C.; Tisseraud, C.; Canaff, C.; Pinard, L.; Pouilloux, Y. The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures. *Journal of Catalysis* **2015**, *324*, 41–49.
- (88) Kattel, S.; Ramírez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P. Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science* **2017**, *355*, 1296–1299.
- (89) Martínez-Suárez, L.; Frenzel, J.; Marx, D. Cu/ZnO nanocatalysts in response to environmental conditions: surface morphology, electronic structure, redox state and CO₂ activation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26119–26136.
- (90) Martínez-Suárez, L.; Siemer, N.; Frenzel, J.; Marx, D. Reaction Network of Methanol Synthesis over Cu/ZnO Nanocatalysts. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 4201–4218.

- (91) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- (92) Long, C.; Li, X.; Guo, J.; Shi, Y.; Liu, S.; Tang, Z. Electrochemical Reduction of CO₂ over Heterogeneous Catalysts in Aqueous Solution: Recent Progress and Perspectives. *Small Methods* **2018**, *3*, DOI: 10.1002/smt.d.201800369.
- (93) Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy and Environmental Science* **2012**, *5*, 7050–7059.
- (94) Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 7610–7672.
- (95) Shin, D. Y.; Won, J. S.; Kwon, J. A.; Kim, M.-S.; Lim, D.-H. First-principles study of copper nanoclusters for enhanced electrochemical CO₂ reduction to CH₄. *Computational and Theoretical Chemistry* **2017**, *1120*, 84–90.
- (96) DeWulf, D. W.; Jin, T.; Bard, A. J. Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **1989**, *136*, 1686–1691.
- (97) Roberts, F. S.; Kuhl, K. P.; Nilsson, A. High Selectivity for Ethylene from Carbon Dioxide Reduction over Copper Nanocube Electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 5179–5182.
- (98) Hori, Y.; Kikuchi, K.; Murata, A.; Suzuki, S. Production of Methane and Ethylene in Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Copper Electrode in Aqueous Hydrogencarbonate Solution. *Chemistry Letters* **1986**, *15*, 897–898.
- (99) Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 1311.
- (100) Rosen, B. A.; Hod, I. Tunable Molecular-Scale Materials for Catalyzing the Low-Potential Electrochemical Conversion of CO₂. *Advanced Materials* **2018**, *30*.
- (101) Liu, D.; Fernández, Y.; Ola, O.; Mackintosh, S.; Maroto-Valer, M.; Parlett, C. M.; Lee, A. F.; Wu, J. C. On the impact of Cu dispersion on CO₂ photoreduction over Cu/TiO₂. *Catalysis Communications* **2012**, *25*, 78–82.
- (102) Kovačič, Ž.; Likozar, B.; Huš, M. Ab initio modelling of photocatalytic CO₂ reduction reactions over Cu/TiO₂ semiconductors including the electronic excitation effects. *Chemical Engineering Journal* **2024**, *485*, 149894.
- (103) Zhao, Z.; Li, Z.; Zou, Z. A Theoretical Study of Water Adsorption and Decomposition on the Low-Index Stoichiometric Anatase TiO₂ Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 7430–7441.
- (104) Indrakanti, V. P.; Kubicki, J. D.; Schobert, H. H. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 745.

- (105) Saraev, A. A.; Kurenkova, A. Y.; Mishchenko, D. D.; Trigub, A. L.; Gerasimov, E. Y.; Kozlova, E. A. Cu/TiO₂ Photocatalysts for CO₂ Reduction: Structure and Evolution of the Cocatalyst Active Form. *Transactions of Tianjin University* **2024**, *30*, 140–151.
- (106) Adamu, A.; Isaacs, M.; Boodhoo, K.; Abegão, F. R. Investigation of Cu/TiO₂ synthesis methods and conditions for CO₂ photocatalytic reduction via conversion of bicarbonate/carbonate to formate. *Journal of CO₂ Utilization* **2023**, *70*, 102428.
- (107) Zhou, Y.; Yeo, B. S. Formation of C–C bonds during electrocatalytic CO₂ reduction on non-copper electrodes. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 23162–23186.
- (108) Fan, L.; Xia, C.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, H.; Lu, Y. Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO₂ reduction toward C₂ products. *Science Advances* **2020**, *6*.
- (109) Kim, J.; Summers, D.; Frese, K. Reduction of CO₂ and CO to methane on Cu foil electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *245*, 223–244.
- (110) Dongare, S.; Singh, N.; Bhunia, H. Electrocatalytic reduction of CO₂ to useful chemicals on copper nanoparticles. *Applied Surface Science* **2021**, *537*, 148020.
- (111) Xiao-Dong, P.; Zhi-Gang, G.; Ping, L. G. Energy and structure of copper clusters (n = 70–150) studied by the Monte Carlo computer simulation. *Chinese Physics B* **2008**, *17*, 3329–3335.
- (112) Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. Size Dependent Catalytic Activity of Reusable Subnanometer Copper(0) Clusters. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1693–1697.
- (113) Grigoryan, V. G.; Alamanova, D.; Springborg, M. Structure and energetics of Cu_N clusters with (2 ≤ n ≤ 150) : An embedded-atom-method study. *Physical Review B* **2006**, *73*.
- (114) Büyükat, M.; Belchior, J. C. Structural and energetic analysis of copper clusters: MD study of Cu n (n = 2-45). *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 884–893.
- (115) Alamanova, D.; Grigoryan, V. G.; Springborg, M. Formation of stable products from cluster–cluster collisions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 346204.
- (116) Bu, Y.-F.; Zhao, M.; Zhang, G.-X.; Zhang, X.; Gao, W.; Jiang, Q. Electroreduction of CO₂ on Cu Clusters: The Effects of Size, Symmetry, and Temperature. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 1831–1837.
- (117) Xu, H.; Rebollar, D.; He, H.; Chong, L.; Liu, Y.; Liu, C.; Sun, C.-J.; Li, T.; Muntean, J. V.; Winans, R. E.; Liu, D.-J.; Xu, T. Highly selective electrocatalytic CO₂ reduction to ethanol by metallic clusters dynamically formed from atomically dispersed copper. *Nature Energy* **2020**, *5*, 623–632.
- (118) He, J.; Johnson, N. J. J.; Huang, A.; Berlinguette, C. P. Electrocatalytic Alloys for CO₂ Reduction. *ChemSusChem* **2017**, *11*, 48–57.
- (119) Kim, D.; Resasco, J.; Yu, Y.; Asiri, A. M.; Yang, P. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold–copper bimetallic nanoparticles. *Nature Communications* **2014**, *5*, 1–8.

- (120) Li, M.; Wang, J.; Li, P.; Chang, K.; Li, C.; Wang, T.; Jiang, B.; Zhang, H.; Liu, H.; Yamauchi, Y.; Umezawa, N.; Ye, J. Mesoporous palladium–copper bimetallic electrodes for selective electrocatalytic reduction of aqueous CO₂ to CO. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 4776–4782.
- (121) Siegel, J.; Kvítek, O.; Ulbrich, P.; Kolská, Z.; Slepíčka, P.; Švorčík, V. Progressive approach for metal nanoparticle synthesis. *Materials Letters* **2012**, *89*, 47–50.
- (122) Minati, L.; Speranza, G.; Calliari, L.; Micheli, V.; Baranov, A.; Fanchenko, S. The Influence of Metal Nanoparticle Size Distribution in Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7856–7861.
- (123) Sharma, G.; Kumar, A.; Sharma, S.; Naushad, M.; Prakash Dwivedi, R.; ALOthman, Z. A.; Mola, G. T. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University - Science* **2019**, *31*, 257–269.
- (124) Yang, Y.; White, M. G.; Liu, P. Theoretical Study of Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on Metal-Doped Cu(111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *116*, 248–256.
- (125) Alvarez-Garcia, A.; Flórez, E.; Moreno, A.; Jimenez-Orozco, C. CO₂ activation on small Cu–Ni and Cu–Pd bimetallic clusters. *Molecular Catalysis* **2020**, *484*, 110733.
- (126) Liu, X.-M.; Lu, G. Q.; Yan, Z.-F.; Beltramini, J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 6518–6530.
- (127) Vizicaino, A.; Carrero, A.; Calles, J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1450–1461.
- (128) Ding, C.; Feng, C.; Mei, Y.; Liu, F.; Wang, H.; Dupuis, M.; Li, C. Carbon nitride embedded with transition metals for selective electrocatalytic CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *268*, 118391.
- (129) Han, S.; Xue, X.; Nie, X.; Zhai, H.; Wang, F.; Sun, Q.; Jia, Y.; Li, S.; Guo, Z. First-principles calculations on the role of Ni-doping in Cu clusters: From geometric and electronic structures to chemical activities towards CO₂. *Physics Letters A* **2010**, *374*, 4324–4330.
- (130) Yang, Y.; Cheng, D. Role of Composition and Geometric Relaxation in CO₂ Binding to Cu–Ni Bimetallic Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *118*, 250–258.
- (131) Zhang, L.; Feng, J.; Liu, S.; Tan, X.; Wu, L.; Jia, S.; Xu, L.; Ma, X.; Song, X.; Ma, J.; Sun, X.; Han, B. Atomically Dispersed Ni–Cu Catalysts for pH-Universal CO₂ Electroreduction. *Advanced Materials* **2023**, *35*.
- (132) Kneitz, S.; Gemeinhardt, J.; Koschel, H.; Held, G.; Steinrück, H.-P. Energy and temperature dependent sticking coefficients of CO on ultrathin copper layers on Ru(001). *Surface Science* **1999**, *433–435*, 27–31.
- (133) Broadbelt, L. J.; Snurr, R. Q. Applications of molecular modeling in heterogeneous catalysis research. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *200*, 23–46.

- (134) Saliccioli, M.; Stamatakis, M.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 4319–4355.
- (135) Fey, N.; Lynam, J. M. Computational mechanistic study in organometallic catalysis: Why prediction is still a challenge. *WIREs Computational Molecular Science* **2021**, *12*.
- (136) Maldonado, A. G.; Rothenberg, G. Predictive modeling in homogeneous catalysis: a tutorial. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1891.
- (137) Piela, L., *Idee chemii kwantowej*; Wydawnictwo Naukowe PWN: 2003, p 1137.
- (138) Chen, B. W. J.; Xu, L.; Mavrikakis, M. Computational Methods in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **2020**, *121*, 1007–1048.
- (139) Eisenstein, O.; Shaik, S. Computational Catalysis: A Land of Opportunities. *Topics in Catalysis* **2022**, *65*, 1–5.
- (140) Studt, F. Grand Challenges in Computational Catalysis. *Frontiers in Catalysis* **2021**, *1*.
- (141) Jensen, F. Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *3*, 273–295.
- (142) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- (143) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (144) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (145) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* **1996**, *54*, 16533–16539.
- (146) Rappoport, D.; Crawford, N. R. M.; Furche, F.; Burke, K. Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?, 2005.
- (147) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & Sons: 2005.
- (148) Hinchliffe, A., *Molecular modelling for beginners*; John Wiley & Sons: 2003.
- (149) Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 2657–2664.
- (150) Stewart, R. F. Small Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 431–438.
- (151) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650–654.
- (152) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. In *Zeitschrift für Kristallographie*, 2005, pp 567–570.
- (153) Bylaska, E. J. In *Annual Reports in Computational Chemistry*; Elsevier: 2017, pp 185–228.

- (154) Kühne, T. D. et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*.
- (155) Brillouin, L., *Wave Propagation in Periodic Structures: Electric Filters and Crystal Lattices*; International series in pure and applied physics; McGraw-Hill Book Company, Incorporated: 1946.
- (156) Morse, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review* **1929**, *34*, 57–64.
- (157) Kaya, Ü., *The Potential-Energy Surface Can Be Calculated Using Quantum Mechanics*; LibreTexts. Licencja CC BY-NC: 2003.
- (158) Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schiffmann, F.; VandeVondele, J. CP2K atomistic simulations of condensed matter systems. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2013**, *4*, 15–25.
- (159) Szyja, B. M.; Szczygieł, J., *Wybrane metody chemii obliczeniowej w projektowaniu katalizatorów heterogennych*. OW. Politechniki Wrocławskiej: 2006.
- (160) López-Villellas, L.; Mikkelsen, C. C. K.; Galano-Frutos, J. J.; Marco-Sola, S.; Alastruey-Benedé, J.; Ibáñez, P.; Moretó, M.; Sancho, J.; García-Risueño, P. Accurate and efficient constrained molecular dynamics of polymers using Newton’s method and special purpose code. *Computer Physics Communications* **2023**, *288*, 108742.
- (161) Zielinski, T. J.; Harvey, E.; Sweeney, R.; Hanson, D. M. Quantum States of Atoms and Molecules. *Journal of Chemical Education* **2005**, *82*, 1880.
- (162) M., S., https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential/, Pobrano 2 kwietnia 2024 r., 2006.
- (163) Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- (164) Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy and Environmental Science* **2010**, *3*, 1311–1315.
- (165) Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (166) Hafner, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2044–2078.
- (167) Stottko, R.; Dziadyk-Stopyra, E.; Szyja, B. M. Can Machine Learning Predict the Reaction Paths in Catalytic CO₂ Reduction on Small Cu/Ni Clusters? *Catalysts* **2023**, *13*, 1470.
- (168) Dziadyk-Stopyra, E.; Tranca, I.; Smykowski, D.; Szyja, B. M. The Influence of Ni Addition in the Mechanism of CO₂ Electroreduction on Cu Crystals—Mechanistic Insight from DFT Simulations. *Materials* **2023**, *16*, 5138.
- (169) PICle – Procedure to Indicate CLuster Energy, <https://github.com/all2gos/PICle>, Pobrano 3 maja 2024 r.
- (170) Avogadro, version 1.2, 2016.

- (171) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD - Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- (172) Ruiz-López, E.; Gandara-Loe, J.; Baena-Moreno, F.; Reina, T. R.; Odriozola, J. A. Electrocatalytic CO₂ conversion to C₂ products: Catalysts design, market perspectives and techno-economic aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *161*, 112329.
- (173) Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Theoretical Considerations on the Electroreduction of CO₂ to C₂ Species on Cu(100) Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 7282–7285.
- (174) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (175) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (176) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Erratum: Generalized gradient approximation made simple (Physical Review Letters (1996) 77 (3865)). *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1396.
- (177) Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (178) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (179) Mathew, K.; Sundararaman, R.; Letchworth-Weaver, K.; Arias, T. A.; Hennig, R. G. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 084106.
- (180) Manz, T. A.; Limas, N. G. Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Advances* **2016**, *6*, 47771–47801.
- (181) Limas, N. G.; Manz, T. A. Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials. *RSC Advances* **2016**, *6*, 45727–45747.
- (182) Manz, T. A. Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 3. Comprehensive method to compute bond orders. *RSC Advances* **2017**, *7*, 45552–45581.
- (183) Craig, N. C.; Groner, P.; McKean, D. C. Equilibrium Structures for Butadiene and Ethylene: Compelling Evidence for π -Electron Delocalization in Butadiene. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 7461–7469.
- (184) Piotrowski, M. J.; Piquini, P.; Odashima, M. M.; Da Silva, J. L. F. Transition-metal 13-atom clusters assessed with solid and surface-biased functionals. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*.
- (185) Klaja, O.; Szczygieł, J.; Trawczyński, J.; Szyja, B. M. The CO₂ dissociation mechanism on the small copper clusters—the influence of geometry. *Theoretical Chemistry Accounts* **2017**, *136*.
- (186) Sahoo, S.; Rollmann, G.; Entel, P. Segregation and ordering in binary transition metal clusters. *Phase Transitions* **2006**, *79*, 693–700.

- (187) Bogojeski, M.; Vogt-Maranto, L.; Tuckerman, M. E.; Müller, K.-R.; Burke, K. Quantum chemical accuracy from density functional approximations via machine learning. *Nature Communications* **2020**, *11*.
- (188) Liu, C.; Cundari, T. R.; Wilson, A. K. CO₂ Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5681–5688.
- (189) Gameel, K. M.; Sharafeldin, I. M.; Allam, N. K. First-principles descriptors of CO chemisorption on Ni and Cu surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 11476–11487.
- (190) Madden, H. H.; Küppers, J.; Ertl, G. Interaction of carbon monoxide with (110) nickel surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 3401–3410.
- (191) Gautam, S.; Dharamvir, K.; Goel, N. CO₂ adsorption and activation over medium sized Cun (n=7, 13 and 19) clusters: A density functional study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2013**, *1009*, 8–16.
- (192) Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Wu, Q.; Jensen, A. D.; Temel, B.; Grunwaldt, J.-D.; Nørskov, J. K. CO hydrogenation to methanol on Cu–Ni catalysts: Theory and experiment. *Journal of Catalysis* **2012**, *293*, 51–60.
- (193) Ruqia, B.; Tomboc, G. M.; Kwon, T.; Kundu, J.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Choi, S.-I. Recent advances in the electrochemical CO reduction reaction towards highly selective formation of C_x products (X = 1–3). *Chem Catalysis* **2022**, *2*, 1961–1988.
- (194) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications* **2005**, *167*, 103–128.
- (195) VandeVondele, J.; Hutter, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 114105.
- (196) Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 511–519.
- (197) Prins, R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2714–2738.
- (198) Sermon, P. A.; Bond, G. C. Hydrogen Spillover. *Catalysis Reviews* **1974**, *8*, 211–239.
- (199) Solymosi, F. The bonding atructure and reaction CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 337–358.
- (200) Szyja, B. M.; Smykowski, D.; Szczygieł, J.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. A DFT study of CO₂ Hydrogenation on Faujasite-Supported Ir₄ Clusters: on the Role of Water for Selectivity Control. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2500–2507.
- (201) Adegoke, K. A.; Iqbal, M.; Louis, H.; Jan, S. U.; Anam, M.; Bello, O. S. Photocatalytic conversion of CO₂ using ZnO semiconductor by hydrothermal method. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry* **2018**, *19*, 1–27.
- (202) Yang, C.; Ma, Z.; Zhao, N.; Wei, W.; Hu, T.; Sun, Y. Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst. *Catalysis Today* **2006**, *115*, 222–227.

- (203) Mureddu, M.; Ferino, I.; Musinu, A.; Ardu, A.; Rombi, E.; Cutrufello, M. G.; Deiana, P.; Fantauzzi, M.; Cannas, C. MeOx/SBA-15 (Me = Zn, Fe): highly efficient nanosorbents for mid-temperature H₂S removal. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19396–19406.
- (204) Mureddu, M.; Ferrara, F.; Pettinau, A. Highly efficient CuO/ZnO/ZrO₂@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *258*, 117941.
- (205) Łamacz, A.; Krztoń, A.; Musi, A.; Costa, P. D. Reforming of Model Gasification Tar Compounds. *Catalysis Letters* **2008**, *128*, 40–48.
- (206) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (207) Colín-Luna, J.; Zamora-Rodea, G.; Medina-Mendoza, A.; Alvarado-Perea, L.; Angeles-Chávez, C.; Escobar, J.; Pacheco-Sosa, J.; García Martínez, J. Zn supported on Zr modified mesoporous SBA-15 as sorbents of pollutant precursors contained in fossil fuels: Si/Zr ratio effect. *Catalysis Today* **2020**, *353*, 63–72.

Spis rysunków

2.1	Globalna antropogeniczna emisja CO ₂ w latach 2019-2022, z podziałem na sektory [8].	8
2.2	CO ₂ w atmosferze na Obserwatorium Mauna Loa 2.2 w skali rocznej (a) i miesięcznej (b) z uwzględnieniem ostatnich pięciu lat	9
2.3	Ogniwo elektrochemiczne zasilane CO ₂ i H ₂ O [63]	14
3.1	Struktury przykładowych katalizatorów homogenicznych do uwodornienia CO ₂ [71].	16
3.2	Ewolucja katalizatorów miedziowych w konwersji CO ₂ to CH ₃ OH. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [7].	17
4.1	Model CuNi/ZnO z periodycznymi warunkami brzegowymi. Pudełko z oddziałującą cząsteczką wewnątrz jest oznaczone kolorem zielonym. Oznaczenia cyfrowe pozwalają przyporządkować cząsteczki do konkretnego obrazu.	28
4.2	Krzywa energii potencjalnej dla wiązania kowalencyjnego w cząsteczce H ₂ . Parametr R określa odległość między jądrami dwóch atomów wodoru, A – najbardziej stabilną geometrię cząsteczki w stanie stacjonarnym. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [157].	31
4.3	Punkty charakterystyczne dla powierzchni energii potencjalnej 1,2 – punkt siodłowy, maksimum: 3 – globalne, 4 – lokalne, minimum 5 – globalne, 6 – lokalne. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [157].	32
4.4	Optymalizacja wzdłuż powierzchni energii potencjalnej Rysunek zmodyfikowany na podstawie [157].	32
4.5	Potencjał Morse’a (kolor niebieski) i potencjał oscylatora harmonicznego (kolor zielony). W odróżnieniu do równomiernie rozmieszczonych poziomów energii oscylatora harmonicznego, odstęp między poziomami potencjału Morse’a maleje wraz ze zbliżaniem się do energii dysocjacji. Energię punktu zerowego oznaczono kolorem czerwonym. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [162].	34
4.6	Ośrodek reakcji, gdzie substancja rozpuszczana M jest otoczona rozpuszczalnikiem. Rysunek zmodyfikowany na podstawie [163].	35
5.1	Modele wykorzystane w symulacjach: (a) powierzchnia Cu (b) monowarstwa Cu na powierzchni Ni (c) podwójna warstwa Cu na powierzchni Ni. Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, a niebieskim atomy Ni.	39
5.2	Sieć transformacji dla procesu elektroredukcji C ₂ O ₄ do C ₂ H ₄ . Ścieżki o najniższej energii zostały oznaczone kolorem: na powierzchni Cu (czerwonym – ścieżka numer a), 1ML – CuNi (zielonym – ścieżka b) oraz 2ML CuNi (niebieskim – ścieżka c).	40
5.3	Rzut górny i boczny dla rozważanych modeli adsorpcji z różnymi orientacjami cząsteczki C ₂ O ₄ ²⁻ na powierzchni Cu.	41

5.4	Porównanie wykresów energii swobodnej dla ścieżki z wytworzeniem wiązania C ₂ na powierzchni: Cu (czerwony, ścieżka I), Cu ₁ Ni ₇ (zielony, ścieżka II) oraz Cu ₂ Ni ₆ (niebieski, ścieżka III). Kolor odpowiednich serii danych jest zgodny z kolorami poszczególnych ścieżek na Rysunku 5.2.	42
5.5	Konfiguracja struktury 12 na powierzchni Cu. Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, szarym – C, białym – H oraz czerwonym – O.	44
5.6	Konfiguracja struktury 3 na (a) Cu ₁ Ni ₇ i (b) Cu ₂ Ni ₆ . Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – C, białym – H oraz czerwonym – O.	48
5.7	Konfiguracja struktury (a) 31 na Cu ₁ Ni ₇ i (b) 32 na Cu ₂ Ni ₆ . Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – C, białym – H oraz czerwonym – O.	49
5.8	Konfiguracja (a) struktury 42 na Cu ₁ Ni ₇ i (b) 43 struktury na Cu ₂ Ni ₆ . Kolorem brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – C, białym – H oraz czerwonym – O.	50
5.9	Korelacja energii potencjalnej układu z ładunkiem przeniesionym do związku pośredniego.	51
5.10	Korelacja energii potencjalnej układu z sumą wszystkich rzędów wiązań pomiędzy produktem pośrednim a powierzchnią.	52
6.1	13-atomowe nanoklastery Cu _n Ni _{13-n} o ikosaedralnej geometrii Cu _n Ni _{13-n}	55
6.2	Analizowane ścieżki dwustopniowej redukcji CO ₂	56
6.3	Analizowane tryby wiązania reagentów z nanoklastrami.	57
6.4	Znaczenie cech dla różnych metod. Najważniejsze deskryptory dla zbioru treningowego w danym wierszu są oznaczone najbardziej intensywnym kolorem czerwonym, z kolei te mniej istotne są reprezentowane przez odcienie niebieskiego. Każda kolumna zawiera średnie wartości istotności: overall odnosi się do wszystkich testowanych modeli, ada – modeli AdaBoost, rf – Random Forest, etr – Extra Trees Regressor. W kolejnych kolumnach znajdują się wartości do przywydwywania energii: mix – dla mieszania, wth – dla skorygowanej o wodór, norm – dla potencjalnej. Następnie wymienione są wszystkie wytrenowane modele: 0z – bez usuwania wartości odstających oraz 2z – z usunięciem wartości przekraczających Z-score > 2. Ostatnie dwie kolumny zawierają wartości wszystkich modeli wytrenowanych na zestawach danych: all Ni – zawierających układy z dowolną liczbą atomów Ni oraz Ni<7 – ograniczonych do przypadków gdzie liczba Ni jest mniejsza niż 7. Poszczególne wiersze oznaczają cechy charakterystyczne: number of nickel – liczba atomów Ni, mass center – środek masy, hydrogen - obecność atomów H – , shortes path – najkrótsza ścieżka na zewnętrznych atomach Cu, ni_x – układ o x zawartości Ni, nini , cucu , nicu – kolejno liczba wiązań Ni – Ni, Cu – Cu, Ni – Cu, central atom – centralny atom, type of first atom , type of second atom – typy pierwszego i drugiego atomu.	58
6.5	Estymowane profile energii potencjalnej dla ścieżki karboksylowej (kolor czerwony) i mrówczanowej (kolor niebieski). Intensywność koloru reprezentuje skład nanoklastra – im ciemniejszy kolor, tym większa zawartość Ni.	59
6.6	Tryby wiązania (a) CO ₂ , (b) COOH, (c) HCOO ⁻ , (d) CO...OH, (e) CO oraz (f) HCOOH z nanoklastrem Cu ₁₃	60
6.7	Analizowane ścieżki dwustopniowej elektroredukcji CO ₂ . Dysocjacja COOH uniemożliwia jednoetapowe wytworzenie HCOOH, ze względu na zerwanie jednego z wiązań C – O. Ścieżka ta została oznaczona kolorem czerwonym.	61

6.8	Konfiguracja cząsteczki CO i grupy OH na Cu ₁₂ Ni ₁	62
6.9	Wymagany nadpotencjał na ścieżce redukcji CO ₂ do CO (kolor czerwony) i HCOOH (kolor niebieski) na badanych nanoklastkach	63
6.10	Segregacja nanoklastków w reakcji redukcji CO ₂ do CO ze względu na wymagany potencjał.	64
6.11	Segregacja nanoklastków w reakcji redukcji CO ₂ do HCOOH ze względu na wymagany potencjał.	65
6.12	Porównanie wykresów energii swobodnej dla ścieżki dla redukcji CO ₂ do CO (kolor czerwony) oraz HCOOH (kolor niebieski) na nanoklastkach Cu ₁₂ Ni.	65
7.1	Model CuNi/ZnO po optymalizacji, z perspektywy (a) górnej i (b) bocznej. Kolorami brązowym oznaczono atomy Cu, niebieskim – Ni, szarym – Zn, oraz czerwonym – O.	69
7.2	Model CuNi/ZnO wykorzystany w symulacjach. Poszczególne atomy są reprezentowane przy użyciu odpowiednich kolorów: brązowy – Cu, niebieski – Ni, szary – Zn, czerwony – O oraz biały – H. Unieruchomione warstwy ZnO zostały zaznaczone za pomocą zielonego koloru.	69
7.3	Schemat reakcji konwersji CO ₂ na katalizatorze CuNi/ZnO	70
7.4	Rozmieszczenie atomów H (a) w początkowej konfiguracji oraz (b) po procesie dysocjacji.	71
7.5	Zmiany odległości między atomami H w cząsteczce H ₂ w czasie trwania symulacji. Kolory krzywych są przyporządkowane do kolorów atomów H ₂ na Rysunku 7.4	72
7.6	Wizualizacja ścieżek w mechanizmie uwodornienia CO ₂ do HCOOH poprzez HCOO ⁻ . Ścieżki oznaczone są kolorem: czerwonym, niebieskim, zielonym oraz pomarańczowym. Procenty powyżej strzałki wskazują częstość występowania danej ścieżki we wszystkich trajektoriach.	73
7.7	Profil energetyczny uwodornienia CO ₂ do HCOOH poprzez HCOO ⁻ . Symbole reprezentują poszczególne struktury oraz są kolorystycznie zgodne ze ścieżkami przedstawionymi na Rysunku 7.6	74
7.8	Analiza populacyjna Mullikena na atomach: C (szary), O (zielony i czerwony) oraz ich sumy (niebieski) dla ścieżek reprezentatywnych oznaczonych kolorem czerwonym (a) i niebieskim (b) na Rysunku 7.6.	75
7.9	Wizualne przedstawienie mechanizmu uwodornienia CO ₂ do HCOOH poprzez COOH (ścieżka <i>IIa</i> na Rysunku 7.3). Ścieżki są oznaczone kolorem czerwonym, niebieskim, zielonym i pomarańczowym. Wspólne szlaki różnych trajektorii zaznaczono kolorem czarnym. Procentowy udział powyżej każdej strzałki reprezentuje częstość występowania.	77
7.10	Diagram energii dla uwodornienia CO ₂ do HCOOH poprzez COOH. Symbole reprezentują poszczególne struktury oraz są kolorystycznie zgodne ze ścieżkami przedstawionymi na Rysunku 7.9	78
7.11	Wizualne przedstawienie ścieżek w mechanizmie redukcji CO ₂ do CO (mechanizm <i>III</i> na Rysunku 7.3). Ścieżki oznaczone są kolorem: czerwonym, niebieskim, zielonym żółtym oraz pomarańczowym. Procenty powyżej strzałki wskazują częstość występowania.	79
7.12	Profile energetyczne dla trajektorii redukcji CO ₂ do CO. Symbole reprezentują poszczególne reagenty, produkty pośrednie i produkty końcowe. Kolory wykresu i symboli odpowiadają kolorom trajektorii na Rysunku 7.11	80

7.13	Analiza populacyjna Mulliken na atomach: C (szary), O (zielony i czerwony) dla ścieżek reprezentatywnych oznaczonych kolorem (a) niebieskim (b) zielonym na Rysunku 7.11	81
9.1	Schemat prowadzonych badań dotyczący uwodornienia CO ₂ do związków węglowodorowych na proponowanym katalizatorze CuNi/ZnSBA-15	108
9.2	Synteżowane katalizatory w postaci granulek.	109
9.3	(a) Izoterma adsorpcji-desorpcji N ₂ w temperaturze -196°C wraz z (b) rozkładem wielkości porów.	110
9.4	Selektywności CO na katalizatorach Cu/ZnSBA-15 oraz NiCu/ZnSBA-15. . .	111
9.5	Perspektywa wertykalna i horyzontalna związków pośrednich i produktu elektrodukcji CO ₂ na powierzchni Cu	114
9.6	Perspektywa wertykalna i horyzontalna związków pośrednich i produktu elektrodukcji CO ₂ na powierzchni Cu z jedną warstwą Ni	116
9.7	Perspektywa wertykalna i horyzontalna związków pośrednich i produktu końcowego elektrodukcji CO ₂ na powierzchni Cu z dwoma warstwami Ni	118

Spis tabel

2.1	Potencjalne sposoby zagospodarowania CO ₂	11
3.1	Wydajności i warunki reakcji dla katalizatorów z Rysunku 3.1 [71]	18
3.2	Podsumowanie warunków reakcji, konwersji CO ₂ i selektywności redukcji CO ₂ za pomocą H ₂ na katalizatorach zawierających metale przejściowe. [73]	19
4.1	Analiza różnic między bazami funkcyjnymi typu Gaussa, a opartymi na falach płaskich w kontekście metod DFT	30
5.1	Ładunki cząstkowe DDEC6 zgromadzone na atomach produktów pośrednich na powierzchni Cu. Ostatnia kolumna zawiera całkowity ładunek skumulowany na danym produkcie pośrednim.	42
5.2	Suma rzędów wiązań dla poszczególnych produktów pośrednich na powierzchni Cu. Symbol BO _{C-C} oznacza rząd wiązania C-C na danym reagencie.	43
5.3	Ładunki cząstkowe DDEC6 na atomach związków pośrednich. Ostatnia kolumna w tabelach przedstawia całkowity ładunek na danej cząsteczce. Litera A-F przy numerze układu oznacza orientację najstabilniejszego układu, zgodnie z Rysunkiem 5.3	46
5.4	Suma rzędów wiązań dla poszczególnych produktów pośrednich na powierzchniach bimetalicznych. BO _{C-C} oznacza rząd wiązania C-C na danym produkcie pośrednim.	47
6.1	Stabilność termodynamiczna reagentów dla nanoklastrów CuNi o różnym składzie z uwzględnieniem dysocjacji COOH. Kolorem zielonym oznaczono najstabilniejsze struktury, kolorem czerwonym najmniej trwale.	62
9.1	Właściwości teksturalne kalcynowanych proszków, nośników oraz katalizatorów SBA-15. S_{BET} – powierzchnia właściwa, V_T^a – całkowita objętość porów oznaczona przy $p/p_0 > 0,99$, S_{MES} , V_{MES} – powierzchnia i objętość mezoporu obliczona z wykresu t-plot, d_{BJH} – wielkość porów obliczona metodą BJH.	111
9.2	Składowe energii dla zoptymalizowanych związków pośrednich i produktu końcowego elektroredukcji CO ₂ na powierzchni Cu	113
9.3	Składowe energii dla zoptymalizowanych związków pośrednich i produktu końcowego elektroredukcji CO ₂ na powierzchni Cu z jedną warstwą Ni	115
9.4	Składowe energii dla zoptymalizowanych związków pośrednich i produktu końcowego elektroredukcji CO ₂ na powierzchni Cu z dwoma warstwami Ni	117

ZAŁĄCZNIKI

Rozdział 9

Materiały uzupełniające

9.1 CuNi/ZnSBA–15 w redukcji CO₂

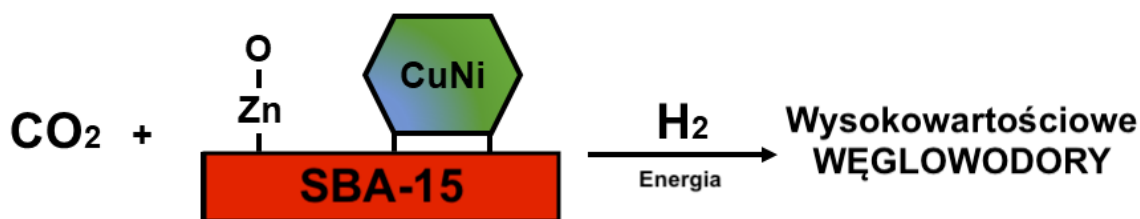
Opisywane badania dotyczą kolejnej modyfikacji znanego katalizatora uwodorniania ditlenku węgla Cu/ZnO [7, 202] – Cu/ZnSBA–15 i CuNi/ZnSBA–15. Badania mają charakter doświadczalny i obejmują preparatykę wraz z podstawową charakterystyką katalizatorów oraz przeprowadzenie testów reaktywności dla dwóch reprezentatywnych próbek.

Tytuł rozprawy doktorskiej, która obejmuje modelowanie układów katalitycznych, definiuje charakter prowadzonych badań, który odbiega koncepcyjnie od doświadczenia laboratoryjnego. Z drugiej strony, badania dotyczą redukcji CO₂ na układach CuNi, które jest głównym zagadnieniem rozważanym w dysertacji. Przebadanie doświadczalne nowych systemów zawierających CuNi w redukcji CO₂, może przyczynić się do lepszego zrozumienia skomplikowanych zagadnień dotyczących wpływu efektu synergii Cu i Ni na mechanizm redukcji CO₂. Z tego powodu, uznałam, że dołączenie niniejszych badań jako materiał dodatkowy do mojej rozprawy doktorskiej, pozwoli na lepsze zrozumienie analizowanych zagadnień.

Chciałabym podziękować Pani dr hab. inż. Karolinie Jaroszewskiej, prof. PWR za stworzenie optymalnych warunków do pracy eksperymentalnej oraz nieocenioną pomoc w jej realizacji. Wyrazy podziękowań kieruję także Dr inż. Agacie Łamacz za wykonanie testów reaktywności oraz cenne wskazówki podczas opracowywania wyników.

9.1.1 Metodyka badań

Celem zaproponowanej modyfikacji katalizatora Cu/ZnO jest poprawa właściwości kwasowych, poprzez zwiększenie liczby i siły centrów kwasowych. Struktura SBA-15 jest znana z wysokiej powierzchni właściwej i stabilności termicznej, co może stworzyć dogodne warunki do wbudowywania dodatkowych pierwiastków oraz osadzania na niej aktywnych składników katalizatora, takich jak miedź lub nikiel. Wprowadzenie cynku potencjalnie może zwiększyć liczbę centrów kwasowych na powierzchni katalizatora, korzystnie wpływając na jego aktywność poprzez lepsze wiązanie i aktywację CO₂ [203, 204]. Z tego powodu zaproponowano wbudowanie Zn do struktury krzemionkowej SBA–15, a następnie na tak przygotowany nośnik wprowadzono Cu. W drugim podejściu, na wzbogacony nośnik ZnSBA–15 wprowadzono bimetaliczny stop CuNi. Dodatek Ni do katalizatora miedziowego może zwiększyć właściwości uwodornienia, co jest kluczowe w redukcji CO₂. Na Rysunku 9.1 przedstawiono schematycznie idee prowadzonych badań.



Rysunek 9.1: Schemat prowadzonych badań dotyczący uwodornienia CO_2 do związków węglowodorowych na proponowanym katalizatorze CuNi/ZnSBA-15

Preparatyka katalizatorów

Materiał ZnSBA-15 został zsyntetyzowany w trzech różnych stosunkach molowych $\text{Si/Zn} = 200, 100$ i 50 . Do hydrotermalnej syntezy mezoporowatego sita molekularnego użyto Pluronic P123 jako matrycy miceralnej oraz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i tetraetoksylanu (TEOS) jako źródła cynku i krzemu.

Polimerową matrycę rozpuszczono w wodzie destylowanej o temperaturze 40°C , a następnie do uzyskanej mieszaniny dodano wodny roztwór HCl kontynuując mieszanie do uzyskania klarownej mieszaniny. Po rozpuszczeniu matrycy dodano TEOS. Po około 24 godzinnym mieszanii w temperaturze 40°C otrzymaną mieszaninę przeniesiono do teflonowego autoklawu i poddano obróbce hydrotermalnej w 120°C przez kolejne 24 godziny. Stały produkt odsączono oraz dwukrotnie przemyto przy użyciu dejonizowanej wody ($\text{pH} < 7$). Kolejnym etapem było suszenie produktu stałego w 110°C przez 12 godzin i kalcynowanie w 550°C przez 6 godzin.

Nośnik z proszkowych materiałów ZnSBA-15 formowano za pomocą tlenowodorotlenku glinu ($\text{AlO}(\text{OH})$) – Pural 400 jako lepiszcza oraz roztworu HNO_3 (o stężeniu 3 %wag) jako czynnika peptyzującego. Uzyskaną masę formowano na płycie ebonitowej tworząc granulki. Następnie suszono je na powietrzu przez 24 godziny w temperaturze pokojowej i kolejne 12 godzin w 110°C . Kolejnym etapem był proces kalcynacji w temperaturze 450°C przez 6 godzin. Zawartość lepiszcza w przygotowanych katalizatorach wynosiła 20 %wag masy nośnika. Kalcynowane granulki były następnie rozdrabniane.

Ostatnim etapem przygotowania katalizatorów było nanoszenie aktywnej fazy monometalicznej Cu lub bimetalicznej Cu-Ni, poprzez wykorzystanie wodnych roztworów prekursorów metalu (CuNO_3 , NiNO_3), zawierających odpowiednie nominalne stężenie metalu. Dla każdego katalizatora, zawartość Cu lub Ni wynosiła 10% w stosunku do nośnika. Dla katalizatora CuNi/ZnSBA-15 stosunek Cu/Ni ustalono na 1:1. Objętość roztworów soli została obliczona na podstawie chłonności nośnika, wynikającej z jego porowatości. Następnie nasączone nośniki suszono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, stopniowo podnoszono temperaturę do 110°C przez 12 godzin. Katalizator po wysuszeniu został poddany 6 godzinnej kalcynacji ze stopniowym podnoszeniem temperatury do 450°C , utrzymywanej przez 3 godziny. Na Rysunku 9.2 przedstawiono zgranulowane katalizatory z Cu oraz Cu-Ni.

Niskotemperaturowa sorpcja azotu

Podstawowe właściwości teksturalne materiałów na bazie mezoporowatego SBA-15 określono metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu. Izotermy zostały zmierzona w zakresie ciśnień $p/p_0 = 0,01 - 0,99$, w temperaturze -196°C z wykorzystaniem analizatora Autosorb-1C Quantachrome Instruments. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) badanych próbek wyznaczono za pomocą modelu Braunera-Emmetta-Tellera (BET). Rozkład wielkości porów oraz średnicę porów (d_{BJH}) obliczono z krzywej desorpcji stosując metodę Barrett-Joyner-Halendra (BJH).



Rysunek 9.2: Syntezowane katalizatory w postaci granulek.

Testy aktywności katalitycznej

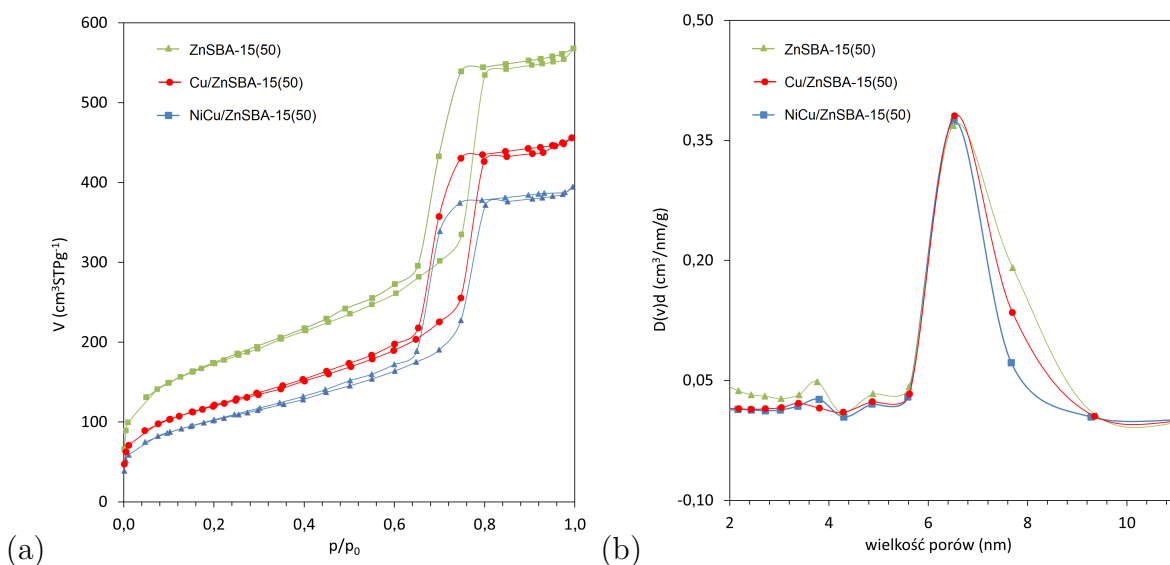
Testy katalityczne redukcji CO_2 prowadzono do temperatury 800°C przy ciśnieniu stacjonarnym. Obciążenie katalizatora (GHSV *Gas Hourly Space Velocity*) wynosiło 12000 h^{-1} . W związku z tym przez złożę katalizatora o objętości $0,5\text{ cm}^3$ przepuszczono mieszaninę reakcyjną z objętościowym natężeniem przepływu $200\text{ cm}^3/\text{min}$. Katalizator o masie $0,12\text{ g}$ był redukowany mieszaniną $5\%\text{ H}_2/\text{Ar}$ w 700°C . Naważkę katalizatora umieszczono w kwarcowym reaktorze typu U-rurka o średnicy wewnętrznej 8 mm . Reaktor grzano w piecu z regulatorem temperatury do 800°C z szybkością 5°C na min. Jako surowiec wykorzystano mieszaninę H_2 i CO_2 o stosunku objętościowym $3:1$. Gazem nośnym był argon. Skład gazu na wylocie reaktora był monitorowany w sposób ciągły za pomocą chromatografu gazowego wyposażonego w TCD. Schemat zastosowanego reaktora z detektorem TCD jest dostępny w [205]. Konwersję CO_2 obliczono na podstawie wytworzonego CO .

$$\text{Konwersja } \text{CO}_2 [\%] = \frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2}} * 100\% \quad (9.1)$$

gdzie: C_{CO_2} – stężenie początkowe CO_2 [mol/dm^3], C_{CO} – stężenie CO na wyjściu reaktora [mol/dm^3]

9.1.2 Analiza wyników i dyskusja

Rysunek 9.3 a przedstawia doświadczalne izotermę adsorpcji-desorpcji N_2 oraz (b) rozkład wielkości porów dla dwóch reprezentatywnych próbek $\text{Cu}/\text{ZnSBA}-15$ i $\text{CuNi}/\text{ZnSBA}-15$, gdzie stosunek $\text{Si}:\text{Zn} = 50$. Na podstawie izoterm zostały wyznaczone parametry strukturalne, które przedstawiono w Tabeli 9.1. Wszystkie syntezowane materiały krzemionkowe są typowymi układami mezoporowatymi, o bardzo dużym udziale mezoporów, przy równocześnie niewielkiej ilości mikroporów. Świadczy o tym znaczący charakterystyczny skok na izotermach adsorpcji przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,65$. Dla wszystkich przebadanych próbek izotermę adsorpcji-desorpcji N_2 posiadały kształt charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych. Według klasyfikacji IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) [206] jest to izoterma IV, pętlą histerezy typu H1. Przegląd literatury sugeruje, że taki kształt izoterm



Rysunek 9.3: (a) Izoterma adsorpcji-desorpcji N_2 w temperaturze $-196^\circ C$ wraz z (b) rozkładem wielkości porów.

występuje dla kondensacji kapilarnej w cylindrycznych mezoporach o otwartych końcach, który jest charakterystyczny dla materiałów SBA-15 [203, 207].

Powierzchnia właściwa BET zawarta jest w przedziale od $883 (m^2 g^{-1})$ dla SBA-15 do około $360 (m^2 g^{-1})$ dla katalizatorów z fazą aktywną CuNi. Podczas gdy całkowita objętość porów zawarta jest w zakresie od 1,33 dla SBA-15 do 0,60 dla katalizatorów z fazą aktywną CuNi. Dana zawarte w Tabeli 9.1 sugerują, że wprowadzenie cynku do struktury SBA-15 powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej w porównaniu z czystym SBA-15 o 32%, przy stosunku molowym Si:Zn = 50. Jest to rezultat zastąpienia pewnej ilości porowatej dobrze adsorbującej krzemionki, nieporowatymi cząsteczkami Zn. Wprowadzenie miedzi i niklu do katalizatorów dodatkowo zmniejsza powierzchnię właściwą BET, przy czym różnice w S_{BET} pomiędzy ZnSBA-15 bez dodatkowego metalu, a ZnSBA-15 z CuNi są niemal identyczne. Na podstawie rozkładów wielkości porów, można stwierdzić, że nanoszenie aktywnej fazy metalicznej, zarówno Cu jak i CuNi zwiększa rozmiary porów – przykładowo dla próbki CuNi/ZnSBA-15(50) w odniesieniu do uformowanego ZnSBA(50) różnica w rozmiarach wynosi 0,9 nm. Zjawisko to jest również widoczne na izotermie jako przesunięcia gałęzi adsorpcji – desorpcji ku większym ciśnieniom dla Cu/ZnSBA-15(50) oraz NiCu/ZnSBA-15(50) w stosunku do ZnSBA-15.

Do badań nad aktywnością w procesie redukcji CO_2 wytypowano katalizator NiCu/ZnSBA-15(50), ze względu na to, że jego powierzchnia właściwa BET jest niemal identyczna z pozostałymi układami z NiCu, przy czym wprowadzona ilość Zn jest największa. Jako katalizator referencyjny wykorzystano Cu/ZnSBA-15 o stosunku Si:Zn = 50 oraz odniesiono do niego wyniki, co pozwoliło na charakterystykę promującej roli Ni w redukcji CO_2 .

Przeprowadzone testy aktywności pozwoliły stwierdzić, że po przekroczeniu temperatury $500^\circ C$ analizowane katalizatory wykazują zdolność w obszarze reakcji RWGS:



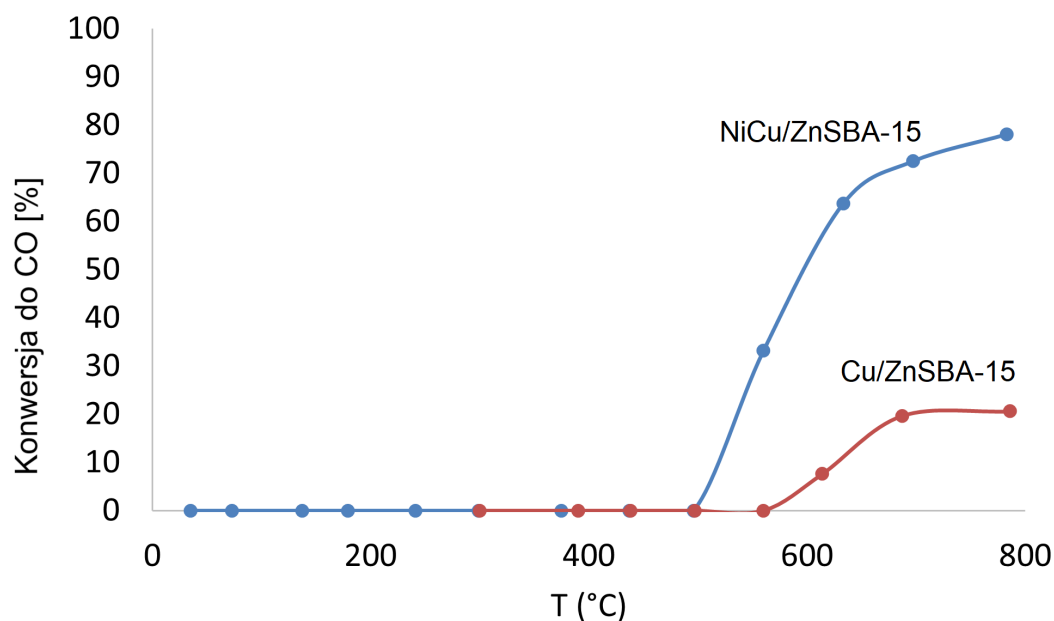
Zakres temperaturowy konsumpcji H_2 i CO_2 pokrywa się z produkcją CO. Na katalizatorze z fazą aktywną NiCu reakcja zaczyna zachodzić w niższej temperaturze o około $50^\circ C$ w porównaniu do katalizatora miedziowego. Katalizator NiCu/ZnSBA-15 jest bardziej aktywny w reakcji RWGS. Najprawdopodobniej jest to spowodowane silną interakcją pomiędzy tlenkiem węgla a Ni, co

Tabela 9.1: Właściwości teksturalne kalcynowanych proszków, nośników oraz katalizatorów SBA-15. S_{BET} – powierzchnia właściwa, V_T^a – całkowita objętość porów oznaczona przy $p/p_0 > 0,99$, S_{MES} , V_{MES} – powierzchnia i objętość mezoporu obliczona z wykresu t-plot, d_{BJH} – wielkość porów obliczona metodą BJH.

<i>Próbka</i>	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_T^a (cm^3g^{-1})	S_{MES} (m^2g^{-1})	V_{MES} (cm^3g^{-1})	d_{BJH} (nm)
SBA-15 ^P	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
SBA-15 ^B	883	1,29	786	1,17	5,9
Cu/SBA-15	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
CuNi/SBA-15	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
ZnSBA-15(200) ^P	900	1,33	799	1,23	5,9
ZnSBA-15(200) ^B	657	0,96	592	0,90	5,8
Cu/ZnSBA-15(200)	435	0,72	384	0,71	6,6
NiCu/ZnSBA-15(200)	354	0,60	310	0,58	6,8
ZnSBA-15(100) ^P	853	1,29	794	1,20	6,1
ZnSBA-15(100) ^B	665	1,00	595	0,95	5,9
Cu/ZnSBA-15(100)	452	0,75	387	0,75	6,7
NiCu/ZnSBA-15(100)	360	0,61	302	0,60	6,8
ZnSBA-15(50) ^P	689	1,23	521	1,21	7,1
ZnSBA-15(50) ^B	595	0,88	548	0,82	5,9
Cu/ZnSBA-15(50)	418	0,70	370	0,69	6,7
NiCu/ZnSBA-15(50)	359	0,61	325	0,60	6,8

^P materiał proszkowy

^B uformowany nośnik



Rysunek 9.4: Selektywności CO na katalizatorach Cu/ZnSBA-15 oraz NiCu/ZnSBA-15.

jest zgodne z dostępną literaturą [189, 190]. Na katalizatorze Cu/ZnSBA-15 obserwuje się "ujemny" bilans węgla, co może świadczyć o powstałych depozytach węglowych, bądź węglanach na powierzchni. Jest to zgodne z Wykresem 9.4, który przedstawia selektywność wytworzonego CO dla katalizatora z mono- i bimetaliczną fazą aktywną w zależności od temperatury. Zawartość Ni w katalizatorze NiCu/ZnSBA-15 poprawia selektywność reakcji RWGS, poprzez zwiększenie skłonności do wydzielania CO oczyszczonego z węglowych zanieczyszczeń. Dla NiCu/ZnSBA-15 selektywność wytworzenia CO wynosi ponad 78% w porównaniu do 21% dla Cu/ZnSBA-15 (w temperaturze 800°C).

9.1.3 Podsumowanie

Przedstawione wyniki potwierdzają, że zawartość Ni w katalizatorach opartych na Cu jest w stanie obniżyć zanieczyszczenia węglowe i zwiększyć selektywność reakcji. NiCu/Zn-SBA-15(50) jest bardziej aktywny i selektywny w reakcji RWGS od Cu/Zn-SBA-15(50). Sugeruje to potencjalnie silną interakcję pomiędzy Ni a wytworzonym CO.

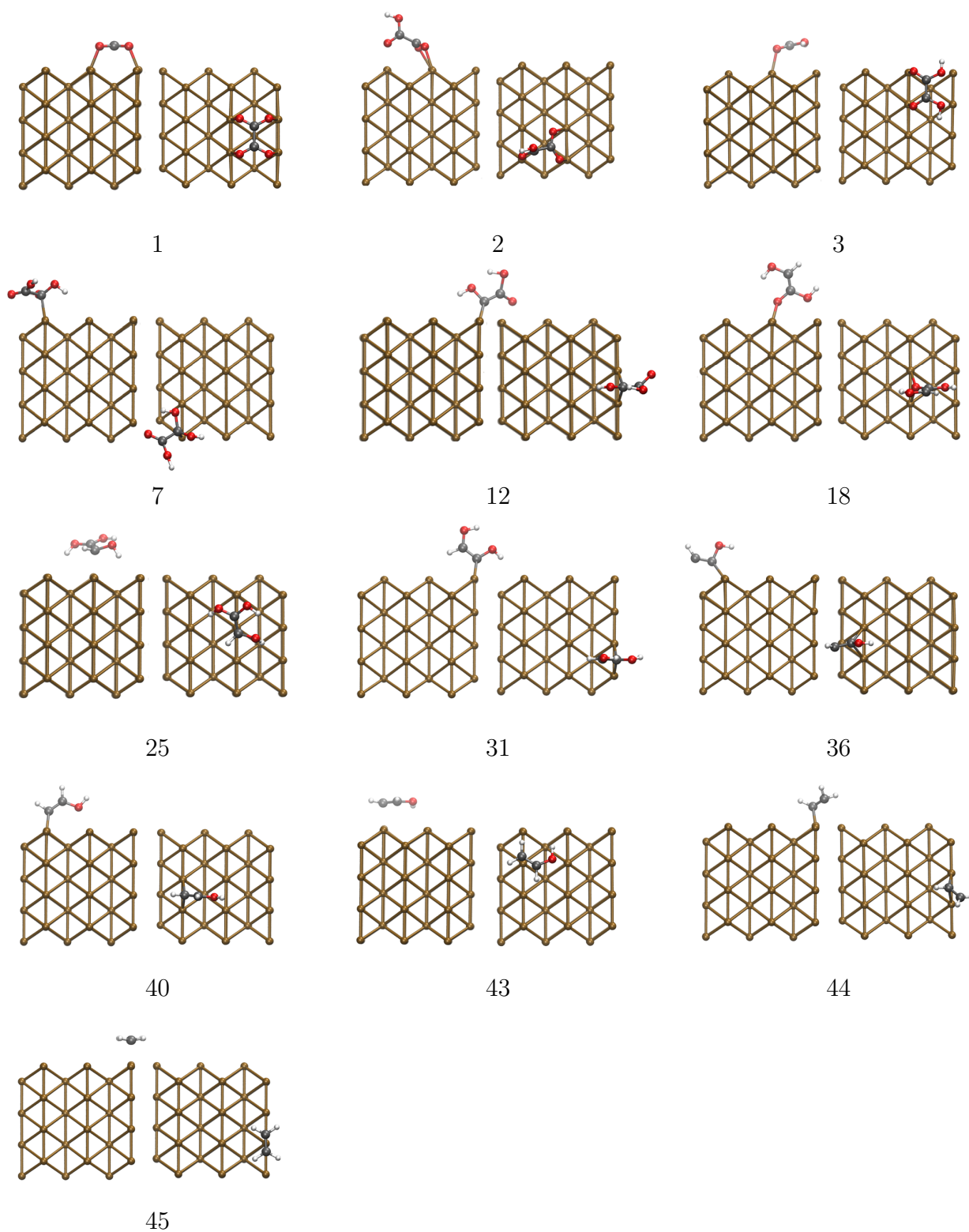
Pomimo, że opisane badania znajdują się na wczesnym etapie, uzyskane wyniki wykazują duży potencjał w prowadzeniu dalszej analizy. Jedną z proponowanych koncepcji rozwinięcia badań doświadczalnych jest przeprowadzenie ciśnieniowych testów reaktywności. Umożliwi to głębsze zrozumienie reaktywności katalizatora w warunkach przemysłowych oraz dostarczy informacji na temat mechanizmu reakcji i wytwarzanych produktów, takich jak metanol.

9.2 Tworzenie wiązania C–C na powierzchni Cu oraz NiCu

Poniżej zebrano w tabelach energie dla zoptymalizowanych produktów pośrednich i końcowego elektroredukcji CO₂ na powierzchniach Cu oraz Ni z pojedynczą i podwójną warstwą Cu. Na rysunkach przedstawiono konfiguracje wszystkich zoptymalizowanych struktur.

Tabela 9.2: Składowe energie dla zoptymalizowanych związków pośrednich i produktu końcowego elektroredukcji CO₂ na powierzchni Cu

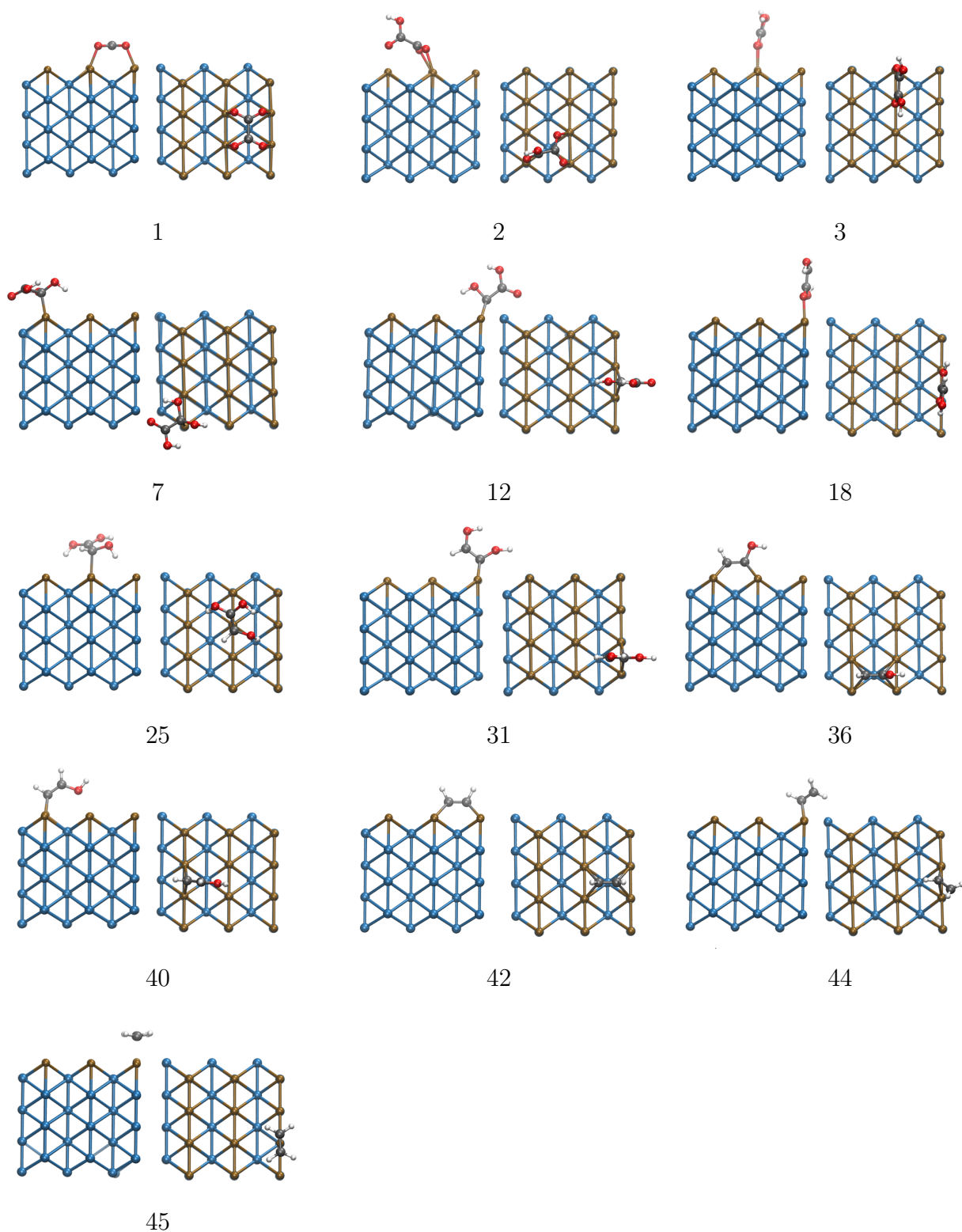
System	Energia DFT	ZPE	Solvatacja	System	Energia DFT	ZPE	Solvatacja
1	–427,91	3,72	–428,24	31	–423,69	4,40	–423,85
2	–431,53	4,05	–431,90	32	–424,01	4,40	–424,28
3	–434,64	4,31	–434,97	33	–424,94	4,39	–425,11
4	–434,56	4,29	–434,88	34	–413,66	3,97	–413,69
5	–419,95	3,59	–420,12	35	–427,63	4,52	–427,82
6	–423,48	3,87	–423,64	36	–411,91	3,95	–412,89
7	–438,26	4,63	–438,54	37	–413,26	3,95	–413,30
8	–423,48	3,89	–423,65	38	–427,89	4,68	–428,12
9	n/a	n/a	n/a	39	–417,63	4,27	–417,67
10	–412,88	3,41	–412,91	40	–416,70	4,27	–417,04
11	–427,50	4,18	–427,79	41	–416,67	4,26	–416,84
12	–427,50	4,21	–427,69	42	–405,65	3,80	–405,65
13	–427,83	4,19	–428,05	43	–420,78	4,57	–420,93
14	–440,68	4,93	–441,44	44	–409,73	4,13	–409,75
15	–427,15	4,22	–427,30	45	–413,94	4,45	–413,99
16	–415,85	3,74	–415,93				
17	–415,79	3,74	–416,00				
18	n/a	n/a	n/a				
19	–430,71	4,48	–430,89				
20	–416,40	3,77	–416,87				
21	–430,65	4,51	–431,02				
22	–419,92	4,03	–420,06				
23	–420,19	4,05	–420,32				
24	–419,84	4,07	–420,00				
25	–434,52	4,80	–434,70				
26	–420,80	4,11	–421,04				
27	–421,38	4,10	–421,49				
28	–420,36	4,09	–419,88				
29	–424,31	4,37	–424,39				
30	–409,56	3,65	–409,61				



Rysunek 9.5: Perspektywa wertykalna i horyzontalna związków pośrednich i produktu elektro-redukcji CO_2 na powierzchni Cu

Tabela 9.3: Składowe energii dla zoptymalizowanych związków pośrednich i produktu końcowego elektroredukcji CO₂ na powierzchni Cu z jedną warstwą Ni

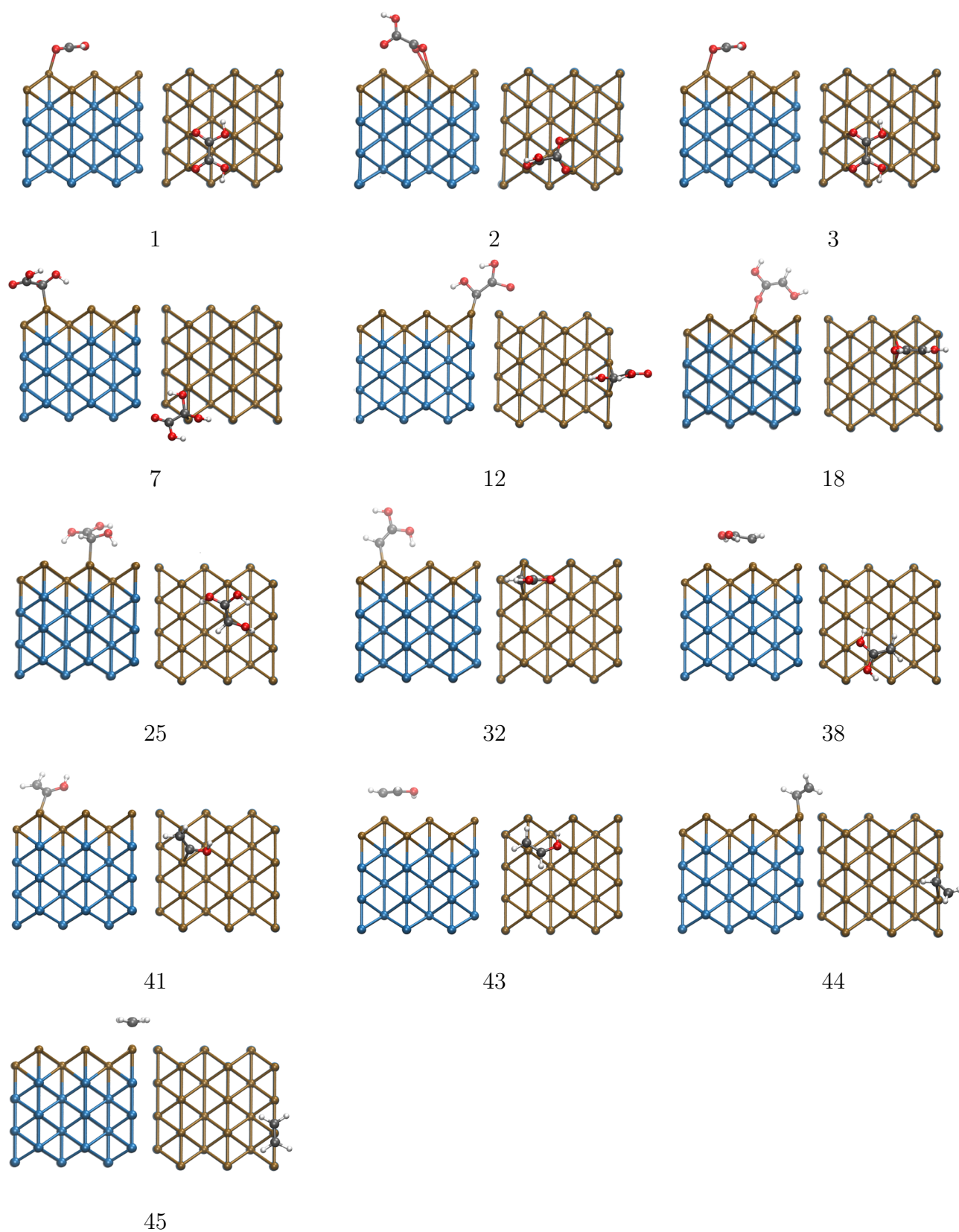
System	Energia DFT	ZPE	Solvatacja	System	Energia DFT	ZPE	Solvatacja
1	−560,17	4,05	−560,59	31	−556,10	4,72	−556,74
2	−563,95	4,39	−564,34	32	−556,43	4,73	−556,74
3	−566,90	4,46	−567,53	33	−557,32	4,72	−557,55
4	−566,96	4,62	−567,32	34	−545,92	4,29	−546,00
5	−552,34	3,91	−552,61	35	−560,10	5,02	−560,29
6	−555,96	4,23	−556,16	36	−545,16	4,27	−545,35
7	−570,67	4,97	−570,99	37	−545,61	4,28	−545,71
8	−556,07	4,25	−556,26	38	−560,40	5,01	−560,68
9	n/a	n/a	n/a	39	−550,03	4,60	−550,11
10	−545,54	3,76	−545,62	40	−549,12	4,60	−549,49
11	−559,84	4,53	−560,20	41	−549,09	4,59	−549,31
12	−559,77	4,54	−560,00	42	−538,14	4,13	−538,19
13	−560,10	4,83	−560,35	43	−553,35	4,90	−553,53
14	−573,20	5,26	−574,01	44	−542,17	4,48	−542,23
15	−560,10	4,83	−560,35	45	−546,52	4,80	−546,60
16	−547,93	4,08	−548,18				
17	−548,22	4,09	−548,44				
18	n/a	n/a	n/a				
19	−563,15	4,82	−563,36				
20	−548,64	4,74	−549,14				
21	−562,99	4,83	−563,43				
22	−552,34	4,37	−552,52				
23	−552,45	4,39	−552,62				
24	−552,29	4,41	−552,50				
25	−567,07	5,13	−567,30				
26	−553,05	4,44	−553,33				
27	−553,65	4,43	−553,81				
28	−552,03	4,41	−552,30				
29	−556,69	4,70	−556,82				
30	−541,95	3,99	−542,04				



Rysunek 9.6: Perspektywa wertykalna i horyzontalna związków pośrednich i produktu elektro-redukcji CO_2 na powierzchni Cu z jedną warstwą Ni

Tabela 9.4: Składowe energii dla zoptymalizowanych związków pośrednich i produktu końcowego elektroredukcji CO₂ na powierzchni Cu z dwoma warstwami Ni

System	Energia DFT	ZPE	Solvatacja	System	Energia DFT	ZPE	Solvatacja
1	−541,37	4,03	−542,04	31	−536,91	4,69	−537,40
2	−544,86	4,36	−545,58	32	−537,58	4,28	−538,01
3	−547,86	4,60	−548,56	33	−538,20	4,69	−538,74
4	−547,77	4,66	−548,43	34	−526,87	4,26	−527,24
5	−533,34	3,89	−533,86	35	−540,75	4,98	−541,27
6	−536,48	4,18	−537,17	36	−525,97	4,24	−526,46
7	−551,57	4,93	−552,18	37	−526,50	4,98	−526,88
8	−536,80	4,19	−537,30	38	−541,06	4,97	−541,66
9	n/a	n/a	n/a	39	−530,91	4,56	−531,31
10	−526,28	3,71	−526,66	40	−529,91	4,57	−530,62
11	−540,84	4,50	−541,50	41	−529,93	4,56	−530,45
12	−540,76	4,52	−541,30	42	−518,87	4,10	−519,22
13	−541,18	4,51	−541,73	43	−534,00	4,86	−534,51
14	−553,86	5,22	−555,04	44	−522,97	4,43	−523,34
15	−540,34	4,52	−540,83	45	−527,18	4,75	−527,59
16	−528,77	4,04	−529,32				
17	−529,03	4,06	−529,57				
18	n/a	n/a	n/a				
19	−543,95	4,79	−544,45				
20	−529,70	4,74	−530,50				
21	−543,76	4,50	−544,62				
22	−533,28	4,34	−533,78				
23	−533,41	4,36	−533,89				
24	−533,11	4,37	−533,61				
25	−547,72	5,07	−548,25				
26	−534,04	4,41	−534,61				
27	−534,74	4,41	−535,20				
28	−532,89	4,38	−533,47				
29	−537,58	4,28	−538,01				
30	−522,81	3,96	−523,19				



Rysunek 9.7: Perspektywa wertykalna i horyzontalna związków pośrednich i produktu końcowego elektroredukcji CO_2 na powierzchni Cu z dwoma warstwami Ni

Rozdział 10

Wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych

Publikacje dotyczące rozprawy doktorskiej:

1. **Elżbieta Dziadyk–Stopyra**, Ionut Tranca, Daniel Smykowski, Bartłomiej M. Szyja: *The Influence of Ni Addition in the Mechanism of CO₂ Electroreduction on Cu Crystals—Mechanistic Insight from DFT Simulations*. Materials. 2023, vol. 16, nr. 14 s. 5138.
DOI: 10.3390/ma16145138
2. Rafał Stottko, **Elżbieta Dziadyk–Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja: *Can Machine Learning Predict the Reaction Paths in Catalytic CO₂ Reduction on Small Cu/Ni Clusters?* Catalysts. 2023, vol. 13, nr 12 s. 1470.
DOI: 10.3390/catal13121470
3. **Elżbieta Dziadyk**, Janusz Trawczyński, Bartłomiej M. Szyja: *The pathways of the CO₂ hydrogenation by NiCu/ZnO from DFT molecular dynamics simulations*. Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2020, vol. 100, s. 107-677.
DOI: 10.1016/j.jmgm.2020.107677

Pozostałe publikacje:

4. **Elżbieta Dziadyk–Stopyra**, Justyna Rogacka, Agata Podsiadły-Paszkowska, Przemysław Kawecki, Bogdan Kuchta, Bartłomiej M. Szyja: *Towards rational design of Zr-MOF for CO₂/CH₄ mixture separation* Separation Science and Technology. 2024. Przyjęta do publikacji.
DOI: 10.1080/01496395.2024.2353193
5. Bartłomiej M. Szyja, Joanna Zasada, **Elżbieta Dziadyk–Stopyra** *Ru-pincer complexes as charge transfer mediators in electrocatalytic CO₂ reduction* Molecular Catalysis. 2024, vol. 55, s. 113875.
DOI: 10.1016/j.mcat.2024.113875

W przygotowaniu

6. **Elżbieta Dziadyk–Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja, *On the role of the composition of Cu_nNi_{13-n} nanoclusters in electrocatalytic CO₂ hydrogenation*.

Prezentacje konferencyjne

1. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja: *Electrochemical CO₂ reduction on CuNi nanoclusters*. LVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne = LVI Polish Annual Conference on Catalysis, 20-22.03.2024 r., Kraków. Prezentacja plakatowa
2. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja: *The electronic structure of the Cu and Ni pincer complexes in electrocatalytic CO₂ reduction*. X Dokonania Naukowe Doktorantów, Creativetime. 24–26.06.2022 r., Kraków, online. Prezentacja plakatowa
3. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Ionut Tranca, Marta Jędrzyśiak, Daniel A. Smykowski, Bartłomiej M. Szyja: *Badanie roli warstwy Ni na powierzchni Cu w mechanizmie elektroredukcji CO₂ metodą DFT.. Od teorii do eksperymentu: rola oddziaływań molekularnych w samoorganizacji cząsteczek*, Uniwersytet Wrocławski, 16.02.2022 r., Wrocław, online. Prezentacja ustna
4. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Marta Jędrzyśiak, Bartłomiej M. Szyja: *Oxalate intermediates in the electrocatalytic CO₂ conversion on Cu/Ni alloys from DFT simulations*. CMD2020GEFES, The Condensed Matter Division of the European Physical Society, 31.08-04.09.2020 r., Madrid, Spain, online. Prezentacja ustna
5. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja: *The effect of CuNi cluster compositions in CO₂ electroreduction*. VII Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, Creativetime, 05–07.09.2020 r., Gdańsk. Prezentacja ustna
6. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja: *The electronic structure of Cu and Ni pincer complexes in electrocatalytic CO₂ reduction*. VII Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, Creativetime, 05–07.09.2020 r., Gdańsk. Prezentacja plakatowa
7. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja: *Catalytic conversion of CO₂ on CuNi clusters*. Luchon Tutorial on Theoretical Chemistry, 28.01–07.02.2019 r., Superbagnères de Luchon, France. Prezentacja ustna
8. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Janusz Trawczyński, Bartłomiej M. Szyja: *Struktura atomowa i elektronowa cząsteczki kompleksu kleszczowego Ru na powierzchni grafenu*. X Seminarium Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM 2018 oraz V Szkoła skaningowej mikroskopii i spektroskopii bliskich oddziaływań SPM, 28.11–02.12.2018 r., Zakopane. Prezentacja plakatowa
9. **Elżbieta Dziadyk-Stopyra**, Bartłomiej M. Szyja: *DFT study of CO₂ hydrogenation by supported Ni/Cu nanoparticles*. LIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne = XLIX Polish Annual Conference on Catalysis, 15-17.03.2017 r., Kraków. Prezentacja plakatowa

Pozostałe aktywności

1. Udział w projekcie NCN nr. 2016/21/B/ST4/03699: Sztuczny liść na bazie grafenu, jako stypendysta.
2. Udział w Szkole zimowej Luchon Tutorial on Theoretical Chemistry (LTTC), 28.01–07.02.2019 r., Superbagnères de Luchon, France.