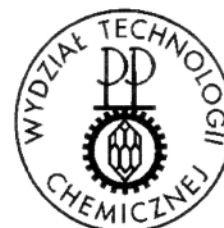




prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak

Politechnika Poznańska
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Piotrowo 3, 60-965 Poznań



T: +48 61 665 36 32 F: ++48 61 665 37 91
E - mail: Elzbieta.Frackowiak@put.poznan.pl

Poznań, 06.11.2013 r.

Opinia

dotycząca pracy doktorskiej mgr Sylwii Żołądek

Praca doktorska pt. „Hybrydowe materiały elektrokatalityczne zawierające nanocząstki złota stabilizowane poliokso metalanami” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Pawła Kuleszy. Tematyka dysertacji jest związana z realizacją trzech projektów badawczych o dużej randze „Nanotructues for light-induced hydrogen evolution – H₂ Nanosolar”, MISTRZ oraz MAESTRO.

Rozprawa została przedstawiona w obszerny sposób na 244 stronach, składa się z części literaturowej (111 stron) i eksperymentalnej zawierającej wyniki badań i ich interpretację (115 stron). Końcowa część manuskryptu to streszczenie i podsumowanie (5 stron). Następnie zamieszczono zbiór prac naukowych opublikowanych w trakcie realizacji doktoratu, wykaz skrótów oraz spis cytowanej literatury (308 odnośników).

W części literaturowej Autorka zamieściła kilka rozdziałów opisujących kolejno formy metalicznego złota, elektrootlenianie etanolu w środowisku kwaśnym, nanorurki węglowe, polimery przewodzące, układy metaliczne katalizujące redukcję tlenu, właściwości poliokso metalanów i dwutlenku tytanu oraz przedstawiła metody badawcze stosowane w trakcie realizacji doktoratu.

Tematyka rozprawy doktorskiej p. Sylwii Żołądek poświęcona jest preparatyce hybrydowych materiałów na bazie nanostrukturalnego złota o rozmiarach 5 - 30 nm. Zaprojektowanie i optymalizację preparatyki koloidalnego złota stabilizowanego monowarstwami fosfododekamolibdenianów typu Keggina $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ zrealizowano przez dwustopniową syntezę polegającą na redukcji kompleksu złota (HAuCl_4) za pomocą heteropolibłękitu fosfododekamolibdenowego. Autorka dużo uwagi poświęciła warunkom wzrostu zarodków krystalizacyjnych Au czyli wpływowi temperatury, czasu reakcji, stężenia prekursora i reduktora oraz mieszania na rozmiar oraz morfologię nanocząstek złota. Badała również stabilność tak otrzymanych układów. Do określenia kształtu (sferycznego lub quasi-dwuwymiarowego) oraz rozmiaru nanocząstek Au/ PMo_{12} oprócz obserwacji mikroskopowych wykorzystała także widma absorpcyjne plazmonów powierzchniowych (LSPR). Udowodniła dobrą korelację wyników otrzymanych z obydwu technik.

Skład hybrydowych materiałów otrzymanych przez Autorkę był bardzo zróżnicowany; oprócz złota i polioksometalanów zawierały one czerni platynową, polipirol (PPy), pochodną politiofenu (PEDOT), polianilinę (PANI), protoporfirynę kobaltową, dwutlenek tytanu czy nanorurki węglowe. Wytworzone wieloskładnikowe nanostrukturalne materiały zostały szczegółowo scharakteryzowane licznymi technikami mikroskopowymi (SEM, TEM) i spektroskopowymi UV-Vis, FTIR, IRRAS (refleksyjno-absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni). Skład chemiczny funkcjonalizowanych cząstek złota określono techniką mikroanalizy powierzchni przez dyspersję promieniowania rentgenowskiego (EDX).

Doktorantka przedstawiła potencjalne katalityczne zastosowania takich hybrydowych układów w reakcjach utleniania cząsteczek organicznych np. metanolu, etanolu, a także redukcji nadtlenu wodoru czy tlenu. W celu określenia aktywności katalitycznej poszczególnych hybrydowych połączeń Autorka korzystała z kilku metod elektrochemicznych (woltamperometria cykliczna, chronoamperometria), natomiast w celu maksymalnego odseparowania procesów elektrodowych od dyfuzyjnych zastosowała też metodę wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem.

Autorka logicznie interpretuje wyniki badań fizykochemicznych właściwości i elektrochemicznego zachowania modyfikowanych nanocząstek złota oraz ich

warstwowych hybrydowych połączeń. Podkreśla rolę kationów wodorowych i wiązań wodorowych w Au/PMo₁₂ pełniących kluczową rolę w elektrokatalitycznej redukcji tlenu i nadtlenu wodoru. Nanocząstki złota modyfikowane PMo₁₂ wykazują większą aktywność w kierunku redukcji nadtlenu wodoru aniżeli same monowarstwy PMo₁₂ (Rys. 79). Jednakże przy interpretacji zależności gęstości prądów katalitycznych w funkcji stężenia H₂O₂ Autorka myli Rys. 79 C z Rys. 79 D (str. 149).

Jedną z kolejnych modyfikacji Au/PMo₁₂ to użycie kilku polimerów przewodzących (PANI, PEDOT i PPy) i optymalizacja ich preparatyki metodami elektrochemicznymi. Spośród zorganizowanych struktur wielowarstwowych nanocząstek złota, heteropolianionu PMo₁₂ oraz polimeru przewodzącego, układ katalityczny z udziałem polipirolu (6Au/PMo₁₂/5PPy) wykazał najlepszą aktywność względem redukcji H₂O₂.

Autorka sporo uwagi poświęciła następnie wieloskładnikowej organiczno-nieorganicznej matrycy na bazie złota, PMo₁₂, polipirolu użytej do osadzenia protoporfiryny kobaltowej (CoPPIX) jako katalizatora wobec elektroredukcji tlenu. Matryca PPy sprzyjała preferowanej mostkowej adsorpcji atomów tlenu na centrach kobaltowych. Duża aktywność porfiryny kobaltowej potwierdziła w ten sposób mechanizm dwufunkcyjny redukcji O₂.

Elektrokatalityczne utlenianie etanolu to także jeden z głównych tematów rozprawy. Hybrydowe warstwy nanostrukturalnego złota z udziałem heteropolianionu PMo₁₂O₄₀⁻³ służyły jako nośnik cząstek platyny pełniących katalityczną funkcję w utlenianiu C₂H₅OH. Do ich otrzymywania użyto metodę samoorganizacji z roztworu koloidalnego Au/PMo₁₂ i Pt. Nafion pełnił funkcję zespalającą składniki warstwy katalitycznej. Autorka uważa, że polioksometalany typu Keggina to doskonałe wielocentrowe mediatory redoks o dobrym przewodnictwie zarówno elektronowym jak i jonowym. Analizując działanie hybrydowego połączenia Pt i Au w procesie utleniania etanolu, obserwuje się korzystny efekt katalityczny, gdyż prąd utleniania etanolu wzrasta dwu-, trzykrotnie; dodatkowo centra molibdenowe pełnią funkcję aktywnych ugrupowań Mo-OH przyspieszających usuwanie zatrującego tlenku węgla. Powyższy układ wzbogacono następnie o matrycę tlenkową TiO₂ jako nośnik czerni platynowej otrzymując dobre rozproszenie Pt a jednocześnie zapobiegając jej aglomeracji. Pomimo braku przewodnictwa jonowego i elektronowego dwutlenku

tytanu uzyskano właściwości mediacyjne redoks hybrydowych połączeń Pt/Au/PMo₁₂/TiO₂ w trakcie utleniania etanolu.

Dyspersję cząstek katalitycznych Autorka zapewniła także poprzez użycie nanorurek węglowych dekorowanych nanocząstkami złota o rozmiarach 1,5-4 nm poprzez zastosowanie NaBH₄, HAuCl₄ i heteropolibłękitu wolframu. W tym przypadku warstwa katalityczna Au pokryta filmem Nafionu była użyta do utleniania metanolu w środowisku alkalicznym. W trakcie badania procesu utleniania metanolu w środowisku alkalicznym Autorka przypisuje istnienie dwóch maksimów prądowych przy potencjale 0,1 V i 0,5 V (Rys. 115) różnym centrom powierzchniowo czynnym złota, ich zmiennej liczbie koordynacyjnej i ich oddziaływaniom z grupami OH⁻ czy cząsteczkami CH₃OH. Utlenianie metanolu jest procesem wieloelektronowym; czy jedynie mrówczany mogą być produktem utleniania w tym zakresie potencjałów jak to sugeruje Doktorantka? Trzeba przyznać, że proces ten jest złożony, determinowany pH elektrolitu podstawowego, rolą OH⁻ w szerokim zakresie potencjału, tworzeniem kompleksów Au, etc.

Należy stwierdzić, że wszystkie zbadane przez Autorkę hybrydy stanowią cenny materiał katalityczny aczkolwiek wykorzystanie ich w praktyce staje się raczej wątpliwe.

Pomimo, że całość pracy napisana jest logicznie mam kilka uwag krytycznych. Część literaturowa wydaje się być zbyt szczegółowa, stanowi niemalże połowę całego manuskryptu. Wg mojej opinii nie powinna przekraczać około 30% objętości rozprawy.

Doktorantka stosuje najczęściej metodę potencjodynamiczną do określania aktywności katalizatorów. Szkoda, że nie pokusiła się o wyznaczenie krzywych polaryzacyjnych prąd-potencjał, które dałyby również istotne informacje o jakości hybrydowych katalizatorów.

Ogólnie praca doktorska prezentuje wysoki poziom naukowy, została napisana niezwykle starannie, aczkolwiek można w niej znaleźć pewne błędy. Oto kilka przykładów:

Na str. 112 znajduje się fragment o aktywacji nanorurek węglowych za pomocą kwasów HCl i HNO₃. Zwracam uwagę, że nanorurki węglowe ulegają w takich warunkach tylko typowej funkcjonalizacji.

W opisie Rys. 117(A) wymieniono szybkości polaryzacji od 4 do 100 mV/s czyli od (a) do (h) natomiast na krzywych woltamperometrycznych widnieje również litera (i). Jaka jest szybkość skanowania dla tej krzywej?

Autorka twierdzi, że nośnik węglowy (nanorurki) posiada strukturę mikroporowatą (str. 223). Nanorurki to materiał mezoporowaty, oczywiście zawierający pewną ilość mikroporów.

Str. 11 „w obrębie nośników, stanowionych przez tlenki metali”, czy „polielektrolitu stanowionego przez chlorek” str. 54 (wyraz „stanowiony” powtarza się wielokrotnie w manuskrypcie np. str. 127, 132, 138, 182, 211, 215); w kontekście poprawności gramatycznej czasownik "stanowić" nie posiada formy biernej (str. 127: "faza rozproszona była stanowiona w 88%..." proponuję zastąpić "fazę rozproszoną stanowiły w 88% jednorodne...").

str. 52 „podstawienie płaszczyzn grafenowych grupami powierzchniowymi” brzmi niefortunnie

str. 62, 63 „powtórzenie procesów parowania”, „następuje parowanie rodników”; powinno być "sparowanie"

str. 65 jest „tetrametry” powinno być „tetramery”

str. 95 wyrażenie „krzywe woltamperometryczne o charakterze powierzchniowym” jest niejednoznaczne

str. 113 jest "firmy Austrin, USA" powinno być "firmy Austin, USA"

str. 141 „nocząstek” powinno być „nanocząstek”

str. 143 „porfin” powinno być „porfiryń”

str. 145 jest „42 V” powinno być „0,42 V)

str. 171 „o silnym sporowaceniu” lepiej „o dużej porowatości”

str. 186 „negatywny zakres potencjałowy” powinno być „zakres ujemnych potencjałów”

str. 202, 232 zamiast „grafitu turbostatycznego” powinno być „grafitu turbostratycznego”

str. 211 jest „desorpcja korzystana” powinno być „desorpcja korzystna”

str. 216 W opisie Tab. 3 powinno być od 0,08 V do 0,12 V (a nie do 0,012V)

str. 222 zamiast „przy bardziej negatywnych wartościach” powinno być „przy bardziej ujemnych wartościach”

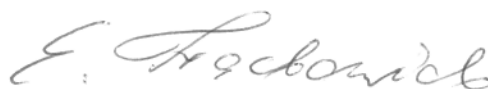
str. 229 „sporowacenie” proponuję zastąpić „porowatością”

str. 232 „spektrometria masowa” powinno być „spektrometria mas”

str. 238 odnośnik [71] jest niekompletny

str. 239 „W. Tokarza” powinno być „W. Tokarz”

W podsumowaniu uważam, że rozprawa doktorska stanowi cenne kompendium w zakresie badań nad hybrydowymi materiałami z udziałem złota. Praca spełnia wszelkie wymagania ustawowe do nadania p. Sylwii Żołądek stopnia doktora. Na szczególną uwagę zasługuje też fakt, że doktorantka jest współautorką 9 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Biorąc pod uwagę liczne publikacje doktorantki oraz wysoki poziom naukowy rozprawy wnioskuję o jej wyróżnienie.



Prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak



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, 07.10.2013

Recenzja rozprawy doktorskiej **magister Sylwii Żołądek**
pt. **"Hybrydowe materiały elektrokataliczne zawierające nanocząstki złota stabilizowane polioksometalanami"**
promotor pracy: **Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza**

Rozprawa doktorska magister Sylwii Żołądek wykonana pod kierunkiem profesora dr hab. Pawła J. Kuleszy, dotyczy problematyki wytwarzania elektrokatalitycznych materiałów hybrydowych opartych na nanostrukturalnym złocie oraz elektroaktywnych modyfikatorach zawierających nanocząstki złota stabilizowanymi polioksometalanami. 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 tego typu ogniw w ostatnich dziesięcioleciach pozostało wiele problemów do rozwiązania, do których m.in. należy poszukiwanie nowych, bardziej sprawnych anodowych i katodowych katalizatorów. Przedstawiona mi 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 jest aktualna i powinna być kontynuowana. Badania nad ogniwami paliwowymi są od lat prowadzone z Zespołem Profesora Pawła Kuleszy, który jest uznanym międzynarodowym autorytetem w tej dziedzinie.

Rozprawa została przedłożona w formie oprawionego maszynopisu (wydruk komputerowy) obejmujący 244 strony i zawierająca 68 rysunków i zdjęć oraz 3 tabele. Spis literatury zawiera 308 pozycji. *Brakuje mi w spisie literatury patentów, do których można odnieść nowatorskie badania opisywanych układów katalitycznych.* Praca doktorska magister Sylwii Żołądek składa się z wprowadzenia (5 stron), części teoretycznej-literaturowej (98 stron), części eksperymentalnej (114 stron), streszczenia i podsumowania (5 stron) oraz spisu literatury. W pracy znajduje się także indeks skrótów. Dodatkowo do pracy został dołączony spis 9 publikacji z wyszczególnieniem 5 artykułów zawierających wyniki wchodzące w skład rozprawy doktorskiej.

W części teoretycznej autorka, omówiła stan obecny techniki ogniw paliwowych oraz stosowane w nich materiały nanostrukturalne ze szczególnym uwzględnieniem nanostrukturalnych form metalicznego złota, nanorurek węglowych, polimerów przewodzących oraz polioksometalanów. Omówiła metody ich otrzymywania i stabilizowania w układach elektrokatalitycznych. Spora partia materiału została poświęcona elektrokatalizie, w której Autorka omówiła wpływ rozmiarów cząstek oraz dodatkowych składników katalizatora na jego aktywność w procesach elektrodowych. Doktorantka omówiła także stan obecnej wiedzy na temat elektrootleniania w ogniwach paliwowych prostych paliw ze szczególnym uwzględnieniem etanolu wraz z rolą katalizatorów w tych procesach. Doktorantka omówiła także właściwości poliometaksalanów oraz TiO_2 stosowanych w pracy jako matryce zwiększające powierzchnię aktywną katalizatora. Substancje te zostały opisane także jako główne substancje modyfikujące właściwości katalizatora w utlenianiu paliw. Te ostatnie w postaci heteropolikwasów mogą być wykorzystywane jako media transportujące jony wodorowe. Sporo miejsca zostało poświęcone dwutlenkowi tytanu. Dobrze zostały

opisane makrocykliczne układy metaliczne katalizujące elektroredukcję tlenu, ze szczególnym uwzględnieniem metaloporfiryn. Część teoretyczno - literaturową zamyka opis metod badawczych stosowanych przez doktorantkę podczas realizacji pracy. Były to chronowoltoamperometria cykliczna z nieograniczoną i ograniczoną dyfuzją depolaryzatora, metoda wirującej elektrody dyskowej (RDE), skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM oraz spektroskopia w podczerwieni FTiR i IRRAS oraz UV-VIS.

Uważam, że część teoretyczna rozprawy została opracowana przez Doktorantkę bardzo dobrze. Kompetentnie przedstawiony materiał wskazuje, że mgr Sylwia Żołądek jest mocno zaangażowana w tematykę ogniwi 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.

Część eksperymentalna pracy praktycznie składa się z pięciu połączonych ze sobą etapów - obszarów badań wraz z przeprowadzoną dyskusją wyników

1. Podstawowym celem pracy doktorskiej mgr Sylwii Żołądek było zaprojektowanie oraz optymalizacja procedury wytwarzania koloidalnego złota, stabilizowanego monowarstwami fosfododekamolibdenianów typu Keggina ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$).

Otrzymane nanostruktury złota, zostały wykorzystane przez doktorantkę jako jeden ze składników hybrydowych układów elektrokatalitycznych, wspomagających procesy elektroredukcji tlenu oraz utleniania niższych alkoholi alifatycznych na przykładzie metanolu i etanolu.

Rozwiązaniem powyższego problemu było opracowanie koncepcji dwustopniowej syntezy nanostrukturalnego złota, stabilizowanego warstwami wielocentrowego mediatora redoks, typu Keggina ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). Doktorantka zaproponowała procedurę polegającą na procesie odwracalnej redukcji anionów fosfododekamolibdenianowych za pomocą borowodorku sodu reakcji prowadzącej do wytworzenia heteropolibłękitu - docelowego reduktora względem prekursora HAuCl_4 . W efekcie tych procesów powstawały anizotropowe płytkowe cząstki złota o trygonalnych i heksagonalnych kształtach. Przy jednoczesnej kontroli temperatury oraz doborze stężeń prekursora i fosfododekamolibdenianów, te ostatnie ulegały samoorganizacji na powierzchni nanocząstek złota z wytworzeniem miceli.

Integralność strukturalna ugrupowań Mo_3O_{13} w jednostkach Keggina została potwierdzona za pomocą spektroskopii UV-Vis oraz IRRAS. Stosując chronowoltoamperometrię cykliczną doktoranka wykazała stabilność otrzymanych produktów przy jednocześnie zachowanej strukturze macierzystego mediatora redoks ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). Refleksyjno-absorpcyjne widmo IR, zarejestrowane techniką odbicia zewnętrznego, wykazało iż oddziaływanie fosfododekamolibdenianów Keggina z powierzchnią złota, ma charakter silnej adsorpcji, realizowanej za pośrednictwem mostkowych atomów tlenu polioksometalanu

2. Dalszym etapem realizacji pracy doktorskiej mgr Sylwii Żołądek było wytworzenie hybrydowej matrycy, zbudowanej naprzemiennie z monowarstw stabilizowanych fosfododekamolibdenianami nanocząstek złota i ultracienkich powłok polimeru przewodzącego. Powłoki polimerowe były wykorzystane jako aktywujący modyfikator protoporfiryny kobaltowej dla potrzeb elektroredukcji tlenu.

W celu otrzymania efektywnego kompleksowego podłoża nośnego dla centrów kobaltowych porfiryny doktorantka wytworzyła z przewodzącymi polimerami różne typy wielowarstwowych modyfikatorów, rozpraszających nanocząstki złota. Metoda warstwowego rozbudowywania kompozytów, stworzyła możliwość kontrolowanego wzrostu stężenia

powierzchniowego nanostrukturalnego złota, przy jednoczesnym zachowaniu jego wysokiej dyspersji.

W poszukiwaniu optymalnego, kompleksowego podłoża nośnego dla centrów kobaltowych porfiryny, doktorantka zbadała układy wielowarstwowych modyfikatorów, rozpraszających nanocząstki złota, z różnymi polimerami przewodzącymi znanymi pod nazwami PANI, PEDOT i PPy - różniącymi się łącznikami polimerycznymi. Warstwy polimerowe były otrzymywane metodą chemiczno-elektrochemiczną. Układy te były osadzone na przewodzącym podłożu węglowym w oparciu o sekwencyjną adsorpcję przeciwnie naładowanych polielektrolitów - monowarstw nanocząstek złota oraz kationowych ugrupowań monomerów.

Doktorantka systematycznie badała otrzymane wielowarstwy nanocząstek złota oraz polimerów przewodzących posługując się głównie metodami elektrochemicznymi. W badaniach tych uwzględniła stabilność oraz zdolność do efektywnej mediacji ładunków z uwzględnieniem aktywności w reakcji elektroredukcji nadtlenu wodoru – ubocznego produktu elektroredukcji tlenu powstałego podczas wadliwie działającego ogniwa paliwowego. Kinetyka transportu elektronów, pomiędzy wszystkimi składnikami nośnymi matrycy, stanowiła istotną właściwość decydującą o doborze zaprojektowanych wielowarstwowych podłoży, jako nośnika dla protoporfiryny kobaltowej. Z uzyskanych rezultatów wynika, że kompozyt równoległych, dwuwymiarowych międzywarstw polipirolu rozpraszających nanostrukturalne złoto wykazuje najwyższą zdolność mediacyjną względem elektroredukcji nadtlenu wodoru. Z tego powodu został wykorzystany do wytworzenia układu-matrycy specyficznie aktywującą protoporfirynę kobaltową, w procesie redukcji tlenu. W układzie tym zostały zredukowane utrudnienia (m.in. steryczne) w mechanizmie mostkowej adsorpcji cząsteczek O_2 na centrach kobaltowych, skoordynowanych z porfiryną, które skutkują ograniczoną elektronowością procesu, z wytworzeniem nadtlenu wodoru mającego szkodliwy wpływ na katalizator porfirykowy. W ten sposób został wytworzony materiał elektrokatalityczny, wspomagający elektroredukcję tlenu. Posługując się techniką wirującej elektrody dyskowej doktorantka wyznaczyła heterogeniczne stałe elektroredukcji nadtlenu wodoru, mediowanej zorganizowaną matrycą nanocząstek złota i polipirolu.

3. Niezależną część rozprawy stanowią poszukiwania funkcjonalnych nośników oraz modyfikatorów, specyficznie aktywujących nanocząstki czerni platynowej w procesie elektrochemicznego utleniania etanolu. Ze względu na ograniczoną rozszczepialność wiązania pomiędzy atomami węgla w cząsteczkach etanolu paliwo to nie może być do tej pory komercyjnie wprowadzone do niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Jest to spowodowane niepełnym utlenieniem etanolu oraz powstawanie w czasie pracy ogniwa wielu produktów ubocznych "zatruwających" katalizatory anodowe m. in. platynę, która jest jak dotąd najlepszym katalizatorem w ogniwach paliwowych. W celu poprawy funkcjonowania anodowych katalizatorów stosowane są stopy lub mieszaniny o dwóch lub więcej składnikach o różnych właściwościach katalitycznych w stosunku do utlenianego paliwa i powstałych produktów, które wielokrotnie są „trucizną” katalizatora.

Doktorantka uzyskała wzrost elektrokatalitycznej czerni platynowej przez jej osadzenie na nośniku złoto - Au/PMo_{12} posiadającym wysokie przewodnictwo dzięki czemu została osiągnięta dobra propagacja ładunku w warstwie katalitycznej. Dla hybrydowego układu $Pt/Au/PMo_{12}$ Autorka uzyskała relatywnie najwyższe gęstości prądów elektrokatalicznego utleniania etanolu. Autorka uważa, że wzmocniony efekt aktywacyjny jest zasługą synergicznego oddziaływanie platyny z jednostkami polioksometalanu.

4. W następnej części pracy doktorantka kontynuowała problematykę projektowania i wytwarzania wielofunkcyjnych, hybrydowych warstw katalitycznych. Nowe katalizatory do utleniania etanolu były oparte na układach wytworzonych z nanometrycznych ziaren dwutlenku tytanu jako matrycy wraz z cząstkami platyny oraz nanostrukturalnym złotem,

które było stabilizowane samoorganizowanymi warstwami fosfododekamolibdenianów. Wprowadzenie w matrycę dwutlenku tytanu nanocząstek stabilizowanych fosfododekamolibdenianami złota, powodowało poprawę właściwości przewodzących układu. Wynika to z szybkich procesów redoks polioksometalanu oraz tunelowania elektronów pomiędzy sąsiadującymi rdzeniami nanocząstek złota. Podłoże w postaci TiO_2 ma znaczny wpływ na efektywne rozwinięcie powierzchni właściwej katalizatora platynowego. Sprzyja to zwiększonej dostępności cząsteczek etanolu do jego centrów. W związku z tym matryca zbudowana z TiO_2 , została wykorzystana do wytworzenia modelowego modyfikatora, specyficznie aktywującego czerni platynową w procesie elektROUTLENIA etanolu. Homogeniczne rozproszenie nanocząstek czerni platynowej na warstwie nośnej TiO_2 , skutkowało w porównaniu z niemodyfikowaną czernią platynową wzrostem prądów elektROUTLENIA etanolu z jednoczesnym obniżeniem nad napięcia aktywacyjnego. Aktywujący wpływ TiO_2 wobec platyny został wytłumaczony zmianami w zdolnościach adsorpcyjnych wodoru na granicy faz Pt/TiO_2 co się wiąże z indukowaniem zmian w strukturze elektronowej Pt

5. Cennym osiągnięciem rozprawy doktorskiej jest opracowanie metody syntezy nanocząstek złota, o rozmiarach mniejszych niż 5 nm. Otrzymany materiał może być wykorzystywany w wieloskładnikowym bezplatynowym katalizatorze aktywującym w środowisku alkalicznym elektROUTLENIA metanolu. Zastąpienie w katalizatorze platyny złotem jest korzystne ze względu na jego neutralny charakter (brak adsorpcji) do wielu produktów utleniania prostych cząsteczek jak np. CO. Zaproponowana procedura wytwarzania nanokrystalicznego złota, była realizowana w oparciu o proces chemicznej redukcji skompleksowanej soli HAuCl_4 (prekursora), przez heteropolibłękite fosfododekawolframowego. Do mieszaniny reakcyjnej były wprowadzane wielościennie nanorurki węglowe, pełniące podwójną rolę jako nośnik oraz medium obniżającego energię aktywacji zarodkowania nanokrystalitów złota. Efekt preferencyjnej redukcji prekursora na ścianach nanorurek, został wzmocniony jako rezultat ich modyfikacji polarnymi grupami tlenowymi. Efekt ten został osiągnięty w wyniku potraktowania komponenta węglowego roztworami kwasów utleniających. Monowarstwy heteropolianionów fosfododekawolframianowych spełniają funkcję ograniczającą wzrost generowanych nanokrystalitów złota. Po zakończeniu syntezy powierzchnia złota była odblokowywana przez poddanie hydrolizie osadzonej na metalu monowarstwy Na podstawie wyników za pomocą woltometrii cyklicznej doktorantka określiła udział jonów OH^- w mechanizmie elektROUTLENIA CH_3OH .

Pomimo, że do części eksperymentalnej opracowanej bardzo dobrze nie mam większych zastrzeżeń, to jednak podczas czytania pracy nasunęło mi się kilka uwag. Jest to prawie nieuniknione w czasie pisania pracy, kiedy autor musi być jednocześnie redaktorem i wydawcą swojego dzieła, ponadto jest ograniczony czasem i ponaglany terminami. Poniższe uwagi nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę rozprawy.:

- Autorka wielokrotnie porównuje wartości gęstości prądów na różnych elektrodach. W jaki sposób była określana ich powierzchnia?

- Czy ściany nanorurek można nazwać grafenem?

- Praca została napisana dobrym językiem, aczkolwiek czasami są stosowane zwroty żargonowe jak np. „... wysokim sporowaceniem matryc polimerycznych...” (str. 229). Ponadto czasami Autorka posługuje się zbyt skondensowanym tekstem np. zbyt długie zdania w podsumowaniu.

Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że główne zamierzenia postawione w niniejszej rozprawie doktorskiej, zostały spełnione z nadmiarem. W zamieszczonym materiale eksperymentalnym kryje się ogrom ciężkiej pracy. Zakres materiału w rozprawie znacznie

przekracza obecne standardy. Mgr Sylwia Żołądek przedstawiła koncepcje nowych katalizatorów mogących mieć zastosowanie w niskotemperaturowych alkoholowych ogniwach paliwowych, które następnie potwierdziła eksperymentalnie. Ze względu na bardzo ciekawe rezultaty dotyczące ogniw paliwowych będącymi przyszłościowymi elektrochemicznymi źródłami prądu tematyka badawcza dotycząca nowych hybrydowych materiałów elektrokatalitycznych, bazujących na modyfikowanych nanostrukturach złota oraz platyny, powinna być bezwzględnie kontynuowana i rozwijana.

Reasumując mgr Sylwia Żołądek przedstawiła bardzo wartościową, stanowiącą całość pracę, w której teoria i eksperyment wynikające z badań podstawowych mają szansę być aplikowane m. in. w ogniwach paliwowych. Ponadto dużą zaletą pracy jest zastosowanie w eksperymencie wielu uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych obiektów. O oryginalności wyników i ich wartości świadczy fakt ich opublikowania w 5 prestiżowych czasopismach naukowych jak np. *Electrochemical Communications*, *ECS Transactions*, *Electroanalysis* czy *Electrochimica Acta*. Daje to świadectwo o doświadczeniu i dużym zaangażowaniu doktorantki w badanej tematyce.

Mgr Sylwia Żołądek przedstawiła się jako doświadczona eksperymentatorka, умеjąca wybrać odpowiednią metodę badawczą, zaprojektować doświadczenie i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Należy także podkreślić dobrą znajomość i umiejętność stosowania w badaniach nowoczesnych technik fizykochemicznych. Szerokie spektrum zastosowanych w badaniach metod pomiarowych świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych, wszechstronności i nowoczesnym podejściu doktorantki do postawionego problemu badawczego.

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

Ponadto występuję do Rady Wydziału o wyróżnienie pracy biorąc pod uwagę, że rezultaty zamieszczone w recenzowanej rozprawie są bardzo wartościowe oraz innowacyjne. Dotyczą one nowych układów mających zastosowanie jako materiały anodowe oraz jako materiały katodowe do redukcji tlenu w niskotemperaturowych alkoholowych ogniwach paliwowych. Osiągnięcia te stanowią znaczny wkład w światowy rozwój technologii niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Świadczy o tym opublikowanie uzyskanych rezultatów rozprawy w 5 artykułach umieszczonych najlepszych czasopismach naukowych.

