
Prof. dr hab. Marcin Opałło

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa
Tel.+(48 22) 343 31 09
E-mail: mopallo@ichf.edu.pl

Warszawa 05.08.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej

**„Zależności pomiędzy właściwościami elektronowymi i katalitycznymi platyny
w reakcjach utleniania małych cząsteczek organicznych”**

mgr Justyny Piwowar

z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Przedmiotem recenzowanej rozprawy są zależności pomiędzy właściwościami elektronowymi i elektrokatalitycznymi platyny w stosunku do dwóch stosunkowo dobrze zbadanych i istotnych z praktycznego punktu widzenia np. zastosowania w ogniwach paliwowych, reakcji: elektROUTLENIANIA etanolu i kwasu mrówkowego. Ten wybór ma sens, ponieważ te reakcje łączy ten sam produkt przejściowy – tlenek węgla i produkt całkowitego utleniania – ditlenek węgla. Szczególną cechą badań przeprowadzonych przez Doktorantkę jest to, że nie ograniczyła się do technik elektrochemicznych i wykorzystała spektrometrię mas do określenia składu produktów. Jest to istotne ze względu na poszukiwanie katalizatora, na którym utlenienie etanolu czy kwasu mrówkowego jest całkowite. Ponadto do zrealizowania celu rozprawy niezbędne było określenie właściwości elektronowych badanych próbek co zdecydowało o przeanalizowaniu licznych eksperymentów wykonanych metodą rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów.

Promotorem rozprawy był dr hab. Adam Lewera – lider grupy badawczej „Kataliza i fizykochemia powierzchni” zajmującej się procesami katalitycznymi na powierzchni metali z grupy platynowców, a szczególnie zależnościami pomiędzy właściwościami powierzchniowymi metali i ich właściwościami katalitycznymi. Niewątpliwie recenzowana rozprawa mieści się w centrum jego zainteresowania.

Motywacja badań przeprowadzonych przez Doktorantkę jest oczywista. Obydwa badane procesy wydają się świetnie nadawać do konwersji energii, ale ich zastosowanie w komercyjnych urządzeniach nadal napotyka na poważne przeszkody. Według Doktorantki ich przewyciężeniu może pomóc lepsze zrozumienie mechanizmu reakcji na katalizatorach platynowych domieszkowanych innymi metalami szlachetnymi np. znalezienie korelacji pomiędzy ich właściwościami elektronowymi a wydajnością reakcji. Można by zapytać czy to rzeczywiście wystarczy, ze względu na liczne inne czynniki jakie wpływają na wydajność procesu katalitycznego. Dodajmy do tego jeszcze wspomniany przez mgr Piwowar czynnik szczęścia. Ciekaw też jestem opinii Doktorantki na temat zastosowania do badanych reakcji katalizatorów nie zawierających metali szlachetnych.

Doktorantka postawiła dobrze sformułowane pytania badawcze, a wybór badanych układów nie budzi wątpliwości, poza tym, że katalizator platynowo-rodowy jest w postaci nanocząstek, a katalizator platynowo-złoty w postaci cienkiej warstwy niecałkowicie pokrywającej podłoże elektrodowe. To od razu rodzi pytanie na ile różnica w morfologii katalizatorów ma wpływ na uzyskane wyniki i ich dyskusję.

Rozprawa została przygotowana w formie nieco odbiegającej od standardowej, co czyni jej lekturę przyjemniejszą. Rozpoczyna się ona od obszernego streszczenia w dwóch wersjach językowych, które bardzo dobrze oddaje jej zawartość. Po nim następuje rozdział niesłusznie zatytułowany „Wstęp teoretyczny” skoro dużą jego część stanowi omówienie literatury przedmiotu, w tym opisu wyników licznych eksperymentów. Doktorantka przedstawia w nim motywację swoich badań, a następnie opisuje czynniki wpływające na aktywność katalityczną metali, ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości elektronowych. Zwraca uwagę na zastosowanie modelu pasma d do opisu tych właściwości i sposoby modyfikacji tego pasma. Podaje liczne przykłady zależności parametrów charakteryzujących właściwości katalityczne metali od położenia środka ciężkości pasma d przywołując model Norskova. Wprowadza to dobrze w tematykę rozprawy,

ponieważ tego typu zależności Doktorantka wykorzystuje w analizie wyników. Autorka stawia trzy pytania badawcze, przy czym w świetle opublikowanych prac drugie pytanie można uznać za retoryczne. Uzasadnieniem wyboru metalu, którym domieszkowana jest platyna jest, zgodnie z tym co napisała Doktorantka, brak aktywności katalitycznej w badanych reakcjach. Warto było wspomnieć o doniesieniu literaturowym wskazującym na aktywność katalityczną złota, będącego podłożem na którym osadzono nanocząstki Pt/Rh, w reakcji utleniania kwasu mrówkowego (patrz ChemPhysChem 6(2005)2597). Również ostatnio pokazano, że możliwe jest takie przygotowanie powierzchni rodu, aby zachodziło na niej elektrokatalityczne utlenianie etanolu (Nano-Micro Small 20(2024)2306221). Wreszcie warto było wspomnieć o doniesieniu na temat całkowitego utleniania etanolu na nanokostkach Pt dekorowanych atomami Rh (PNAS 119(2022)e2112109119). Następnie Doktorantka omawia wcześniejsze publikacje dotyczące wybranych przez siebie układów i inne prace istotne dla swojego obszaru badań, zwracając uwagę na zawarte w nich niejasności. W tej części rozprawy zabrakło mi przedstawienia równań reakcji utleniania etanolu. Nie rozumiem też dlaczego reakcję 2 Autorka określa jako reorganizację? Na samym końcu tego rozdziału (str. 40) Doktorantka pisze, że celem pracy jest wskazanie czy za efekt synergii w utlenianiu HCOOH na Au/Pt odpowiedzialny jest czynnik geometryczny czy elektronowy. Czy jest to możliwe, skoro długość złącza Au/Pt nie jest kontrolowana (patrz dalej).

Podsumowując, omówione wyżej części rozprawy stanowią dobre wprowadzenie do omówienia wyników i ich dyskusji. Postawione pytania badawcze na pewno mają swoje uzasadnienie we wcześniejszej literaturze przedmiotu, a także z punktu widzenia zastosowania tych reakcji do konwersji energii.

W kolejnych rozdziałach Doktorantka opisuje wykorzystane metody badawcze. Jest zrozumiałe, że omawiając metody elektrochemiczne prezentuje woltamperogram cykliczny elektrody platynowej, na którym według Autorki dwie pary pików przy niższych potencjałach są związane z adsorpcją i desorpcją protonów. Dalej omawiając wyznaczenie powierzchni aktywnej opisuje te same sygnały jako odpowiadające desorpcji wodoru (np. str. 49). Czy to rzeczywiście wszystko jedno? Chciałbym też zwrócić uwagę, że wbrew temu co pisze Doktorantka kierunek przemiatań potencjałem nie determinuje tego czy na elektrodzie zachodzą reakcje redukcji czy utlenienia (patrz str. 43).

Kolejną omawianą w tym rozdziale techniką jest różnicowa elektrochemiczna spektrometria mas, kluczowa w prowadzonych badaniach. Wprowadza to dobrze czytelnika do opisu wyników badań. Byłby jednak bardziej zrozumiały gdyby na wykresach na rys 23 i 24 była także przedstawiona zależność potencjału od czasu. Trochę mnie zdumiało początkowe użycie teflonowego naczynia skoro dobra rozpuszczalność tlenu w tym materiale jest powszechnie znana. Ostatnią omawianą techniką jest rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, która posłużyła doktorantce do określenia właściwości elektronowych badanych próbek a w szczególności do analizy pasma d. Natomiast zauważyłem brak opisu skaningowej mikroskopii elektronowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej również wykorzystanej w prowadzonych badaniach.

Podsumowując, uważam, że wybrane techniki wydają się właściwe z punktu widzenia znalezienia odpowiedzi na postawione pytania badawcze a przedstawiony opis świadczy o ich zrozumieniu przez Doktorantkę.

Kolejną częścią rozprawy jest opis wyników i ich dyskusja, niezbyt szczęśliwie zatytułowany „Część eksperymentalna”. Najpierw Doktorantka omawia syntezę i morfologię nanocząstek PtRh oraz ich skład powierzchniowy. Stwierdzenie o powtarzalności morfologii nie jest niestety poparte dowodami (np. obrazami SEM), które powinny się pojawić w tej części rozprawy. Detekcja końca syntezy nanocząstek odwołuje się do koloru mieszaniny reakcyjnej. Szkoda, że Doktorantka nie umieściła jej zdjęć. Z opisu syntezy nie wynika, który z zaobserwowanych kolorów odpowiada któremu metalowi. Nie jest też jasne jak Doktorantka oceniła temperaturę, w której redukują się związki platyny. Nasuwa się pytanie: dlaczego dalej podgrzewano zawiesinę i utrzymywano ją w 110°C przez 10 min. Jaka była wydajność syntezy nanocząstek?

Badania nanocząstek PtRh metodami mikroskopowymi są słabo udokumentowane. Na obrazach TEM nie pokazano jak wyznaczono średnicę konkretnych nanocząstek. Nie podano jak wyznaczono średni rozmiar nanocząstek i nie wiadomo czy skład nanocząstek ma wpływ na ten parametr. Brakuje statystyki (oś y na wykresie z rys. 50 jest nieopisana). Wreszcie trudno mi się zgodzić, że dyspersja nanocząstek jest „wąska”. Na rys. 51 skala jest ledwo czytelna, a wbrew opisowi w tekście obraz F nie jest obrazem o największym powiększeniu. Zgodnie z opisem obrazu C i F są w tej samej skali, co wydaje się niemożliwe. I doprawdy nie

wiem jak na podstawie oszacowanego rozmiaru agregatu (obraz E, opis obszaru zaznaczonego prawie nieczytelny) Doktorantka oszacowała rozmiar nanocząstki na 5 nm? Razi również pokazanie analizy TEM nanocząstek platynowych a analizy SEM rodowych. To jak porównywanie jabłek z gruszkami. Przecież rodzajów nanocząstek było tylko kilka i można było zamieścić obrazy SEM i TEM ich wszystkich. Na tej podstawie przedstawionych obrazów trudno jednoznacznie określić ich kształt jako kulisty. Doktorantka stwierdziła, że różnica składu ocenionego metodą XPS i spektrometrii mas po roztworzeniu nanocząstek (Tabela 8) świadczy o powierzchniowej segregacji platyny. Niestety nie podaje błędów stosowanych metod. I nasuwa się pytanie: skąd wiadomo, że otrzymane nanocząstki mają naturę stopu? Trudno mi też się zgodzić, że woltamperometria jest metodą badania składu powierzchniowego próbek. Co najwyżej jakościowo pokazuje efekt wpływu składu powierzchni na powierzchniowe procesy elektrodowe (Rys. 53). Natomiast bardzo interesujący jest eksperyment pokazujący wpływ zakresu potencjału przemiatań na kształt woltamogramu elektrody modyfikowanej nanocząstkami PtRh (Rys. 54). Ciekaw jestem czy taki efekt już odnotowano w literaturze i na jakiej podstawie Doktorantka sądzi, że jest to związane z rozpuszczaniem rodu.

Kolejne rozdziały rozprawy są poświęcone elektroutlenianiu etanolu na nanocząstkach Pt/Rh. Doktorantka stwierdza, że w miarę wzrostu zawartości platyny rośnie ilość wytworzonych w procesie utleniania produktów takich jak aldehyd, kwas octowy i ditlenek węgla. Ten ostatni wynik, jak pisze, jest sprzeczny z doniesieniami literaturowymi i Autorka podchodzi do niego z dużą ostrożnością. Wydaje mi się, że ten efekt można by dobrze zilustrować zależnością ładunku anodowego od ładunku rejestrowanego przez detektor DEMS. Jestem też ciekaw jaka jest przyczyna histerezy widocznej na woltamogramach przy wysokich potencjałach (rys. 55) i dlaczego zakres potencjałów woltamogramu dla elektrody modyfikowanej nanocząstkami rodu jest nieco większy? Doktorantka podjęła udaną próbę analizy ilościowej produktów reakcji utleniania etanolu. Na tej podstawie wnioskuje, że istotnym etapem procesu utleniania jest adsorpcja CO powstałego w wyniku adsorpcji etanolu i jego reorganizacja. Wniosek dotyczący braku wpływu Rh na wydajność tworzenia CO₂ sprowokował Doktorantkę do głębokiej analizy danych literaturowych, czemu należy tylko przyklasnąć. Próbując skorelować właściwości katalityczne z właściwościami elektronowymi nanocząstek Pt/Rh, Doktorantka

znalazła w przypadku najprostszej reakcji - wytwarzania aldehydu octowego korelację ze środkiem ciężkości pasma d. Ciekawa jest też dyskusja zmian potencjału utleniania CO w kontekście właściwości elektronowych nanocząstek Pt/Rh.

W kolejnych rozdziałach Doktorantka opisuje wyniki badań utleniania kwasu mrówkowego i etanolu na elektrodzie Pt pokrytej warstwą Au. W tym celu podjęła próby syntezy nanocząstek złożonych z tych dwóch materiałów. Jednak nie wykorzystwała ich jako katalizatorów m. in. ze względu na znaczne różnice pomiędzy ich składem powierzchniowym i nominalnym oraz efekt starzenia, co zostało dobrze udokumentowane. W związku z tym zaproponowała wykorzystanie platyny pokrytej (jak się okazuje niecałkowicie) cienką warstwą złota, co wydaje się dobrym wyborem. Jednak jako dokumentację uzyskanych próbek Autorka przedstawia jedynie obraz SEM platyny pokrytej jak to określiła „grubą warstwą złota”. Pytanie: co to znaczy „grubą” i jak wyglądały próbki użyte w eksperymentach voltametrycznych? Czy też były częściowo pokryte złotem? To z kolei w mojej opinii pomogłoby lepiej symulować widma XPS. Obecność złota ma wpływ na kształt voltamogramów, przy czym nie zgadzam się ze stwierdzeniem Doktorantki, że jest to źródło informacji o morfologii warstw.

Na podstawie przebiegu krzywych voltametrycznych znormalizowanych na powierzchnię platyny (rys. 92), Doktorantka stwierdziła, że składniki katalizatora wykazują efekt synergii w reakcji utleniania kwasu mrówkowego. Zastanawiam się czy nie bardziej poprawne byłoby analizowanie wielkości ładunku w funkcji składu powierzchni. Efektu synergii nie obserwuje się w przypadku utleniania etanolu, ale ten wniosek Doktorantka wysnuwa na podstawie nieznormalizowanych voltamogramów. Ciekawe dlaczego? Zastanawia mnie jaka w tych reakcjach jest rola złącza trzech faz Au|Pt|elektrolit (patrz wyżej) i czy można jej udział pominąć?

Na podstawie widm XPS Doktorantka wnioskuje, że wzrost zawartości złota powoduje wzrost energii środka ciężkości pasma elektronów d. Ten wynik jak i inne oszacowane właściwości elektronowe układu Au/Pt Doktorantka analizowała w kontekście danych literaturowych, co nie wydaje się trywialne, ze względu na ich rozbieżność. Autorka wnioskuje o istotnej roli efektu elektronowego w utlenianiu HCOOH, ale dwa zdania dalej stwierdza, że korelacja właściwości katalitycznych i elektronowych niekoniecznie oznacza związek przyczynowo skutkowy (str. 192). To

prawda, ale jak jest w tym przypadku? Dalej zresztą Doktorantka kwestionuje wykorzystywanie parametru środka ciężkości pasma d do analizy aktywności katalitycznej.

Rozprawę kończy podsumowanie, w którym Doktorantka z dużym dystansem podchodzi do najważniejszych wyników opisanych w rozprawie. Ciekaw jestem, który z nich uważa za najważniejszy. Lektura podsumowania skłania do stwierdzenia, że nawet w przypadku względnie prostych układów interpretacja efektu składu katalizatora jest bardzo trudna, co z kolei utrudnia jego. Czyżbyśmy byli nadal skazani na czysto empiryczne podejście wymagające ogromnej liczby eksperymentów bądź zastosowanie wysokowydajnych metod przesiewowych, których raczej się nie nadają przy takim sposobie przygotowania materiałów katalitycznych?

Edycja rozprawy jest dość staranna. Czyta się ją dobrze, w czym pomaga w tym jej przejrzysty układ, a także powiązanie części literaturowej z doświadczalną. Doktorantka w niewielu miejscach używa żargonu, a anglicyzmy (np. „dokonując akwizycji narzucanej wartości potencjału” na str. 55, „supernatant” na str. 87) czy też dosłowne tłumaczenie „wanna ultradźwiękowa” (str. 45) pojawiają się rzadko. Znalazłem też kilka niezręczności językowych, np. na str. 49 „Zaobserwowanie ewentualnego nachylenia woltamperogramu w stronę ujemnych prądów przy niższych potencjałach...”. Nie wiem co Autorka miała na myśli pisząc o jednorazowych złotych blaszkach. Ważniejsze, że Autorka w wielu miejscach rozprawy pisze o korelacji właściwości elektronowych z katalitycznymi, a jest chyba odwrotnie. Autorka w opisie woltamogramów często posługuje się określeniem „prąd faradajowski” Czy to znaczy, że pozostałe składniki prądu zostały odjęte? Określenie „nanocząstkowy stop” jest dla mnie nie do uzasadnienia.

Grafika rozprawy jest dość staranna, ale jakość niektórych obrazów mikroskopowych pozostawia do życzenia, o czym pisałem wyżej. Na rysunkach 13 i 14 brakuje opisu osi x a brak strzałek ilustrujących kierunek zmian potencjału na woltamogramach przedstawionych na rys. 64 utrudnia ich zrozumienie. Sposób prezentacji wyników liczbowych jest dość klarowny, przy czym Tabela 7 jest zbędna, ponieważ wszystkie zawarte w niej dane są zamieszczone są w tabeli 8.

Chociaż Doktorantka nie podaje informacji o opublikowaniu zaprezentowanych w rozprawie wyników, zauważyłem, że przynajmniej niektóre z nich zostały już

przedstawione w dwóch pracach opublikowanych w dobrych elektrochemicznych czasopismach *Electrochimica Acta* i *Journal of Electroanalytical Chemistry*, czyli już przeszły sito recenzenckie.

Niewątpliwie rozprawa doktorska mgr Justyny Piwowar zawiera istotne elementy nowości naukowej i przyczyni się do lepszego poznania mechanizmu reakcji elektroutleniania kwasu mrówkowego i etanolu jednocześnie pokazując jak trudna jest interpretacja wpływu materiału elektrody na reakcje elektrodowe prostych związków organicznych. Projekt badań przeprowadzonych przez Doktorankę jest bardzo dobrze osadzony w kontekście literatury przedmiotu, a dyskusja jest prowadzona w kontekście danych literaturowych, które poddane zostały krytycznej analizie. Takie podejście jest dzisiaj rzadkością, nawet w pracach opublikowanych w renomowanych czasopismach. W tym kontekście nie waham się określić dojrzałości naukowej Doktorantki jako ponadprzeciętnej na tym etapie.

Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska „Zależności pomiędzy właściwościami elektronowymi i katalitycznymi platyny w reakcjach utleniania małych cząsteczek organicznych” spełnia wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie mgr Justyny Piwowar do dalszych etapów przewodu doktorskiego.