



AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Prof. dr hab. Andrzej Bobrowski

e-mail: abobrow@agh.edu.pl

Kraków, 21 maj 2019

OPINIA

o pracy doktorskiej mgr Magdaleny Blicharskiej-Sobolewskiej
pt. „Procesy elektrokatalityczne na elektrodach modyfikowanych warstwami hybrydowymi
zawierającymi nanocząstki wybranych metali przejściowych” wykonanej na Wydziale Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Pawła Kuleszy

Zainteresowanie alternatywnymi źródłami energii, a w szczególności zapotrzebowanie na wydajne i ekonomicznie opłacalne niskotemperaturowe ogniwa i bioogniwa paliwowe, powoduje poszukiwanie nowych elektrokatalizatorów o zwiększonej aktywności, stabilności i selektywności ułatwiających redukcję tlenu i utleniania paliwa. Jednym z celów takich poszukiwań jest eliminacja względnie minimalizacja drogich katalizatorów, np. platyny, w wyniku zastosowania materiałów rozwijających powierzchnię elektrod. Wykorzystanie w syntezie katalizatorów układów hybrydowych zawierających nanocząstki metali szlachetnych osadzone na rozwiniętej powierzchni materiałów węglowych może powodować zmianę ich właściwości katalitycznych, a w efekcie otrzymanie katalizatorów o nowej jakości.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska plasuje się w tym nurcie badań i dotyczy otrzymywania elektrokatalizatorów o potencjalnym zastosowaniu w ogniwach paliwowych zawierających nanocząstki wybranych metali przejściowych, głównie złota, rozproszone w matrycach węglowych, określenie ich struktury i właściwości katalitycznych oraz ich wpływu na procesy utleniania glukozy i elektroredukcji tlenu.

Recenzowana praca, opisana na 212 stronach, zawierająca 106 rysunków, jest utrzymana w tradycyjnym układzie rozprawy doktorskiej i składa się z wstępu zawierającego szczegółowe omówienie wielowątkowych celów rozprawy, części literaturowej, eksperymentalnej, wniosków końcowych, streszczenia i zestawienia dorobku publikacyjnego Doktorantki. Ponadto, każdy z podrozdziałów części doświadczalnej zawiera wprowadzenie, w którym Autorka w skrócie formułuje problem badawczy, omawia dotychczasowe jego rozwiązania w oparciu o dane literaturowe oraz bardzo precyzyjnie określa cel zaplanowanych badań. Każdy z podrozdziałów kończy się krótkim podsumowaniem wyników badań. Biorąc pod uwagę bardzo obszerny materiał badawczy prezentowany w rozprawie i jego wielowątkowość takie rozwiązanie uważam za słuszne, ułatwiające czytelnikowi śledzenie poszczególnych etapów badawczych pracy. Z drugiej strony, taka struktura rozprawy wyraźnie powiększyła jej zawartość i w efekcie ilość stron przekracza zwyczajową objętość prac doktorskich.

W części literaturowej pracy Autorka omawia cztery główne zagadnienia: właściwości nanocząstek metali, materiały węglowe i ich wykorzystywanie w katalizie, procesy elektrokatalityczne ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów utleniania glukozy i redukcji tlenu, a także elektrochemiczne, spektroskopowe i mikroskopowe techniki analityczne najczęściej stosowane w badaniach właściwości katalizatorów.

W pierwszym rozdziale części literaturowej Autorka w sposób poglądowy i ciekawy przedstawia sposoby syntezy nanocząstek złota, platyny i irydu, ich strukturę i właściwości, a także sposoby ich stabilizacji oraz ich zastosowanie. W kolejnym rozdziale dotyczącym materiałów węglowych Autorka koncentruje się na charakterystyce i sposobach funkcjonalizacji nowoczesnych materiałów węglowych takich, jak nanorurki, fulereny, grafen i żele węglowe, wykorzystywanych zarówno jako matryce jak i katalizatory.

Część literaturową zamyka rozdział stanowiący dla czytelnika bardzo interesujący przegląd metod instrumentalnych stosowanych w badaniach katalizatorów, z uwzględnieniem najnowszych technik obrazowania powierzchni materiałów i badania ich struktury.

Wszystkie rozdziały części wprowadzającej napisane są ze znanym, ładnym językiem, zawierają bogaty przegląd oryginalnej literatury obejmującej 257 pozycji bibliograficznych i stanowią cenne źródło wiedzy. Część literaturowa jest dobrze powiązana z tematyką części doświadczalnej ocenianej rozprawy i czyta się ją z dużym zainteresowaniem.

Doskonale zaplanowana, rzetelnie wykonana i udokumentowana część doświadczalna składa się z dwu zasadniczych części obejmujących otrzymywanie, charakterystykę fizykochemiczną i elektrochemiczną układów hybrydowych pełniących rolę elektrokatalizatorów wykorzystywanych w procesach elektROUTLENIA glukozy

w środowisku obojętnym oraz elektroredukcji tlenu w środowisku alkalicznym. W poszczególnych podrozdziałach Doktorantka opisuje metody syntezy kompozytowych warstw różnych modyfikatorów elektrodowych a następnie stosuje całą gamę dostępnych i nowoczesnych metod instrumentalnych do charakterystyki ich powierzchni, składu chemicznego oraz struktury materiałów o budowie nanometrycznej. Do określenia rozmiaru nanocząstek wykorzystuje jako podstawową technikę badawczą transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) wspomaganą wynikami badań uzyskanymi techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Do określenia składu chemicznego warstw powierzchniowych stosuje technikę mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) a do identyfikacji nanocząstek złota i modyfikowanych nanocząstek złota również technikę dyfrakcji rentgenowskiej i spektrometrię UV-Vis. Zwieńczeniem każdego podrozdziału są badania elektrochemiczne otrzymanych układów hybrydowych. Zastosowanie jako głównego narzędzia badawczego woltamperometrii cyklicznej umożliwiło Doktorantce ocenę i porównanie ich aktywności katalitycznej oraz wyznaczenie wielkości efektu katalitycznego. Ponadto, podczas badania elektrokatalitycznej redukcji tlenu do oceny aktywności katalitycznej wybranych układów hybrydowych zastosowano również woltamperometrię na wirującej elektrodzie dyskowej z pierścieniem platynowym co wzbogaciło wiedzę o przebiegu badanych procesów elektrodowych. Chciałbym w tym miejscu podkreślić, że Doktorantka bardzo umiejętnie wykorzystuje posiadany warsztat badawczy i poprawnie interpretuje wyniki przeprowadzonych badań.

Tematyka dysertacji jest bardzo rozległa i obejmuje syntezę i badanie właściwości szeregu układów hybrydowych opartych na nanocząstkach złota, platyny i irydu o kontrolowanych rozmiarach i kształtach. Badania związane z otrzymaniem nanokatalizatorów elektrotlenienia glukozy, prezentowane w pierwszej części rozprawy, koncentrowały się na doborze wpływu sposobu stabilizacji nanocząstek złota na ich aktywność katalityczną. Jako modyfikatory stosowano fosfododekamolibdeniany typu Keggina, cytryniany i oleiloaminę. Dobrym rozwiązaniem zapewniającym stabilizację nanocząstek złota był wybór heteropolianionów o strukturze Keggina, które od wielu lat znajdują zastosowanie w procesie otrzymywania elektrokatalizatorów. Przykładowo, profesorowie Łapkowski i Proń już na przełomie lat 80-tych i 90-tych badali interkalację heteropolikwasów o strukturze Keggina w polimerach skoniugowanych takich jak polipirol, poliamina i politiofen. W recenzowanej pracy spośród badanych warstw modyfikujących nanocząsteczki złota najwyższą aktywność katalityczną procesu utleniania glukozy obserwowano dla nanocząstek złota modyfikowanych kwasami Keggina. Doktorantka w sposób przekonujący uzasadnia rolę poliokso-metalanów w stabilizacji nanocząstek złota i zwiększeniu efektywności procesu katalitycznego. Następnie wykazuje, że nie tylko rodzaj modyfikatora ale również kształt nanocząstek złota decyduje o wartości wzmocnienia

katalitycznego w procesie utlenienia glukozy. Przeprowadzone badania doprowadziły do wniosku, że najbardziej czułym układem katalitycznym są nanocząstki złota w kształcie nanogwiazdek stabilizowane fosfododekamolibdenianem. W badaniach elektrochemicznych poza cykliczną voltamperometrią wykorzystano również chronoamperometrię, pozwalającą na porównanie czułości badanych układów katalitycznych. Ciekawym pomysłem było badanie podpotencjałowego osadzania ołowiu na badanych nanocząstkach umożliwiające określenie ich struktury krystalograficznej i ułatwiające wyjaśnienie zwiększonej aktywności katalitycznej nanostruktur złota w kształcie gwiazdek.

Kolejny etap prac eksperymentalnych, polegał na wykorzystaniu funkcjonalizowanych matryc węglowych jako nośników warstw katalitycznych, wcześniej zbadanych w pracy sferycznych nanocząstek złota stabilizowanych kwasem fosfododekamolibdenianowym. Jako nośniki węglowe wybrano często stosowany komercyjny materiał węglowy oznaczony symbolem Vulcan XC-72R oraz wielościennie nanorurki ze względu na ich unikalne właściwości mechaniczne i fizyko-chemiczne, specyficzną morfologię, charakterystyczne właściwości elektronowe, a także szerokie możliwości modyfikacji chemicznej. Zastosowanie nośników węglowych zapewniło dobre zdyspergowanie katalitycznie aktywnych nanocząstek złota oraz znacznie zwiększyło aktywność katalityczną w procesie elektroutlenienia glukozy. Ciekawym pomysłem wykorzystanym w tych badaniach było użycie glukozy deuterowanej w celu określenia mechanizmu elektroutlenienia glukozy na nanostrukuralnym złotym katalizatorze osadzonym na nośniku węglowym.

W kolejnych eksperymentach dotyczących układów katalitycznych aktywnych w procesie utleniania glukozy otrzymywano nanocząstki złota z prekursorów organicznych osadzonych na nanorurkach węglowych poprzez redukcję termiczną i chemiczną. Na wyróżnienie w tych badaniach zasługuje zastosowanie technik spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) oraz dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) do wykazania, że w przypadku wyprężania w niższych temperaturach 200°C i 400°C badane układy są nieaktywne katalitycznie w wyniku niecałkowitego rozkładu prekursora organicznego i blokowania powierzchniowych centrów katalitycznych nanostruktur złota.

W drugim etapie części doświadczalnej badania Doktorantki koncentrowały się na poszukiwaniu optymalnych układów hybrydowych katalizujących proces redukcji tlenu w środowisku alkalicznym. Takie elektrokatalizatory powinny zapewniać duże wzmocnienie katalityczne, umożliwiać rozkład niepożądanego produktu pośredniego nadtlenu wodoru, a także zawierać niewielką ilość platyny. Doktorantka wykazała, że nanocząstki złota stabilizowane na etapie syntezy fosfododekamolibdenianem typu Keggina i osadzone chemicznie na zredukowanym tlenku grafenu posiadają dużą aktywność katalityczną wobec elektroredukcji tlenu równocześnie generując znacznie mniejsze ilości produktu ubocznego nadtlenu wodoru (HO_2^-) w porównaniu z układami katalitycznymi w postaci nanocząstek

złota oraz osadzonymi na nośniku węglowym Vulcan XC-72R. Zwieńczeniem części eksperymentalnej pracy było otrzymanie hybrydowych układów zawierających nanocząstki platyny unieruchomione na chemicznie zredukowanym tlenku grafenu modyfikowanym nanocząstkami złota oraz irydu i złota, również immobilizowanych na chemicznie zredukowanym tlenku grafenu. Rezultaty badań elektrochemicznych potwierdziły istotny wpływ zastosowanego nośnika węglowego na efektywność elektrokatalityczną nanocząstek metali. Układ bimetaliczny złota z irydem zapewniał wyższą aktywnością katalityczną elektroredukcji tlenu w stosunku do układów zawierających jeden typ metalu, złoto lub iryd osadzone na zredukowanym tlenku grafenu.

Rozprawa zawiera bardzo szczegółowy i rzetelny opis warunków prowadzenia eksperymentów, ilustrowany schematami przedstawiającymi sposób syntezy modyfikowanych nanocząstek. Autorka wykazała dużą pomysłowość w doborze metodyki badawczej, planowaniu eksperymentów i interpretacji wyników, świadcząca o posiadaniu rozległej wiedzy z zakresu elektrochemii, fizykochemii powierzchni i stosowanych technik badawczych. Na szczególne wyróżnienie zasługuje naukowa dociekliwość Autorki. Podejmuje udane próby dogłębnej interpretacji rezultatów przeprowadzonych licznych eksperymentów i nie pozostawia żadnego z obserwowanych zjawisk bez wyjaśnienia.

Jak wynika z przytoczonego dorobku naukowego Doktorantki część wyników uzyskanych w rozprawie została już udostępniona społeczności naukowej w artykule opublikowanym w *Electrochimica Acta* oraz 3 pracach opublikowanych w polskich czasopismach. Pozostały dorobek Doktorantki jest bogaty i obejmuje współautorstwo 5 artykułów, które ukazały się w latach 2013 – 2017 w renomowanych czasopismach międzynarodowych.

Ilość uchybień zauważonych przez recenzenta w pracy jest niewielka. Z obowiązku recenzenta przytaczam nasuwające się uwagi i pytania:

- ✓ Rys. 39 przedstawia cykliczną krzywą voltamperometryczną procesu utlenienia glukozy na elektrodzie z węgla szklanego (GC) pokrytej nanocząstkami złota modyfikowanymi monowarstwami fosfododekamolibdenianów. Autorka wyjaśniając naturę dwu obserwowanych pików odwołuje się do prac Adzica oraz Pasty. Oczekiwałamby jednak podania powodów dużo wyższej wartości sygnału prądowego obserwowanego w przebiegu katodowym w porównaniu do przebiegu anodowego.
- ✓ Na voltamperogramie otrzymanym w nieobecności glukozy (Rys. 43) można zaobserwować, wbrew stwierdzeniom Autorki, pik przy potencjale ok. 0,38 V. Jaka jest natura tego pików?
- ✓ Badając wpływ kształtu nanocząstek złota modyfikowanych kwasami Keggina Autorka wykazała, że najwyższą aktywnością katalityczną cechuje układ o kształcie gwiazdek. Nasuwa się pytanie dlaczego w dalszych badaniach stosowała układy sferyczne.

- ✓ Wątpliwości recenzenta budzi sposób w jaki mierzono sygnały prądowe na rysunku 66 (str. 126) w efekcie otrzymując stosunek gęstości prądów elektroutlenienia glukozy protonowanej i deuterowanej równy 1,8.
- ✓ Mam również wątpliwości czy kompleksy złota z 8-aminochinoliną prezentowane na rysunku 67 można zakwalifikować do związków makrocyklicznych jak podano na str. 136.
- ✓ Na str. 111 w podsumowaniu wyników badań wyznaczono granicę wykrywalności (LOD) a nie jak błędnie podano w tekście granicę oznaczalności (LOQ). Obawiam się, że Autorka nie rozróżnia tych dwu terminów.
- ✓ Autorka podaje, że stosowała „wodę trójrotnie destylowaną i dejonizowaną przy pomocy systemu Mili-Q” (str. 68). Czy stosowanie trójrotnie destylowanej wody było niezbędne?
- ✓ Opis Rys. 55 jest zbyt lakoniczny i wymaga uzupełnienia.
- ✓ Chociaż praca napisana jest poprawną polszczyzną razi niewłaściwe i kuriozalnie użyte słowo "dedykować" zamiast przeznaczać w sformułowaniu: "analizę zarejestrowanych widm wykonano w programie CasaXPS dedykowanym do zaawansowanej obróbki widm XPS" (str 69). Na usprawiedliwienie Autorki dodam, że tego typu konstrukcja będąca kalką z angielskiego pojawia się nie tylko w bełkocie marketingowym ale również coraz częściej w opracowaniach i projektach naukowych.
- ✓ Rażą również sformułowania: „dobrze wykształcony obszar aktywności ..” (str. 86) zamiast dobrze ukształtowany, „dopasowanie zamodelowanych pików” (str. 144) zamiast wysymulowanych pików czy też „wzmoczenie efektu katalitycznego” (str. 196) zamiast wzmocnienie.

Recenzent chciałby jednak podkreślić, że ilość drobnych usterek redakcyjnych jest niewielka jak na tak obszerną pracę a przytoczone powyżej uwagi w żadnym stopniu nie obniżają merytorycznej wartości pracy i nie umniejszają naukowych osiągnięć Autorki.

Podsumowując, wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam bardzo wysoko ze względu na interesującą i aktualną tematykę, dobrze wkomponowaną w światowy nurt badań elektrochemicznych, przejrzystą konstrukcją całej pracy, a także logiczną i pogłębioną interpretacją wyników. Rezultaty uzyskane w pracy w istotny sposób poszerzają wiedzę o sposobach wytwarzania kompozytowych warstw modyfikatorów elektrodowych oraz procesach elektrodowych utlenienia glukozy i redukcji tlenu przebiegających na elektrodach modyfikowanych nanocząstkami metali w nieobecności i obecności matrycy węglowej (nanorurki, zredukowany tlenek grafenu). Pragnę jeszcze raz podkreślić, że jest to bardzo dobrze zaplanowana, wykonana i edytorsko opracowana dysertacja doktorska zawierająca szereg elementów nowości. Doktorantka posiada dużą wiedzę, która umożliwia jej właściwie interpretować uzyskane wyniki i opisywać badane zjawiska.

Uważam, że przedstawioną do recenzji pracę cechuje wysoki poziom naukowy i w świetle obowiązujących przepisów spełnia ona wszystkie wymagania merytoryczne i formalne art. 17 Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dn. 14 marca 2003 r. (wraz z późniejszymi zmianami) i z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr Magdaleny Blicharskiej-Sobolewskiej do publicznej obrony Jej rozprawy przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.


Andrzej Bobrowski