

Warszawa 2016-08-12

Prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Małgorzaty Kiliszek zatytułowanej "Wpływ doboru matrycy na właściwości elektrokatalityczne nanocząstek metali szlachetnych"

Praca doktorska Pani mgr Małgorzaty Kiliszek dotyczy badania procesów elektrotleniania etanolu i elektroredukcji tlenu wykorzystujących, jako katalizatory metale szlachetne z grupy platynowców. Głównym celem autorki jest optymalizacja składu, właściwości fizykochemicznych i warunków otrzymywania matryc stanowiących nośniki, na których osadzone są nanocząsteczki metali szlachetnych pełniące role katalizatorów we wspomnianych powyżej reakcjach elektrochemicznych. Prezentowane w ramach recenzowanej rozprawy badania podstawowe są elementem prac zespołu Profesora Pawła Kuleszy nad wykorzystaniem alkoholi (w tym etanolu) w bezpośrednich ogniwach paliwowych działających w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia.

Zespół badawczy kierowany przez Pana Profesora Pawła Kuleszę od szeregu lat zajmują się zagadnieniami elektrokatalizy związanymi z reakcjami elektrotleniania alkoholi i elektroredukcji tlenu. Te reakcje są odpowiednio procesami anodowymi i katodowymi przebiegającymi w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, a więc związanymi z

zagadnieniami bezpośredniej konwersji energii chemicznej w elektryczną. W tej dziedzinie zespół profesora Kuleszy należy bez wątpienia do przodujących grup badawczych w świecie. W niniejszej pracy paliwem w ogniwie jest etanol. Stanowi to pewne wyzwanie badawcze gdyż optymalną wersją procesów elektrochemicznych zachodzących w ogniwie byłoby doprowadzenie do produktów końcowych w postaci di tlenku węgla i wody. Jest to trudne ze względu na fakt przebiegu reakcji ubocznych prowadzących do produktów częściowego utlenienia etanolu. Związane jest to głównie z trudnościami rozerwania wiązania C-C w cząsteczkach etanolu. Tym niemniej wyzwanie to jest istotne ze względu na „ ekologiczny aspekt” reakcji. Możemy, bowiem stosować w reakcjach bioetanol będący produktem przeróbki odpadowych surowców roślinnych (naturalnych).

Z punktu widzenia pracy ogniwa niezwykle istotne jest opracowanie i zoptymalizowanie składu katalizatora. W reakcjach elektrodowych stosuje się głównie katalizatory z udziałem metali szlachetnych z grupy platynowców, co znacznie podraża koszt pracy ogniwa i cenę jednostkową uzyskiwanej w ten sposób energii. Zatem za niezwykle istotne i doskonale wpisujące się w nurt badań wielu zespołów pracujących w dziedzinie ogniw paliwowych należy uznać dobór celu i zakresu recenzowanej pracy doktorskiej. Autorka przyjęła za cel optymalizację składu katalizatora, który składa się z nośnika, na który naniesione są nanocząsteczki metali szlachetnych. Taka metodyka powinna prowadzić do obniżenia kosztów katalizatora przy jednoczesnym wydłużeniu jego czasu pracy, zmniejszeniu wrażliwości platyny i innych metali szlachetnych na wpływ czynników zewnętrznych prowadzących częstokroć do zatrucia katalizatora.

Praca Pani Mgr Małgorzaty Kiliszek ma układ tradycyjny. W części opisowej autorka przedstawia najpierw zagadnienia związane z elektrokatalizą reakcji utleniania etanolu i elektroredukcji tlenu w kontekście zastosowania tych procesów, jako reakcji elektrodowych w ogniwie paliwowym. Kolejnym elementem jest opis stosowanych w pracy technik

badawczych. Autorka w swojej pracy wykorzystuje szereg technik elektrochemicznych, jak: woltamperometria cykliczna, chronoamperometria, badania z udziałem wirującej elektrody dyskowej w połączeniu z metodami badań powierzchni (SEM, TEM, EDS), dyfraktometrią rentgenowską i FTIR. Doktorantka wykazuje się dobrymi umiejętnościami zarówno z aspekcie przeprowadzenia prac eksperymentalnych jak i analizy ich wyników powiązaną z umiejętnością analizy danych uzyskanych w badaniach komplementarnych. Część opisową kończy rozdział omawiający stosowane w pracy techniki eksperymentalne.

Opis wyników badań przeprowadzonych przez doktorantkę podzielony jest na kilka części. W pierwszej omówione zostały zagadnienia związane z przygotowaniem matrycy na bazie soli cezowej kwasu heteropoliwolframowego. Opisano sposób syntezy matrycy, jej charakterystykę dokonaną fizykochemicznymi metodami badania powierzchni oraz dyfraktometrii rentgenowskiej kończąc na przedstawieniu i omówieniu wyników badań reakcji elektrotleniania etanolu na katalizatorach osadzonych na badanym nośniku. Analizowano trzy grupy katalizatorów kompozytowych różniące się rodzajem metalu szlachetnego (Ir, Pt, Rh). Pozytywne rezultaty uzyskano dla kompozytów zawierających cząstki Ir i Pt. Natomiast znacznie gorsze charakterystyki otrzymano dla katalizatorów z udziałem rodu. Autorka tłumaczy to synergistycznym efektem Ir i Pt na rozproszenie centrów aktywnych platyny w matrycy nośnika. W dalszej kolejności otrzymywane katalizatory osadzano na komercyjnym materiale węglowym. Taka procedura w istotny sposób poprawiała charakterystykę działania katalizatorów w procesie elektrotleniania etanolu.

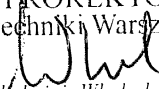
Kolejny etap opisany w rozprawie stanowiły badania reakcji elektroredukcji tlenu w na elektrodach z bimetalicznym katalizatorem Pd./Ni. Dodatek niklu miał na celu obniżenie kosztów katalizatora przy jednoczesnej poprawie stabilności jego działania. Optymalizowano właściwości kompozytowego katalizatora ze względu na skład i temperaturę wytwarzania. Najkorzystniejsze parametry uzyskano dla stosunku wagowego Pd: Ni = 7: 3 przy

temperaturze wygrzewania kompozytu równej 300°C. Tak otrzymane katalizatory osadzano na trzech różnych strukturach węglowych: sadzy węglowej, wielościennych nanorurkach i węgłu aktywnym. Stwierdzono, że poprawę parametrów pracy katalizatora obserwuje się dla próbek osadzonych na sadzy i węgłu aktywnym.: Najkorzystniejsze warunki pracy (największą zdolność do elektroredukcji tlenu przy najmniejszej ilości produkowanego ubocznie nadtlenu wodoru) uzyskano przy zastosowaniu katalizatora osadzonego na sadzy węglowej.

W ostatniej części pracy analizowano przydatność podłoża uzyskanego z wykorzystaniem soli cesowej heteropolikwasu do elektroredukcji tlenu w obecności katalitycznych nanocząstek metali szlachetnych. Niezależnie od stosowanego platynowca następowała poprawa właściwości katalitycznych układu w porównaniu do próbek nie zawierających badanego podłoża.

Reasumując, recenzowana praca stanowi doskonale kompendium wiedzy na temat stosowania kompozytowych katalizatorów elektrotleniania etanolu i elektroredukcji tlenu w obecności nanocząsteczek platynowców jak katalizatorów. Przeprowadzono szereg prac optymalizujących skład katalizatora, ze względu na rodzaj stosowanej matrycy, typ i zawartość cząstek katalitycznych i sposób syntezy katalizatora. Jest to bardzo dobry materiał wyjściowy do dalszych prac nad wykorzystaniem tych materiałów w bezpośrednim etanolowym ogniwie paliwowym. Praca napisana jest przejrzysto w sposób ułatwiający czytelnikowi śledzenie toku myśli autora. Nie dopatrzyłem się też istotnych błędów merytorycznych lub edycyjnych. Pewien mój niedosyt budzi jedyny fakt, że doktorantka nie przedstawiła choćby jednego wyniku badania działania opracowanych przez siebie katalizatorów w ogniwie paliwowym. Mam nadzieję, że te doświadczenia będą stanowiły kolejny etap prac badawczych.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr Małgorzaty Kiliszek spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.

PROREKTOR
Politechniki Warszawskiej

prof. dr hab. inż. Władysław Wiczorek