



prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl
☎ (+48)126862494
🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

San Remo, 06.09.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Barbary Anny Gralec
pt. „Czynniki wpływające na przebieg reakcji elektrokatalitycznego
utleniania małych cząsteczek organicznych na powierzchni nanocząstek
zawierających Pd lub Pt”**

Ogniwa paliwowe, obok baterii i kondensatorów elektrochemicznych, są obiektem coraz intensywniejszych badań. Ich zaletą jest możliwość prostej i stosunkowo wydajnej konwersji energii chemicznej, zmagazynowanej w paliwach, bezpośrednio w energię elektryczną. O ile możliwym paliwem najczęściej rozważanym w tym kontekście wydaje się być wodór, o tyle z racji problemów z jego transportem i magazynowaniem rośnie popularność ogniw paliwowych zasilanych małymi cząsteczkami organicznymi C₁-C₃, takimi jak chociażby metanol i etanol. Elektrochemiczne utlenianie takich paliw, a w szczególności zbadanie mechanizmów tych procesów zachodzących na elektrodach pokrytych nanocząstkami platyny, palladu i stopów tych metali, jest przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani Barbary Anny Gralec pt. *Czynniki wpływające na przebieg reakcji elektrokatalitycznego utleniania małych cząsteczek organicznych na powierzchni nanocząstek zawierających Pd lub Pt*. Praca powstała w Pracowni Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana dr. hab. Adama Lewery, prof. UW. Praca powstawała w ramach realizacji projektów finansowanych przez NCN, NCBiR oraz ze środków własnych uczelni.

Rozprawa ma układ klasyczny i została napisana w języku polskim. Część literaturowa, składająca się z ośmiu rozdziałów, stanowi obszerne i starannie napisane wprowadzenie do zagadnień elektrokatalizy, ogniw paliwowych, elektrod metalicznych ze szczególnym uwzględnieniem palladu, platyny i złota (choć to ostatnie nie jest przedmiotem badań przedstawionych w pracy), tworzeniu tlenków tych metali, a także mechanizmów utleniania kwasu mrówkowego i etanolu w warunkach elektrokatalitycznych. Autorka szczegółowo opisała kształty krzywych woltamperometrycznych uzyskiwanych dla elektrod wykonanych z wymienionych metali. Zwróciła uwagę na zależność przebiegu procesów elektrochemicznych od rodzaju eksponowanych płaszczyzn krystalograficznych, co ma istotne znaczenie dla opisu i interpretacji wyników własnych uzyskanych dla nanocząstek platyny. Wprowadzenie jako

całość stanowi w moim odczuciu bardzo wartościowy materiał, w przygotowanie którego Doktorantka włożyła z pewnością dużo pracy. Jednocześnie ta część rozprawy pokazuje umiejętności doboru i interpretacji danych literaturowych, twórczego ich porównania oraz tłumaczenia możliwych przyczyn różnych rozbieżności. Znaleźć tu też można drobne błędy i nieścisłości, jak chociażby fragment: *działanie ogniwa paliwowego polega na ciągłym dostarczaniu do niego substratów, podlegających utlenianiu i jednocześnie na odprowadzaniu produktów tego utleniania* (s. 27). Substratami są paliwo i tlen – to pierwsze rzeczywiście ulega utlenieniu, ale tlen zostaje zredukowany. Niefortunnie brzmi też określenie *membrana [...] przepuszczalna dla elektronów*.

Kolejna część rozprawy, zatytułowana *Stosowane metody eksperymentalne*, obejmuje opis pięciu technik badawczych wykorzystywanych w dalszej części pracy. O ile wysoko oceniam tu dwa pierwsze rozdziały, opisujące voltamperometrię cykliczną i różnicową elektrochemiczną spektrometrię mas (DEMS), gdyż są to najważniejsze metody dla tej rozprawy i poprawna interpretacja wyników ma kluczowe znaczenie, o tyle pozostałe rozdziały można było pominąć. ICP-MS, TEM i XPS są niejako technikami pomocniczymi dla tej rozprawy, a informacje o nich można znaleźć w wielu podręcznikach. Opis w rozdziałach 11-13 jest już zresztą bardziej pobieżny, pojawiają się w nim również błędy, jak chociażby ten dotyczący materiałów, z których wykonywane są katody w transmisyjnych mikroskopach elektronowych – wspomniany tam wolfram i sześcioborek lantanu znaleźć można w skaningowych mikroskopach elektronowych, a nie w transmisyjnych.

Część eksperymentalna obejmuje opis materiałów i procedur badawczych (rozdział 14) oraz opis i dyskusję uzyskanych wyników (rozdział 15), chociaż również w tej ostatniej znaleźć można obszernie opisy procedur, zwłaszcza dotyczących opatentowanej metody syntezy nanocząstek metali oraz eksperymentów z wykorzystaniem spektrometrii mas do analizy produktów reakcji elektrodowych. Nie jest to z mojej strony żaden zarzut, gdyż rzeczywiście procedury te wymagały znacznie pogłębionego komentarza w kontekście interpretacji wyników. Nieco zabawnie brzmi jednak zakwalifikowanie na stronach 77 i 78 wirówki, mieszadła magnetycznego, pompy perystaltycznej i regulatora temperatury do „aparatury pomiarowej”.

Przechodząc do komentarza najważniejszej części rozprawy, czyli rozdziału piętnastego, należy zwrócić uwagę na dwa główne wątki badawcze, na które został podzielony. Pierwszy z nich, 15.1, dotyczy syntezy i badań aktywności elektrokatalitycznej nanocząstek platyny, których syntezę bez użycia surfaktantów Autorka opanowała w sposób umożliwiający kontrolę kształtu kryształów tego metalu (kubiczne, wielościenne). Synteza jest przedmiotem chronionego w kilku krajach patentu, którego współautorką jest Pani Gralec. Elektrochemiczna zmiana kształtu nanocząstek Pt pozwoliła wykazać, że elektrokatalityczne utlenianie kwasu mrówkowego, etanolu i glikolu etylenowego zachodzi wydajniej na kryształach wielościennych, a konkretnie na kryształach oferujących ściany (111). Zastosowanie bezpośredniej, elektrochemicznej przemiany jednych kryształów w drugie pozwoliło wyeliminować wiele innych czynników, które mogłyby wpłynąć na wielkość mierzonych prądów, dlatego przedstawione rozwiązanie jest bardzo eleganckie. Pewien mój niedosyt budzi

jakość zdjęć TEM (w całej pracy), które nie pozwalają jednoznacznie zakwalifikować wielu ziaren do jednej lub drugiej kategorii (kryształów kubicznych lub wielościennych). Ponadto na zdjęciach przedstawionych na stronach 88-89 nie udało mi się znaleźć informacji o ich skali. Drugi podrozdział, 15.2, opisuje syntezę nanocząstek platyny, palladu oraz cząstek bimetalicznych (stopów) Pt-Pd o dobrze określonej i zweryfikowanej doświadczalnie zawartości platyny i palladu. Nie do końca jednoznaczna dla mnie kwestią jest określenie „stop metali”, gdyż w obrębie nanocząstek może dochodzić do segregacji składników, co jest w pracy poddane dyskusji. Doktorantka zalicza pallad do metali „niekatalitycznych”, co potwierdzają jej wyniki – w przypadku utleniania badanych substratów wyraźnie większe prądy utleniania elektrokatalitycznego zaobserwowano dla materiałów zawierających platynę. Ta część pracy obfituje w bardzo szczegółową analizę wyników, obejmującą porównanie procesów utleniania w skanach katodowych i anodowych, analizę gęstości stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego, porównanie wyników pomiarów woltamperometrycznych z wynikami równoczesnych pomiarów spektrometrii masowej powstających produktów i wiele innych. Autorka udowodniła, że w przypadku utleniania etanolu, niezależnie od elektrokatalizatora i warunków prowadzenia eksperymentu, pierwszym produktem jest aldehyd octowy, a jednym z najtrudniejszych etapów jest końcowe utlenienie CO (który może zatrzuwać powierzchnię katalizatora) do CO₂. Co ciekawe, Autorka nie zaobserwowała wpływu palladu dodawanego do platyny na szybkość zrywania wiązania C-C. W mojej ocenie, analiza mechanizmów utleniania związków C₂ wykonana z wykorzystaniem techniki DEMS, obok opracowanych metod syntezy nanocząstek platyny o różnej morfologii kryształów stanowią najważniejsze osiągnięcia przedstawionej do oceny rozprawy.

Rozprawę kończy trzystronicowe podsumowanie i bogaty spis literatury. Opracowanie zawiera również opis dorobku naukowego Doktorantki, do którego nie ma jednak odniesień w tekście rozprawy, poza informacją o patencie na metodę syntezy nanocząstek. Pani Gralec jest współautorką siedmiu publikacji, z których chyba tylko pierwsza przedstawia wyniki zaprezentowane w rozprawie (*Catalytic activity of unsupported Pd-Pt nanoalloys with low Pt content towards formic acid oxidation*). Praca ta została opublikowana w 2016 roku w zacnym czasopiśmie *Applied Catalysis B: Environmental*, na moje szczęście w systemie *open access*, gdyż dostęp do tego czasopisma (IF > 22) nie został wykupiony przez MEiN. Tytuły pozostałych sześciu prac wskazują na nieco odmienną ich tematykę. Dobrze byłoby, gdyby Doktorantka bardziej jednoznacznie wskazała na związek rozprawy doktorskiej z dorobkiem publikacyjnym.

W tym miejscu chciałbym przedstawić kilka komentarzy i pytań, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy:

1. Jakich wydajności syntezy nanocząstek platyny można oczekiwać stosując opatentowaną metodę? W jakiej skali (mg-g-kg) może być prowadzona?
2. Opisując warunki wirowania podanie liczby obrotów na minutę jest niemiernodajne, zwłaszcza, gdy nie ma podanej średnicy rotora. Jednoznaczna charakterystyka warunków wirowania powinna obejmować przyspieszenie i czas.

3. Porównując poziomy Fermiego warto byłoby zmierzyć pracę wyjścia serii materiałów platynowo-palladowych. Do tego celu świetnie nadaje się sonda Kelvina pozwalająca wyznaczyć pracę wyjścia. Czy podejmowane były próby przeprowadzenia tego typu pomiarów?
4. Zgodnie z równaniem 31 (s. 34) jedna ze ścieżek utleniania etanolu prowadzi do metanu. Jest to produkt bardzo inertny chemicznie, dlatego jego powstawanie powinno dać się potwierdzić zastosowaną techniką spektrometrii masowej. Czy pomiary DEMS pozwoliły potwierdzić tą ścieżkę reakcji?
5. W analizie aktywności materiałów stopowych niemalże pominięto wpływ kształtu nanocząstek, tak szczegółowo opisany w rozdziale 15.1. Dlaczego? Czy zaniedbanie tego czynnika nie jest zbyt dużym uproszczeniem?
6. Skoro pierwszym etapem utleniania etanolu jest aldehyd octowy, czy nie warto było przeprowadzić analiz DEMS wykorzystując ten substrat jako związek wyjściowy? Podejście takie uprościłoby układ i pozwoliłoby skoncentrować się na dalszych etapach utleniania.
7. Czy podjęto próbę zbudowania działającego ogniwa paliwowego, zasilanego na przykład etanolem, wykorzystując wiedzę i doświadczenie zdobyte przy realizacji tej pracy doktorskiej?

Na koniec kilka drobnych uwag o mniejszym znaczeniu merytorycznym. Zaskoczyła mnie kolejność numeracji rysunków na stronach 124-127 (o słabej ich jakości pisałem już wcześniej). Jest ona zupełnie nieintuicyjna. Rysunek 61 przedstawia wykres, a nie zakres, a poprawny zapis platyny na drugim stopniu utlenienia to platyna(II), a nie platyna (II) (s. 83). Są to jednak drobiazgi, które nie przesłaniają walorów rozprawy przygotowanej bardzo starannie językowo i graficznie.

Podsumowując osiągnięcia Pani Gralec, uważam, że jej praca stanowi istotny wkład w zrozumienie przebiegu procesów utleniania małowcząsteczkowych związków organicznych (potencjalnych paliw dla ogniwa paliwowego) na powierzchniach nanocząstek platyny, palladu i ich stopów. W sposób twórczy Doktorantka zaprojektowała serię eksperymentów, od nowatorskiej metody syntezy nanocząstek metali o kontrolowanych kształtach, poprzez ich charakterystykę fizykochemiczną, po określenie aktywności elektrokatalitycznej i eksperymenty pozwalające określić mechanizmy procesów utleniania. Część wyników została opublikowana w postaci zgłoszeń patentowych (zagranicznych), a część w postaci publikacji w znakomitym czasopiśmie naukowym. Przedstawiona do oceny praca spełnia zatem wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr Barbary Anny Gralec do publicznej dyskusji nad rozprawą.

