Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

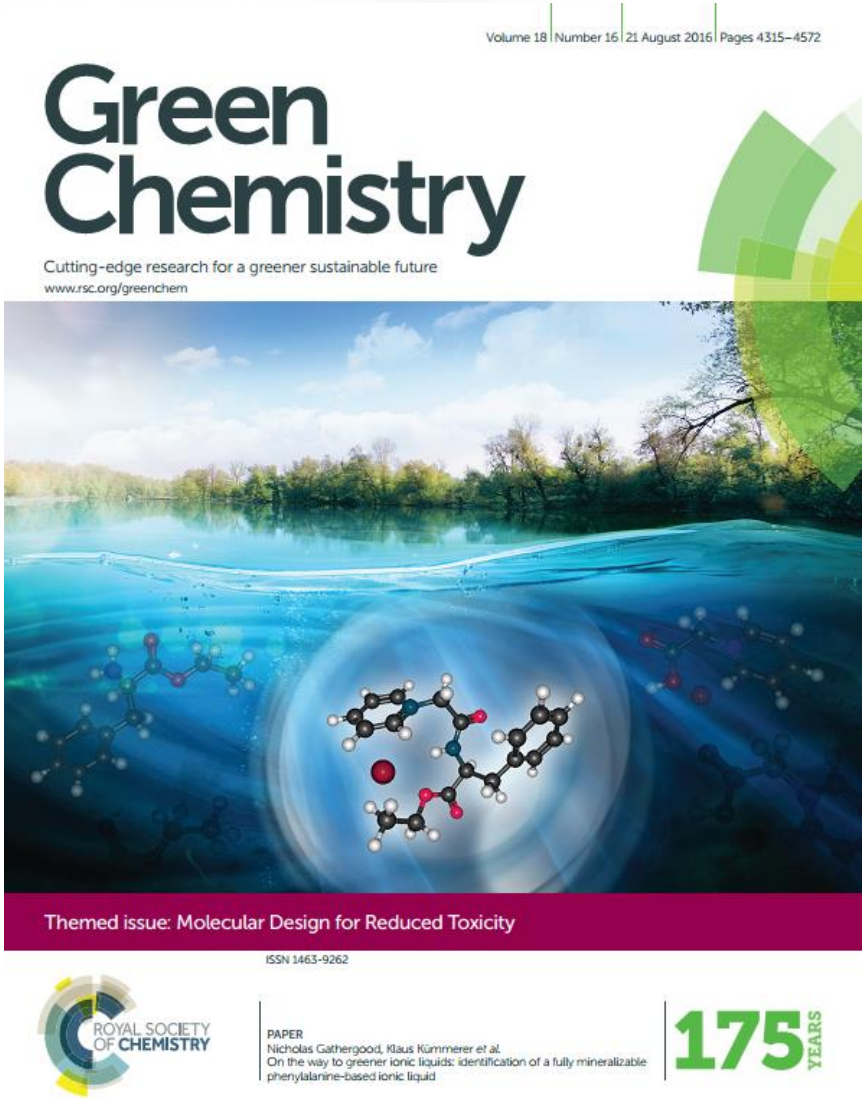
Fotokatalityczne właściwości tlenku tytanu modyfikowanego nanocząstkami metalicznymi PdAu w reakcji selektywnego utleniania metanolu do mrówczanu metylu

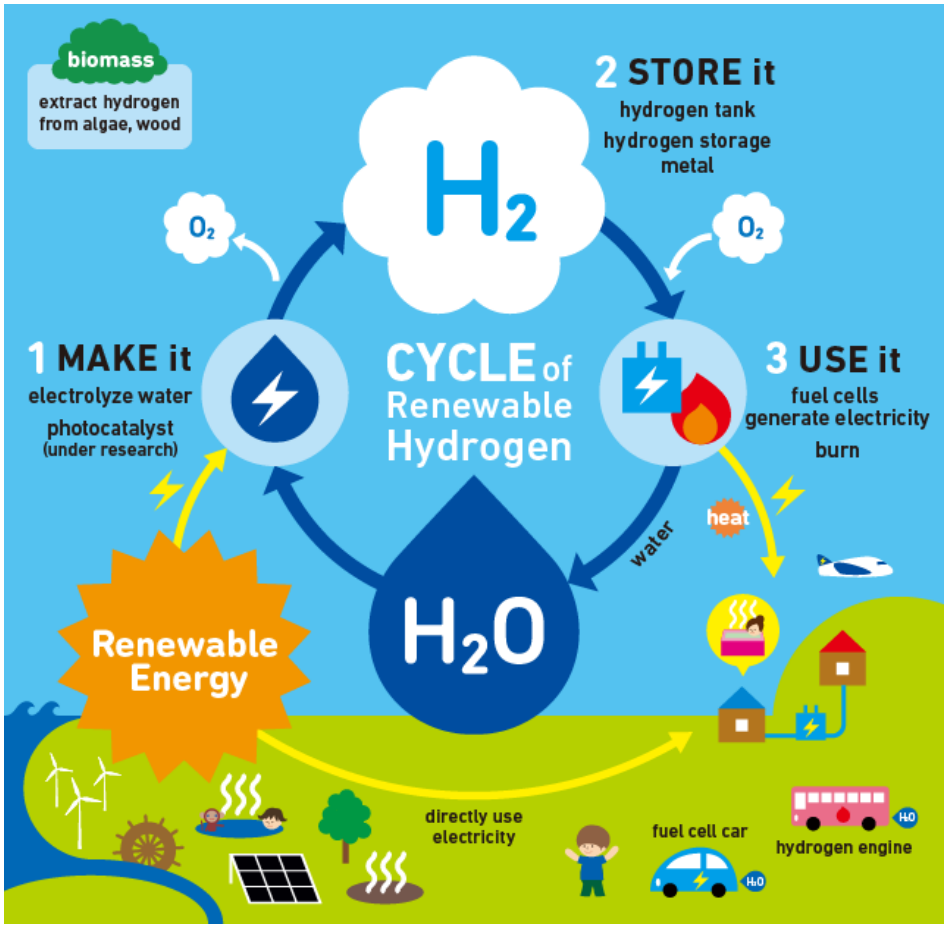
Kamil Czelej*, Karol Ćwieka, Juan Carlos Colmenares

MATERIALS
DESIGN
DIVISION

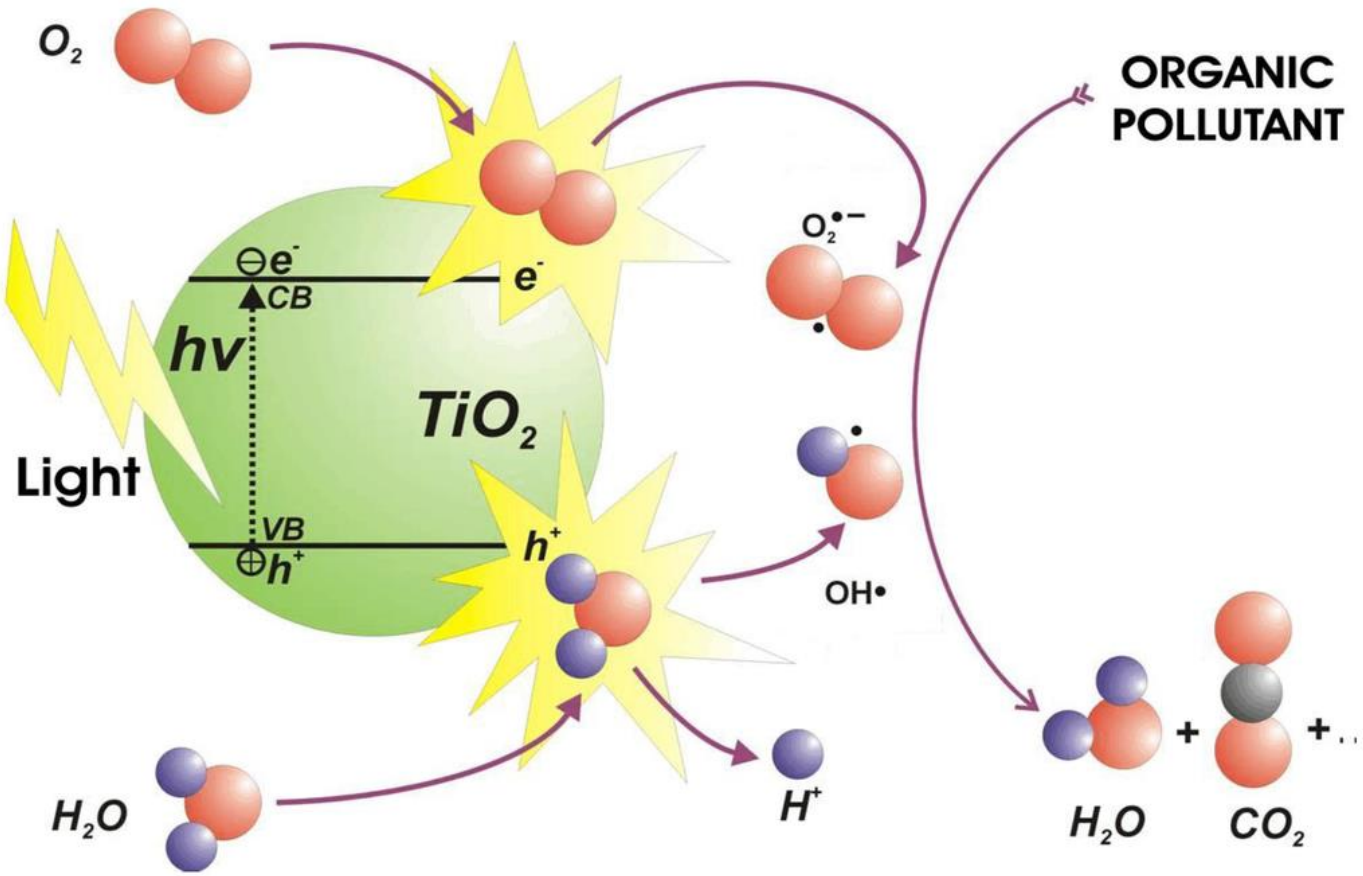
Poznań, 24.05.2017

W kierunku „zielonej chemii”



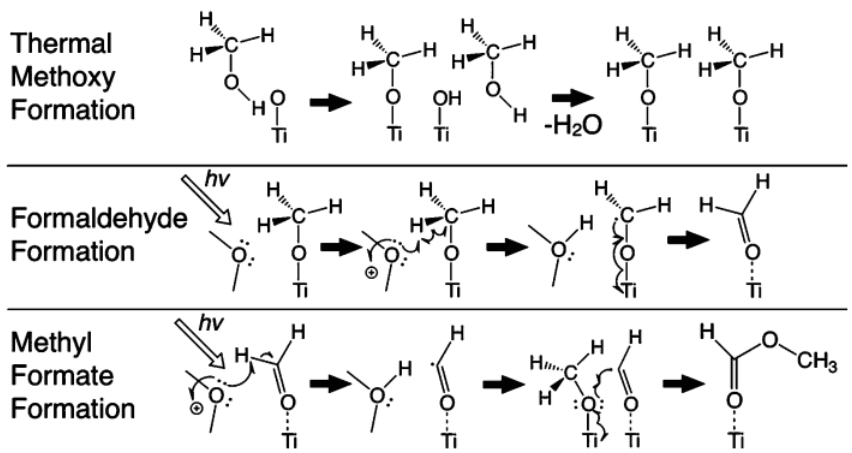


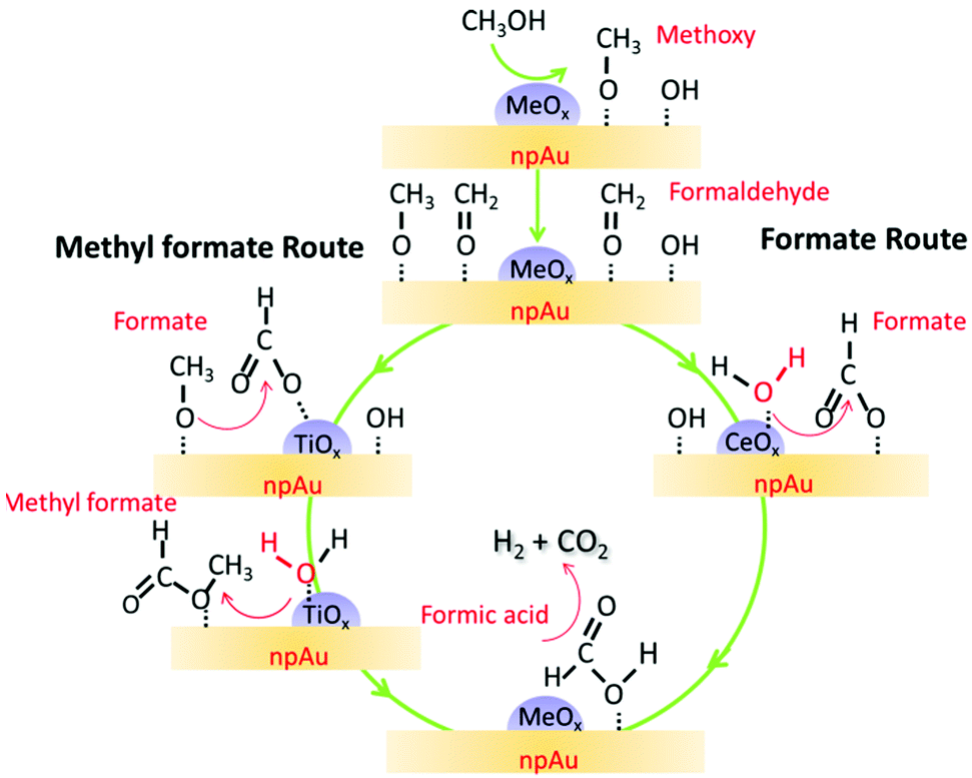
Fotokataliza



Catalysts **2013**, *3*(1), 189-218; doi:10.3390/catal3010189

Selektywne utleniane CH_3OH do $HCOOCH_3$





J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135* (2), 574–577;
DOI: 10.1021/ja3106797

Phys. Chem. Chem. Phys., 2017,**19**, 8880-8888;
DOI: 10.1039/C6CP08849J

Synteza układów bimetalicznych PdAu/TiO_2

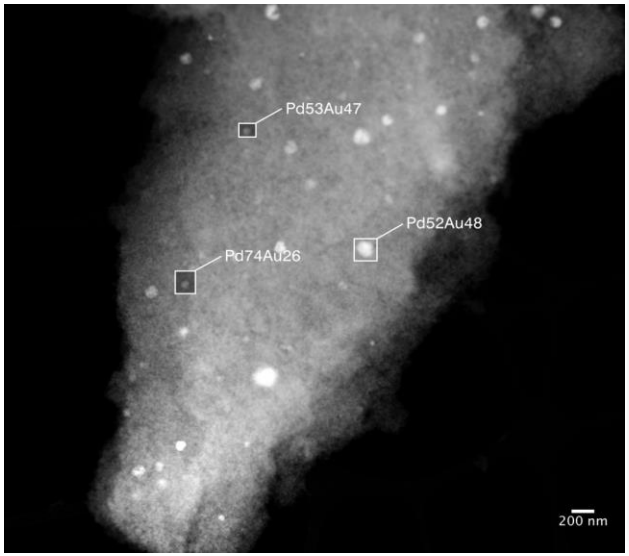
MATERIALS DESIGN DIVISION

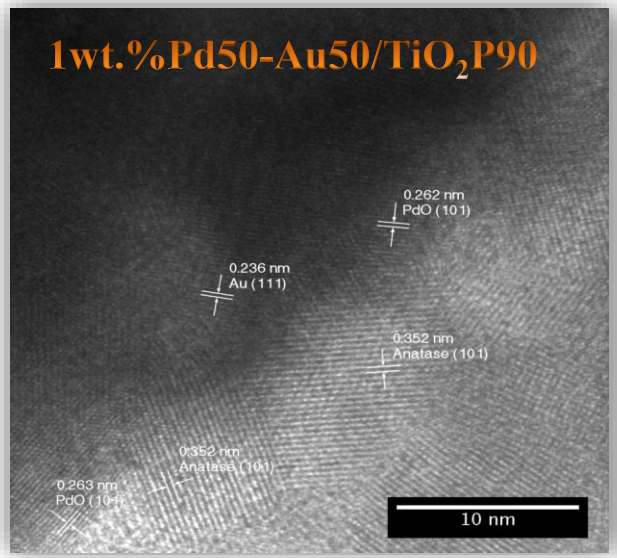
- Kwas szczawiowy (0,1g) oraz żądana ilość prekursorów Pd i Au zostały rozpuszczone w H_2O/CH_3CN (120 mL; 30:70, v/v)

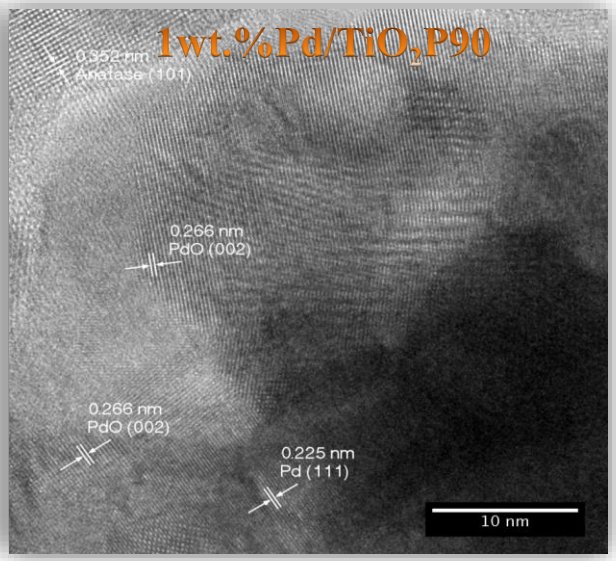
- TiO_2 (0,5g) został dodany do roztworu w postaci dyspersyjnej zawiesiny po czym pH mieszaniny było ustabilizowane do wartości 2

- Mieszanina została poddana procesowi „sonophotodeposition”

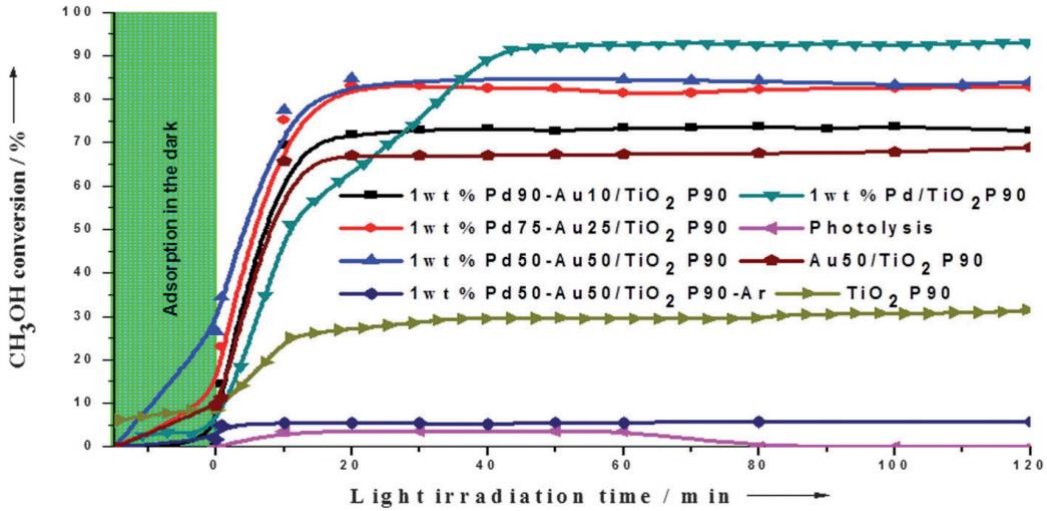
- Próbki zostały osuszone oraz poddane kalcynacji w temperaturze 300 C przez 4 h

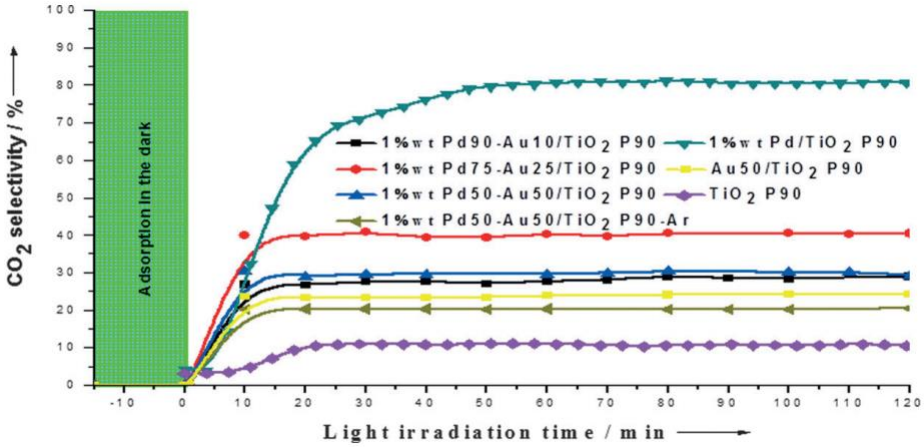


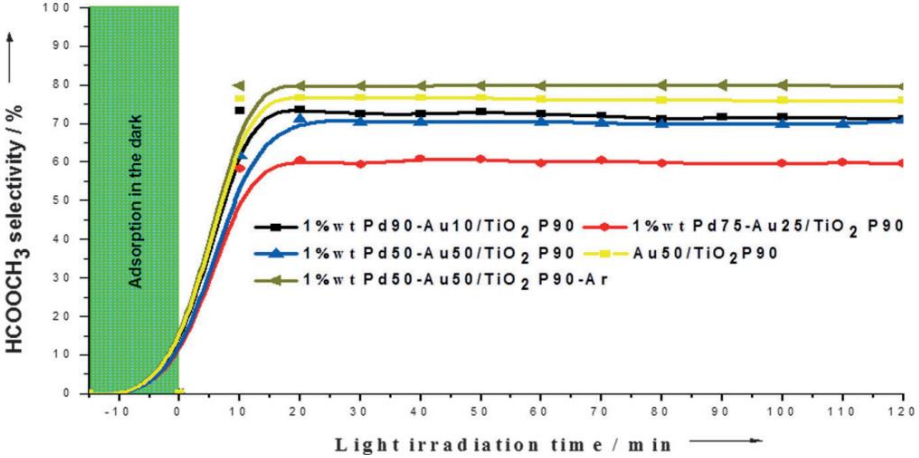




Testy fotokatalityczne układów PdAu/TiO2

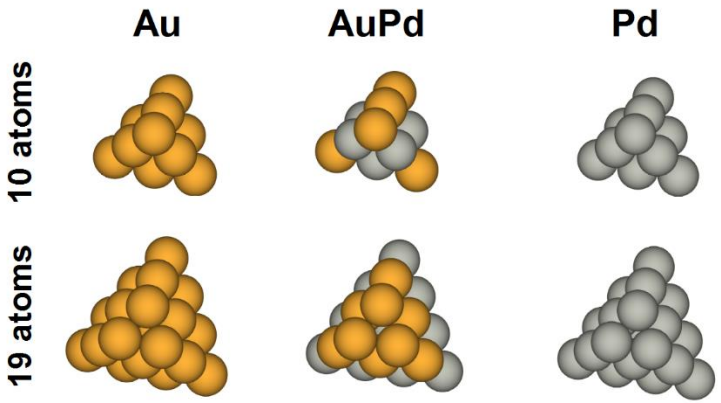


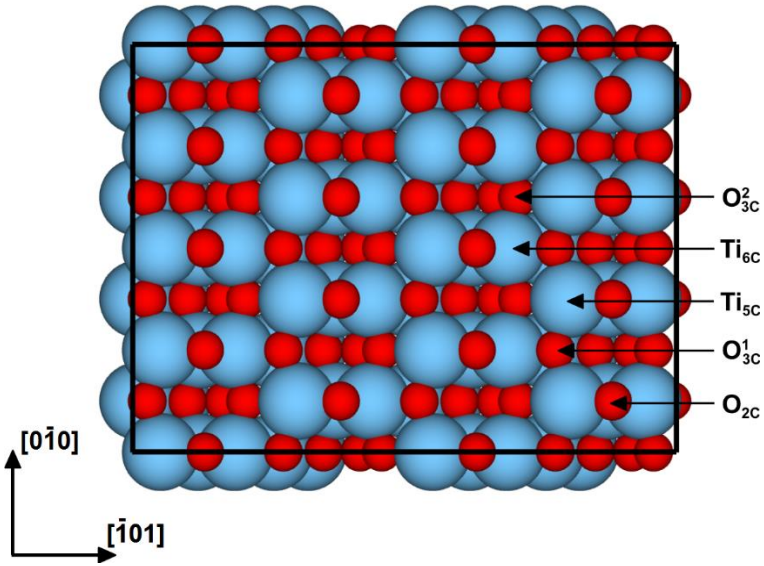




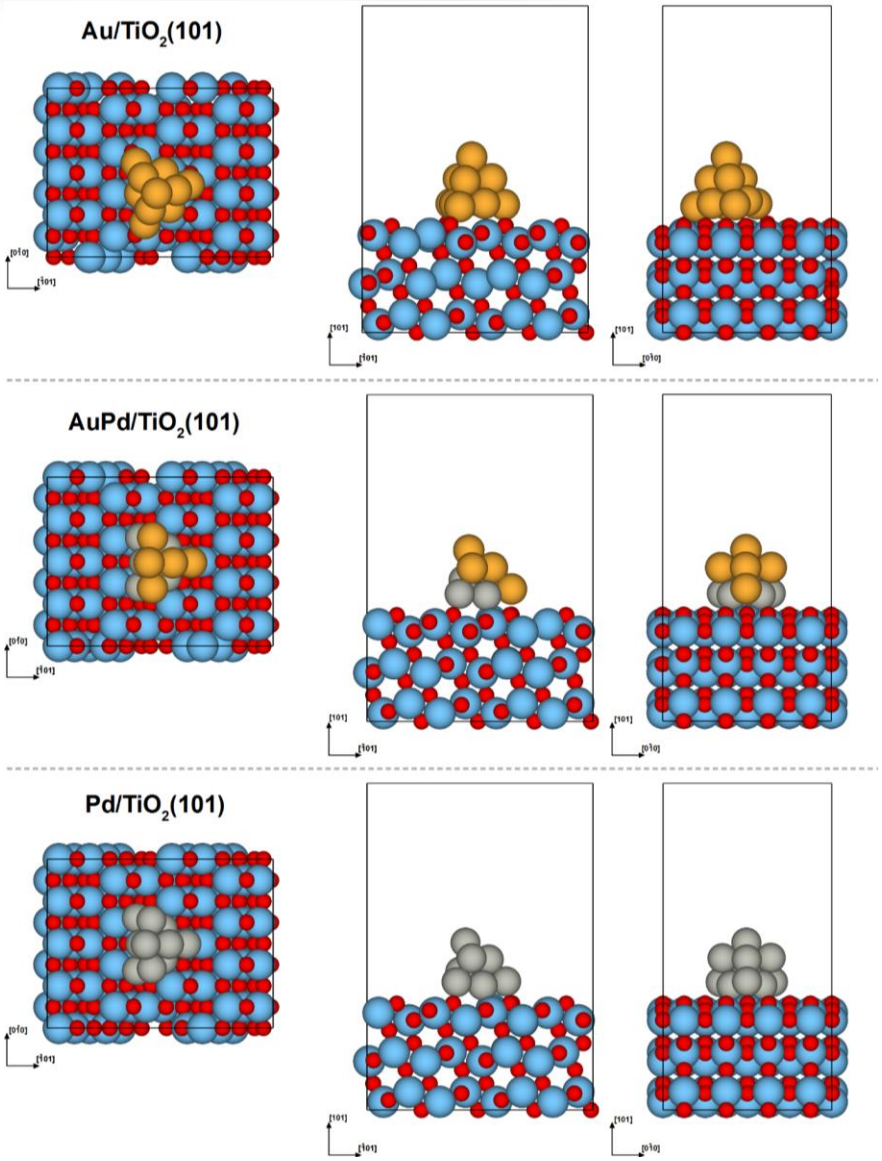
Model numeryczny analizowanych fotokatalizatorów

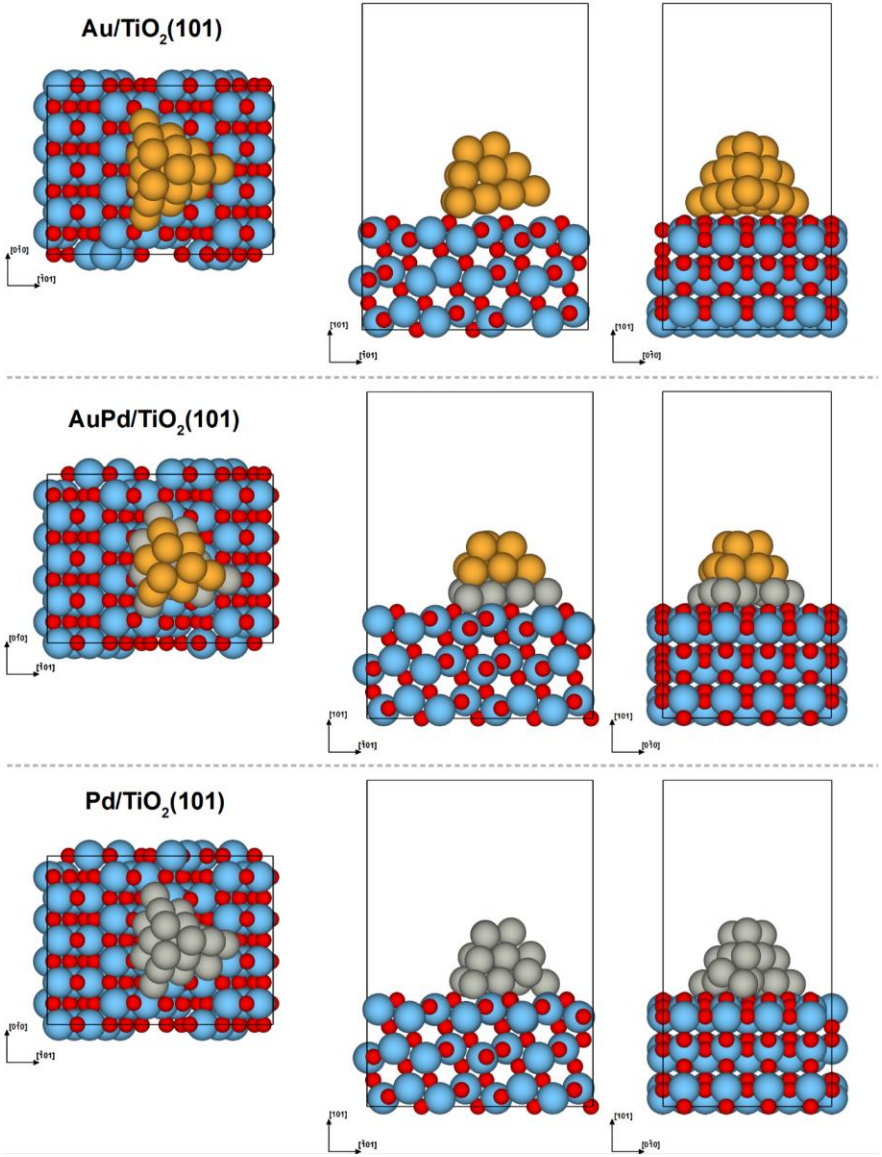
- Obliczenia wykonano w środowisku VASP dedykowanym do DFT
- Zastosowano pseudopotencjały PBE oraz metodę PAW
- Przybliżenie GGA + U; U = 3,5 dla orbitali d Ti
- Ze względu na relatywnie duże wymiary superkomórki dyskretyzacja 1 strefy Brillouina w gammie
- Kryteria zbieżności: energetyczne = 450 eV, siłowe = 0,01 eV/Å
- Klastry metaliczne relaksowane w próżni ograniczonej superkomórką o wymiarach 20x20x20 Å



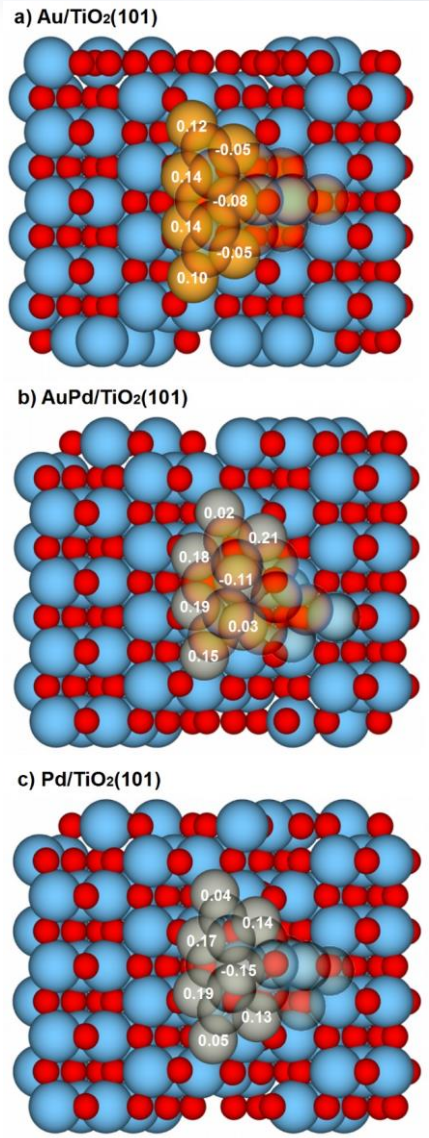


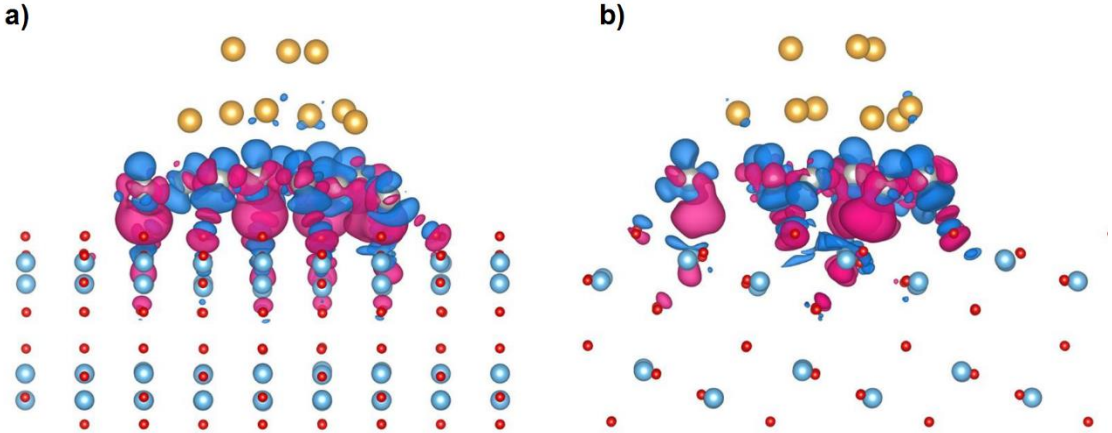
Wyniki: Zrelaksowane geometrie analizowanych układów

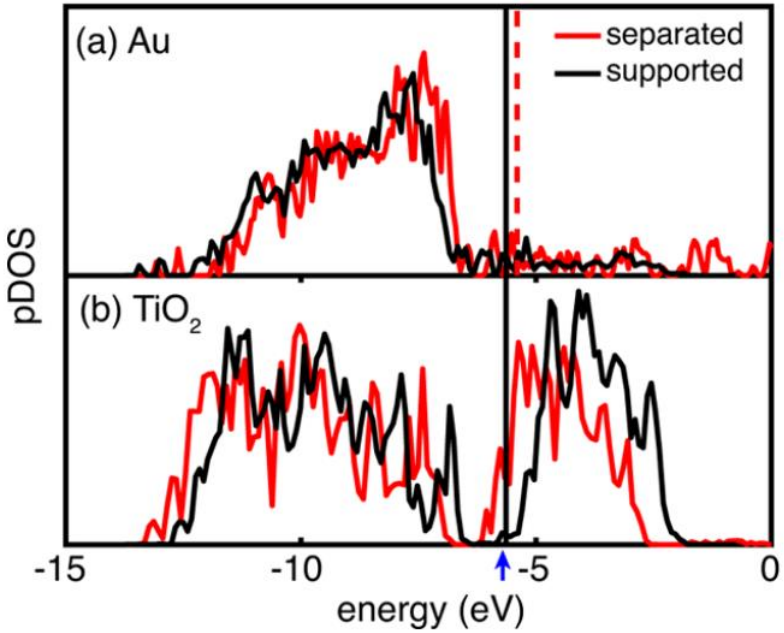




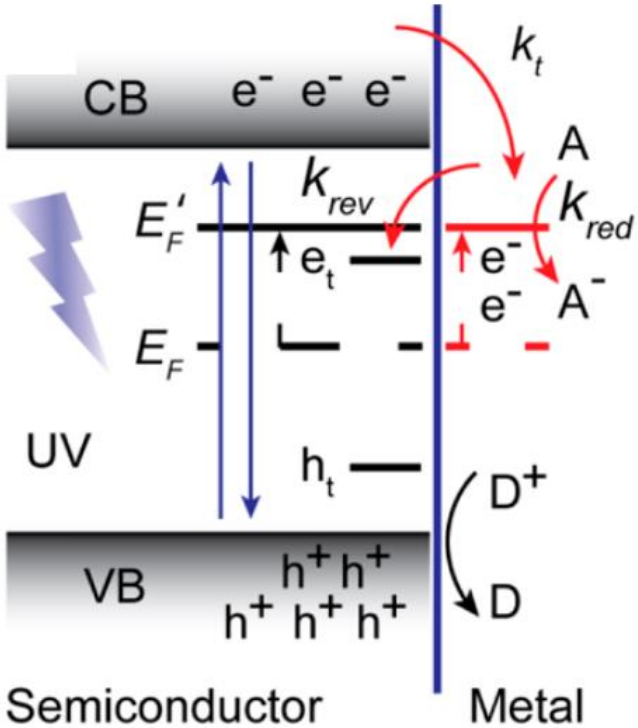
Wyniki: Redystrybucja elektronów wywołana powstaniem interfejsu



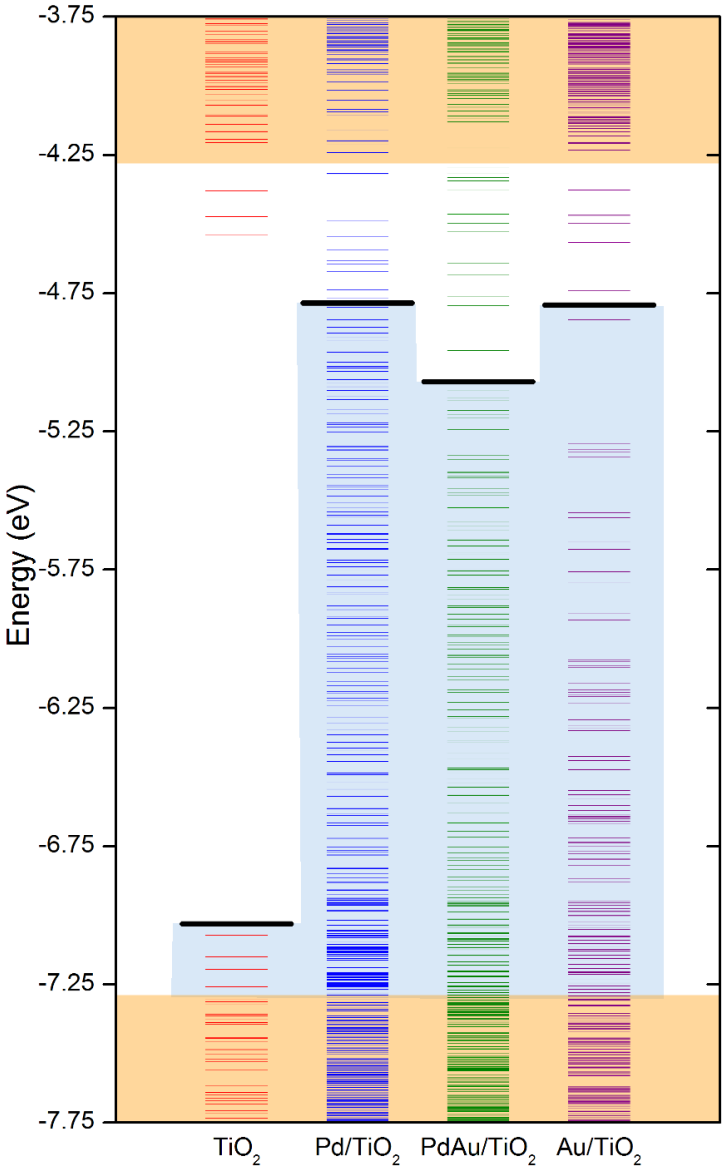




Wyniki: Struktura elektronowa interfejsu vs aktywność fotokatalityczna

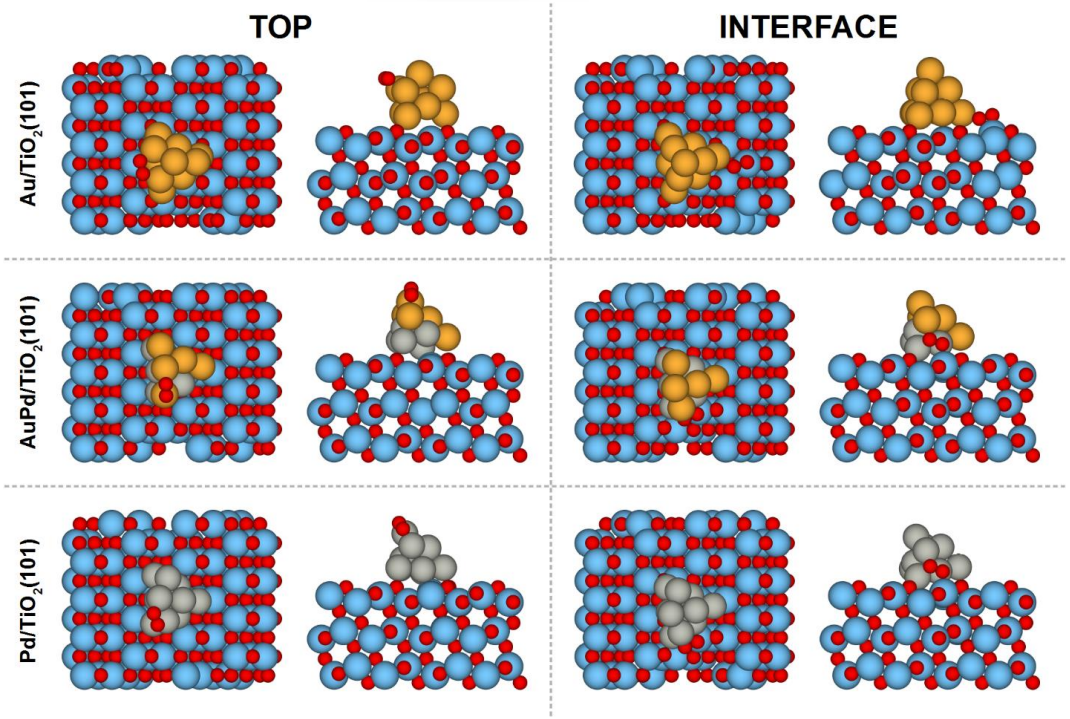


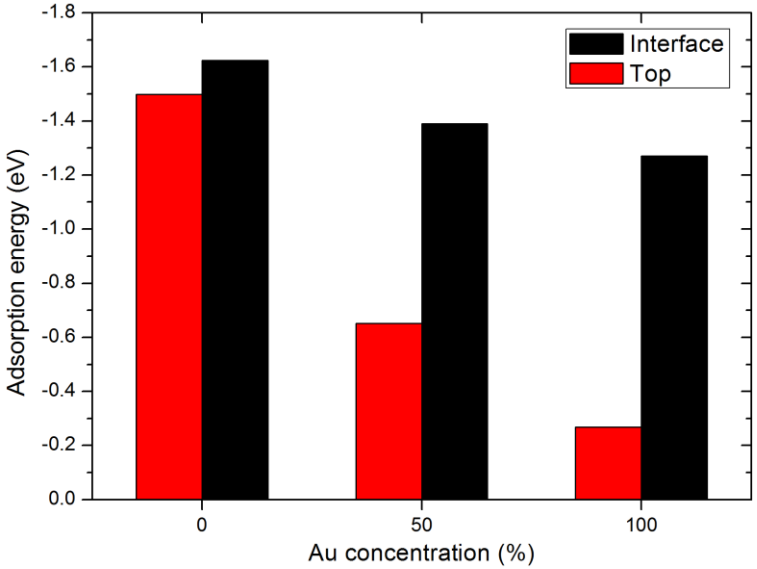
ACS Nano **2014**, *8* (4), 3490–3497; doi:10.1021/nn500963m



Zdolność separowania fotogenerowanych elektronów i dziur zależy od ilości nieobsadzonych stanów elektronowych powyżej energii Fermiego.

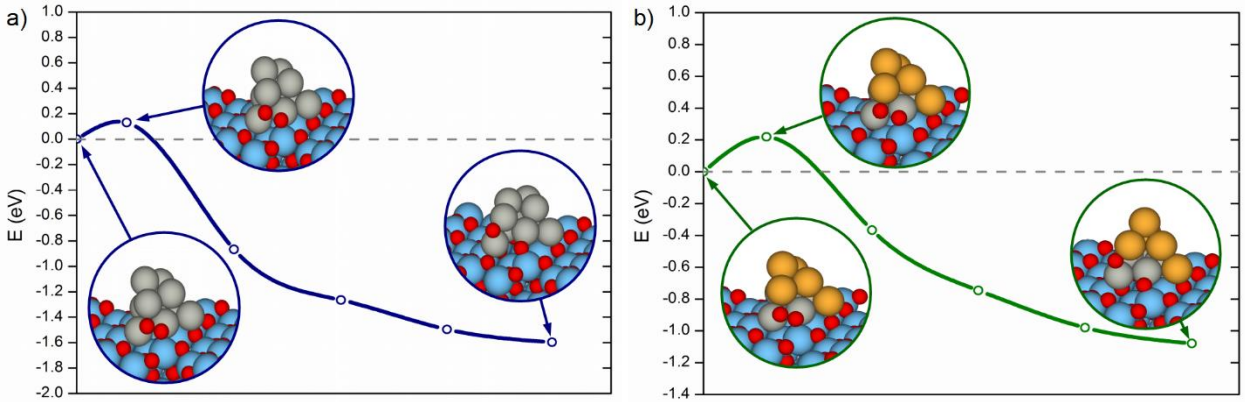
Wyniki: Adsorpcja tlenu

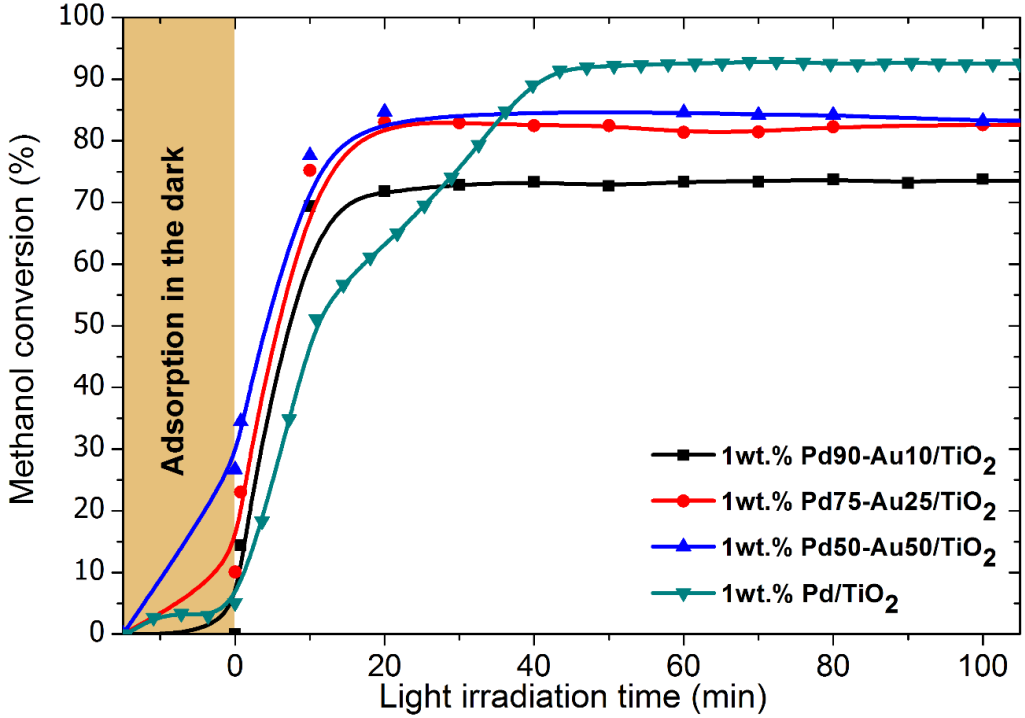


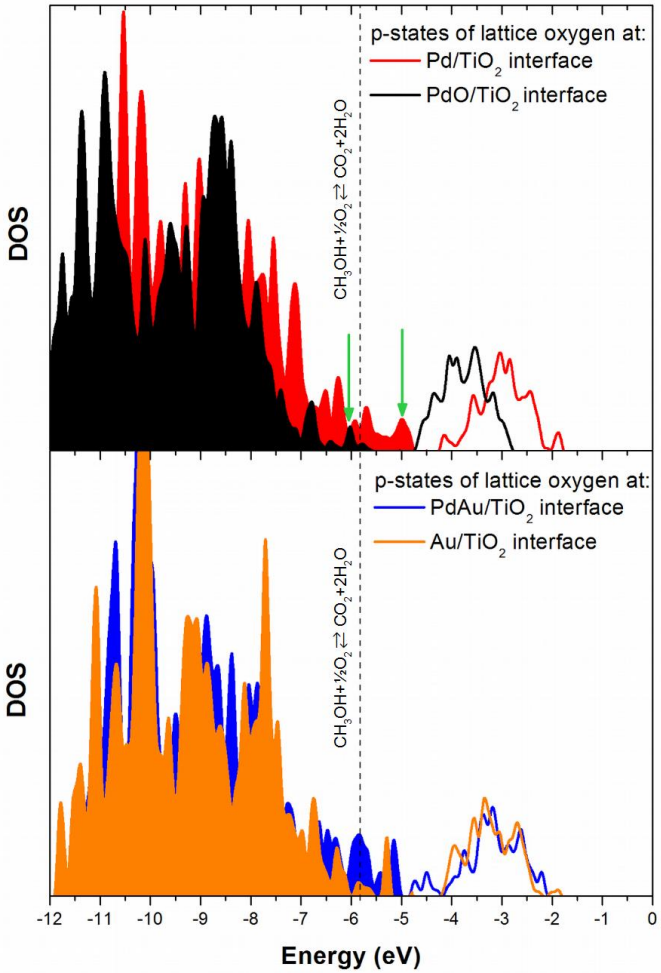


	Site	Bond length [Å]	Mag. [μ_B]	E_{ad} [eV]
$Au/TiO_2(101)$	Interface	1.45	0.00	-1.66
	Top	1.33	0.80	-0.20
$AuPd/TiO_2(101)$	Interface	1.47	0.00	-1.44
	Top	1.31	1.08	-0.32
$Pd/TiO_2(101)$	Interface	1.47	0.00	-1.80
	Top	1.35	0.46	-1.69
$TiO_2(101)$		1.23	1.60	-0.07

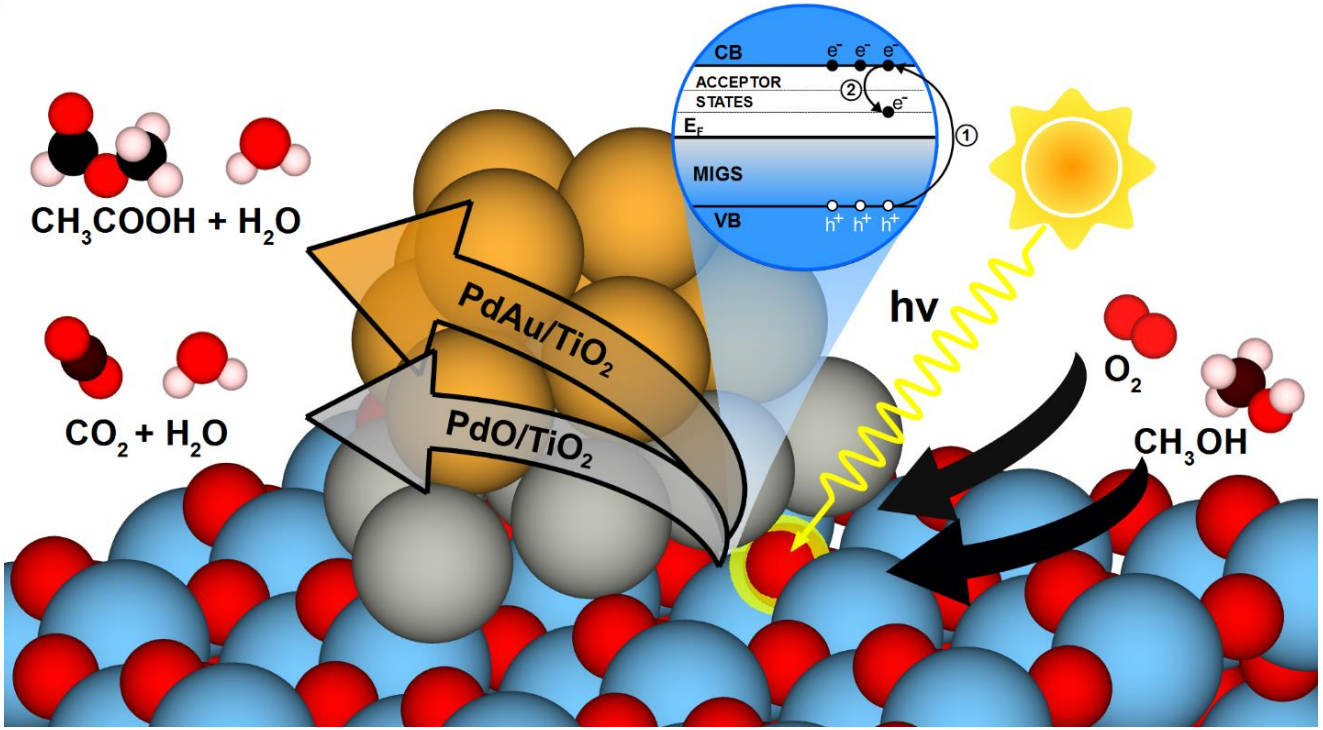
Wyniki: Utlenianie *in situ* palladu i wpływ powstałego PdO na selektywność







Podsumowanie



- Efekt segregacji palladu do interfejsu powoduje tworzenie się lokalnie struktury przypominającej core@shell

- Układ $PdAu/TiO_2$ cechuje się zwiększoną aktywnością fototakatityczną w stosunku do monometalicznych odpowiedników ze względu na relatywnie większą liczbę nieobsadzonych stanów akceptorowych powyżej poziomu Fermiego

- Utleniaczem są dziury zlokalizowane na orbitalach typu p (tworzących VBM) tlenu znajdującego się na peryferiach interfejsu

- Za całkowitą mineralizację odpowiada PdO, który tworzy się in situ podczas reakcji fotokatalitycznej

- Złoto zawarte w nanocząstkach PdAu inhibituje proces utleniania in situ zapewniając wysoką selektywność do mrówczanu metylu

Powyższe badania zrealizowano w ramach grantu obliczeniowego nr 275 „*Modelowanie ab initio właściwości układów TiO2/M do zastosowań fotokatalitycznych*” w Poznańskim Centrum Superkomputerowo Sieciowym

Publikacje:

Czelej, K., Cwieka, K., Colmenares, J.C., Kurzydłowski K.J., *Insight on the Interaction of Methanol-Selective Oxidation Intermediates with Au- or/and Pd-Containing Monometallic and Bimetallic Core@Shell Catalysts*, Langmuir 2016, *32* (30), p. 7493-7502

Czelej, K., Cwieka, K., Colmenares, J.C., Kurzydłowski K.J., Yi-Yun, X., *Towards a comprehensive understanding of enhanced photocatalytic activity of bimetallic PdAu/TiO2 catalyst for selective oxidation of methanol to methyl formate*, submitted to ACS Catalysis

Dziękuję za uwagę !