

dr Iwona Rutkowska  
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Warszawski  
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

**Autoreferat**  
**zawierający omówienie jednotematycznego cyklu publikacji**  
**naukowych**

**Załącznik 2**  
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

**Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**  
**Warszawa 2016**

## **Spis treści**

1. Imię i nazwisko .....	3
2. Informacje o posiadanych dyplomach, stopniach naukowych .....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych .....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.) .....	4
4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego .....	5
4.2 Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego .....	6
4.3 Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania .....	6

### 1. Imię i nazwisko

Iwona Rutkowska

### 2. Informacje o posiadanych dyplomach, stopniach naukowych

- 2006r. | **doktor nauk chemicznych**, rozprawa doktorska „*Badanie reakcji elektrodowych heksacyjanożelazianów miedzi metodami elektrochemicznymi i mikrowagą kwarcową*”, promotor: prof. dr hab. Zbigniew Galus (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
- 2000r. | **magister chemii** z wyróżnieniem, praca magisterska „*Analiza procesów towarzyszących reakcjom redoks heksacyjanożelazianów wybranych metali stosowanych jako modyfikatory elektrod*”, promotor: prof. dr hab. Zbigniew Galus (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od dnia **15.02.2007r** do chwili obecnej zatrudniona w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej, Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, **Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego** na stanowisku **ADIUNKTA**

*Iwona Rutkowska*

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Jednotematyczny cykl publikacji stanowiący osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego:

**„Nanostrukturalne układy elektrokatalityczne o określonej funkcjonalności, reaktywności i zdolności do efektywnego przeniesienia ładunku”**

4.2 Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

	Autor/autorzy, tytuł, wydawca lub czasopismo, tom, data wydania, strony	IF
H1	Zoladek S., <b>Rutkowska I.A.</b> , Kulesza P.J., <i>Enhancement of activity of platinum towards oxidation of ethanol by supporting on titanium dioxide containing phosphomolybdate-modified gold nanoparticles</i> , Applied Surface Science 257 (2011) 8205-8210	IF <sub>(2011)</sub> =2.103 IF <sub>(2014)</sub> =2.711
H2	<b>Rutkowska I.A.</b> , Andrearczyk A., Zoladek S., Goral M., Darowicki K., Kulesza P.J., <i>Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells</i> , Journal of Solid State Electrochemistry 15 (2011) 2545- 2552	IF <sub>(2011)</sub> =2.131 IF <sub>(2014)</sub> =2.446
H3	<b>Rutkowska I.A.</b> , Marks D., Perruchot C., Jouini M., Kulesza P.J., <i>Admixing palladium nanoparticles with tungsten oxide nanorods toward more efficient electrocatalytic oxidation of formic acid</i> , Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 439 (2013) 200-206	IF <sub>(2013)</sub> =2.354 IF <sub>(2014)</sub> =2.752
H4	<b>Rutkowska I.A.</b> , Koster M., Blanchard G.J., Kulesza P.J., <i>Nanoporous Platinum Electrodes as Substrates for Metal Oxide-Supported Noble Metal Electrocatalytic Nanoparticles: Synergistic Effects During Electrooxidation of Ethanol</i> , Australian Journal of Chemistry 67 (2014) 1414–1421	IF <sub>(2014)</sub> =1.558
H5	<b>Rutkowska I.A.</b> , Koster M., Blanchard G.J., Kulesza P.J., <i>Enhancement of ethanol oxidation at Pt and PtRu nanoparticles dispersed over hybrid zirconia-rhodium supports</i> , Journal of Power	IF <sub>(2014)</sub> =6.217

	Sources 272 (2014) 681-688	
H6	<b>Rutkowska I.A.</b> , Kulesza P.J., <i>Electrocatalytic oxidation of ethanol in acid medium: enhancement of activity of vulcan-supported Platinum-based nanoparticles upon immobilization within nanostructured zirconia matrices</i> , Functional Materials Letters 7 (2014) 1440005	IF <sub>(2014)</sub> =1.606
H7	<b>Rutkowska I.A.</b> , Sek J.P., Mehdi B.L., Kulesza P.J., Cox J.A., <i>Assembly of crosslinked oxo-cyanoruthenate and zirconium oxide bilayers: Application in electrocatalytic films based on organically modified silica with templated pores</i> , Electrochimica Acta 122 (2014) 197-203	IF <sub>(2014)</sub> =4.504
H8	<b>Rutkowska I.A.</b> , Zoladek S., Kulesza P.J., <i>Polyoxometallate-assisted integration of nanostructures of Au and ZrO<sub>2</sub> to form supports for electrocatalytic PtRu nanoparticles: enhancement of their activity toward oxidation of ethanol</i> , Electrochimica Acta 162 (2015) 215–223	IF <sub>(2014)</sub> =4.504
H9	<b>Rutkowska I.A.</b> , Marszalek M., Orłowska J., Ozimek W., Zakeeruddin S.M., Kulesza P.J., Grätzel M., <i>Nanocomposite Semi-Solid Redox Ionic Liquid Electrolytes with Enhanced Charge-Transport Capabilities for Dye-Sensitized Solar Cells</i> , ChemSusChem 8 (2015) 2560-2568	IF <sub>(2014)</sub> =7.657
H10	<b>Rutkowska I.A.</b> , Kulesza P.J., <i>Electroanalysis of Ethanol Oxidation and Reactivity of Platinum-Ruthenium Catalysts Supported onto Nanostructured Titanium Dioxide Matrices</i> , Journal of Electrochemical Society, 163 (4) (2016) H1-H9	IF <sub>(2014)</sub> =3.266
H11	<b>Rutkowska I.A.</b> , <i>Enhancement of Oxidation of Formic Acid in Acid Medium on Zirconia-Supported Phosphotungstate-Decorated Noble Metal (Pd, Pt) Nanoparticles</i> , Australian Journal of Chemistry 69 (2016) 394-402	IF <sub>(2014)</sub> =1.558
H12	<b>Rutkowska I.A.</b> , Wadas A., Kulesza P.J., <i>Enhancement of Oxidative Electrocatalytic Properties of Platinum Nanoparticles by Supporting onto Mixed WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Matrix</i> , Applied Surface Science – in press (online: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.241">http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.241</a> )	IF <sub>(2014)</sub> =2.711

### 4.3 Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

#### ***Informacje wstępne***

Cykl moich dwunastu publikacji pod tytułem „Nanostrukturalne układy elektrokatalityczne o określonej funkcjonalności, reaktywności i zdolności do efektywnego przeniesienia ładunku” jest oparty na wynikach badań opublikowanych w latach 2011-2015 w następujących czasopismach o zasięgu międzynarodowym indeksowanych w bazie *Journal Citation Report (JCR)*: dwie prace (H7,H8) w *Electrochimica Acta (Elsevier)*, dwie prace (H4,H11) w *Australian Journal of Chemistry (CSIRO Publishing)*, dwie prace (H1, H12) w *Applied Surface Science (Elsevier)*, jedna praca (H2) w *Journal of Solid State Electrochemistry (Springer)*, jedna praca (H3) w *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (Elsevier)*, jedna praca (H5) w *Journal of Power Sources (Elsevier)*, jedna praca (H6) w *Functional Materials Letters (World Scientific)*, jedna praca (H9) w *ChemSusChem (Wiley)* i jedna praca (H10) w *Journal of Electrochemical Society (The Electrochemical Society)*. W większości przypadków prace te mają charakter wieloautorski, ale w dziesięciu pracach jestem pierwszym autorem, a jedna praca jest samodzielna. W omówieniu osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego odwołuję się sporadycznie do wyników badań własnych zawartych w moich innych wybranych publikacjach (D2), a także do mojej pracy [W1] wysłanej do druku w czasopiśmie *Electrochimica Acta (Elsevier)* oraz do artykułów przeglądowych [D5,D13] opublikowanych w czasopismach *Journal of Materials Chemistry (Royal Society of Chemistry)* i *Electrochimica Acta (Elsevier)*, których jestem współautorem.

#### ***Wprowadzenie***

W mojej działalności naukowej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora zajęłam się problematyką **poszukiwania nowych układów elektrokatalitycznych, optymalizacją ich aktywności oraz zrozumieniem mechanizmów ich działania w kontekście przygotowywania układów (materiałów) o potencjalnym znaczeniu dla technologii niskotemperaturowych ogniw paliwowych (utlenianie takich małych cząsteczek organicznych jak etanol czy kwas mrówkowy), do zastosowania w sensorach**

**amperometrycznych o określonej specyficzności i selektywności, a także mediatorów czy przekaźników ładunku (np. dla potrzeb barwnikowych ogniw słonecznych).**

**Procesy elektrokatalityczne** stanowią szczególnie przypadek katalizy chemicznej, bowiem można je opisać stałą szybkości lub innym parametrem kinetycznym zależnym od energii aktywacji. W odróżnieniu od klasycznych procesów katalitycznych, szybkość katalizowanych procesów elektrochemicznych będzie zależała także od potencjału elektrodowego. Oczywiście podwyższenie temperatury prowadzi do przyspieszenia reakcji, niemniej prowadzenie reakcji elektrochemicznych w temperaturach znacznie wyższych niż pokojowe jest często utrudnione. Ponieważ **miarą szybkości procesu elektrodowego jest sygnał prądowy, układy elektrokatalityczne charakteryzujące się szybkim (odwracalnym) przeniesieniem elektronu mają znaczenie praktyczne, w szczególności w elektrochemicznych technologiach akumulacji i konwersji energii** (w tym niskotemperaturowych ogniwach paliwowych czy w ogniwach fotoelektrochemicznych), **a także w elektroanalizie, przykładowo w sensorach amperometrycznych.**

Zarówno w układach praktycznych, jak i w pomiarach diagnostycznych, pożądane jest umiejscowienie katalizatora na powierzchni elektrody, czyli utworzenie tak zwanej elektrody modyfikowanej. Trwała wielowarstwowa (trójwymiarowa), raczej niż monowarstwowa powłoka katalityczna, będąca w kontakcie z fazą ciekłą elektrolitu podstawowego jest rozwiązaniem z pogranicza elektrokatalizy heterogenicznej i homogenicznej. Istotne jest zatem, aby kosztowny katalizator (przykładowo złożony z nanocząstek metali szlachetnych) był aktywny na powierzchni elektrody, tam gdzie ma miejsce przeniesienie elektronu z udziałem reagenta.

Efektem procesu elektrokatalitycznego jest przyspieszenie procesu przeniesienia elektronu. W konsekwencji obserwuje się większe wartości prądowe (maksymalnie do wartości kontrolowanej transportem masy raczej niż efektem kinetycznym), którym zwykle towarzyszą przesunięcia potencjałów: dla utlenienia – w kierunku wartości mniej dodatnich, a dla redukcji - w kierunku wartości mniej ujemnych. Często elektrochemiczna reakcja katalityczna może być opisana w kategoriach procesu elektrodowego z chemiczną reakcją następczą. Gdy w warstwie katalitycznej występuje **układ redoks** (np. związek koordynacyjny występujący na dwóch różnych stopniach utlenienia) zdolny do szybkiego zewnętrzznosferowego przeniesienia ładunku (któremu nie towarzyszy rozerwanie istniejących i tworzenie nowych wiązań w układzie), wtedy można mówić o szczególnym przypadku katalizy elektrochemicznej: **procesach mediacji prowadzących do efektu**

**elektrokatalitycznego.** Bezpośrednia funkcja zewnętrznosferowych centrów redoks polega w zasadzie na „niespecyficznym” pośredniczeniu (mediacji) przeniesienia ładunku pomiędzy elektrodą i reagentem. Przykładowo, dla procesu utleniania z udziałem mediatora, potencjał formalny pary redoks (mediatora) musi być bardziej dodatni niż odwracalny (termodynamiczny) potencjał redoks indukowanego procesu. **Mediacja elektrokatalityczna odgrywa ogromną rolę w barwnikowych ogniwach słonecznych [1-3]** podczas przeniesienia ładunku pomiędzy barwnikiem (osadzonym na fotoanodzie z tlenku tytanu) i układem redoks (mediatorem) znajdującym się pomiędzy fotoanodą i przeciwelektrodą. W tym kontekście, **przedmiotem moich zainteresowań było przygotowanie i scharakteryzowanie** (również w warunkach pracy barwnikowego ogniwa słonecznego) **nowego układu mediacyjnego w postaci stałego elektrolitu redoks, a konkretnie heksacyjanożelazianu(III,II) niklu(II) występującego na mieszanym stopniu utlenienia [H2].** Efektywne przeniesienie ładunku okazało się być zależne od morfologii warstw, stężenia centrów redoks i odległości pomiędzy nimi potrzebnej do przeskoku elektronu, a także dynamiki transportu przeciwjonu (jonów potasu) zapewniających elektroobojętność w układzie. **W kolejnej mojej pracy dotyczącej mediacji elektrokatalitycznej, zaproponowałam wykorzystanie nanocząstek platyny (rozdrobnionych „trójwymiarowo” w półstałej cieczy jonowej zawierającej parę redoks jod/jodki) w celu indukowania etapu chemicznego (rozerwania wiązania jod-jod w cząsteczce  $I_3^-$ ) ograniczającego szybkie przeniesienie elektronu w układzie.** Powyższa koncepcja została zademonstrowana zarówno w pomiarach diagnostycznych z wykorzystaniem metodologii elektrochemii ciała stałego jak i w pomiarach praktycznych w barwnikowym ogniwie słonecznym [H9].

W katalizie chemicznej często stosuje się katalizatory osadzone na nośnikach, a zwłaszcza nanocząstki metali czy nanostruktury koordynacyjne osadzone na warstwach tlenków metali o dużej powierzchni. W elektrokatalizie, zastosowanie nośnika powinno prowadzić nie tylko do lepszego rozdrobnienia centrów katalitycznych i utrudnienia ich aglomeracji czy degradacji, ale także do lepszej dystrybucji ładunku (elektronu, jonu) na granicy faz elektroda - roztwór elektrolitu (z reagentem). Idealny nośnik powinien też oddziaływać specyficznie z centrami katalitycznymi bądź z reagentem lub produktem pośrednim pojawiającym się w trakcie reakcji. W przypadku oddziaływań nanocząstek metali szlachetnych z tlenkami metali przejściowych oczekuje się zmian w reaktywności i selektywności metalicznego katalizatora. **Przedmiotem moich zainteresowań było**



**zaprojektowanie, przygotowanie i wykorzystanie układów katalitycznych złożonych z nanocząstek platyny, palladu, rodu czy stopów platyny z rutenem (lub ich kombinacji) osadzonych na wybranych nośnikach (matrycach) tlenkowych do elektROUTLENIA** takich prostych cząsteczek (paliw) organicznych jak etanol, metanol czy kwas mrówkowy [H1,H3,H4,H5,H6,H8,H10,H11,H12]. W szczególności, w przypadku utleniania etanolu konieczne jest opracowanie wielofunkcyjnych układów elektrokatalitycznych wykazujących się zdolnością do indukowania rozerwania wiązania C-C (w cząsteczce  $C_2H_5OH$ ) oraz do oksydacyjnego usuwania trujących adsorbatów produktów pośrednich (np. CO) [4-16,D13]. Problem dezaktywacji materiałów katalitycznych (nanocząstek metali szlachetnych) poprzez zatrucie tlenkiem węgla ma charakter szerszy i dotyczy również elektROUTLENIA metanolu i kwasu mrówkowego. Dlatego te mono-węglowe cząsteczki organiczne były również przedmiotem moich badań, głównie w celu wykonania porównawczych (do utleniania etanolu) pomiarów diagnostycznych.

Z analizy danych literaturowych opisanej w artykule przeglądowym, którego jestem współautorem [D13] wynika, że nanocząstki lub submikrocząstki niektórych tlenków metali, przykładowo takich jak  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $TiO_2$  czy  $CeO_2$  wykazują się zdolnością do pokrywania grupami hydroksylowymi oddziaływującymi z centrami metalicznymi (np. nanocząstkami platyny) i indukującymi utlenianie zatrujących adsorbatów typu CO. Z badań rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) wynika, że struktura powierzchniowa katalitycznych centrów platynowych staje się bogatsza elektronowo (innymi słowy jest bardziej metaliczna) w obecności takich tlenków metali jak tlenek wolframu czy tlenek tytanu. **Przedmiotem moich zainteresowań są matryce z mniej poznanego, ale bardzo obiecującego tlenku cyrkonu.** W środowisku kwaśnym (najczęściej rozważanym w kontekście utleniania paliw organicznych w niskotemperaturowych ogniach paliwowych),  $ZrO_2$  pokrywa się "siecią" oksokationów charakteryzującą się znaczną populacją grup hydroksylowych. Mając na względzie podobieństwa pomiędzy tytanią i cyrkonią, należało spodziewać się oddziaływań specyficznych ze składnikiem rutenowym (odpowiedzialnym za oksydacyjne usuwanie trujących adsorbatów CO) bimetalicznych nanocząstek PtRu. Z moich prac [H5,H6,H8,H11,H12] jednoznacznie wynika, że **zarówno cząstki Pt jak i PtRu wykazują większe aktywności elektrokatalityczne w obecności matrycy  $ZrO_2$  w procesie elektROUTLENIA etanolu, metanolu czy kwasu mrówkowego.** W celu poprawy dystrybucji ładunku na elektrokatalitycznej granicy faz wykorzystującej  $ZrO_2$  czy  $TiO_2$  celowe wydaje się być wprowadzenie dodatkowych nośników w postaci nanostruktur (nanocząstek czy

wielościennych nanorurek węglowych) [H6,H10], a także nanocząstek złota [H1,H8]. Poprzez odpowiednie wykorzystanie porowatych nanostruktur platynowych (jako substratów elektrodowych) [H4] lub poprzez kontrolowane rozdrobnienie nanocząstek rodu [H5], możliwe było również wytworzenie elektrokatalitycznych układów (nanoreaktorów) wielofunkcyjnych, w których platyna lub rod indukowały rozerwanie wiązania węgiel-węgiel w cząsteczce etanolu, natomiast bimetaliczne centra PtRu katalizowały w obecności  $ZrO_2$  elektrotlenianie etanolu oraz produktów pośrednich tej reakcji. W tym kontekście **zastosowanie super-kwaśnych tlenków mieszanych  $ZrO_2-WO_3$**  [17,18] wykazujących się bardzo dobrą ruchliwością protonu i dobrym przewodnictwem elektronowym, **wydaje się być szczególnie obiecujące w kontekście wykorzystania ich jako nośników dla katalitycznej Pt czy PtRu** [H12,W1]. Część moich obserwacji elektrokatalitycznych została poparta rozważaniami mechanistycznymi oraz kinetycznymi [H4,H8,H10,H11,H12], w tym opracowaniem metodologii pozwalającej oszacować dynamikę procesów stosując koncepcje odwołujące się do podejść Michelisa-Mentena znanych w bioelektrochemii [H10].

Procesy elektrokatalityczne odgrywają istotną rolę w elektroanalizie chemicznej. Modyfikacja powierzchni substratu elektrodowego odpowiednim katalizatorem pozwala na wykorzystanie technik elektrochemicznych do oznaczeń substancji, które przy zastosowaniu konwencjonalnych materiałów elektrodowych (przykładowo z węgla szklatego czy grafitu) wykazują się inertnością podczas utleniania lub redukcji. W takich warunkach przeniesienie elektronu jest na tyle powolne, że prowadzi do niskich prądów towarzyszących procesom redoks substancji analizowanej, a tym samym do niekorzystnych (zbyt wysokich) poziomów detekcji i niskich czułości w pomiarach analitycznych. Zastosowanie odpowiedniego materiału elektrokatalitycznego pozwala również na poprawę selektywności w oznaczeniach elektroanalitycznych, bowiem sygnał pochodzący od indukowanej reakcji redoks może być relatywnie wyższy w porównaniu do tych pochodzących od substancji przeszkadzających. Ponadto katalizator może być aktywny w zakresie potencjałów umożliwiającym ograniczenie wpływu typowych interferentów. **W moich badaniach wykorzystałam korzystne właściwości matrycy tlenkowej (występującej na powierzchni elektrody w postaci warstwy nanocząstek  $ZrO_2$ ) prowadzące do zwiększenia aktywności katalizatora oksocyjanorutenianowego w procesie elektrotleniania L-cysteiny** [H7]. Należy spodziewać się, że w obecności grup hydroksylowych pokrywających nanostruktury tlenku cyrkonu zwiększa się aktywność utleniająca centrów oksorutenowych (umiejscowionych w sieci cyjanorutenianowej). W konsekwencji obserwuje się wyższe prądy elektrokatalitycznego

utlenia cysteiny, co ma istotne znaczenie bioanalityczne, bowiem zaproponowany układ może być podstawą elektrochemicznego (np. amperometrycznego) oznaczania tego reagenta.

### *Nowe koncepcje przyspieszenia transportu ładunku w mediatorach redoks*

W ramach prac nad projektowaniem, przygotowaniem, charakterystyką fizykochemiczną i ewentualnym zastosowaniem warstw elektrodowych wykazujących właściwości elektrokatalityczne, podjęłam badania zmierzające do **opracowania mediatorów redoks zdolnych do szybkiej propagacji ładunku**. Takie układy mogą znaleźć zastosowanie w bioelektrochemii, a także jako przekaźniki ładunku w barwnikowych ogniwach fotoelektrochemicznych. W tym kontekście odwołam się do moich doświadczeń (ze stażu w laboratorium prof. J. Augustynskiego w Uniwersytecie w Genewie) nad przygotowaniem i charakteryzowaniem półprzewodnikowych elektrod utworzonych z nanostrukturalnych warstw  $\text{TiO}_2$  o grubości 50  $\mu\text{m}$  i złożonych z nanocząstek o średnicy 25-30 nm [D2,D5]. Istotne właściwości nanostrukturalnych warstw z  $\text{TiO}_2$  wynikają z obecności elektrolitu w porach elektrody. Elektrony wygenerowane z chwilą oświetlenia zewnętrznej warstwy elektrody pozwalają na samoładowanie się całej jej nieoświetlonej części, przy czym „neutralizacja” dodatkowych elektronów zapewniona jest przez adsorpcje kationów elektrolitu w warstwie podwójnej na powierzchni nanocząstek  $\text{TiO}_2$ . Dalej zastosowanie fotoanod z nanostrukturalnego  $\text{TiO}_2$  pokrytych ultra-cienkimi warstwami makromolekularnych kompleksów rutenu(II) umożliwiło pochłanianie światła w zakresie widzialnym. Wzorując się na układzie zaproponowanym przez Grätzela, zastosowanym przez nas barwnikiem był  $\text{cis-Ru}(\text{SCN})_2\text{L}_2$  gdzie  $\text{L}=2,2'$ -bipirydył-4,4'-dikarboksyłan (N3). W badaniach poszukiwano nowych układów jako mediatorów redoks zdolnych do efektywnego transportu ładunku w fotoogniwach barwnikowych. Zamiast zastosowania typowej pary redoks  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , **zaproponowany przez nas mediator był w postaci warstwy sprasowanego (stałego) wielocentrowego związku nieorganicznego o mieszanym stopniu utlenienia, heksacyjanożelazianu(II,III) niklu(II)** [H2]. Z termodynamicznego punktu widzenia istotną zaletą heksacyjanożelazianu(II,III) niklu(II) jako mediatora było to, że jego potencjał był nie tylko bardziej dodatni w porównaniu do potencjału odpowiadającego poziomowi stanu podstawowego barwnika N3, ale również był bardziej dodani względem powszechnie stosowanej pary redoks  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ . Oznaczało to, że fotoindukowana różnica potencjałów pomiędzy fotoanodą, a przeciwelektrodą była większa.

Podczas przygotowania warstw heksacyjanożelazianu(II,III) niklu(II) zwrócono uwagę na takie parametry jak **wysokie wartości stężenia centrów redoks** (większe niż  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), stosunkową **wysoką stałą szybkości przeniesienia elektronu** (w jednostkach heterogenicznych rzędu  $10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ ), **wysoką dynamikę propagacji ładunku** (elektronu, jonu) na poziomie bliskim  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) oraz **stabilność elektrochemiczną w długim okresie działania**. Przeniesienie elektronu w warstwie oparte jest na mechanizmie samowymiany, czyli tzw. „*electron hopping*”. W trakcie osadzania warstwy i wprowadzania mediatora do porów  $\text{TiO}_2$  (pokrytego barwnikiem), zwrócono uwagę, aby **struktura heksacyjanożelazianu(III,II) niklu(II) była zwarta, ale i dostatecznie porowata**: ten kompromis pozwalał zarówno na uzyskanie wysokiego stężenia heksacyjanożelazianowych centrów redoks na mieszanym stopniu utlenienia oraz łatwe przemieszczanie się i ruchliwość przeciwjonów potasu (zapewniających elektroobojętność w trakcie transportu ładunku). Diagnostyczne eksperymenty fotoelektrochemiczne wykazały, że maksimum widma ogniwa składającego się z fotoanody – nanostrukturalnego  $\text{TiO}_2$  osadzonego na szkle przewodzącym pokrytym  $\text{SnO}_2$ , następnie pokrytym barwnikiem N3 i wykorzystującym nowy mediator nieorganiczny (heksacyjanożelazian(II,III) niklu(II)) oraz katody (przeciwelektrody) ze szkła przewodzącego pokrytego  $\text{SnO}_2$  wynosi 560 nm. Powyższe właściwości wynikają z charakterystyki widma absorpcji barwnika oraz wskazują na „nieinwazyjny charakter mediatora”. Tak przygotowane ogniwo barwikowe cechują następujące parametry jego pracy przy naświetlaniu  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (1 słońce): gęstość prądu zwarcia równa  $8 \text{ mA cm}^{-2}$ , napięcie obwodu otwartego wynosi 785 mV, współczynnik wypełnienia jest równy 0,8, a współczynnik wydajności ( $\eta$ ) wynosi powyżej 4%. Dodatkowo zostały wykonane eksperymenty potwierdzające odtwarzalne zachowanie fotoogniwa podczas wielokrotnych eksperymentów fotoelektrochemicznych. Przykładowo, przez okres 3 dni układ był stabilny i powtarzalny w granicach 20%. Wprawdzie wydajność układu (4%) nie jest konkurencyjna w stosunku do wartości znanych obecnie w literaturze dla fotoogniw barwnikowych z niektórymi elektrolitami zawierającymi parę redoks jod/jodki lub kompleksy kobaltu na różnych stopniach utlenienia, ale **koncepcja wykorzystania stałego układu heksacyjanożelazianu(III,II) niklu(II) jest obiecująca**.

Pamiętając o tym, że elektrolit redoks odgrywa bardzo ważną rolę w barwnikowych ogniwach słonecznych, a jego przydatność w dużej mierze zależy od dynamiki transportu elektronów oraz propagacji ładunku na granicy faz, podjęłam systematyczne prace zmierzające do połączenia chemicznego efektu katalitycznego procesem redoks, stanowiące

podstawę samowymiany elektronu („electron hopping”) w wybranej parze redoks. Najbardziej znanym i z dużym powodzeniem stosowanym przekaźnikiem ładunku (mediatorem) w barwnikowych ogniwach słonecznych jest układ redoks  $I_3^-/I^-$ . Pomimo faktu, że ostatnio uzyskano współczynnik wydajności konwersji fotoelektrycznej na poziomie 13% w ogniwie słonecznym wykorzystującym światłoczułe porfiryny w elektrolicie zawierającym kompleks redoks kobaltu (II, III) [19], to jednak fotoogniwa stosujące pary redoks  $I_3^-/I^-$  dostarczyły jak do tej pory najbardziej obiecujących wyników w zakresie praktycznego zastosowania barwnikowych układów słonecznych. Ponadto takie cechy jak nieszczelność lub odparowanie substancji lotnych z rozpuszczalnika organicznego prowadzące do spadku wydajności ogniwa podczas długiej pracy, skłoniły nas do zainteresowania się cieczami jonowymi przewodzącymi w temperaturze pokojowej, a zwłaszcza tymi, w których występuje **kation 1,3-dialkylimidazolowy**, z powodu takich właściwości jak znikoma prężność par, wysoka przewodność jonowa, trwałość termiczna czy stabilność w szerokim zakresie potencjałów oraz zdolność do rozpuszczania substancji organicznych i nieorganicznych [20,21]. **Układ redoks  $I_3^-/I^-$  wraz z cieczami jonowymi** stanowi bardzo dobry przewodzący elektrolit redoks, który posiada wiele zalet, takich jak wysokie przewodnictwo, niskie ciśnienie pary, wysokie stężenie jodku oraz dobrą stabilność elektrochemiczną [22,23]. Wśród wad należy wymienić wysoką lepkość, która z pewnością przyczynia się do niskiego współczynnika transportu masy wymuszającego fizyczny mechanizm transportu ładunku nie tylko przy niskich stężeniach mediatora w postaci pary redoks, ale także wtedy gdy obowiązuje mechanizm samo-wymiany elektronu dla wysokich stężeń układów redoks. Zarówno transport elektronów na granicy faz jak i samo-wymiana elektronów w układzie  $I_3^-/I^-$  są dosyć skomplikowane i zachodzą wolniej niż byśmy się tego spodziewali. **Wśród ograniczeń kinetycznych należy wymienić rozerwanie wiązania w cząsteczce  $I_3$  lub  $I_2$ .** W literaturze zostało dowiedzione, że platyna osadzona na przeciwelektrodzie (np. ze szkła przewodzącego) katalizuje przeniesienie elektronu w układzie redoks jod/jodki. Istotne są także wzajemne oddziaływania między platyną i układem jod/jodki znane w literaturze naukowej dotyczącej chemii powierzchni platyny [24,25]. Postulowano tworzenie się monowarstwy pokrytej mocno zaadsorbownym monoatomowym jodem razem ze słabo związanym elektroaktywnym układem jod/jodki w warstwach zewnętrznych. W pracy **wyjaśniłam zjawiska katalityczne na granicy faz nanostrukturalnej platyny (nanocząstek platyny) wprowadzonej trójwymiarowo, to znaczy rozdrobnionej w fazie elektrolitu (cieczy jonowej) na poziomie 2% wagowych.** Z mechanistycznego punktu

widzenia, należy spodziewać się, że – w obecności nanostrukturalnej platyny – dochodzi do katalitycznego rozerwania wiązań I-I w  $I_2$  lub  $I_3^-$ , co sprzyja procesowi redukcji jodu do jodków (etap chemiczny przestaje być etapem limitującym) i prowadzi do wytworzenia pary redoks efektywnie typu I/I zdolnej do szybkiego przeniesienia elektronu. **Zastosowanie elektrolitu (cieczy jonowej) redoks jod/jodki z nanocząstkami Pt doprowadziło do zwiększenia transportu elektronu w układzie jod/jodki i pozwoliło na opracowanie bardziej wydajnego przekaźnika ładunku dla potrzeb barwиковych ogniw słonecznych [H9].** Tutaj chciałabym nadmienić, że podstawowe badania diagnostyczne (elektrokatalityczne) wykonałam na Wydziale Chemii UW, natomiast weryfikacji praktycznej koncepcji nowego mediatora dokonałam podczas krótkoterminowego stażu naukowego w laboratorium prof. M. Grätzela w Lozannie. W celu dalszego zestalenia elektrolitu redoks zawierającego parę jod/jodki, a także poprawienia dystrybucji elektronów w fazie elektrolitu, zaproponowałam wprowadzenie do naszego elektrolitu wielościennych nanorurek węglowych (na poziomie 10% wagowych), jako nośnika dla rozproszonych nanocząstek platyny modyfikowanych jodkami. Za pomocą metody woltamperometrycznej, zarówno na **mikroelektrodzie** (układ trójelektrodowy) jak i w **układzie „sandwiczowym”** (układ dwuelektrodowy) **wykazaliśmy, że współczynniki transportu ładunku wzrastają aż do wartości  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dla elektrolitów zawierających nanocząstki platyny modyfikowane jodkami i osadzone na nanorurkach węglowych.** Barwnikowe ogniwo słoneczne, w którym zastosowano  $\text{TiO}_2$  pokryte heteroleptycznym barwnikiem rutenowym (II) oraz pół-stały elektrolit zmieszany z nanocząstkami platyny (osadzonymi na nanorurkach węglowych), wykazało relatywnie wysoki współczynnik konwersji (na poziomie 7.9%) w porównaniu do innych układów stosujących stałe lub pół-stałe elektrolity redoks.

### ***Wielofunkcyjne układy elektrokatalityczne osadzone na nośnikach tlenkowych***

Jest szereg powodów uzasadniających użycie nanostruktur tlenków metali jako aktywnych matryc w procesach elektrokatalitycznych. Badane reakcje redoks zwykle wymagają zarówno przemieszczania się jonów jak i przeniesienia elektronów. Gdy tlenki metali (zwłaszcza metali przejściowych) stykają się z wodnymi roztworami to ich powierzchnie z łatwością pokrywają się grupami hydroksylowymi, a ich rzeczywista ilość zależy od wyboru elektrolitu, natury chemicznej, morfologii, struktury krystalograficznej, a nawet sposobu ich przygotowania (wytrącania, osadzania czy nanostrukturyzacji) [26].

Oczywiście, niektóre tlenki metali są bardziej hydratowane niż inne, a stopień uwodnienia ich powierzchni sprzyja mobilności protonów i wpływa na ogólną reaktywność w reakcjach katalitycznych. Ponadto pewne niestechiometryczne tlenki na mieszanym stopniu utlenienia wykazują się znacznym przewodnictwem elektronowym, posiadają zdolność do absorpcji wodoru (w formie monoatomowej) lub do specyficznego transferu tlenu, przez co wykazują znaczną aktywność katalityczną. **Przedmiotem moich zainteresowań było wykorzystanie wybranych tlenków metali jako nośników dla nanocząstek metali szlachetnych jako katalizatorów reakcji elektROUTLENIANIA takich prostych cząsteczek (paliw) organicznych jak kwas mrówkowy, metanol i etanol.** Ten ostatni układ wydaje się być najbardziej wymagający z mechanistycznego punktu widzenia, bowiem efektywne utlenienie etanolu (do CO<sub>2</sub>) wymaga rozerwania wiązania C-C w cząsteczce C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Pośród użytecznych **właściwości tlenków metali** należy wymienić **zdolność generowania przy niskich wartościach potencjałów grup -OH indukujących utlenianie pasywującego adsorbentu CO** (np. na powierzchni Pt), a także indukowanie takich aktów jak **rozerwanie wiązania C-H** (np. z udziałem wodorowych brązów wolframowych) oraz **osłabianie wiązania C-C podczas utleniania etanolu** (np. poprzez zmiany we właściwościach elektronowych powierzchniowych atomów platynowych). Pomimo licznych doniesień w tym zakresie [D13], konieczne są dalsze badania zmierzające do opracowania bardziej selektywnych i aktywnych układów elektrokatalitycznych oraz do wyjaśnienia mechanizmów ich działania. Mając na względzie zdolność do zwiększenia aktywności rozproszonych centrów metali szlachetnych, potrzebne jest uwzględnienie możliwości tlenków do przechodzenia między różnymi stanami elektronowymi, a także ich morfologii, porowatości, stabilności, stopnia krystaliczności, niestechiometryczności, kwasowości, hydrofobowości lub hydrofilowości.

W swoich pracach **rozważyłam matryce (nośniki) tlenkowe** uzyskane z nanostruktur WO<sub>3</sub> [H3,H4,H12], TiO<sub>2</sub> [H1,H4,H10] oraz ZrO<sub>2</sub> [H5,H6,H8,H11,H12]. **Mogą one stabilizować katalityczne centra (nanocząstki) metali szlachetnych (np. zapobiegając ich aglomeracji), dostarczać grupy hydroksylowe do elektrokatalitycznej granicy faz, lub nawet indukować tworzenie się grup hydroksylowych na powierzchniach takich metali szlachetnych jak Pt, Pd, a zwłaszcza bimetalicznych nanocząstek PtRu (w celu usunięcia pasywujących adsorbatów typu -CO).**

Wiele uwagi w swoich pracach poświęciłam wykorzystaniu nanostrukturalnego **tlenku cyrkonu jako nośnika dla nanocząstek metali szlachetnych jako centrów**

**katalitycznych** [H5,H6,H8,H11,H12]. Bez względu na rodzaj reakcji elektrotleniania oraz użyty metal katalityczny (Pt, Pd czy PtRu) - w **obecności nanostruktur cyrkonu - elektrokatalityczne prądy utleniania kwasu mrówkowego (na Pd [H11]), metanolu i etanolu (na Pt i PtRu [H5,H6,H8,H12]) są zdecydowanie wyższe.** Z niezależnych pomiarów diagnostycznych (elektrochemicznych, mikroskopowych) jednoznacznie wynika, że **przyczyną wzmocnienia elektrokatalitycznego nie może być tylko lepsze rozdrobnienie (zwiększenie powierzchni aktywnej) metalu szlachetnego.** Z danych literaturowych wynika, że **tlenek cyrkonu wykazuje się największą zdolnością (przynajmniej w porównaniu do  $\text{TiO}_2$  i  $\text{WO}_3$ ) do tworzenia powierzchniowych grup hydroksylowych, w tym spolimeryzowanych oksokationowych struktur z grupami hydroksylowymi** [27]. Z mechanistycznego punktu widzenia ma to istotne znaczenie w procesie oksydacyjnego usuwania trujących adsorbatów CO, które pojawiają się we wszystkich reakcjach elektrotleniania paliw organicznych. Grupy hydroksylowe (tworzące się zarówno na  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ ) wydają się też oddziaływać aktywnie z komponentem rutenowym nanocząstek stopowych PtRu [H5,H6,H8,H10,H12]. W tym kontekście oksowiązki typu RuOH wykazują się znaczną aktywnością katalityczną wobec utleniania CO. Istotna jest też **podwyższona ruchliwość protonu** (biorącego udział w mechanizmach utleniania badanych reagentów) **w obecności grup hydroksylowych.** Ponadto, uważa się (na podstawie pomiarów rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej XPS), że w obecności tlenków metali przejściowych obserwuje się wzrost gęstości elektronowej na powierzchni nanocząstek takich metali szlachetnych jak platyna [28]. Ta właściwość może prowadzić do osłabienia wiązania C-C w trakcie utleniania etanolu na Pt i PtRu. I tak **w przypadku elektrotleniania etanolu na nanocząstkach PtRu osadzonych na nośnikach  $\text{ZrO}_2$ , zaobserwowano nie tylko wzrost prądów elektrokatalitycznych, ale także przesunięcie utleniania paliwa w kierunku potencjałów mniej dodatnich.** Ze względu na półprzewodnikowy charakter  $\text{ZrO}_2$  czy  $\text{TiO}_2$ , praktyczna elektrokatalityczna granica faz, czyli układ elektrokatalityczny o potencjalnym znaczeniu w technologii niskotemperaturowych ogniw paliwowych powinien zawierać również nanostruktury węglowe, przykładowo nanocząstki typu Vulcan lub wielościennie nanorurki węglowe, których obecność poprawia przewodnictwo i ogólną dystrybucję ładunku [H6,H10]. Podsumowując ten cykl badań, można stwierdzić, że **nanostrukturalne matryce  $\text{ZrO}_2$  (w porównaniu do  $\text{WO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ ) wydają się być najkorzystniejsze w procesach elektrokatalitycznego utleniania prostych związków organicznych, a w szczególności etanolu.**



Ważną obserwacją dalszych badań było stwierdzenie, że elektrokatalityczne utlenianie etanolu w środowisku kwaśnym może być dodatkowo wzmocnione poprzez osadzenie bimetalicznych nanocząstek PtRu na kompozytowej matrycy składającej się z nanostrukturalnego tlenku cyrkonu wraz w rozproszonymi w nim cząstkami rodu [H5]. Sam rod wprawdzie nie wykazuje aktywności redoks w procesie elektROUTLENIANIA metanolu i etanolu ale charakteryzuje się zdolnością do indukowania rozerwania wiązania C-C w cząsteczce etanolu, co jest bardzo ważnym argumentem praktycznym. Podczas diagnostycznych eksperymentów (woltamperometria, chronoamperometria) stwierdziłam, że **dodatek rodu prowadzi do zwiększania elektrokatalitycznej aktywności Pt w kierunku utleniania etanolu przy niskich wartościach potencjałów (0.25-0.5V). Ta obserwacja jest nowością w literaturze.** Wcześniej stwierdzono, że bimetaliczne nanocząstki PtRh [29-32] wykazywały się dużą aktywność podczas utleniania metanolu i etanolu, natomiast **badania z „nanoreaktorami” katalitycznymi, w których rod indukuje proces dysocjacji wiązania C-C w etanolu, a centra Pt lub PtRu katalizują dalsze elektROUTLENIANIE reagenta były nowością w literaturze.** Chociaż specyficzne oddziaływania pomiędzy Rh i Pt (także pomiędzy Rh i Pt z komponentu PtRu) nie zostały zweryfikowane to ich istnienie jest możliwe. Wprowadzenie nanostrukturalnego porowatego tlenku ZrO<sub>2</sub> (będącego w kontakcie z elektrolitem jakim jest kwas siarkowy) ułatwia ruchliwość protonu i zapewnia dużą populację grup -OH na granicy faz. W takich warunkach katalizator PtRu okazał się szczególnie reaktywny względem utleniania takiej małej cząsteczki organicznej jaką jest metanol. Tak więc, w obecności tlenku cyrkonu, ruten w bimetalicznym katalizatorze typu PtRu może wykazywać wyższą aktywność w kierunku usuwania trującego adsorbentu (np. CO) z powierzchni Pt. Wreszcie współistnienie tlenku cyrkonu i metalicznych cząstek rodu powinno prowadzić do poprawy transportu ładunku na granicy faz. Podczas elektROUTLENIANIA małych cząsteczek organicznych katalizowanych przez nanocząstki metali szlachetnych i ich stopów, tlenek cyrkonu zachowuje się analogicznie jak tlenek wolframu lub tlenek ceru [D13], z tym tylko, że w porównaniu do innych tlenków może on zapewnić większą populację aktywnych grup hydroksyloowych na granicy faz. Inną ważną kwestią jest obecność wakatów tlenu w tlenku cyrkonu.

Podczas stażu naukowego odbytego w *Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing w USA* w grupie prof. G. Blancharda w swoich badaniach wykorzystałam także, jako **substrat elektrodowy nanostrukturalne płytki platynowe**, które przygotowane zostały metodą Stöbera, a uzyskane nanopory Pt miały rozmiar około 200-300

nm. Podłoże to **modyfikowałam tlenkami metali ( $\text{WO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ )**, na których osadzałam **bimetaliczne cząstki PtRu [H4]**. Wzmocnienie prądów elektrokatalitycznych w obecności **nanostukturalnych  $\text{WO}_3$  i  $\text{TiO}_2$**  pochodziło **najprawdopodobniej ze znacznego rozwinięcia powierzchni aktywnej tych tlenków, obecności dużej populacji grup hydroksylowych na ich powierzchni, a także obecności oddziaływań elektronowych między podłożem platynowym a nanostukturalnymi tlenkami**. Grupy -OH mogą wywoływać utlenianie zaadsorbowanego CO na powierzchni Pt, zgodnie z tak zwanym mechanizmem dwufunkcyjnym, a także zwiększyć aktywność Ru (zwłaszcza w obecności  $\text{TiO}_2$ ). Znaczne stężenie powierzchniowe grup hydroksylowych sprzyja dużej mobilności protonów (ich przemieszczenie ma znaczenie w mechanizmie utleniania etanolu). Tlenek wolframu jest elektroaktywny i ulega szybkim przemianom redoks (odwracalnemu tworzeniu niestechiometrycznych wodorowych brązów wolframowych typu  $\text{H}_x\text{WO}_3$  lub podstechiometrycznych tlenków typu  $\text{WO}_{3-y}$ ), natomiast tlenek tytanu jest nieelektroaktywny i półprzewodzący. W związku z tym zaobserwowane prądy (gęstości) elektROUTLENIA etanolu są wyższe dla nanocząstek PtRu osadzonych na nanoporowatym podłożu platynowym i pokrytym  $\text{WO}_3$  w stosunku do układu z  $\text{TiO}_2$ . Dlatego  $\text{TiO}_2$  wymaga mieszania z nanostukturalnym węglem (np. w postaci nanorurek węglowych) aby poprawić ogólne przewodnictwo na elektrokatalitycznej granicy faz.

W ramach współpracy z prof. Mohamedem Jouini z *Université Paris 7 Denis Diderot, Interfaces, Traitements, Organisation Dynamique des Systemes* we Francji, wykorzystałam nanostukturalny  $\text{WO}_3$  w postaci **zdehydratowanych nanodrutów z  $\text{WO}_3$  jako nośnika dla rozdrobnionych nanocząstek palladu w procesie elektROUTLENIA kwasu mrówkowego [H3]**. Nanodruty zostały otrzymane według procedury opracowanej przez stronę francuską metodą hydrotermalną i posiadały heksagonalną strukturę. Ich średnica wynosiła od 50 do 70 nm natomiast długość  $5\mu\text{m}$ . Wykazałam, że **układ katalityczny złożony z nanodrutów  $\text{WO}_3$  wraz z rozdrobnionymi nanocząstkami palladu prowadzi do zwiększenia prądów elektROUTLENIA kwasu mrówkowego nawet przy potencjałach tak niskich jak 0.04 V vs. RHE**. Oprócz obecności specyficznych oddziaływań pomiędzy centrami katalitycznymi metalu (Pd) i grupami -OH na powierzchni tlenków wolframu, powstają częściowo zredukowane  $\text{WO}_{3-y}$ , (obok  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ), których obecność i oddziaływania z centrami katalitycznymi sprzyjają usunięciu pasywnujących adsorbatów typu CO. W porównaniu do konwencjonalnego elektroosadzanego mikroporowatego tlenku wolframu, nanodrut z  $\text{WO}_3$ , pomimo swoich niewielkich rozmiarów, wydają się być bardziej trwałe i aktywne. Powyższe

obserwacje wydają się mieć istotne znaczenie poznawcze w procesach elektrokatalitycznego utleniania prostych cząsteczek organicznych.

Podjęłam także próbę użycia **układu kompozytowego złożonego z nanocząstek złota modyfikowanych heteropolikwasem molibdenowym** o rozmiarach 30-40 nm i nanocząstek platyny (7-8 nm) **osadzonych na matrycy nanostrukturalnego tlenku tytanu w procesie elektrokatalitycznego utlenienia etanolu** [H1]. Ze względu na silnie rozwiniętą powierzchnię aktywną oraz możliwość występowania specyficznych oddziaływań z centrami platynowymi jako matrycę zastosowano  $\text{TiO}_2$ , który składał się z nanostrukturalnych form anatazu (80%) i rutylu (20%), którego rozmiary ziaren wahały się w granicach 20-25 nm. Wykazałam, że **zastosowanie nanostrukturalnego  $\text{TiO}_2$  jako matrycy dla rozdrobionych nanocząstek platyny sprzyja poprawie efektywności katalitycznej w procesie elektroutleniania alkoholu etylowego w stosunku do samych nanocząstek Pt**. Jest to wynikiem obecności grup hydroksylowych, dobrego przewodnictwa (dzięki obecności nanocząstek złota) oraz występowaniu specyficznych oddziaływań z centrami platynowymi. Unieruchomienie nanometrycznych nośników złota stabilizowanych anionami fosfododekamolibdenianowymi w porowatej matrycy tlenkowej ( $\text{TiO}_2$ ), którą modyfikowano następnie nanocząstkami platyny, dodatkowo wpłynęło na poprawę wydajności elektrokatalitycznego utleniania etanolu, co przejawiało się zarówno w przebiegu krzywych woltamperometrycznych jak i odpowiedzi chronoamperometrycznych. Aktywujący wpływ tego typu matrycy wobec katalizatora platynowego może być wzmocniony występowaniem specyficznych oddziaływań pomiędzy nanocząstkami złota i platyny.

**Najbardziej obiecujące wyniki i zdecydowaną nowością w procesie elektroutleniania etanolu na platynowych katalizatorach było wykorzystanie matrycy w postaci mieszanego tlenku metalu  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$**  [H12,W1]. Istotną właściwością mieszanego tlenku wolframu i cyrkonu jest jego wysoka kwasowość Brønsteda znana przykładowo w przemysłowej konwersji węglowodorów lub selektywnej redukcji katalitycznej  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2$ . W swoich badaniach **zapropnowałam metodologię przygotowywania nanostrukturalnej matrycy złożonej z mieszanego tlenku ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ) w postaci wzajemnie przenikających się cienkich interkalowanych warstw osadzonych na inertyjnej elektrodzie z węgla szklanego (gdzie warstwę wewnętrzną stanowił tlenek wolframu, a warstwę zewnętrzną tlenek cyrkonu)**. Elektroutlenianie etanolu jest procesem skomplikowanym, ponieważ wymaga rozerwania wiązania C-C w cząsteczce molekuly. Całkowity proces elektroutleniania etanolu w środowisku kwaśnym przebiega z udziałem 12

elektronów, a produktami końcowymi są dwutlenek węgla i woda. Praktycznie reakcja ta przebiega w nieznacznym stopniu, a głównie powstają produkty niepożądane takie jak: aldehyd octowy, kwas octowy oraz tlenek węgla. Spośród czystych metali platyna odznacza się największą aktywnością w procesie dysocjacyjnej adsorpcji cząsteczek etanolu, jednak jej powierzchnia bardzo szybko ulega dezaktywacji (zatrutowaniu) przez silną adsorpcję przejściowych produktów procesu elektrotleniania (głównie tlenku węgla). Rola aktywująca  $WO_3/ZrO_2$  polega na osłabieniu wiązania CO-Pt lub usuwaniu zaadsorbowanych na powierzchni Pt indywiduów w postaci CO. Wykazano, że **elektrotlenianie etanolu, metanolu i aldehydu octowego w środowisku kwaśnym zostało wzmocnione poprzez osadzenie nanocząstek Pt na matrycy złożonej z mieszanego tlenku metali (W, Zr) w postaci cienkich warstw**. Zaobserwowano znaczne wzrosty prądów katalitycznych mierzone w temperaturze pokojowej zarówno w warunkach woltamperometrycznych jak i chronoamperometrycznych. Efekt ten wynika z faktu, że **matryca (mieszany tlenek wolframu i cyrkonu) cechuje się: dużą porowatością i wysoką populacją grup hydroksylowych (ze względu na obecność  $ZrO_2$ ), wysoką kwasowością Brønsteda poprzez zmieszane  $WO_3/ZrO_2$ , szybkim transferem elektronów sprzężonych z mobilnością protonu (na przykład, w częściowo zredukowanych wodorowych brazykach wolframowych,  $H_xWO_3$ ) występującym w sąsiedztwie katalitycznych miejsc platynowych jak również silnym oddziaływaniem tlenków metali z nanostrukturami Pt**. Fakt, że nanostrukturalny mieszany tlenek  $WO_3/ZrO_2$  znajduje się w bezpośrednim kontakcie z miejscami katalitycznymi Pt **prowadzi do konkurencyjnych oddziaływań ("third body effect")** [33-35] za pośrednictwem grup hydroksylowych na powierzchni z niepożądanymi pośrednimi produktami reakcji oraz z zaadsorbowanym CO. Dlatego też możliwa jest ich desorpcja lub nawet utleniające usuwanie (np. CO do  $CO_2$ ). Częściowo zredukowany tlenek wolframu ( $H_xWO_3$ ) charakteryzuje się szybkim przeniesieniem elektronów sprzężonym z przemieszczaniem się protonu i ma tendencję do poprawy ogólnej propagacji ładunku na elektrokatalitycznej granicy faz. Ponadto mieszany tlenek ( $WO_3/ZrO_2$ ) charakteryzuje się podwyższoną stabilnością w wyniku wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych (pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią tlenku cyrkonu i ujemnie naładowanym anionem wolframowym).

Ważną obserwacją dalszych badań było stwierdzenie, że **elektrotlenianie etanolu w środowisku kwaśnym na nośniku mieszanego tlenku: tlenku wolframu/tlenku cyrkonu oraz rozproszonych na nim nanocząstek bimetalicznych PtRu wykazuje wzrost prądów**

**katalitycznych oraz rozpoczyna się przy mniej dodatnim potencjale w porównaniu do charakterystyki samych nanocząstek PtRu oraz do nanocząstek osadzonych na matrycy tlenkowej ( $\text{WO}_3$  lub  $\text{ZrO}_2$ ) [W1].** Ponieważ elektrotlenianie etanolu oparte na katalizatorach PtRu prowadzi poprzez proste odwodornienie do aldehydu octowego [36], w celu zbadania właściwości katalitycznych PtRu, istnieje potrzeba indukowania rozerwania wiązania C-C w cząsteczce etanolu aby mógł powstać metanol, który ulega dalszemu utlenieniu do  $\text{CO}_2$ . Wiedząc, że metaliczny Rh jak i jego stopy mają możliwość rozerwania wiązania C-C i poprawę selektywności utleniania etanolu w kierunku tworzenia się  $\text{CO}_2$  [31,32,37-39], **wprowadzono nanocząstki rodu w sposób kontrolowany do elektrokatalitycznej granicy faz.** Układ elektrokatalityczny składał się z dwóch rodzajów cząstek: **rodu osadzonego w  $\text{WO}_3$  (warstwie wewnętrznej), który znajdował się na granicy faz  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  oraz nanocząstek platyna-ruten, które zostały umiejscowione na  $\text{ZrO}_2$  (warstwie zewnętrznej). Zarówno nanocząstki Rh i PtRu były rozseparowane nanostrukturami  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ).** W wyniku elektrotleniania etanolu zaobserwowano dość znaczny wzrost prądów katalitycznych. **Wytworzono w ten sposób sub-mikrostrukturalny „nanoreaktor”, w którym Rh katalizował (etap chemiczny) rozerwanie wiązanie C-C w cząsteczce  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  w kierunku wytworzenia  $\text{CH}_x/\text{CH}_4$  i adsorbatu typu CO [40] lub nawet związków pośrednich typu metanol [D13], które mogą być dalej utleniane (etap elektrochemiczny) na katalizatorze bimetalicznym PtRu.**

### ***Procesy elektrokatalityczne w układach o znaczeniu analitycznym***

Heksacyjanorutenian (III,II) rutenu(II,III,IV) może być uznany za rutenowy analog Błękitu Pruskiego, czyli heksacyjanożelazianu(III,II) żelaza(III,II). W odróżnieniu od tego ostatniego układu, cyjankowe kompleksy rutenowe mogą być utleniane do wyższych stopni utlenienia co prowadzi do generowania centrów oksorutenowych w sieci cyjanorutenianowej (stąd można ją nazwać układem oksocyjanorutenowym) charakteryzujących się wysoką aktywnością katalityczną w procesach elektrotleniania inertnych związków organicznych [41]. Uważa się, że warstwa oksocyjanorutenowa składa się z tlenkowych form rutenu na stopniach utlenienia wyższych niż III i posiada dwa rodzaje centrów aktywnych  $-\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_{\text{ads}}$  i  $-\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{O}-$ , które tworzą się w raz ze wzrostem potencjału elektrody. Centra te są wynikiem utlenienia Ru(III) w warstwie, a tlen pochodzi z elektrochemicznego rozkładu wody ( $\text{O}_{\text{ads}}$  i  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ). Różnią się one swoimi możliwościami katalitycznymi oraz specyficznością w procesach elektrotleniania, w których ma miejsce przeniesienie atomu

tlenku do cząsteczki reagenta. Natomiast aniony heksacyjanorutenianowe(III) ulegają transformacji do dwurdzeniowego kompleksu rutenowego  $(\text{CN})_5\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-CN-Ru}^{\text{III}}\text{-(CN)}_5$ <sup>6-</sup>. Wytworzone warstwy mają niski opór omowy jako rezultat efektywnego transportu elektronu pomiędzy jonami rutenu na mieszanych stopniach utlenienia.

**Przedmiotem moich zainteresowań było przygotowanie, na bazie oksocyjanorutenowego analogu Błękitu Pruskiego, układu elektrokatalitycznego o potencjalnym znaczeniu bioanalitycznym do oznaczania i detekcji L-cysteiny.** Proste warstwy oksocyjanorutenowe wprawdzie wykazują pewne właściwości katalityczne w procesie elektroutleniania L-cysteiny, ale ich reaktywność jest niewystarczająca i prowadzi do uzyskania zbyt niskich prądów (zarówno woltamperometrycznych jak i amperometrycznych) aby mogły one mieć znaczenie analityczne. W pracy [H7] **zapropnowalam zastosowanie warstw kompozytowych złożonych z tlenku cyrkonu i oksocyjanorutenianów poprzez ich wytwarzanie metodą naprzemienną typu warstwanawarstwę (*layer-by-layer*) na substracie elektrodowym z węgla szklanego zmodyfikowanym organiczną krzemionką o kontrolowanej średnicy porów od 10 do 50 nm.** W rezultacie **uzyskałam nowy stabilny układ kompozytowy o kontrolowanym składzie i morfologii**, w którym centra oksocyjanorutenowe sąsiadują z nanostrukturami cyrkonu. W tym kontekście istotne jest elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy dodatnio naładowanym okso kationem tlenku cyrkonu ( $\text{ZrO}^{2+}$ ,  $\text{ZrOH}^{3+}$ ,  $[\text{Zr}_3(\text{OH})_4]^{3+}$ ) a polianionem oksocyjanorutenowym. Wybór  $\text{ZrO}_2$  podyktowany był także tym, że tlenek ten charakteryzuje się wysoką populacją powierzchniowych grup hydroksylowych, dużą mobilnością protonu na powierzchni tlenku, dużym stopniem porowatości i trwałością fizykochemiczną. Ponadto można było spodziewać się aktywujących oddziaływań pomiędzy tlenkami cyrkonu i okso związkami rutenu. W tym kontekście  $\text{ZrO}_2$  wykazuje podobne właściwości do  $\text{TiO}_2$  [26]. **Zapropnowany wielowarstwowy układ kompozytowy charakteryzował się znacznym efektem elektrokatalitycznym prowadzącym do zwiększenia prądów elektroutleniania L-cysteiny.** Prąd katalityczny wzrastał wraz z liczbą wielowarstw, chociaż procesy elektrodowe były ograniczone dyfuzyjnie. Wydaje się, że  $\text{ZrO}_2$  zwiększa liczbę miejsc aktywnych pochodzących od oksocyjanorutenianów prawdopodobnie na skutek lepszego ich rozdrobnienia (nanostrukturyzacji) i łatwiejszego dostępu do nich protonów (gdyż obecności grup hydroksylowych na cyrkonii sprzyja ich mobilności). Niniejsza praca wskazuje jeszcze raz na aktywujące działanie nanostruktur  $\text{ZrO}_2$ , nie tylko na nanocząstki metali szlachetnych, ale także i katalityczne rutenowe centra tlenkowe. **Zapropnowany układ**

**elektrokatalityczny można wykorzystywać do badania utleniania związków biologicznych oraz do przygotowania amperometrycznych sensorów elektrokatalitycznych o znaczeniu analitycznym.**

### *Podsumowanie*

W wyniku realizacji prac zaproponowano i rozwinięto koncepcję przygotowywania nowych nanostrukturalnych układów elektrokatalitycznych o zdefiniowanym składzie i morfologii, określonych mechanizmach działania i reaktywności, a także o wybranej funkcjonalności. W szczególności przedmiotem moich zainteresowań było opracowanie układów działających na zasadzie prostej lub indukowanej mediacji elektrokatalitycznej, a konkretnie wielocentrowych warstw heksacyjanożelazianu niklu o mieszanym stopniu utlenienia ( $\text{Fe}^{\text{III,II}}$ ) i dobrym przewodnictwie jonów potasu lub cieczy jonowych zawierających parę redoks jod/jodki z rozdrobnionymi katalitycznymi nanocząstkami platyny. Te stałe lub półstałe układy mediacyjne były zdolne do szybkiej propagacji ładunku w barwnikowych ogniwach słonecznych, a uzyskane parametry wydajności pracy tych ogniw były konkurencyjne na tle literatury światowej. Wiele uwagi poświęciłam również projektowaniu i charakterystyce fizykochemicznej (w szczególności elektrochemicznej) układów o specyficznych właściwościach elektrokatalitycznych (dla potrzeb utleniania prostych paliw organicznych: kwasu mrówkowego, metanolu, a zwłaszcza etanolu) złożonych z nanocząstek metali szlachetnych (Pt, Pd i bimetalicznych PtRu) osadzonych na wybranych tlenkach metali przejściowych ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  i mieszanych  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ). W tym kontekście istotnym osiągnięciem było określenie pożądanych parametrów fizykochemicznych nanostrukturalnych matryc tlenkowych, w tym ich zdolności do generowania aktywnych grup hydroksylowych, kwasowości, mobilności protonu, a także dobrego przewodnictwa elektronowego na elektrokatalitycznej granicy faz. W przypadku elektrouhleniania etanolu, zastosowanie układu złożonego z dwóch rodzajów nanocząstek metali (Rh i PtRu rozdzielonych nanostrukturami tlenkowymi) lub platynizowanych sub-mikroporowatych substratów elektrodowych pokrytych tlenkiem metalu wraz z rozdrobnionymi nanocząstkami PtRu pozwoliło na uzyskanie wielofunkcyjnego „nanoreaktora” elektrokatalitycznego, w którym rod katalizował rozerwanie wiązania C-C w cząsteczce  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , a PtRu indukował dalsze utlenianie zarówno reagenta jak i produktów pośrednich (tlenku węgla, metanolu, czy aldehydu octowego). Ponieważ utlenianiu prostych cząsteczek organicznych zwykle towarzyszy powstawanie pasywujących adsorbatów typu  $-\text{CO}$ , istotne są oddziaływania specyficzne pomiędzy

tlenkiem metalu, w tym grupami hydroksylowymi istniejącymi na jego powierzchni, a rozdrobnionymi nanostrukturami metali szlachetnych. Uzyskane wyniki wskazują na obiecujące właściwości matryc złożonych z nanocząstek  $ZrO_2$  oraz silnie kwaśnych mieszanych tlenków  $WO_3/ZrO_2$ . Materiały tlenkowe, a w szczególności nanostruktury cyrkonu, mogą też stanowić aktywne matryce dla katalizatorów osadzonych w postaci usieciowanych nanocentrów tlenku rutenu (oksocyjanorutenianów). Takie układy mogą być przydatne w elektroanalizie, bowiem katalizują utlenianie elektrochemiczne inertnych reagentów o znaczeniu bioanalitycznym (np. L-cysteiny). W tym ostatnim przypadku, można spodziewać się wzajemnych oddziaływań aktywujących pomiędzy nanostrukturami cyrkonii i oksozwiązków rutenu, analogicznych do tych postulowanych dla mieszanych tlenków typu  $TiO_2-RuO_x$ . W swoich badaniach wiele uwagi poświęciłam mechanizmom i dynamice transportu ładunku zarówno w warstwach wykazujących właściwości redoks, jak i na elektrokatalitycznej granicy faz.

#### **Literatura:**

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [2] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res* 42 (2009) 1788.
- [3] A. Hagfeld, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595.
- [4] M. Watanabe, H. Uchida, in: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 5: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, Wiley, 2009.
- [5] F. Mailland, S. Pronkin, E.R. Savinova, in: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 5: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, Wiley, 2009.
- [6] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *ChemSusChem* 2 (2009) 18.
- [7] J.M. Leger, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3123.
- [8] U. Koning, J.W. Schultze, in: A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry Theory, Experiment and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 649.
- [9] J. Mann, N. Yao, A.B. Bocarsly, *Langmuir* 22 (2006) 10432.
- [10] K. Ruth, M. Vogt and R. Zuber, in *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals Technology and Applications*, (Eds: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger), John Wiley & Sons, New York (2003) pp. 489.



- [11] S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura, I. Uchida, *J. Power Sources* 152 (2005) 34.
- [12] D.M.D. Anjos, K.B. Kokoh, J.M. Leger, A.R.D. Andrade, P. Olivi, G. Tremiliosi-Filho, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1391.
- [13] K. Miecznikowski, P.J. Kulesza, *J. Power Sources* 196 (2011) 2595.
- [14] C. Roth, N. Benker, R. Theissmann, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin, *Langmuir* 24 (2008) 2191.
- [15] Y. Bai, J. Wu, J. Xi, J. Wang, W. Zhu, L. Chen, X. Qiu, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1087.
- [16] I. Kim, O.H. Han, S.A. Chae, Y. Paik, S.-H. Kwon, K.-Se. Lee, Y.-E. Sung, H. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2270.
- [17] M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Navarrete, P. Toribo, J.A. Toledo, *Appl. Catal A: General* 318 (2007) 178.
- [18] D. Kowalski, Y. Aoki, H. Habazaki, *Angew. Chem.* 121 (2009) 7718.
- [19] A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C.Y. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.G. Diao, C.Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Science* 2011, 334,629–634
- [20] S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2187.
- [21] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Nat. Mater.* 7 (2008) 626.
- [22] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* (2001) 26.
- [23] W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.* (2002) 374.
- [24] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 808.
- [25] A. Wieckowski, B. C. Schardt, S.D. Rosasco, J.L. Stickney, A.T. Hubbard, *Surface Science* 146 (1984) 115.
- [26] S. Trasatti, in: A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry Theory, Experiment and Applications*, Marcel Dekker, New York (1999) pp. 769.
- [27] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York, 1980, pp. 827
- [28] A. Lewera, L. Timperman, A. Rogulska, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20153.
- [29] W. Tokarz, H. Siwek, P. Piela, A. Czerwinski, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5565.

- [30] H. Siwek, W. Tokarz, P. Piela, A. Czerwinski, J. Power Sources 181 (2008) 24.
- [31] F.H.B. Lima, E.R. Gonzalez, Electrochimica Acta, 53 (2008) 2963.
- [32] F.H. B. Lima, D. Profeti, W.H. Lizcano-Valbuena, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, J. Electroanal. Chem. 617 (2008) 121.
- [33] X. Yu, P.G. Pickup, J. Power Sources 182 (2008) 124.
- [34] S. Uhm, H.J. Lee, J. Lee, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 9326.
- [35] Y. Liang-Liang, J. Qing-Ning, L. De-Yu, Z. Yan, W. Fei-Peng, D. Xiao-Cong<sup>1</sup>, Z. Qi-Ling, R. Bin, T. Zhong-Qun, Acta Phys. Chim. Sin. 26 (2010) 2337.
- [36] H.Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Power Sources 154 (2006) 351.
- [37] N.R. de Tacconi, R.O. Lezna, B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 379 (1994) 329
- [38] E. Mendez, J.L. Rodriguez, M.C. Arevalo, E. Pastor, Langmuir 18 (2002) 763.
- [39] D.A. Cantane, W.F. Ambrosio, M. Chatenet, F.H.B. Lima, J. Electroanal. Chem. 681 (2012) 56.
- [40] A.B. Delpeuch, T. Asset, M. Chatenet, C. Cremersa, J. Electrochem. Soc 161 (2014) F918.
- [41] J.A. Cox, P.J. Kulesza, in: R.A. Meyers (Ed.), Catalytic Surfaces for Electroanalysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 2009.

*Iwona Rutkowska*