

Warszawa 2024.08.08

Prof. Dr hab. inż. Władysław Wieczorek
Wydział Chemiczny
Politechniki Warszawskiej
Ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Justyny Piwowar zatytułowanej
„Zależność pomiędzy właściwościami elektronowymi i katalitycznymi platyny w
reakcjach utleniania małych cząstek organicznych”**

Praca doktorska Pani mgr Justyny Piwowar dotyczy badania mechanizmu procesów utleniania małych cząstek organicznych (kwasu mrówkowego, etanolu) na modelowych katalizatorach platynowych modyfikowanych dodatkami rodu i złota. Autorka badała wpływ dodatku drugiego składnika na strukturę, morfologię i budowę elektronową katalizatora oraz aktywność katalityczną otrzymanych materiałów w procesie utleniania etanolu (stopy platyna-rod) i kwasu mrówkowego (stopy platyna-złoto). Praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego a promotorem pracy jest Pan Profesor Adam Lewera.

W moim przypadku jest to trzecia praca o podobnej tematyce wykonywana w pracowni Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej -Wydziału Chemii UW. Stąd też jako recenzent mam poważne trudności w unikaniu powtórzeń z poprzednich recenzji dotyczących usytuowania tematyki badawczej pracy w całym obszarze elektrokatalizy.

Nie ulega dla mnie wątpliwości że badania elektrokatalityczne dotyczące procesów utleniania małych cząstek organicznych mogących służyć jako paliwa w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych typu PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) są niezwykle istotne zarówno ze względów poznawczych, dobór optymalnego składu katalizatora, czy też zrozumienie mechanizmu reakcji, jak i aplikacyjnych - zastosowanie wybranego układu katalitycznego w ogniwie paliwowym. Zaprojektowanie katalizatora który pozwoliłby na selektywne utlenianie etanolu do dwutlenku węgla byłoby swoistą rewolucją w zakresie tematyki ogniw paliwowych pozwalającą na zastosowanie „czystego” ekologicznego paliwa. Problem ten zresztą doktorantka trafnie uwypukla w części

literaturowej swojej pracy. Opisana powyżej sytuacja 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).

Przystępując do recenzji niniejszej rozprawy miałem obawy na ile opisywana tematyka powieli wcześniej recenzowane przeze mnie prace. Musze tu z całą odpowiedzialnością podkreślić, że lektura pracy pani Justyny Piwowar mile mnie w tym względzie rozczarowała. Autorka jednoznacznie definiuje swoją tematykę badawczą zwracając uwagę na jej odrębność w stosunku do prac realizowanych wcześniej w zespole Panów Profesorów Pawła Kuleszy i Adama Lewery. Chciałbym podkreślić, że praca napisana jest niezwykle starannie. Autorka trafnie podkreśla wszystkie najistotniejsze aspekty pracy zarówno w części poświęconej ocenie danych literaturowych jak i przy opisie wyników prac własnych.

W części literaturowej Pani Justyna Piwowar niezwykle starannie określa swoje cele badawcze i uzasadnia je w oparciu o krytyczną analizę wyników wcześniejszych prac prowadzonych w tym zakresie. Wprowadzenie drugiego składnika do katalitycznych warstw platynowych czy to w postaci stopu (rod) czy monowarstwy (złoto) ma za zadanie zmianę parametrów sieci krystalicznej platyny a w konsekwencji zmianę stopnia nakładania się orbitali elektronów walencyjnych, co powinno spowodować zmianę właściwości elektrokatalitycznych materiału. Parametrem służącym doktorantce do opisu zmian właściwości elektronowych układu jest położenie środka ciężkości pasma d, które jak opisano wcześniej w literaturze koreluje się z właściwościami katalitycznymi w wielu reakcjach. Autorka stosuje dwa rodzaje dodatków, rod o stałej sieciowej mniejszej od platyny i złoto o wyższej stałej sieciowej. Do badań właściwości katalitycznych układów dwuskładnikowych stosowana jest woltamperometria cykliczna w połączeniu z różnicową elektrochemiczną spektroskopią mas.

Autorka podjęła próbę otrzymania warstwowych materiałów dwuskładnikowych platyna-rod. Wobec braku powtarzalności przy syntezie tych materiałów finalnie katalizatory platyna-rod były stopami zawierającymi nanocząstki Pt-Rh o kształcie kulistym i średnicy 4nm. Stosując techniki elektrochemiczne doktorantka badała skład reagentów desorbowanych z elektrody w funkcji potencjału i składu stopu. Nie stwierdziła, w przeciwieństwie do wcześniejszych doniesień literaturowych, że dodatek rodu poprawia aktywność katalityczną układu. Dotyczy to też układów trójskładnikowych z dodatkiem tlenku cyny. Doktorantka bardzo przejrzyście uzasadnia różnice w wynikach swoich badań w porównaniu do

wcześniejszych prac, klarownie wykazując w istniejącej literaturze błędy wynikające z nadinterpretacji wcześnie uzyskanych wyników. W dalszej części pracy wykazuje, że dodatek rodu powoduje zmiany budowy elektronowej platyny w tym zmianę położenia środka ciężkości pasma d.

Kolejny rozdział rozprawy poświęcony jest badaniu właściwości katalitycznych i budowy elektronowej warstwowego układu platyna-złoto. W tym przypadku dodatek złota powodował, podobnie jak opisano we wcześniejszych pracach z innych grup badawczych, wzrost aktywności katalitycznej układu w reakcji utleniania kwasu mrówkowego. Ciekawą konkluzją wynikającą z tej części pracy są badania dotyczące zmian struktury elektronowej układu, które wykazały, że posługiwanie się położeniem środka ciężkości pasma d jako jedynym parametrem opisującym zmiany stanów elektronowych, może być niewystarczające do poprawnej interpretacji wyników.

Chciałbym w tym miejscu podkreślić moją niezwykle wysoką ocenę opisu rozprawy przez doktorantkę. Cennym elementem tego opisu są podsumowania wyników po poszczególnych rozdziałach pracy. Zwiększa to przejrzystość opisu i powoduje, że nawet osoby nie pracujące na co dzień w dziedzinie elektrokatalizy z łatwością mogą zrozumieć tok rozumowania autorki i analizę uzyskanych wyników. Za niezwykle cenne uważam fragmenty rozprawy w których doktorantka polemizuje, z dużym sukcesem, z wynikami uzyskanymi przez innych autorów. Doktorantka z znakomicie posługuje się metodami badawczymi stosowanymi w pracy. 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) i spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). W mojej opinii jest to jedna z najlepiej napisanych prac doktorskich jakie dane mi było recenzować.

W recenzowanej pracy nie znalazłem istotnych uchybień, które należałoby wyjaśnić. Po raz kolejny jednak mam pewien niedosyt związany z tym, że w pracy nie ma żadnych odniesień do prac aplikacyjnych prowadzonych w ogniwach typu PEMFC.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr Justyny Piwowar 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.

Dodatkowo chciałbym wnioskować o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Piwowar. Obok, jak wielokrotnie podkreślałem niezwykle starannie napisanej pracy za jej niezwykle istotny efekt mający bardzo ważny wpływ na prace prowadzone w zakresie elektrokatalitycznego utleniania małych cząstek organicznych jest fakt, iż w w swojej pracy zakwestionowała dwie, bardzo popularne teorie. Pierwsza dotyczy rzekomo pozytywnego wpływu dodatku rodu do platyny na selektywność i wydajność w przebiegu procesu utleniania etanolu do dwutlenku węgla jako głównego produktu reakcji. Autorka w sposób klarowny wykazała błędy popełniane we wcześniejszych pracach z innych grup badawczych prowadzące do nierzetelnych konkluzji. Jak sprawdziłem zakwestionowane przez Panią Justynę Piwowar prace są bardzo często cytowane, co powoduje że czytający je naukowcy chcąc powtórzyć uzyskane wyniki badają układy, które nie rokują pozytywnych rozwiązań. Moim zdaniem wykazanie, że to ślepy zaułek stanowi duże osiągnięcie (choć oczywiście wolałbym aby autorka wytworzyła materiał pozwalający na utlenienie etanolu do dwutlenku węgla w temperaturze pokojowej).

Te osiągnięcie nie byłoby możliwe bez ciężkiej, rzetelnej pracy badawczej. Na podkreślenie zasługuje także fakt iż doktorantka wielokrotnie musiała ulepszać układy badawcze, aby dało się wyznaczyć ilość powstającego dwutlenku węgla na poziomie niepełnej monowarstwy, czy opracowywać metody syntezy odpowiednich układów modelowych. Umożliwiło jej nie tylko wykazanie, że w uznanych, opublikowanych pracach konkluzje nie są poparte danymi i także wykazanie, że nawet w przypadku układów trójskładnikowych PtRhSnO_x nie mamy dowodu na zrywanie wiązania węgiel-węgiel w cząsteczce etanolu.

Drugim równie istotnym osiągnięciem jest wykazanie, że posługiwanie się położeniem środka ciężkości pasma d jako jedynym parametrem opisującym zmiany stanów elektronowych, może być niewystarczające do poprawnej interpretacji wyników.

Ponadto chciałbym podkreślić, że Pani mgr Justyna Piwowar jest współautorką ośmiu artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR, z czego dwa dotyczą bezpośrednio omówionych powyżej istotnych osiągnięć wynikających z rozprawy doktorskiej.

Ww