



Prof. dr hab. Anna Lisowska-Oleksiak
Wydział Chemiczny
Politechniki Gdańskiej
Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

19 08 2013

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANI MGR ANNY DOBRZENIECKIEJ

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Anny Dobrzenieckiej zatytułowana „Preparation and physicochemical characterisation of new catalytic materials for oxygen electroreduction”, o brzmieniu w języku polskim „Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna nowych materiałów katalitycznych do elektroredukcji tlenu”, została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Pawła J. Kuleszy na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Warszawskiego.

Autorka w swej pracy podjęła temat bardzo istotny dla problematyki konwersji energii i niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Choć istota działania ogniw paliwowych jest znana od ponad półtora stulecia, to ostatnie dekady obfitują w szereg doniosłych rozwiązań, szczególnie w zakresie inżynierii materiałów elektrodowych. Na przestrzeni ostatniego dwudziestolecia siedmiokrotnie wzrosła liczba publikacji poświęconych problemowi elektrokatalitycznej redukcji tlenu (*dane według przeglądarki Web of Knowledge z sierpnia 2013 roku*). Praca Pani mgr Anny Dobrzenieckiej wpisuje się w nurt poszukiwań wydajnych katalizatorów elektrochemicznych dla procesu redukcji cząsteczki O_2 . Dysertacja jest poświęcona materiałom, które nie zawierają platyny, przyczyniając się do pokonania barier ekonomicznych w rozwoju technologii ogniw paliwowych i stanowi kontynuację poszukiwań prowadzonych w zespole naukowym Profesora Pawła Kuleszy.

Przedmiotem zainteresowania Doktorantki są katalizatory aktywne w środowisku *i)* obojętnym oraz *ii)* kwasowym, przeznaczone do pracy w ogniwach z membraną polimerową, wrażliwą na działanie nadtlenu wodoru. Tematyka pracy obejmuje wytwarzanie i charakterystykę obu grup katalizatorów reakcji katodowej ogniwa. W przypadku katalizatorów aktywnych w środowisku obojętnym wykorzystano układy dwufunkcyjne, zawierające katalizator reakcji wytwarzania nadtlenu wodoru i katalizator zawierający centra aktywne w reakcji redukcji wytworzonego H_2O_2

do wody. Drugą grupę stanowią nowe katalizatory na bazie rutenu, aktywne w środowisku kwasowym.

Biorąc pod uwagę złożony mechanizm reakcji redukcji tlenu, Autorka podjęła się rozwinięcia metodologii badania tego procesu, co zostało określone jako główne zadanie. W tym celu dobrano metody instrumentalne o dopełniającym charakterze, które pozwoliły na określenie mechanizmu i kinetyki reakcji poprzez *i)* oznaczenie ilości powstałego w reakcji nadtlenu wodoru, *ii)* określenie całkowitej liczby *n* wymienianych elektronów i *iii)* wyznaczenie stałej szybkości reakcji.

Praca jest napisana w języku angielskim, liczy 189 stron numerowanych, w tym szereg tabel (9) i rysunków (98). Złożona jest z trzech głównych części, a mianowicie zawiera wprowadzenie (*"INTRODUCTION AND AIMS OF STUDY"*) liczące 52 strony, część eksperymentalną (*"EXPERIMENTAL PART"*) na 116 stronach oraz wnioski (*"CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION FOR FURTHER STUDIES"*) przedstawione na 4 stronach pracy. Ponadto, doktorat zawiera spis stosowanych skrótów, listę dorobku naukowego Autorki oraz bogaty spis odnośników literaturowych liczący 320 pozycji. Pod względem edytorskim jest przygotowana starannie. Nieliczne błędy edytorskie nie utrudniają czytania pracy. (*Uwaga:* na str. 180 jest napisane „Dobrzaniecka”, a powinno być Dobrzeniecka. Jest błąd w numerze równania na str. 126, gdzie podano „28” a powinno być „25”, czy błąd w linii poniżej na tej samej stronie, gdzie podano stężenie „ca. 1,1 M” a powinno być moim zdaniem 1,1 mM).

W części wstępnej zaprezentowano typy ogniw paliwowych, naturę występujących nadpotencjałów reakcji ogniwa. Opisano ogólne zjawiska zachodzące w trakcie redukcji cząsteczki tlenu. W oparciu o podręcznikowe oraz najnowsze doniesienia literaturowe opracowano rozdział dotyczący katalizatorów elektrochemicznych redukcji cząsteczki O_2 (ORR). Autorka opisuje obecne trendy w badaniach podejmowanych na świecie i wyróżnia dwa główne nurty badawcze dotyczące alternatywnych rozwiązań elektrokatalizy reakcji ORR. Doktorantka skupiła uwagę na katalizatorach stopowych z platyną, katalizatorach zawierające związki rutenu (w tym chalcogenidki rutenu) i chalcogenidkach metali nieszlachetnych (Co, Ni, Fe) oraz związkach makrocyclicznych metali przejściowych. Opisano działanie błękitu pruskiego (PB) i działanie enzymu peroksydazy chrzanowej (HRP), znanych katalizatorów reakcji redukcji cząsteczki H_2O_2 . W części dotyczącej materiałów węglowych Autorka wnioskuje na podstawie doniesień literaturowych, iż rodzaj oddziaływań pomiędzy podłożem węglowym a centrum aktywnym redoksowo nie implikuje znaczących różnic w aktywności elektrochemicznej, co ma znaczenie dla preparatyki katalizatorów. Opracowanie literaturowe wskazuje na bardzo dobrą orientację Pani Magister w tematyce i wysoko oceniam zarówno kompetencje Autorki jak i sposób przedstawienia stanu wiedzy, co zwykło się dawniej nazywać „lekkim piórem”. (Nieliczne błędy edytorskie nie obniżają wartości tego fragmentu opracowania, *e.g.* w równaniu 16 – jest błąd).

Część dotycząca opisu metod pomiarowych jest klarowna. (*Uwaga* : pojawia się niezręczność na stronie 49 w linii 1. – a mianowicie, część urojona nie jest, ściśle ujmując, „funkcją części rzeczywistej impedancji”. Wystarczyło użyć słowa „against” zamiast „as a function” i dodać informację o płaszczyźnie liczb zespolonych, na której przedstawiono przebieg funkcji impedancyjnej).

Opis metody skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM i jej pochodnych) zawiera wszystkie niezbędne informacje potrzebne do zilustrowania przeprowadzonych doświadczeń. Wyczerpujący spis stosowanych odczynników, stosowanych elektrod, materiałów węglowych, środków polerskich etc., oraz lista stosowanej aparatury stanowią rozdział 7. (*Uwaga*: z pewnością nie stosowano Al_2O_3 o rozmiarze ziaren 1 mm, znak „*” nie jest znakiem mnożenia, brak w spisie odczynników SeU).

W rozdziałach 8. i 9. zaprezentowano wyniki i dyskusję przeprowadzonych eksperymentów. W pierwszej kolejności opisane zostały rezultaty dotyczące aktywności elektrokatalitycznej wybranych układów w środowisku obojętnym. Zastosowana metodologia, polegająca na przeprowadzeniu eksperymentów zaczynając od układów znanych jako katalizatory reakcji dwuelektronowej do dwufunkcyjnych kompozytów, zdolnych do całkowitej redukcji cząsteczki O_2 , stanowi walor pracy i może służyć jako przykład dobrej strategii badawczej. Wybór chlorku protoporfiryny (IX) kobaltu (CoP) uzasadniony wcześniejszymi badaniami, wydaje się być optymalny przy przyjętej strategii badań, co można również powiedzieć o wyborze porowatego podłoża MWCNTs do immobilizacji katalizatora. Pani Magister Anna Dobrzeńicka posługuje się w swych badaniach głównie metodami elektrochemicznymi, które, jak wiadomo, najlepiej opisują dobrze zdefiniowane powierzchnie aktywne. Mając świadomość trudności wynikających ze specyfiki elektrod porowatych, Autorka posłużyła się komplementarnymi technikami pomiarowymi. Metody te to elektrochemiczna mikroskopia skaningowa (SECM) stosowana w trybie RC (RC-SECM) i w trybie SG/TG (SG/TC-SEMC) wraz metodami wirującej elektrody dyskowej (RDE) i wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE). Zastosowanie metod SECM do badania i wizualizacji aktywności elektrod w reakcji ORR jest kontynuacją wcześniejszych prac prowadzonych przez Prof. Pawła Kuleszę we współpracy z zespołem Prof. Wolfganga Schuhmanna. (Pozostałe elektrochemiczne metody pomiarowe stosowane w pracy to chronowoltamperometria, amperometria na ultramikroelektrodzie i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna).

Stosując wymienione metody wykazano, że proces ORR na elektrodzie MWCNT/CoP przebiega głównie jako reakcja dwuelektronowa z następczą reakcją chemicznego rozkładu nadtlenu wodoru o małej wydajności. Choć żadna ze stosowanych metod nie daje w wyniku bezwzględnej wartości liczby przenoszonych elektronów n , Autorka wskazuje na metodę SC-SECM jako lepszą dla określenia tejże liczby. Natomiast obie metody RDE i SECM dają dobrze zbieżne wyniki stałych szybkości reakcji elektrodowej $k_{c_{\text{film}}}$ w odniesieniu do elektrod GC/MWCNTs, GC/MWCNT/CoP

Autorka w dalszej części przedstawia wyniki eksperymentów przeprowadzonych na elektrodach bifunkcyjnych, które to badania poprzedzone są pomiarami dla elektrod

z katalizatorami reakcji redukcji nadtlenu wodoru. Te katalizatory to peroksydaza chrzanowa (HRP) oraz błękit pruski (PB). W obu przypadkach Autorka wprowadza czytelnika w istotę funkcjonowania centrów aktywnych odpowiedzialnych za przebieg dwuelektronowej reakcji redukcji H_2O_2 i w istotę działania układu jako sensora nadtlenu wodoru. Pomiary chronoamperometryczne dla elektrod GC/MWCNTs/HRP i GC/MWCNTs/PB analizowano zgodnie z zależnością Lineweara-Burka, rys. 49B, rys. 50B. *Uwaga:* zaprezentowana zależność $j^1 = f(c^{-1})$ powinna być zaopatrzona we współczynnik korelacji, czego brakuje tu jak i w innych przypadkach obliczeń równania regresji liniowej, np.: rys 56B itp.

Autorka obserwuje wzrost stabilności Błękitu Pruskiego, składnika elektrody MWCNT/PB, lecz nie jest jasne jaka jest istota tej zmiany właściwości. *Uwaga:* nasuwa się tu pytanie o rolę użytego Nafionu i dostępność anionów OH^- do centrów Fe(II/III) w materiale kompozytowym oraz rolę buforu przy zmienionym transporcie jonowym w układzie zawierającym jonomer.

Rozdział poświęcony elektrochemicznym właściwościom kompozytowych elektrod MWCNT/HRP/CoP oraz MWCNT/PB/CoP badanej reakcji ORR zawiera wyniki o bardzo dużym znaczeniu dla rozwoju technologii niskotemperaturowych ogniw paliwowych z elektrolitem obojętnym. Zaproponowano układ o specyficznej, sztafetowej drodze przeniesienia elektronu. Wykazano, że układy złożone z wielościennych nanorurek węglowych z protoporfiryną (IX) kobaltową i enzymem peroksydazą chrzanową lub błękitem pruskim, to bardzo aktywne katalizatory elektrodowej redukcji O_2 do wody. Eksperymenty przeprowadzone z wysoką dokładnością, mierzone zmiany natężenia prądu (metoda SECM) liczone są w skali jednostek nanoamperów, co wymaga staranności na wszystkich etapach pracy. Szeroka dyskusja wyników została przeprowadzona na tle licznych doniesień literaturowych, choć nie wszystkie obserwacje dają się zinterpretować jednoznacznie (np.: w tym pochodzenie negatywnego prądu utlenienia). Niemniej jednak wykazano niezbicie, że metoda SECM jest narzędziem pozwalającym śledzić aktywność katalizatora i powstawanie produktów pośrednich, których detekcja jest możliwa w bezpośrednim pomiarze amperometrycznym na ultramikroelektrodzie. Za duże osiągnięcie tej części pracy uważam weryfikację możliwości instrumentalnych użytych metod w detekcji produktów pośrednich procesu.

W rozdziale 9. przedstawiono wyniki badań dotyczące syntezy i właściwości katalizatorów zawierających ruten („Ru-based”), przeznaczonych do użycia w środowisku kwasowym. Głównym celem było uzyskanie katalizatora łączącego właściwości układów Ru-Se i Ru-N, spodziewając się synergii w zastosowaniu związku zawierającego zarówno selen jak i azot związane z rutenem. Katalizatory na bazie rutenu są znane z odporności na działanie metanolu, (np.: $\text{Ru}_x(\text{CO})_y$ *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 5, 163-168 (2002)), co też było obiektem zainteresowania Autorki. Wybrano odpowiedni prekursor $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ (*SeU- brak w spisie odczynników*) zawierający oba pierwiastki. Jego użycie, w charakterze czynnika chelatującego dla Ru(III), Co(II) i Fe(III), okazało się dobrym rozwiązaniem. W efekcie uzyskano w procesie termicznym odpowiednie materiały, których skład zbadano za pomocą metody EDX. *Uwaga:* wybór metody EDX nie jest zbyt

szczęśliwym wyborem dla jednoczesnego oznaczania tlenu obok azotu. Najczęściej prowadzona jest weryfikacja oznaczenia azotu metodą analizy elementarnej.

Rozmiar uzyskanych cząstek katalizatora jest często na granicy rozdzielczości metody XRD, stąd też trudności w identyfikacji tą metodą uzyskanych układów (patrz str. 131 rys. 70, eg. RuSeN/C(2) 400 ArX.).

Wprowadzenie dodatkowego azotu do struktury materiałów kompozytowych Ru/Vulcan XC-72 oraz RuSeN/Vulcan XC-72 przeprowadzono używając mocznika. W moim odczuciu pomocną byłaby tu charakterystyka powierzchni metodami spektroskopii w zakresie podczerwieni. W moim odczuciu pewien niedosyt informacji, to brak analizy powierzchni metodami pozwalającymi na identyfikację wiązań chemicznych i stopnia walencyjności pierwiastków wchodzących w skład kompozytu, co w przypadku amorficznych materiałów może być pomocne w zrozumieniu ich funkcjonowania.

Porównanie aktywności kompozytów oznaczonych jako RuSeN/Vulcan XC-72® oraz RuSeNU/ Vulcan XC-72® (gdzie U oznacza modyfikowany azotem poprzez użycie mocznika w procesie termicznym) przeprowadzono za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Bardzo dobrze wykształcone widma w zakresie wysokich, średnich i niskich częstotliwości sygnału sinusoidalnego wydają się nie zawierać impedancji dyfuzyjnej (rys. 76 A, B). Autorka przeprowadziła pomiary w atmosferze argonu jako tło i w obecności O₂. Autorka zaproponowała uproszczony elektryczny obwód zastępczy dla odwzorowania fizyczności badanego zjawiska. N Widma impedancyjne posłużyły do obliczenia rezystancji przeniesienia ładunku R_{ct} i pojemności C . Nie przedstawiono przebiegu funkcji dopasowania, ani nie ma pewności jakiego zakresu częstotliwości dotyczy analiza, zatem czytelnik może mieć trudności z oceną jakości przeprowadzonych procedur. *Uwaga:* chciałabym zwrócić uwagę, iż z całą pewnością nie należy dopasowywać wyników do obwodu, jak napisano w zdaniu pod rysunkiem 77 i uporczywie dalej na str. 166.

Ostatni rozdział poświęcono badaniom wpływu rodzaju podłoża węglowego na aktywność katalizatorów RuSeN. Wybrano trzy komercyjne materiały: Norit, MWCNT, Vulcan XC-72® oraz dwa zmodyfikowane azotem podłoża Norit/N i nanorurki węglowe MWCNT/N. Systematyczne badania pozwoliły na porównanie tych trzech substratów pod względem *i)* wielkości kryształitów osadzanego katalizatora RuSeN, *ii)* zmian potencjału półfali $E_{1/2,O_2}$, *iii)* jak również pod względem wielkości rezystancji przeniesienia ładunku R_{CT} badanej reakcji. Zaobserwowano wprost proporcjonalną zależność pomiędzy wprowadzoną ilością azotu a aktywnością materiałów węglowych Norit czy MWCNTs.

Pomimo, iż żaden z nowych materiałów nie osiągnął aktywności platyny, nakreślono drogi, które mogą doprowadzić do uzyskania lepszych katalizatorów. Strategia postępowania diagnostycznego, w odniesieniu do materiałów elektrodowych o znaczeniu dla reakcji redukcji O₂, została zaimplementowana w badaniach licznego zbioru materiałów kompozytowych potwierdzając, iż metody z grupy skaningowej mikroskopii elektrochemicznej pozwalają wizualizować przebieg

reakcji poprzez bezpośrednią identyfikację produktów pośrednich oraz pozwalają na wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji.

Jednocześnie opracowano metody wytwarzania materiałów katalitycznych. Na szczególną uwagę zasługuje opracowanie nowej metody wytwarzania katalizatora RuSeN jak i dobór odpowiednio zmodyfikowanego podłoża, które gwarantuje osiągnięcie oczekiwanych efektów w postaci zmniejszenia nadpotencjału reakcji redukcji cząsteczki O_2 .

Dorobek publikacyjny Pani magister Anny Dobrzenieckiej stanowią 4 prace współautorskie opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Materiał zaprezentowany w doktoracie pozwala na opracowanie kolejnych publikacji, które są w trakcie przygotowania. Liczne wystąpienia ustne doktorantki na konferencjach międzynarodowych oraz krajowych jak i prezentacje plakatowe są kolejnym świadectwem aktywności Pani Magister Anny Dobrzenieckiej.

Pomimo moich nielicznych komentarzy krytycznych, chcę wyrazić moje wielkie uznanie dla wkładu pracy doktorantki, podkreślić znaczenie naukowe wypracowanej metodyki badawczej ewaluacji elektroaktywności materiałów katalitycznych reakcji redukcji cząsteczki O_2 . Z satysfakcją zapoznałam się z treścią pracy i oceniam ją bardzo pozytywnie pod względem walorów naukowych, metodologii jak i pod względem sposobu narracji.

Jednocześnie stwierdzam, że praca doktorska Pani Magister Anny Dobrzenieckiej w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Zatem wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej obrony rozprawy.



Anna Lisowska-Oleksiak

Wniosek o wyróżnienie rozprawy Pani Anny Dobrzenieckiej
pt.: „Preparation and physicochemical characterisation of new catalytic
materials for oxygen electroreduction”

Po zapoznaniu się z dysertacją Pani mgr Anny Dobrzenieckiej chciałabym zaproponować Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego rozważenie możliwości wyróżnienia pracy. Wysoka jakość merytoryczna i wkład Doktorantki w stan wiedzy na temat elektrokatalizy reakcji redukcji cząsteczki tlenu na porowatych materiałach elektrodowych pozwalają na taki wniosek. Bardzo dobrze przygotowana część literaturowa, dotycząca katalizy elektrochemicznej reakcji redukcji tlenu jest przykładem wnikliwego opanowania tematu. Doktorantka wykazała umiejętność krytycznego wnioskowania na podstawie bardzo licznych doniesień literaturowych.

Systematyczne badania za pomocą elektrochemicznej mikroskopii skaningowej przyczynią się do dalszej popularyzacji metody w badaniach elektrod porowatych. Autorka prezentuje wyniki dotyczące poszczególnych elementów, które składają się na obraz materiałów kompozytowych. Opisanie funkcji składników ułatwi dalsze prace badawcze katalizatorów reakcji redukcji tlenu. Przedstawienie dokładnych procedur wytwarzania nowych materiałów katalitycznych ma też znaczenie praktyczne.


Anna Lisowska-Oleksiak

Recenzja
pracy doktorskiej mgr Anny Dobrzeńckiej
z tytułu „Preparation and physicochemical characterization of new catalytic
materials for oxygen electroreduction”

Uwagi o wstępnej części pracy

Rozprawa doktorska mgr Anny Dobrzeńckiej została przygotowana w języku angielskim i przedstawiona na 189 stronach maszynopisu. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Paweł Kulesza.

Rozprawa ściśle związana z katalizowaną elektrodredukcją tlenu miała dwa główne sprzężone ze sobą i uzupełniające się cele. Pierwszym z nich były poszukiwania nowych katalizatorów reakcji tlenu – efektywnych, lecz jednocześnie tańszych niż katalizatory zawierające metale szlachetne.

Przyspieszenie elektrodredukcji tlenu ma bardzo duże znaczenie między innymi ze względu na szybki w ostatnich latach rozwój ogniw paliwowych, w których tak jak w zwykłych procesach spalania tradycyjnych paliw tlen odgrywa podstawową rolę. Jest to jedyny, niezastąpiony materiał katodowy. Częsteczka tlenu ulega 4-elektronowej redukcji do wody, jednakże taki wieloelektronowy proces musi zachodzić w kilku stadiach. Tworzenie H_2O_2 , jako przejściowego produktu 2e-reakcji, jest obok wolno przebiegającego procesu największym ograniczeniem zastosowania tlenu w ogniwach paliwowych.

Drugi główny cel rozprawy wiąże się z rozwojem metodyki elektrochemicznego badania takich złożonych reakcji jak elektrodredukcja tlenu do wody. Otóż bardzo dogodna i skuteczna w badaniach takich reakcji, gdzie powstaje produkt pośredni (w tym przypadku H_2O_2), metoda wirującej elektrody dyskowej z elektrodą pierścieniową ma w przypadku elektrod modyfikowanych grubszymi warstwami modyfikatora (kompozytu) pewne ograniczenia. Modyfikator obecny na elektrodzie tworzy zazwyczaj niezbyt gładką powierzchnię, może zaburzać laminarność przepływów, prowadząc do kiepskiej odtwarzalności wyników, gorszej zgodności z teorią, a także zatrzymywania w porach pewnej ilości produktu pośredniego. Zastosowanie więc do celów detekcji i oznaczania H_2O_2 , obok metody wirującego dysku z pierścieniem (RRDE), również alternatywnej stosunkowo nowej metody – skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM) było racjonalnym wyborem. Szerokie zastosowanie tej metody w realizacji celów pracy mogło nie tylko pozwolić na uzyskanie wyników, które mogły być bardziej wiarygodne niż wyniki uzyskane metodą RRDE, ale także poszerzyć metodologię tej techniki i lepiej zrozumieć jej zalety i ograniczenia.

Oba podane wyżej cele rozprawy uważam za ważne. Dodatkowym, ale również ważnym celem tej części badań było stosowanie tych dwu metod (RRDE i SECM) w badaniach mechanizmu

elektroredukcji tlenu na wybranych modyfikowanych katalizatorami elektrodach. Realizacja pierwszego z nich, obok możliwych nowych obserwacji i spostrzeżeń, może prowadzić do znacznego postępu w problematyce ogniów paliwowych, w szczególności zbliżając nas do uzyskania taniego katalizatora redukcji tlenu.

Realizacja drugiego celu może prowadzić do znacznego postępu w rozwoju metod badania złożonych reakcji z etapami pośrednimi, które przebiegają na szorstkich powierzchniach katalizatorów, gdy metoda wirującego dysku z pierścieniem ma ograniczenia, i bliższego poznania mechanizmów złożonych reakcji.

Opis wyników badań, które zmierzały do realizacji tych celów, jest poprzedzony w rozprawie częścią literaturową, w której omawiane były kolejno podstawy funkcjonowania i typy ogniów, mechanizmy elektroredukcji tlenu, a także katalizatory tego procesu w szczególności te katalizatory, które były stosowane w badaniach autorki pracy. Brakuje trochę na zakończenie tej części zbiorczego porównania i wartościowania tych katalitycznych substancji prostych i kompozytów.

Omawiane są także katalizatory redukcji nadtlenu wodoru, głównie błękit pruski i enzym peroksydaza chrzanowa, które mgr Dobrzeńicka stosowała w swych badaniach. Wreszcie, dla kompletności omawiane były materiały węglowe stosowane jako nośniki katalizatorów, a wśród nich nanorurki węglowe.

W końcu tej literaturowej części opisywane są krótko metody eksperymentalne, które autorka stosowała w swych badaniach. Są w tym opisie drobne niedokładności wynikające chyba ze zwięzłości prezentacji.

Na zakończenie tej części omówiona jest skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (SECM). Jest ona referowana również w dalszych częściach pracy, ponieważ ta metoda była szeroko rozwijana i stosowana w rozprawie. Autorka słusznie rozpatrzyła 2 sposoby pracy polegające na generowaniu substancji albo na mikroelektrodzie, albo na powierzchni próbki. Wykazała, że lepsze wyniki i częściej używany jest tryb, gdy generatorem przemiany elektrochemicznej jest powierzchnia próbki, a kolektorem mikroelektroda. Stosowanie metody mikroskopii elektrochemicznej w odmianie RC-SECM zostało szczegółowo opisane na kilku stronach rozprawy (ss. 68–75). Szczególnie ważne są wielowymiarowe zależności pokazane na rys. 36, ilustrujące prądy zarówno O_2 jak i H_2O_2 w zależności od odległości końcówki mikroelektrody od próbki, na której zachodzą zasadnicze przemiany elektrodowe.

Ocena badań i dyskusji

Opis badań jest poprzedzony szczegółową listą stosowanych odczynników, urządzeń, aparatów i

elektrod. Pewną wadą jest stosowanie różnych elektrod odniesienia.

Z dwu wielkich rozdziałów zawierających główne wyniki badań autorki rozdział 8 poświęcony jest tworzeniu i badaniu wieloskładnikowych pokryć elektrod sprzyjających elektroredukcji tlenu i nadtlenu wodoru w obojętnych środowiskach. Przede wszystkim w tym właśnie rozdziale realizowany jest cel eksploracji RC-SECM jako metody konkurującej z elektrodą dyskową z pierścieniem.

Jako pierwszy układ zastosowano elektrodę z protoporfiryną (IX) powiazaną z chlorkiem kobaltu, immobilizowaną na nanorurkach węglowych. Opis stosowania skaningowej mikroskopii elektrochemicznej jest szczegółowy z odpowiednio dobranym programem potencjałowym pozwalającym w pomiarze prądu na znaczną eliminację efektów pojemnościowych. Równolegle w badaniach stosowana też była elektroda dyskowa z pierścieniem ze współczynnikiem zbierania równym 0,4. Szkoda, że jego wyznaczenie zostało przeprowadzone dla gładkich niepokrytych modyfikatorem elektrod. Domyślam się, że wyznaczenie tego współczynnika dla modyfikowanych elektrod mogło być utrudnione. Znaczenie tego współczynnika w pracy było duże, bo służyło do określenia efektywnej liczby elektronów (n) w procesie elektroredukcji tlenu. Uzyskano, stosując RRDE $n > 3,2$, ale zgadzam się z mgr Dobrzeniecką, że temu ustaleniu może towarzyszyć znaczny błąd. Z pewnością w przypadku stosowanych w pracy kompozytowych pokryć elektroda dyskowa może pracować w warunkach dość odległych od warunków, które legły u podstaw jej teoretycznych założeń.

Zastanawiam się, czy zmiany w preparatyce i konstrukcji elektrod, a także badania przy różnych szybkościach wirowania elektrody nie prowadziłyby do bardziej wiarygodnych wyników.

Problem ze stosowaniem RRDE ma dwojaki charakter. Jeden związany z szorstkością powierzchni i drugi z miejscem reakcji, która może przebiegać nie tylko na powierzchni, ale także w fazie kompozytowej elektrody. Aby ocenić wiarygodność metody dysku z pierścieniem w takich badaniach, mgr Dobrzeniecka zastosowała metodę RC-SECM, chociaż i w przypadku tej metody H_2O_2 przed detekcją ulega częściowemu rozkładowi. Stosowanie tej metody, po uważnej korekcie sygnałów na prądy pojemnościowe, prowadzi dla reakcji tlenu do liczby elektronów n o około 0,6 i 0,8 jednostki mniejszych niż liczby wyznaczone za pomocą RRDE. Są one, zgodnie z poglądem autorki, z którym się zgadzam, bardziej wiarygodne niż większe wartości uzyskane metodą RRDE.

Rozpatrując oba układy detekcyjne można wnioskować, że transport od generatora do elektrody zbierającej jest bardziej złożony w przypadku RRDE niż metody SECM. Jednakże w przypadku obu metod może zachodzić, chociaż w różnym stopniu, dysproporcjonowanie H_2O_2 w zetknięciu z katalizatorem. Dlatego dla większej poprawności wyników czas przebywania H_2O_2 na elektrodzie powinien być jak najkrótszy, znaczy to że w przypadku RRDE szybkość wirowania powinna być duża,

jednak nie zbyt duża, aby ograniczyć wpływ na pomiar turbulencji zrodzony szorstkością elektrody dyskowej. W przypadku metody RC-SECM droga dyfuzji jest prostsza, produkt przejściowy nie jest transportowany wzdłuż powierzchni elektrody kompozytowej, ale w tym przypadku możliwość rozkładu wiąże się z grubością kompozytu i miejsca reakcji elektrodowej na powierzchni, ale także w porach kompozytu. W takim przypadku o czasie zetknięcia H_2O_2 z katalizatorem decyduje czas przebywania tego związku w kompozytowej fazie elektrody. Ponieważ czas ten powinien być jak najkrótszy, więc dla poprawności wyniku warstwa kompozytu powinna być jak najcieńsza, ale wtedy niestety działanie elektrokatalizatora nie będzie efektywne. Znow, jak w przypadku wirowania elektrody, powinno się w praktyce szukać pośrednich optymalnych rozwiązań, w tym przypadku optymalnych grubości warstw.

Autorka pracy wykazuje w elegancki sposób taką zależność procentu detekcji H_2O_2 , a zarazem zależność liczby n od grubości warstwy na rys. 41. Wynika z niego, że gdy grubość warstwy zmierza do zera, proces na nanorurkach jest 2-elektronowy i oczywiście jest pełna detekcja H_2O_2 . Dla nanorurek modyfikowanych układem protoporfiryna (IX)–chlorek kobaltu (CoP) odzysk H_2O_2 jest mniejszy, a n większe, ale w tym przypadku jest to z pewnością wpływ katalitycznego rozkładu H_2O_2 na CoP. Pierwotna elektroredukcja na kompozycie MWCNT/CoP jest więc również dwuelektronowa.

Badania te (tabela 3, rys. 41) wykazały nie tylko dobrą przydatność RC-SECM w badaniach takich układów, ale także udowodniły, że jest to metoda lepsza niż RRDE. Wiarygodność tej metody pokazują wyniki tabeli 3, gdzie potencjał $E_{1/2}$ reakcji tlenu na nanorurkach był niezależny od grubości, a dla kompozytu znacznie wzrastał. Jest to, można sądzić, wynik szybkiego rozkładu H_2O_2 przez CoP, a więc szybkiej reakcji elektrodowej z następczą przemianą chemiczną, gdzie energia reakcji chemicznej wpływa ułatwiając na pierwotny proces elektrodowy.

Tę część pracy oceniam wysoko. Liniowy charakter zależności na rys. 85, poza wartościowymi danymi, pokazuje także dobrą dokładność uzyskanych wyników.

Mgr Dobrzeniecka zajmowała się również heterogeniczną kinetyką reakcji tlenu. Mam kilka związanych z tym uwag. Zależności $j-E$ na rys. 42 nie pokazują dobrze wykształconych prądów granicznych, ale to może wynikać ze złożoności reakcji. Stosowanie zależności Koutecky'ego–Lewicza do analizy i obliczania heterogenicznej stałej szybkości wymagało może pewnego komentarza, bo oryginalnie teoria dotyczyła reakcji elektrodowych związanych z reakcjami chemicznymi.

W tabeli 5 jednostki $kc_{\text{film}} - \text{cm s}^{-1}$, rodzą pytania, czy stężenie w tym parametrze ma sens względny. Zależności kc_{film} od potencjału na rys. 45, uzyskane metodą SECM, są bardziej logiczne niż uzyskane z zastosowaniem RDE. W tym ostatnim przypadku stałe prawie nie zależą od potencjału, co jest mało oczekiwane i wymagałoby komentarza.

Część pracy 8.3 jest poświęcona bio- i elektrokatalitycznej redukcji tlenu na nanorurkach węglowych modyfikowanych CoP, błękitem pruskim (PB) i peroksydazą chrzanową (HRP), które to składniki miały prowadzić do szybszej i pełnej redukcji tlenu. Przedstawione badania dotyczyły nie tylko elektroredukcji tlenu, ale także H_2O_2 . Są one obszerne i wartościowe zarówno w przypadku kompozytu MWCNT₈/HRP jak i MWCNT₈/PB i były prowadzone, jak poprzednio, dwiema metodami, a także woltamperometrią cykliczną. Między innymi wykazano, że prądowa czułość odpowiedzi na zmiany stężenia H_2O_2 jest na poziomie $0,31 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, a granica wykrywalności H_2O_2 jest równa około $5 \text{ }\mu\text{M}$ (PB).

Wreszcie w końcowym fragmencie 8 rozdziału w 2 kompozytowe elektrody włączono jeszcze trzeci składnik protoporfirynę (IX) kobaltową i na takich złożonych elektrodach badano elektroredukcję tlenu, stosując jak poprzednio 2 metody (RRDE i RC-SECM). W tym przypadku szczątkowe ilości wykrywanego H_2O_2 wskazują, że proces jest praktycznie 4-elektronowy, ale przechodzi przez etap H_2O_2 , która jest dalej rozkładana do wody.

Badania przedstawione w tym rozdziale są systematyczne i pełne. Autorka przechodzi od prostych do złożonych kompozytów, mając możliwość śledzić, jaki wpływ na jego mechanizm i kinetykę mają poszczególne modyfikacje. Również i te badania wykazują, że metoda RC-SECM z wizualizacją redukcji O_2 i tworzeniem H_2O_2 okazała się przydatna w badaniach mechanizmu, podczas gdy zależności uzyskane z zastosowaniem RDE odbiegały od zależności teoretycznych. Jednakże użycie tej pierwszej metody też wymaga ostrożnego stosowania i doświadczenia. Wnioskowanie opiera się bowiem na prądach korygowanych na efekty pojemnościowe i szczątkowe i wymaga rozsądnego doboru potencjałów. Autorka pracy dobrze radziła sobie z tymi trudnościami.

Uważam więc, że cel tego rozdziału – wykazanie dobrej przydatności metody RC-SECM w badaniu stanów przejściowych powstałych na elektrodach kompozytowych – został w pełni osiągnięty. Jednocześnie podczas jego osiągania autorka uzyskała wiele interesujących informacji dotyczących katalizowanej elektroredukcji tlenu na różnych kompozytowych elektrodach. Jej badania przez zastosowanie uwiarygodnionej metody RC-SECM pozwoliły bliżej poznać mechanizm tej reakcji.

Ostatni wielki rozdział pracy został poświęcony syntezie i charakterystyce nowych katalizatorów opartych na rutenie. Ruten jest jednym ze składników elektrokatalizatorów redukcji tlenu, który może zastąpić platynę. Szczególnie katalizatory zawierające Ru i Se były intensywnie badane w ostatnich latach, ponieważ Se uaktywnia działanie takiego katalizatora w elektroredukcji tlenu do wody.

Mgr Dobrzeniecka podjęła w tej części prace nad przygotowaniem nowego katalizatora, który łączyłby zalety związków Ru-Se i Ru-N. Można było oczekiwać, że obecność selenu i azotu będzie synergicznie wzmacniać działanie opartego na rutenie katalizatora redukcji tlenu. Oba pierwiastki Se i

N wprowadzano, przygotowując katalizator, w postaci selenomocznika. Wstępna charakterystyka reakcji tlenu była wykonana z zastosowaniem woltamperometrii cyklicznej. Ustalono, że aktywność katalityczna układu znacznie wzrasta, gdy stosunek Ru : Se był podwyższany od 1 : 0,4 do 1 : 1,9, co obrazują potencjały podane w tabeli 6 (jednak chyba z przesadną miliwoltową dokładnością). Mimo tego wzrostu aktywności katalitycznej była ona, mierzona potencjałami $E_{1/2}$ tlenu, o około 100 mV mniejsza od aktywności katalizatora platynowego. Istotne jednak było ustalenie, że wykrywalność H_2O_2 , z zastosowaniem katalizatorów Ru/Se = 1/1,9, spadała prawie do zera w przedziale potencjałów 0,7–0,75 V vs RHE.

Badano także elektrodę z katalizatorem wygrzewanym w różnych temperaturach od 150 do 800°C w argonie, a także w Ar z dodatkiem 1% wodoru. Zależności uzyskane z wirującym dyskiem analizowane w układach j vs $\omega^{1/2}$ oraz j^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ dla pokryć materiałem z różną zawartością selenu prowadzą ponownie do optymistycznego stwierdzenia, że taki katalizator zbliża się swą aktywnością katalityczną do elektrody platynowej. Jednakże analiza rys. 65C wskazuje, że różnica w szybkości procesu tlenu szczególnie przy dodatnich potencjałach, a te są ważne dla praktyki, jest znacząca. Jednak, co istotne, opracowana elektroda zachowuje dobre katalityczne własności również po kilkuset cyklach potencjałowych w przedziale 0,1–0,95 V.

Autorka pracy wprowadziła także inne modyfikacje katalizatora, w których Ru został zastąpiony selenkami Fe i Co, ale modyfikacje nie były tak aktywne jak katalizatory rutenowe.

Dodatkowo badano także wpływ mocznika, jako źródła azotu, na wzrost szybkości redukcji tlenu i zmniejszenie ilości generowanego H_2O_2 (rys. 75). Mimo że pokazane tam zależności są obarczone pewnym błędem (nieregularności), to jednak widać, że stała kc_{film} po takich modyfikacjach katalizatora mocznikiem wzrasta. Te wyniki kinetyczne są potwierdzone ogólnie badaniami spektroskopii impedancyjnej, chociaż model zastępczy pokazany na rys. 77 nie w pełni chyba oddaje złożoność przemian. Istotne były badania XRD i TEM, które wykazały, że modyfikacja mocznikiem nie prowadzi do powstania nowych faz krystalograficznych, natomiast zwiększa zawartość metalicznych form rutenu.

Dla kompletności badań i modyfikowania wszystkich elementów kompozytowych elektrod mgr Dobrzeńska starała się także modyfikować węglowe podłoże. Stwierdzono, że aktywność katalizatora RuSeN w reakcji tlenu zależy od tego podłoża, ma ono także wpływ na tworzenie H_2O_2 . Nie jest w pełni jasny mały udział tworzenia H_2O_2 w obszarze dodatnich potencjałów, a większy przy mniej dodatnich, gdy jako podłoże stosowany był Norit i Vulcan. Może warto wspomnieć, że na rys. 83A nie są opisane prądy elektrody pierścieniowej.

Wyznaczane stałe kc_{film} elektroredukcji tlenu i ich zależność od potencjału (rys. 84) rodzą pewne

pytania. Zależność potencjałowa elektrody tlenowej na podłożu Norit jest bardzo niewielka, co formalnie prowadzi do bardzo małych współczynników przejścia. Nie jest klarowny także skok stałej szybkości w przypadku podłoża z nanorurek, a także istotne różnice w nachyleniach przebiegów dla elektrod utworzonych na różnych podłożach. Do badań tych układów była włączona także spektroskopia impedancyjna.

Badania wpływu zawartości Ru w katalizatorze na jego własności wykazują, że nadpotencjał elektroredukcji tlenu przechodzi przez minimum dla RuSeN zawierającego 9,5% Ru osadzonego na podłożu Vulcan. Dla tej elektrody (9,5% Ru) analiza H_2O_2 wykazała najmniejsze stężenie tej substancji.

Istotne było także stwierdzenie, że ze wzrostem grubości warstwy modyfikatora (RuSeN z 14,7% zawartością Ru) od $20 \mu g cm^{-2}$ do $160 \mu g cm^{-2}$ również maleje nadpotencjał redukcji tlenu, a także wytwarzanie H_2O_2 (wykrywanego na elektrodzie pierścieniowej). Sądzę, że wyjaśnienie tego obniżenia zatrzymywaniem H_2O_2 w porowatej warstwie i katalitycznym rozkładem jest logiczne.

Ostatni fragment pracy jest poświęcony badaniom katalizatora RuSeN osadzonego na podłożach MWCNT_s i Norit domieszkowanego azotem przez oddziaływanie z etylenodiaminowymi kompleksami kobaltu i żelaza w temperaturze 800 i 700°C. Stosując RRDE mgr Dobrzeńicka mogła wyznaczyć nie tylko procent generowania H_2O_2 , ale także stałe szybkości kc_{film} redukcji tlenu na elektrodach o tak modyfikowanym podłożu. Taka modyfikacja podłoża prowadziła raczej do spadku szybkości reakcji tlenu, gdy jako podłoże stosowano Norit, natomiast gdy Norit zastąpiono nanorurkami, obserwowano znaczne obniżenie nadpotencjału redukcji tlenu i oczywiście wzrost stałych szybkości dla modyfikowanego azotem podłoża.

Podejmowane były próby wyjaśnienia tych obserwacji na podstawie przeprowadzonych dodatkowych badań fizykochemicznych modyfikowanych powierzchni. Stwierdzono, że domieszkowanie węgla azotem sprzyja znacznie jednolitemu rozkładowi centrów aktywnych na powierzchni, a dalej, zdaniem autorki, ułatwia adsorpcję O_2 i w konsekwencji zwiększa aktywność elektrody w procesie redukcji tlenu. Istotna jest końcowa konkluzja, że materiał z dużą zawartością rutenu może być bardzo użytecznym katalizatorem w ogniwach paliwowych z membraną z polielektrolitu.

Ocena końcowa

Przystępując do końcowej oceny stwierdzam, że jestem pod wrażeniem znacznego nagromadzenia w rozprawie interesujących wyników różnorodnych badań. Badania te były prowadzone w celu konsekwentnej realizacji zarysowanych celów rozprawy.

Pierwszym z nich było najpierw zbadanie przydatności, a potem zastosowanie w dalszych badaniach

skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (RC-SECM). Cel ten jest interesujący, ale i ważny. Jego osiągnięcie służy rozwojowi metod elektrochemicznego badania stanów przejściowych w przypadku gdy powierzchnie elektrod nie są w pełni gładkie, a także gdy trwałość pokryć elektrod w przepływowych roztworach może być niewystarczająca. Mgr Dobrzeńska udowodniła, że w przypadku takich elektrod metoda RC-SECM jest istotnie lepsza od stosowanej powszechnie wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem. Ponieważ elektrody kompozytowe i ogólnie elektrody modyfikowane są coraz częściej stosowane, to ustalenie nabiera istotnej wagi i pokazuje tę metodę jako konkurencyjną w stosunku do RRDE.

Podczas realizacji tego celu mgr Dobrzeńska badała redukcję tlenu na różnych katalizatorach dwiema metodami – RC-SECM i RRDE. Istotnym ustaleniem dla mechanizmu reakcji było stwierdzenie, że ta redukcja przechodzi przez stadium tworzenia H_2O_2 , a rozkład tego związku jest katalizowany określonymi składnikami kompozytowej elektrody. W warunkach takiego szybkiego rozkładu redukcja jest w istocie 4-elektronowa.

W części drugiej autorka, stosując te same metody elektrochemiczne i kilka metod badania powierzchni, które stosowała w pierwszej części, dążyła do wytworzenia katalizatora pozbawionego drogiej platyny. Ważnymi składnikami tych bezplatynowych katalizatorów były ruten i selen. Przeprowadzone badania tych układów są także wszechstronne, ponieważ mgr Dobrzeńska badała wpływy na zdolności katalityczne kilku składników i parametrów. W szczególności były badane: skład katalizatora (stosunek Ru do Se, a także różne dodatki), typ węglowego podłoża i jego modyfikacje, a także temperatura wygrzewania katalizatora. Badania te pozwoliły nie tylko ustalić i optymalizować skład katalizatorów, a także optymalizować wpływy innych parametrów, ale także określić mechanizm elektroredukcji tlenu na różnych odmianach katalizatorów w różnych warunkach. Są to ważne ustalenia, które mimo że nie dokonują zasadniczego postępu, to jednak przybliżają nas w poszukiwaniach nieplatynowego katalizatora do osiągnięcia tego celu.

Te wszystkie osiągnięcia skłaniają mnie do złożenia wniosku o nadanie mgr Annie Dobrzeńskiej stopnia doktora nauk chemicznych. Jednocześnie, biorąc pod uwagę rozmiar i walory jej osiągnięć, uważam, że praca i jej autorka powinny ten stopień uzyskać z wyróżnieniem. W ocenie końcowej podałem w skrócie jej osiągnięcia, które uzasadniają ten wniosek o wyróżnienie.

Warszawa, 30 sierpnia 2013 r.



prof. dr hab. Zbigniew Galus