

Warszawa 2014-08-11

Prof. Dr hab. Inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Wojciecha Czerwińskiego zatytułowanej "Platynowe i platynowo-rodowe katalizatory do elektROUTLENIANIA etanolu i glikolu etylenowego w środowisku kwaśnym"

Praca doktorska Pana mgr Wojciecha Czerwińskiego dotyczy badania adsorpcji etanolu i glikolu etylenowego na platynie, rodzie i ich stopach oraz badaniu reakcji elektROUTLENIANIA zaadsorbowanych alkoholi w środowisku kwaśnym. Prace te stanowią podstawę do opracowania technologii i parametrów pracy niskotemperaturowych ogniw paliwowych, w których paliwem byłyby badane alkohole a materiałami katalitycznymi stosowanymi, jako elementy elektrod, platyna, rod i ich stopy.

Zagadnienia związane z konwersją i akumulacją energii stanowią obecnie jeden z najbardziej istotnych problemów badawczych, nad którego rozwiązaniem pracują multidyscyplinarne grupy badawcze złożone z syntetyków, specjalistów z zakresu fizykochemii materiałów i elektrochemików. Ogniw paliwowe obok baterii litowo-jonowych i superkondensatorów są w chwili obecnej najszerzej badanymi układami do bezpośredniej konwersji energii chemicznej w elektryczną. Do najczęściej badanych typów ogniw paliwowych należą ogniw z elektrolitem w postaci polimerowej membrany wykorzystujące,

jako paliwo wodór lub metanol. Coraz częstsze są prace związane z zamianą tych paliw na inne „bogate w wodór” paliwa jak kwas mrówkowy, mrówczan metylu czy etanol.

Wykorzystanie tych nowych paliw wymaga jednak opracowania nowych generacji katalizatorów wykorzystanych głównie w reakcji elektROUTLENIAPIA paliw na anodzie ogniwa paliwowego. Tematyka pracy doktorskiej Pana mgr Wojciecha Czerwińskiego wpisuje się znakomicie w ten nowoczesny nurt badawczy dotyczy, bowiem badania procesów adsorpcji i elektROUTLENIAPIA etanolu i glikolu etylenowego na elektrodzie platynowej, rodowej i elektrodach wykonanych ze stopów obu metali w dość szerokim zakresie składów.

Pracę swoją Pan mgr Wojciech Czerwiński wykonywał w pracowni Pana Prof. Pawła Kuleszy, który jest uznanym w świecie specjalistą z zakresu elektrokatalizy i jej wykorzystania w technologii ogniw paliwowych. W pracy Pana mgr Czerwińskiego widać wyraźnie jak wcześniejsze doświadczenia promotora i całego zespołu badawczego pozytywnie wpłynęły na kształt i zawartość recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Praca doktorska Pana Mgr Wojciecha Czerwińskiego składa się z części literaturowej oraz opisu wyników badań własnych połączonego z ich wnikliwą dyskusją. Autor przedstawia również szczegółowy opis stosowanych technik i metodyk pomiarowych (w tym także samodzielnie opracowanych przez doktoranta), używanych odczynników i metodologię syntezy próbek.

W części literaturowej rozprawy autor wyodrębnia zagadnienia związane z opisem ogniw paliwowych, ich podziałem ze względu na temperaturę działania oraz stosowany elektrolit oraz zagadnienia związane z procesami elektROUTLENIAPIA alkoholi w ogniwach paliwowych. Osobny rozdział poświęca doktorant na omówienie zagadnień związanych ze stosowanymi w pracy technikami badawczymi, woltamperometrią cykliczną, chronoamperometrią i skaningową mikroskopią elektronową.. Ta część pracy napisana jest przejrzysto i w sposób „przyjazny” dla czytelnika. Nie można się jednak oprzeć wrażeniu,

że całość pracy pisana była pośpiesznie i autor nie uniknął szeregu nieścisłości literowych i nomenklaturowych.

W kolejnych rozdziałach pracy Pan mgr Czerwiński omawia zagadnienia związane z prowadzeniem eksperymentów składających się na materiał doświadczalny rozprawy doktorskiej. W tej części za szczególnie istotne osiągnięcie doktoranta uważam opracowanie metody elektrochemicznej typu stripping pozwalającej na ocenianie ilości zaadsorbowanego alkoholu oraz badaniu, jaka ilość adsorbatu bierze udział w kolejnych etapach reakcji elektROUTLENIANIA. Szczegółowy opis zaproponowanej przez autora metody znajduje się na stronach 53-56 rozprawy. Zdaniem recenzenta jest to bardzo prosta metodyka, wykorzystująca dwie wymienione wyżej techniki elektrochemiczne pozwalająca na uzyskanie cennych informacji badawczych, które inni zdobywają przy zastosowaniu kosztochłonnnych metod analizy powierzchni. Opracowanie tej metodyki i jej pozytywną weryfikację w pracy doktorskiej uważam za największe osiągnięcie doktoranta.

Część doświadczalna pracy obejmuje badania adsorpcji i elektROUTLENIANIA etanolu i glikolu etylenowego z wykorzystaniem katalizatorów i metodyk opisanych wcześniej w części eksperymentalnej. W wyniku przeprowadzonych prac doktorant stwierdził, że adsorpcja alkoholi prowadzi do powstawania dwóch rodzajów produktów: łatwo ulegających utlenieniu i trudno utlenialnych. Podział wynika z łatwości rozerwania wiązania C-C w wyniku reakcji elektrokatalitycznej. W przypadku zastosowania rodu, jako katalizatora nie obserwuje się żadnych reakcji elektROUTLENIANIA alkoholi. Natomiast dodatek rodu do katalizatora platynowego zwiększa efektywność defragmentacji łańcucha alkoholu, co w pewnym zakresie stężeń rodu w stopie prowadzi do uzyskania 100% produktu łatwo utlenialnego. Efekt ten jest o wiele bardziej widoczny w przypadku glikolu etylenowego, co autor wiąże z mniejszą energią wiązania C-C w tym związku w porównaniu z etanolem. Prowadzono również prace doświadczalne z katalizatorami o powierzchni częściowo



zaadsorbowanej wodorem. W tym wypadku w wyniku adsorpcji alkoholu uzyskiwano jedynie produkt trudno utlenialny.

Można, więc stwierdzić, że prowadzone badania wykazały przydatność stopu platyna-rod w reakcjach elektrokatalitycznego utleniania alkoholi w ogniwie paliwowym. Z badanych związków lepszym paliwem okazał się glikol etylenowy.

Poza wspomnianymi wcześniej błędami edycyjnymi wysoko oceniam zawarty w pracy materiał doświadczalny jak również sposób jego przedstawienia i przeprowadzoną dyskusję wyników. Chciałbym w tym miejscu zasygnalizować pewne zagadnienia, do którego doktorant odniósłby się w trakcie publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Energia wiązania O-H jest znacznie mniejsza od energii wiązania C-C. Jedna cząsteczka glikolu etylenowego zawiera dwie grupy OH a więc dwa razy więcej łatwo dostępnego wodoru w porównaniu do etanolu. Jak ewentualne rozerwanie (o ile zachodzi w badanych przez autora warunkach) wiązania O-H może wpłynąć na uzyskane przez doktoranta wyniki opisujące adsorpcję i elektROUTLENIANIE alkoholi?

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pana mgr Wojciecha Czerwińskiego spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.

PROREKTOR  
Politechniki Warszawskiej  
  
prof. dr hab. inż. Władysław Wierzbicki

### **Recenzja pracy doktorskiej Pana Wojciecha Czerwińskiego**

Tytuł pracy: Platynowe i platynowo rodowe katalizatory  
do elektROUTLENIANIA etanolu i glikolu etylenowego w środowisku kwaśnym

Przedłożona przez Pana Wojciecha Czerwińskiego praca doktorska zawiera 153 strony tekstu, w tym 152 odnośniki i 77 rysunków. Praca jest napisana w sposób tradycyjny. Zawiera wstęp zakończony celem pracy, część literaturową o długości 40 stron, opis warunków eksperymentów i trzy rozdziały z wynikami. Praca doktorska kończy się podsumowaniem i streszczeniem.

Pierwszy rozdział części literaturowej poświęcony jest ogniowom paliwowym. Doktorant przedstawia krótką historię tych ogniów i charakteryzuje ważniejsze ich typy. Trochę niezręcznie w tym rozdziale Doktorant porównał ogniwo paliwowe do *perpetuum mobile*. Użył tutaj znaczenia muzycznego tego terminu, jednak jego znaczenie fizyczne nie pasuje do sytuacji ciągłego dostarczania surowców i odbierania produktów. Niezręcznością jest również podawanie w Tabeli 1 ilości elektronów i wartości zmian entalpii i  $\Delta G$  na jeden atom paliwa. Trzeba jednak przyznać, że opis ogniów wykonany został wnikliwie. Rozdział został zakończony listą istotnych problemów wymagających rozwiązania przed masowym uruchomieniem produkcji ogniów paliwowych oraz zestawieniem zalet i wad poszczególnych typów ogniów paliwowych.

Rozdział drugi jest bliższy tematyce pracy doktorskiej i opisuje elektrochemiczne dylematy związane z elektROUTLENIANIEM paliw organicznych na potrzeby niskotemperaturowych ogniów. Doktorant zaczyna od metanolu. Następnie przechodzi do etanolu i glikolu etylenowego. Te dwa ostatnie paliwa są głównymi obiektami badań w rozprawie doktorskiej Pana Czerwińskiego. W kolejności Doktorant omawia procesy elektrokatalizy.

Ukierunkowanie jest tutaj na procesy elektROUTLENIANIA paliw i na katalizatory sporządzone ze stopów dwu- i trójskładnikowych. Może niezbyt jasne przy opisie aktywnych produktów przejściowych jest sformułowanie „tlen pochodzący z aktywacji cząsteczek wody”.

W ostatniej części literaturowej Pan Czerwiński przedstawił wykorzystane przez siebie przyrządy i metody. Omówił woltamperometrię cykliczną, chronoamperometrię i skaningową mikroskopię elektronową. Ponieważ cykliczna woltamperometria była podstawową techniką użytą w badaniach, można było ją nieco dogłębniej przedstawić i omówić.

Część doświadczalna rozpoczyna się od opisu preparacji i przygotowania elektrod, ułożenia układu eksperymentalnego i przeanalizowania optymalnych warunków eksperymentów elektrochemicznych. Przedstawione są również użyte aparaty i instrumenty oraz stosowane odczynniki chemiczne. W kolejności Autor przechodzi do scharakteryzowania morfologicznego i elektrochemicznego otrzymanych elektrod platynowych. Dużą wagę przykładu do wyznaczenia stopnia rozwinięcia powierzchni platyny. W tym celu wykorzystuje pomiar ładunku utlenienia zaadsorbowanego wodoru. Doktorant próbował również wykorzystać do tego celu adsorpcję CO, ale prowadziło to do zbyt dużych błędów. Podobnie postępował z elektrodą rodową otrzymaną przez elektroosadzenie rodu na złocie. Tutaj próby wykorzystania adsorpcji tlenku węgla prowadziły do jeszcze większych błędów. Wydaje się, że i tak wyznaczenie powierzchni rzeczywistej elektrody rodowej z pola pod pikiem adsorpcji wodoru jest łatwe. Dobrze byłoby tu oszacować błąd pomiaru.

W elektrochemicznych badaniach glikolu etylenowego adsorpcja tego związku na powierzchni elektrody ma duże znaczenie. Doktorant bardzo wnikliwie opisał otrzymane woltamperogramy i chronoamperogramy. Jedynie rys. 2\_9 trochę komplikuje obraz, gdyż zawiera niepotrzebny szum numeryczny. Bardzo ciekawy jest wpływ potencjału adsorpcji glikolu etylenowego na prądy utleniania mierzone na platynie. Tu mam pytanie: Czy krzywa ładunku utleniania glikolu pokazana na rys. 2\_13 została dopasowana metodą najmniejszych kwadratów? Dyskusja wyników otrzymanych dla platyny jest moim zdaniem bardzo rzetelna. Dla mnie najciekawszym wynikiem jest, że największa wartość elektronów na zaadsorbowane indywiduum (eps): 3,9 – 4,2 pojawia się dla produktów powstających nie tylko przy potencjałach skrajnie dodatnich, ale również tam, gdzie elektroda pokryta jest wodorem.

W kolejnym rozdziale opisane są procesy elektROUTLENIANIA etanolu na elektrodzie platynowej. Badania prowadzone są podobne do tych dla glikolu etylenowego; może nawet wnikliwiej. Doktorant starał się porównać elektROUTLENIANIE glikolu i etanolu. Było ewidentne, że różnice powstaną, bo glikol posiada dwie grupy funkcyjne symetrycznie rozłożone. Przedstawione porównanie jest interesujące. Szereg aspektów adsorpcji i

utleniania jest dla glikolu i etanolu podobne. Sprawa identyfikacji adsorbatów nie była łatwa. Doktorant podobnie jak w części glikolowej operuje często terminami typu adsorbat łatwiej lub trudniej utleniały oraz jednowęglowy produkt adsorpcji. Ostateczny mechanizm utleniania etanolu przedstawia bardzo ostrożnie. Duża różnica między etanolem i glikolem, na niekorzyść etanolu, istnieje w wartości współczynnika eps. Dla etanolu jest to 1,7 – 2,1.

Kolejny rozdział w pracy doktorskiej Pana Czerwińskiego poświęcony jest porównaniu elektrosorpcji glikolu etylenowego i etanolu na elektrodzie rodowej. Wyniki uzyskane dla etanolu były raczej mało perspektywiczne. Doktorant wyciągnął prawidłowe wnioski, że etanol nie ulega ani elektrosorpcji ani utlenianiu na elektrodzie rodowej. Były pewne nadzieje, że z glikolem będzie łatwiej. Ale eksperymenty wykazały, że również elektrosorpcja i elektROUTLENIANIE glikolu praktyczne nie zachodzi na powierzchni rodu.

W tym punkcie pojawiło się pytanie, jak zachowują się stopy Pt-Rh. Doktorant zaczął od glikolu etylenowego. Dodatkową zmienną był tu skład stopu. Doktorant ograniczył się do trzech bardzo różnych stechiometrii. Zgodnie z oczekiwaniami, wpływ składu stopu był znaczny. Ciekawym wynikiem jest fakt, że już dwudziestoprocentowa zawartość rodu powodowała znaczny spadek wartości eps, chociaż można było z krzywych również wnioskować, że na stopach Pt-Rh zaadsorbowany glikol etylenowy w całości ulega defragmentacji na produkty jednowęgłowe.

Ostatnim zagadnieniem badawczym było zbadanie elektrosorpcji etanolu na stopach Pt-Rh. Doktorant wykazał, że szybkość adsorpcji etanolu na powierzchni stopu jest wyraźnie wolniejsza w porównaniu do platyny, chociaż ostateczny efekt zateżnienia jest podobny. Wszystkie aspekty elektROUTLENIANIA etanolu na elektrodach stopowych wyglądały gorzej w porównaniu do glikolu etylenowego. Zaadsorbowany alkohol tylko częściowo ulegał defragmentacji na tzw. produkty jednowęgłowe. Rod nie wykazywał synergistycznego wpływu na właściwości katalityczne platyny.

W podsumowaniu swoich kolejnych badań Doktorant często argumentuje, że łatwiejsza defragmentacja cząsteczek glikolu na jednowęgłowe indywidua ma związek z mniejszą energią wiązania C-C. Ta różnica wynosi właściwie tylko 6 kJ/mol. Ciekawe, czy rzeczywiście taka mała różnica pełni tutaj kluczową rolę.

Pan Wojciech Czerwiński jest współautorem jednej publikacji w *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Trochę wartość pracy doktorskiej obniża spora liczba błędów typu edytorskiego.

Moim zdaniem praca badawcza, jaką wykonał Doktorant spełnia wymagania stawiane  
pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pana Czerwińskiego do publicznej dyskusji  
nad rozprawą.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, cursive letters that appear to be 'M. Czerwiński'.