

Warszawa 2023.06.02

Prof. Dr hab. inż. Władysław Wiczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Barbary Anny Gralec zatytułowanej
„Czynniki wpływające na przebieg reakcji elektrokatalitycznego utleniania małych
cząstek organicznych na powierzchni nanocząstek zawierających Pd lub Pt”**

Praca doktorska Pani mgr Barbary Gralec dotyczy badania mechanizmu procesów utleniania małych cząstek organicznych (kwasu mrówkowego, etanolu, glikolu etylenowego) na katalizatorach opartych o nanocząstki Pt, Pd lub stopu Pt-Pd. Autorka bada wpływ przygotowania powierzchni nanocząstek na przebieg procesu utleniania substancji organicznych i powstające w jego wyniku produkty. Praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego a promotorem pracy jest Pan Profesor Adam Lewera.

Zagadnienia związane z elektrochemiczną konwersją energii chemicznej w elektryczną przebiegające w ogniwach paliwowych są obecnie jednym z najbardziej aktualnych zagadnień badanych przez specjalistów z zakresu elektrochemii stosowanej. Rozważane są różne, obok najbardziej popularnego wodoru, rodzaje paliw. Niezwykle atrakcyjną grupę stanowią niskocząsteczkowe związki organiczne takie jak węglowodory (metan, etan), alkohole (metanol, etanol) czy kwas mrówkowy i jego ester metylowy (mrówczan metylu). Są to wszystko związki bogate w wodór które mogą ulegać reakcjom utleniania na anodzie ogniwa paliwowego w efekcie prowadząc do otrzymania tlenku węgla IV. Opisana powyżej sytuacji to jednak scenariusz idealny gdyż często przy utlenianiu małych związków organicznych na drodze elektrochemicznej powstają produkty pośrednie (uboczne) takie jak aldehyd octowy, kwas octowy czy też tlenek węgla II. Reakcje w niskotemperaturowym ogniwie paliwowym (zakres działania od temperatury pokojowej do około 80°C) przebiegają w obecności katalizatorów jakim są najczęściej platynowce (Pt, Pd, Ru) lub ich stopy. Przed przystąpieniem do konstrukcji ogniwa paliwowego warto więc

zrozumieć istotę reakcji w nim zachodzących. Wypada w tym miejscu dodać, że zastosowanie niskocząsteczkowych związków organicznych stanowi ciekawą alternatywę w stosunku do wodoru jako paliwa. W tym aspekcie szczególnie etanol, który możemy uznać za „zielone paliwo” uzyskiwane z substratów naturalnych wydają się być bardzo atrakcyjnym paliwem.

Grupa naukowców z Uniwersytetu Warszawskiego kierowana przez Pana Profesora Pawła Kuleszę ma na swoim koncie niekwestionowane osiągnięcia w zakresie elektrokatalizy z udziałem platynowców i wykorzystaniu wyników badań podstawowych w działających ogniwach paliwowych, głównie z grupy PEMFC (polimer electrolyte mebrane fuel cells, ogniwa paliwowe z membraną polimerową). Doktorantka to już trzecia generacja naukowców pracujących nad tymi zagadnieniami a Pan Profesor Lewera to jeden z najwybitniejszych wychowanków Profesora Kuleszy. Oceniana praca stanowi istotne rozszerzenie zagadnień dotyczących badanych w zespole Profesora Kuleszy i wnosi istotny wkład w rozumienie przebiegu procesów elektrochemicznego utleniania małych cząstek organicznych.

Oceniana praca ma klasyczny układ zawierający część literaturową, opis stosowanych procedur i metodyk doświadczalnych i prezentację wyników prac własnych połączoną z dyskusją.

W części poświęconej omówieniu literatury naukowej związanej z tematyką rozprawy doktorantka zaczyna od przedstawienia charakterystyki i zastosowania platynowców w szczególności w odniesieniu do ich właściwości katalitycznych. Omawia zagadnienia związane z zastosowaniem Pt i Pd w ogniwach paliwowych ze szczególnym uwzględnieniem ogniw typu PEMFC. Kontynuacją tych rozważań jest omówienie mechanizmów utleniania kwasu mrówkowego i metanolu na elektrodach wykonanych z metali szlachetnych. Spięciem części literaturowej i elementem szczególnie istotnym w aspekcie przedstawionych w dalszej części rozprawy wyników prac własnych jest rozdział poświęcony elektrochemicznej charakterystyce monokryształów platyny i roli płaszczyzny krystalograficznej w przebiegu i mechanizmie procesów elektrochemicznych. Część literaturowa napisana jest w sposób przejrzysty z dokładnym uzasadnieniem przyjętego później przez doktorantkę zakresu i kolejności wykonywania prac eksperymentalnych.

W kolejnej części pracy doktorantka przeprowadza charakterystykę stosowanych metod doświadczalnych. Są one kompilacją badań elektrochemicznych, takich jak woltamperometria cykliczna z badaniami struktury powierzchni metodami różnicowej elektrochemicznej spektroskopii mas (DEMS), spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Istotnym

elementem części eksperymentalnej rozprawy jest szczegółowe przedstawienie przez doktorantkę syntezy nanocząstek metali szlachetnej prowadzących do ich różnej orientacji krystalograficznej. Wykorzystanie tak bogatej gamy metodyk badawczych i umiejętne łączenie informacji uzyskanej komplementarnymi metodami moim zdaniem dobrze świadczy o umiejętnościach eksperymentalnych doktorantki (planowanie i przebieg doświadczeń) jak i wiedzy o stosowanych metodach eksperymentalnych.

W części poświęconej omówieniu wyników prac własnych obszerny rozdział poświęcony jest otrzymywaniu nanocząstek platyny o różnej orientacji krystalograficznej i badaniu ich aktywności katalitycznej w procesach elektoutleniania małych cząstek organicznych. Kolejną część rozprawy poświęca autorka omówieniu elektrotleniania kwasu mrówkowego, etanolu i glikolu etylenowego na stopach Pt-Pd. W opisie udowodniono, różną aktywność katalityczną Pd i Pt w reakcjach elektrotleniania etanolu i kwasu mrówkowego. Omówiono wpływ struktury krystalograficznej na przebieg reakcji i powstające produkty. Badania elektrochemiczne poparte są szeroką charakterystyką powierzchni elektrod wynikająca z zastosowania różnorodnych metod badania powierzchni. Całość pracy stanowi kompendium wiedzy o przebiegu reakcji elektrotleniania małych cząstek organicznych. Praca jest napisana przejrzysto i w sposób ułatwiający śledzenie wyników i toku rozumowania doktorantki. Doktorantka przedstawiła w pracy szereg istotnych osiągnięć wpływających na rozwój elektrokatalizy w szczególności w aspekcie reakcji elektrotleniania małych cząstek organicznych. Do najważniejszych z nich zaliczam:

Opracowanie metody syntezy kubicznych nanocząstek Pt i zmiany ich kształtu co umożliwiło po raz pierwszy zbadanie wpływu struktury krystalograficznej na aktywność nanocząstek, bez normalizacji na powierzchnię aktywną. Normalizacja zawsze wprowadza niepewność co do uzyskanego wyniku a doktorantka opracowała metodę, w której możemy w sposób kontrolowany zmieniać kształt nanocząstek kubicznych na wielościenne, już osadzonych na elektrodzie, i badać ich aktywność katalityczną przed i po zmianie kształtu - dla dokładnie tych samych nanocząstek.

Znaczne poszerzenie zastosowania metody DEMS co umożliwiło jej udowodnienie, że w procesie utleniania etanolu w temperaturze pokojowej zrywanie wiązania C-C zachodzi jedynie w bardzo ograniczonym zakresie. Dla wysokich potencjałów obserwujemy jedynie utlenienie zaadsorbowanej monowarstwy CO.

Wyjaśnienia mechanizmu odpowiedzialnego za spadek nadpotencjału w procesie utleniania kwasu mrówkowego dla nanocząstek Pt/Pd zawierających niewielkie ilości platyny, ze szczególnym uwzględnieniem zmian właściwości elektronowych.

Zebrany materiał jest magazynem wiedzy, który powinien być wykorzystany w zastosowaniu badanych związków w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych szczególnie z grupy PEMFC. Tym większy mój niedosyt budzi, że takie badania nie są w pracy przedstawione. Jest to już kolejna praca z grupy Pana Profesora Kuleszy ze świetnymi wynikami badań podstawowych jednak bez odniesienia do układów praktycznych. Stawiam więc pytanie, które może stanowić załączek ciekawej dyskusji z doktorantką w czasie publicznej obrony. Czy były prowadzone w zespole jakiegokolwiek badania dotyczące zastosowania kwasu mrówkowego i (lub) etanolu w ogniwie paliwowych np. typu PEMFC? Jeśli tak to jakie uzyskano wyniki i jak informacje pochodzące z pracy doktorskiej ułatwiły analizę pracy badanych ogniw paliwowych. Jeśli takie prace nie były prowadzone to ciekaw jestem opinii doktorantki na temat możliwość wykorzystania wyników jej pracy doktorskiej w technologii nisko temperaturowych ogniw paliwowych wykorzystujących jako paliwo kwas mrówkowy lub etanol.

Mimo tych polemicznych uwag wysoko oceniam przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr Barbary Anny Gralec spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2021 r. poz. 478). w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego w tym do publicznej obrony pracy.

W. Wieworkh