



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel.: (+) 48-22-822-02 11 int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96

Warszawa, 26.08.2016

Recenzja rozprawy doktorskiej **magister Małgorzaty Kiliszek**
pt. " **Wpływ doboru matrycy i nośnika na właściwości elektrokatalityczne nanocząstek metali szlachetnych**"
promotor pracy: **Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza**

Rozprawa doktorska Pani magister Małgorzaty Kiliszek, wykonana pod kierunkiem profesora dr hab. Pawła J. Kuleszy, dotyczy zaprojektowania i oceny wpływu doboru matrycy oraz nośnika na właściwości elektrokatalityczne nanocząstek metali szlachetnych w reakcjach utleniania etanolu i redukcji tlenu w niskotemperaturowym ogniwie paliwowym. Badania obejmowały projektowanie, optymalizację oraz porównawczą i szczegółową fizykochemiczną charakterystykę materiałów katalitycznych względem ich potencjalnego zastosowania w ogniwie. Problematyka podjęta w ramach pracy doktorskiej jest bardzo ważna i jest związana z udoskonaleniem niskotemperaturowych ogniw paliwowych, które w założeniach mają odgrywać kluczową rolę w rozwoju energetyki, a także w przemyśle motoryzacyjnym. Pomimo intensywnych badań w ostatnich dziesięcioleciach nad tego typu ogniwami pozostało wiele problemów do rozwiązania, do których m.in. należy poszukiwanie nowych, bardziej sprawnych anodowych i katodowych katalizatorów oraz nowych, bardziej efektywnych i łatwo dostępnych paliw. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska znakomicie mieści się tematycznie w tym nurcie i jest ważna ze względów poznawczych jak i również praktycznych. Uważam, że podjęta w tej rozprawie tematyka powinna być kontynuowana. Badania nad ogniwami paliwowymi są od lat prowadzone z Zespołem Profesora Pawła Kuleszy, który jest uznanym autorytetem w skali międzynarodowej.

Rozprawa została przedłożona w formie oprawionego maszynopisu (wydruk komputerowy) obejmującym 183 strony i zawierającym 85 rysunków i zdjęć oraz 1 tabeli. Spis literatury zawiera 239 pozycje. Praca doktorska magister Małgorzaty Kiliszek składa się z wprowadzenia (4 strony), części literaturowej (51 stron), części eksperymentalnej (100 stron), wniosków końcowych (5 stron) oraz spisu literatury. Dodatkowo do pracy został włączony wykaz najważniejszych skrótów oraz spis publikacji (3) zawierających wyniki wchodzące w treść rozprawy doktorskiej.

W części teoretycznej autorka, omówiła historię, podział oraz stan obecny techniki ogniw paliwowych wraz ze stosowanymi w nich materiałami elektrodowymi. Opisała procesy zachodzące w ogniwie podczas jego funkcjonowania. Omówione zostały procesy otrzymywania katalizatorów i ich stabilizowania w układach elektrokatalitycznych. Spora partia materiału została poświęcona hybrydowym układom katalitycznym w procesie utleniania etanolu wraz z ze szczegółowym opisem mechanizmu tej reakcji, w której doktorantka omówiła wpływ rozmiarów cząstek oraz dodatkowych składników na aktywność katalizatora. Doktorantka omówiła także stan obecnej wiedzy na temat elektrotleniania prostych paliw w ogniwach paliwowych ze szczególnym uwzględnieniem etanolu wraz z rolą katalizatorów w tym procesie. Doktorantka także dokonała przeglądu katalizatorów do redukcji tlenu stosowanych w ogniwach paliwowych. Spora część materiału w rozprawie została poświęcona na opis heteropolikaszów, grupy związków nieorganicznych, które są od lat wytwarzane i badane w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej z ukierunkowaniem na ich zastosowanie w ogniwach paliwowych. Substancje te zostały

opisane także jako główne związki modyfikujące właściwości katalizatora w utlenianiu paliw. Mogą być one wykorzystywane jako media transportujące jony wodorowe. Sporo miejsca zostało poświęcone cezowym solom heteropolikwasów, które w tym procesie odgrywają ważną rolę. Część teoretyczno - literaturową zamyka opis metod badawczych stosowanych przez doktorantkę podczas realizacji pracy. Były to chronowoltoamperometria cykliczna z nieograniczoną oraz ograniczoną dyfuzją depolaryzatora, metoda wirującej elektrody dyskowej (RDE) bez i z pierścieniem (RRDE), chronoamperometria, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FTiR oraz dyfrakcja rentgenowska. Odczynniki, aparatura oraz warunki pomiarów, przy których były prowadzone eksperymenty, zostały podane na początku części eksperymentalnej.

Uważam, że część teoretyczna rozprawy została opracowana przez doktorantkę bardzo dobrze. Kompetentnie przedstawiony materiał wskazuje, że mgr Małgorzata Kiliszek jest mocno zaangażowana w tematykę ogniw paliwowych. Na uwagę zasługuje szeroki zakres cytowanej przez autorkę literatury z uwzględnieniem najnowszych pozycji.

Podsumowując tą część rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych etapach pracy, a więc stanowi integralną część rozprawy.

Pierwszą część eksperymentalnego działu rozprawy doktorantka poświęciła wpływowi na aktywność elektrokatalityczną platyny, nośnika węglowego (komercyjny Vulcan XC-72) oraz przewodzącej matrycy składającej się z soli cezowej heteropolikwasu fosfowolframowego ($M/Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$) z inkorporowanym metalem. Platyna jest tutaj traktowana jako modelowy katalizator przy utleniania alkoholu etylowego. Przeprowadzone pomiary woltamperometryczne na podłożach trzech wybranych kompozytów, różniących się jedynie rodzajem inkorporowanego metalu (Ir, Rh i Pt) w soli, jednoznacznie wykazały, że najlepsze właściwości aktywujące ma iryd wprowadzony do matrycy składającej z soli cezowej heteropolikwasu fosfowolframowego. Według doktorantki prawdopodobnie wynika to z zeolitycznej struktury soli posiadającej mikro- oraz mezopory zapewniające dobre przewodnictwo protonowe.

Czy inne litowce w soli heteropolikwasu fosfowolframowego też będą miały podobny wpływ jak cez?

Ograniczone wymiary krystalitu zapobiegają aglomeracji dyspergowanych centrów katalizatora metalicznego. Doktorantka wykazała, że obecność irydu w strukturze soli cezowej heteropolikwasu powoduje zmniejszenie początkowej wartości potencjału w stosunku do platyny, przy którym zachodzi utlenianie silnie zaadsorbowanych produktów adsorpcji etanolu. Jest to prawdopodobnie związane ze zmniejszeniem energii aktywacji cząsteczek wody biorących udział w tym procesie.

Popieram tą sugestię ponieważ sam przez wiele lat temu postulowałem, że w bezpośredniej reakcji elektrotleniania zaadsorbowanych produktów na powierzchni elektrody platynowej obok rodników wodorotlenowych uczestniczą także aktywowane cząsteczki wody zaadsorbowane na metalu.

Doktorantka postuluje także, że prawdopodobnie iryd bierze udział w bezpośrednim rozrywaniu silnego wiązania węgiel- węgiel w cząsteczce C_2H_5OH .

Uważam, że można uzyskać istotne informacje o udziale badanych metali w rozrywaniu wiązania węgiel - węgiel poprzez systematyczne wprowadzanie do soli cesowej heteropolikwasu fosfowolfrامowego (M/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀) platynowców o różnym składzie mieszanym tj. Pt-Ir, Rh-Ir, Pt-Rh itp. (Pt-Ir/ Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, Rh-Ir/ Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, Pt-Rh/ Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀). Polecam takie badania na przyszłość.

Analiza poszczególnych materiałów hybrydowych M/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, w których metalem jest Pt lub Ir albo Rh wykazała najbardziej korzystny wpływ irydu na elektrotlenianie etanolu. Zostało jednocześnie udowodnione, że skład matrycy stanowi istotny czynnik wpływający na aktywność katalityczną metalu szlachetnego w tym procesie. Dodatkowe zastosowanie materiału węglowego – przewodnika elektronowego jako podłoża dla katalizatora powoduje wzrost generowanych prądów przy jednocześnie podwyższonej trwałości kompozytu.

Druga część rozprawy została poświęcona układowi PdNi oraz wpływowi różnego rodzaju nośnika węglowego na katalityczne właściwości osadzonych nanocząstek stopu w procesie elektroredukcji tlenu (ORR). Stop PdNi, reaktywny materiał elektrodowy wobec O₂ oraz H₂O₂ w środowisku kwaśnym, został zaproponowany w celu zmniejszenia roztwarzania palladu w kwasowym elektrolicie. Efektem tego było jednoczesne obniżenie zawartości metalu szlachetnego tzn. palladu podstawowego katalizatora. Przeprowadzone badania z udziałem wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE) wykazały, iż najlepsze parametry elektrokatalityczne i trwałość posiadał katalizator PdNi o składzie Pd:Ni 0.7:0.3. Materiał ten był osadzany na trzech rodzajach podłoża węglowego – sadzy węglowej, wielościennych nanorurek i węgla aktywnego. Pomiar techniką RRDE wykazały, że kompozyt stop Pd-Ni/sadza węglowa typu Vulcan charakteryzuje się najlepszymi właściwościami katalitycznymi z przeznaczeniem do redukcji tlenu i nadtlenu wodoru o niskich stężeniach w roztworze.

Czy Autorka zastanawiała się nad konfiguracją elektronową stopu Pd-Ni o proponowanym optymalnym składzie 0,7/0,3 ?

Wykorzystując metodę wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (REDE) doktorantka zanalizowała wpływ badanych materiałów na kinetykę oraz liczbę elektronów procesu redukcji tlenu (ORD) postulując, że generalnie mechanizm jest zbliżony do 4-elektronowej redukcji O₂ do H₂O, przy czym nieco niższe wartości n otrzymano dla układu PdNi/NORIT (sadza). Co ciekawe, doktorantka zaobserwowała, że liczba elektronów-wymienianych w reakcji redukcji tlenu zmienia się w zależności od wartości potencjału elektrody. Autorka wykazała dość krótkotrwałą aczkolwiek wysoką sprawność układu katalitycznego osadzonego na podłożu Vulcan, natomiast układy PdNi/sadza, a więc też na podłożu węglowym, wykazywały się dużą stabilnością. Ponadto uzyskane rezultaty świadczą, że najbardziej efektywnie działającym reduktorem tlenu jest katalizator osadzony na węglu typu Vulcan.

W ostatniej części rozprawy Pani Kiliszek porównała właściwości elektrokatalityczne struktur składających się z osadzonej na węglu (Vulcan) soli cesowej heteropolikwasu fosfowolfrامowego z inkorporowanym palladem, irydem lub stopami PdIr oraz PdNi (M/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/C) w celu ich przydatności w procesach elektroredukcji tlenu oraz nadtlenu wodoru. Wstępne wyniki uzyskane przy pomocy techniki RRDE potwierdziły aktywność katalityczną badanych materiałów w obszarze katodowym bez względu na wybór wprowadzonego metalu w sieć przestrzenną soli cesowej oraz węgla. Natomiast różnice w parametrach elektrochemicznych są znaczne. Autorka wykazała, że przesunięcie potencjału reakcji w kierunku wyższych wartości jest spowodowane obecnością soli cesowej

w kompozycie. Jednocześnie zaobserwowała spadek prądów na powierzchniach tego typu materiałów, co może świadczyć o niskiej przewodności elektronowej samej matrycy lub/i nieodpowiednich proporcji składników kompozytu.

Czy próbowano znaleźć zależność pomiędzy przesunięciem potencjału redukcji tlenu a oporem elektrycznym kompozytu z katalizatorem?

Reasumując przedstawiona do recenzji rozprawa jest bardzo interesującą pracą, w której dowiedziono, że w ogniwie paliwowym bardzo istotnym jest nie tylko katalizator, ale także ważny jest dobór matrycy, w której jest on umiejscowiony. Ponadto dużo zależy od podłoża, na którym dany kompozyt jest osadzony. Te czynniki posiadają istotny wpływ na właściwości elektrokatalityczne metali szlachetnych w procesach elektrodowych. Są to ważne informacje, z których należy korzystać m.in. przy projektowaniu ogniwa paliwowego.

Z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że główne zamierzenia postawione w niniejszej rozprawie doktorskiej, zostały spełnione. Mgr Małgorzata Kiliszek przedstawiła koncepcje nowych katalizatorów mogących mieć zastosowanie w niskotemperaturowych alkoholowych ogniwach paliwowych.

Reasumując mgr Małgorzata Kiliszek przedstawiła wartościową pracę, w której teoria i eksperyment wynikające z badań podstawowych mają szansę być aplikowane m. in. w ogniwach paliwowych. Ponadto dużą zaletą rozprawy jest zastosowanie podczas eksperymentów wielu uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych obiektów. O oryginalności wyników i ich wartości świadczy fakt ich opublikowania w trzech prestiżowych czasopismach naukowych: ECS Transactions, J. Power Sources oraz J.Solid State Electrochem..

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani magister Małgorzaty Kiliszek w pełni spełnia warunki określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Wnioskuje do Rady Wydziału Chemii UW o dopuszczenie magister Małgorzaty Kiliszek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

