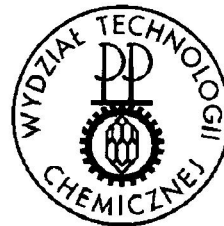




**Dr hab. inż. Grzegorz Łota**

Politechnika Poznańska  
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej  
Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
T: +48 61 665 21 59 F: ++48 61 665 25 71  
E - mail: [grzegorz.lota@put.poznan.pl](mailto:grzegorz.lota@put.poznan.pl)



Poznań, 10.02.2019 r.

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Pana mgr. Michała Soszko**

**„Właściwości elektrochemiczne stopów platyny z palladem i rutenem oraz ich aktywność katalityczna w reakcji elektro-utleniania metanolu”**

### Wstęp

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Przemysłowej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Andrzeja Czerwińskiego. Tematyka dysertacji dotyczy wytworzenia i zastosowania trzyskładnikowych stopów platyna-pallad-ruten (PtPdRu) jako potencjalnych katalizatorów anodowych w ogniwie paliwowym z bezpośrednim utlenianiem metanolu (DMFC). Miniaturyzacja elektroniki przenośnej, a także przemysł motoryzacyjny rozwijający się w kierunku produkcji samochodów o zasilaniu hybrydowym i elektrycznym, wymusił w ostatnich trzech dekadach gwałtowny rozwój chemicznych źródeł prądu. Dlatego też, 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. Warto dodać, że badania nad poszukiwaniem nowych typów katalizatorów do niskotemperaturowych ogniw paliwowych są od lat prowadzone w Zespole profesora Andrzeja Czerwińskiego.

## Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa została przedłożona w formie opracowanego maszynopisu i jest napisana w sposób tradycyjny. Obejmuje 247 stron i podzielona jest na dwie części, które zawierają 113 rysunków i zdjęć, 18 tabel i 293 pozycje literaturowe. 13 pierwszych stron stanowi: strona tytułowa, podziękowania, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis treści. Kolejne 234 strony to: wstęp, część literaturowa, część doświadczalna, podsumowanie i wnioski, oraz literatura. Część literaturowa i część eksperymentalna została przedzielona jednostronicowym rozdziałem pt. „Cel i zakres pracy”. Dodatkowo Autor zamieścił dorobek naukowy w postaci informacji o publikacjach, w których jest współautorem, udziale w konferencjach naukowych, udziale w projektach badawczych oraz stypendiach i nagrodach.

W części literaturowej Autor skupił się na dwóch tematach związanych z właściwościami metali szlachetnych oraz na ogniwach paliwowych. W pierwszej części Pan Soszko bardzo szczegółowo opisał właściwości platyny, palladu i rutenu. Omówione zostały właściwości elektrochemiczne platyny, ze szczególnym uwzględnieniem sorpcji i desorpcji wodoru oraz tlenu, a także zostało opisane zjawisko elektrochemicznej „korozji” platyny w środowisku wodnym. Następnie Doktorant opisał właściwości elektrochemiczne palladu i rutenu oraz skupił się na właściwościach elektrochemicznych stopów dwu i trójskładnikowych metali szlachetnych. W dalszej części Autor opisał mechanizm utleniania metanolu na platynie oraz stopach metali szlachetnych. Zwrócił szczególną uwagę na proces „zatrucia” katalizatora platynowego przez zaadsorbowane cząsteczki CO oraz przedstawił możliwość zniwelowania tego procesu przez użycie stopów dwu i trójskładnikowych z platyną. Ostatnim tematem podjętym przez Doktoranta w pierwszej części wstępu literaturowego był proces elektroosadzania metali szlachetnych i stopów z kąpeli galwanicznych oraz otrzymywanie nanodrobin katalitycznych w wyniku chemicznej redukcji. W drugiej części rozdziału Pan Soszko przedstawił rys historyczny dotyczący ogniw paliwowych a następnie

skupił się na ogniwie paliwowym z bezpośrednim utlenianiem metanolu (DMFC). W dalszej części opisał katalizatory oraz nośniki katalizatorów stosowane w ogniwach paliwowych typu DMFC.

Po opisanu celu i zakresu pracy Doktorant przeszedł do części doświadczalnej dysertacji. Na początku przedstawił sposób otrzymywania trójskładnikowych stopów PtPdRu na sadzy Vulcan XC-72R stosując  $\text{NaBH}_4$  jako reduktor oraz opisał sposób nanoszenia wytworzonego katalizatora z nośnikiem na elektrodę z węgla szklanego. Następnie Autor bardzo szczegółowo opisał techniki eksperymentalne stosowane w pracy. Opisane zostały metody elektrochemiczne takie jak woltamperometria cykliczna, metoda potencjostatyczna oraz użycie elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. W tej części przedstawiono również sposób wykorzystania wytworzonego trójskładnikowego katalizatora w ogniwie paliwowym wodorowo – tlenowym z membraną polimerową oraz w ogniwie paliwowym z bezpośrednim utlenianiem metanolu. Następnie skupiono się na opisie technik spektroskopowych.

Rozdział „Prezentacja i dyskusja wyników badań własnych” Pan mgr Soszko podzielił na 4 podrozdziały. W pierwszym podrozdziale Doktorant przedstawił bardzo szczegółowe badania związane z analizą właściwości elektrochemicznych rutenu wykorzystując elektrochemiczną mikrowagę kwarcową. Badania umożliwiły Autorowi przedstawienie możliwych mechanizmów zjawisk zachodzących na powierzchni elektrody rutenowej związanych z adsorpcją i desorpcją wodoru oraz przedstawienie formowania się warstwy tlenkowej w zależności od zmiany granicznego potencjału anodowego. Dodatkowo zostały przedstawione zmiany dotyczące elektro-rozpuszczalności powierzchni rutenu. W kolejnym rozdziale, Doktorant przedstawił badania dotyczące stopów PtPdRu. W pierwszej kolejności zaprezentowane zostały badania współstrącania metali szlachetnych na elektrochemicznej mikrowadze kwarcowej dla 3 kąpeli galwanicznych o różnym składzie molowym  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3$  oraz  $\text{PdCl}_2$ . Następnie wykonane zostały badania spektroskopowe w celu określenia struktury i morfologii

powstałych stopów. W dalszej kolejności autor przedstawił badania związane z osadzaniem monowarstwy miedzi na powierzchni stopów w celu oszacowania rzeczywistego wymiaru depozytów trójskładnikowych stopów. Ostatnia część podrozdziału związana była z badaniami formowania się tlenków na powierzchni stopów, roztworzeniem powierzchni metalicznej w zależności od zmiany granicznego potencjału anodowego i pracy cyklicznej oraz adsorpcji i absorpcji wodoru. W następnym podrozdziale Doktorant przedstawił badania elektrochemiczne stopów PtPdRu osadzonych na sadzy Vulcan XC-72R w roztworze kwaśnym metanolu oraz zaprezentował badania fizykochemiczne potwierdzające nanometryczny rozmiar cząstek katalitycznych oraz skład stopów katalitycznych. W dalszej części podrozdziału uszeregował według aktywności utleniania metanolu wytworzone w pracy stopy oraz dostępne w handlu układy dwu i jedno składnikowe takie jak PtRu i sama Pt osadzone na sadzy. Żaden z wytworzonych przez Autora stopów nie posiadał lepszych właściwości niż handlowy układ PtRu, ale dwa z otrzymanych stopów charakteryzowały się większą aktywnością niż układ z Pt. Ostatnim etapem badań przedstawionych w podrozdziale było wykorzystanie otrzymanych układów katalitycznych w wodorowo – tlenowym ogniwie paliwowym oraz w ogniwie paliwowym z bezpośrednim utlenianiem metanolu. Największą mocą, w przeliczeniu na ilość Pt na powierzchnię, dla ogniwo wodorowo – tlenowego uzyskało ogniwo z katalizatorem o składzie (16,4% Pt; 34,5% Pd; 49,1% Ru). Natomiast największą moc w przeliczeniu na ilość Pt na powierzchnię dla ogniwa paliwowego z bezpośrednim utlenianiem metanolu uzyskał układ ze stopem o składzie (34,3% Pt; 38,1% Pd, 27,6% Ru). Ostatnim podrozdziałem związanym z badaniami Doktoranta było porównanie układów PtPdRu osadzonych na sadzy i złocie. Wykazane zostało, że trójskładnikowe stopy osadzone na sadzy są bardziej jednorodne niż stopy otrzymane elektrochemicznie.

## Uwagi do pracy

Ocenianą rozprawę można uznać za dzieło kompletne biorąc pod uwagę treści zawarte w części literaturowej oraz komplementarnej z nią części doświadczalnej. Niestety pewnym niedociągnięciem jest dobór literatury naukowej, na 293 pozycje tylko 15% stanowi literatura z ostatnich 5 lat od 2013 roku. W tym nie ma ani jednej pozycji z 2018 roku i tylko jedna z 2017 roku. Pomimo tego faktu, widać wyraźnie po doborze literatury, że Doktorant posiada dobrą znajomość literatury przedmiotu. Wpłynęło to jedynie na możliwość porównania własnych badań z doniesieniami literaturowymi. Prezentowana literatura napisana jest poprawnie poza małymi wyjątkami związanymi z brakiem konsekwencji w zapisie nazw czasopism np. pozycja [106, 107, 109], pomimo że dotyczą tego samego czasopisma są napisane na trzy różne sposoby. Dodatkowo Pan Soszko pominął rok wydania w publikacjach książkowych: pozycja [62, 63, 87, 164] i wkradły się literówki dla niektórych pozycji. Doktorant podał, że 3 pozycje literaturowe związane są z pracą i jest to prawda do tego stopnia, że rysunki od 64 do 68 w dysertacji są kopią rysunków z czasopisma *Journal of Electroanalytical Chemistry* 729 (2014) 27-33. Niestety Autor nie podaje, że te rysunki były już wykorzystywane wcześniej w artykule, którego jest współautorem. Jest to błąd i brak konsekwencji, ponieważ wcześniejszy rysunek 48, który również został opublikowany przez Doktoranta, posiada informację o źródle pochodzenia.

Kolejne niedociągnięcie wynika z używania przez Pana Soszko dużej ilości skrótów dotyczących technik pomiarowych i elektrod odniesienia. W większości skróty wprowadzone zostały bez informacji lub posiadają informację w dalszej części dysertacji. Potencjał elektrody Autor podaje przede wszystkim względem dwóch elektrod odniesienia RHE i SHE. Czy te elektrody są sobie równoważne? Tym bardziej, że na rysunku 18 potencjał jest wyznaczony względem elektrody RHE, a podpis pod rysunkiem informuje o potencjale wyznaczonym względem elektrody SHE. Poza tym, wartość tak dobrej pracy obniża jakość rysunków w części doświadczalnej, które nie

zawsze są czytelne ze względu na wielkość samych wykresów, wielkość użytej czcionki oraz dobr kolorów do przedstawiania danych.

Doktorant w kilku miejscach pomylił się i opisywał nie te rysunki, które chciał np. str. 64 (opis rys. 28, a w rzeczywistości omówienie dotyczyło rys. 40), podobnie jest na str. 109 (opis rys. 60, a w rzeczywistości omówienie dotyczyło rys. 62).

Autor opisując ogniwo paliwowe z bezpośrednim utlenianiem alkoholu/metanolu/etanolu, używa nazwy która wydaje się być kalką z języka angielskiego np. „Budowa i zasada działania bezpośrednich alkoholowych ogniw paliwowych” (spis treści) lub “Katalizatory proszkowe poddano dodatkowym testom w układzie pracującego ogniwa paliwowego wodorowo-powietrznego oraz bezpośredniego metanolowego.” (streszczenie).

W streszczeniu anglojęzycznym Pan Soszko używa odnośników literaturowych, ale chyba nie to było zamiarem. Według recenzenta chodziło o przedstawienie dwóch rodzajów depozytów jakie są przedstawiane w pracy na złocie i na sadzy Vulcan XC-72R. Dodatkowo sposób w jaki cytowana jest literatura w całej dysertacji jest nieczytelny. Autor wypisuje wszystkie cytowane pozycje literaturowe, co w niektórych przypadkach powoduje wypisywanie ciągów kilkunastu cyfr np. str. 7 („...[11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23]...”), a wydaje się, że łatwiej i przejrzystiej byłoby przedstawienie tego jako zakres [11-23].

Doktorant w pracy używał do osadzania depozytów metalicznych sadzy Vulcan XC-72R, ale w kilku miejscach dysertacji, w tym także w temacie jednego z podrozdziałów („4.1 Synteza katalizatora PtPdRu / Vulcan XC72 oraz preparatyka elektrod”) jest informacja o sadzy Vulcan XC-72. Czy według Autora to jest ten sam rodzaj sadzy, czy może jednak używał w pracy dwóch różnych?

Na rysunkach 111 i 112 pojawia się wykres dla układu Pt<sub>20</sub>Pd<sub>60</sub>Ru<sub>20</sub>/C. Czy taki układ był badany, czy może jest to błąd i powinna być tam informacja o układzie Pt<sub>27</sub>Pd<sub>57</sub>Ru<sub>16</sub>/C?

Przedstawiona do oceny praca jest bardzo ciekawa, jednakże pewien niedosyt budzi brak jednoznacznej odpowiedzi, czy wzrost powierzchni rzeczywistej katalizatorów poprawia parametry utleniania paliw? Czy zwiększenie powierzchni depozytu powoduje zmniejszenie oporu układu a co się z tym wiąże wzrasta przewodnictwo takiego układu? Autor poświęcił część badań na wyznaczenie wielkości i powierzchni depozytów, ale nie odniósł się jednoznacznie czy poprawia to parametry procesu utleniania metanolu w układzie trójelektrodowym oraz w ogniwie paliwowym? Czy pojemność podwójnej warstwy elektrycznej zależy tylko od rodzaju elektrolitu i siły wiązań? Czy może wpływ na pojemność podwójnej warstwy elektrycznej ma także rozwinięcie powierzchni rzeczywistej?

#### Ocena i wniosek końcowy

Pomimo powyższych uwag, które mają charakter dyskusyjny należy podkreślić znaczenie uzyskanych wyników. Biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową, pracę oceniam pozytywnie. Ponadto, większość otrzymanych wyników została opublikowana, a Pan mgr Michał Soszko jest współautorem 7 publikacji naukowych z tzw. listy filadelfijskiej, z czego 3 związane są z dysertacją. Należy zaznaczyć, że Doktorant brał czynny udział w konferencjach krajowych oraz międzynarodowych. W dorobku ma 3 wystąpienia ustne i 8 prezentacji plakatowych. Dodatkowo uczestniczył jako kierownik w 3 projektach oraz w 4 jako wykonawca. Za osiągnięcia naukowe został nagrodzony przez Instytut Chemii Przemysłowej oraz dwukrotnie był stypendystą Samorządu Województwa Mazowieckiego. Dlatego też, stwierdzam z pełnym przekonaniem, że Pan mgr Michał Soszko jest przygotowany do dalszej pracy naukowej oraz, że recenzowana rozprawa w pełni spełnia kryteria ustawowe i powinna być procedowana w dalszych etapach postępowania przewodu doktorskiego i uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk chemicznych, dyscyplinie chemia (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki – Dz. U. nr 65 poz. 595 ze zmianami). Z

tej racji, zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr. Michała Soszko do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową ocenianej pracy i całkowity dorobek Doktoranta, stawiam wniosek o jego wyróżnienie.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized initial 'A' followed by a long horizontal flourish.