

**Nr umowy:** UMO-2019/35/B/ST5/04140

**Tytuł:** Procesy nanochemiczne indukowane wiązką elektronową w środowisku płynnym w transmisyjnym mikroskopie elektronowym: kinetyka syntezy, rozpuszczania i elektrodepozycji nanocząstek Pt, Pd, Au i Ag

## **Cel projektu**

Nanocząstki dzięki redukcji rozmiaru wykazują specyficzne właściwości fizyczne, chemiczne, mechaniczne, a często także wybitne właściwości katalityczne. Wynikają one z drastycznego wzrostu udziału procentowego atomów powierzchniowych wraz ze spadkiem rozmiaru nanocząstek. Dzięki temu znajdują liczne zastosowania w wielu dziedzinach życia człowieka. Są wykorzystywane nie tylko we wspomnianej katalizie, ale również w medycynie jako nośniki leków oraz substancji o właściwościach antybakteryjnych i wirusobójczych. Poza tym znajdują liczne zastosowania w przemyśle spożywczym, kosmetycznym czy nawet militarnym. Ich wyjątkowe właściwości zależą od ich kształtu, struktury, rozmiaru, a także składu chemicznego. Bardzo ważne staje się zatem badanie zachowania nanostruktur w czasie ich tworzenia się (tzw. proces nukleacji czy inaczej zarodkowania), a następnie wzrostu.

Dotychczas wszystkie procesy związane z mechanizmem wzrostu nanocząstek czy ich zachowania w czasie przebiegu zainicjowanych reakcji chemicznych były badane stopniowo, a mianowicie pobierano materiał na kilku etapach trwania syntezy bądź też po zakończonej reakcji np. katalitycznej (albo w trakcie jej trwania), a następnie po wysuszeniu nanomateriału przeprowadzano analizę jego właściwości strukturalnych czy morfologicznych. Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa była i jest nadal nieocenionym narzędziem pozwalającym nie tylko na ocenę tych zmian, ale również na obrazowanie bardzo dokładnie struktury nanomateriałów – niemalże w skali atomowej. Jednak obecnie duże zainteresowanie budzą możliwości obrazowania *in-situ* w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM). Badanie kinetyki procesu zarodkowania, wzrostu czy finalnie rozpuszczania nanocząstek, ma fundamentalne znaczenie w przypadku projektowania i syntezy nanocząstek mających znaleźć konkretne zastosowania. Ze względu na niezwykle użyteczność i możliwości jakie stwarza LCTEM (liquid cell transmission electron microscopy), technika ta staje się pomocnym narzędziem pozwalającym na obrazowanie fundamentalnych często niezwykle skomplikowanych procesów, już w skali atomowej. Niestety do niedawna obserwacje *in-situ* i badanie powstawania lub rozpuszczania nanocząstek w TEM były niemożliwe ze względu na techniczne ograniczenia jakie narzucają warunki próżniowe panujące w kolumnie. Wszystkie badane próbki musiały zostać wcześniej odpowiednio przygotowane i wysuszone, a jak wiadomo procesy dynamiczne, takie jak synteza, rozpuszczanie czy elektroosadzanie nanocząstek zachodzą w środowisku płynnym w nanoskali, a więc muszą być obrazowane na bieżąco w czasie ich przebiegu. Obecnie,

wspomniane ograniczenia co do preparatyki próbek nie stanowią już problemu. Nowy uchwyt Poseidon Protochips umożliwi obserwację in situ zarówno procesów statycznych jak i dynamicznych w środowisku płynnym wewnątrz elektronowego mikroskopu transmisyjnego bez modyfikowania układu próżniowego przyrządu.

Dlatego też celem badań prowadzonych w ramach projektu NCN jest wyjaśnienie procesów dynamicznych mających miejsce w czasie nukleacji i wzrostu, czyli szeroko pojętej syntezy nanocząstek, poznanie mechanizmów rozpuszczania nanocząstek czy też przeprowadzenie osadzania powłoki z jednego metalu (porowatej bądź stałej) na rdzeniu wykonanym z innego metalu w środowisku płynnym bezpośrednio w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Badania te bez wątpienia stwarzają możliwość obserwacji wyżej wymienionych procesów w czasie rzeczywistym i zdefiniowania towarzyszących im mechanizmów. Przyniosą one wiele cennych informacji, zwłaszcza w przypadku aplikacyjności wytwarzanych nanostruktur, gdzie bardzo ważne jest poznanie mechanizmów odpowiedzialnych za otrzymanie danej nanostruktury. Ponadto oczekuje się, że eksperymentalnie udowodni się, że nanocząstki różnych metali (w tym szlachetnych) podlegają odmiennym mechanizmom syntezy i rozpuszczania w środowisku płynnym. Mechanizmy te zależą głównie od wartości pH środowiska reakcji i są silnie stymulowane przez radiolizę zachodzącą w wyniku interakcji między wiązką elektronów i wodą obecną w celce uchwytu.

Projekt ten oferuje również innowacyjne rozwiązanie w postaci wykorzystania do obserwacji techniki in situ TEM w środowisku płynnym w dedykowanym do tych badań uchwycie Poseidon. Przeprowadzone obserwacje będą jednymi z pierwszych tego typu badań na świecie i pierwszymi w Polsce. Niewątpliwie innowacyjną jest też koncepcja wizualizacji syntezy, rozpuszczania i elektroosadzania nanocząstek w nanoskali w mikroskopie elektronowym pokazana w czasie rzeczywistym. Obserwacje te dotychczas nie były możliwe do wykonania klasycznymi technikami mikroskopowymi, ze względu na to, że odbywają się w środowisku wodnym, a próżnia panująca w kolumnie mikroskopu narzucała liczne ograniczenia. Mając na uwadze przyszłe zastosowania nanocząstek niezbędne jest wyjaśnienie mechanizmów ich powstawania w nanoskali.

W przypadku nanocząstek do zastosowań katalitycznych, które w kolejnych cyklach pracy podlegają licznym mechanizmom degradacji niezbędne jest ich poznanie, aby w przyszłości móc wykorzystać te informacje przy projektowaniu nanocząstek i komercjalizacji katalizatorów. Wyniki tego projektu będą zatem miały zasadnicze znaczenie i pozwolą na zrozumienie i poznanie mechanizmów powstawania, rozpowszechnionych obecnie w tak wielu dziedzinach, nanocząstek. Projekt ma wysoką wartość naukową.