



Politechnika Śląska  
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Gliwice, 10 lipca 2019

Dr hab. inż. Jerzy Żak  
Prof. Politechniki Śląskiej (em.)

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Marii Wadas  
z tytułowanej:**

***„Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna hybrydowych  
materiałów elektrokatalitycznych zdolnych do efektywnej redukcji  
dwutlenku węgla”***

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana  
w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Zakładu Chemii Nieorganicznej  
i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
pod kierunkiem Pana Profesora Pawła Józefa Kuleszy.

Tematyka rozprawy sięga do dziedziny elektrokatalizy reakcji, które stanowią  
obiekt najwyższego zainteresowania dzisiejszej nauki i technologii.  
Niekorzystny wpływ energetyki i środków transportu emitujących zagrażające  
poważnie środowisku ilości dwutlenku węgla uczynił problem jego utylizacji  
jednym z ważniejszych aktualnie wyzwań badawczych. Pośród różnych  
rozważanych koncepcji ograniczenia ujemnych skutków oddziaływania na  
środowisko, reakcje utylizacji dwutlenku węgla przeprowadzane w warunkach  
elektrochemicznych stanowią potencjalnie niezwykle atrakcyjną strategię ze  
względu na możliwość przekształcenia kłopotliwego zanieczyszczenia w  
użyteczny surowiec technologiczny. Podjęcie przez Autorkę badań mających



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

na celu przygotowanie i charakterystykę nowoczesnych katalizatorów tego rodzaju reakcji chemicznych jest zadaniem ambitnym ale także trudnym.

Rozprawa doktorska liczy 179 stron (łącznie ze spisem treści, wstępem – abstraktem) i ma tradycyjny układ obejmujący przegląd literaturowy, opis stosowanych metod badawczych, opis i dyskusję wyników badań oraz wykaz cytowanej literatury.

Część literaturowa jest zwarta, liczy 32 strony lecz odwołuje się w znacznej części do ogólnej, ogromnej liczby cytowanych pozycji literaturowych, których jest 343. Otwiera ją omówienie klasycznego procesu elektrokatalitycznego, jakim jest wydzielanie wodoru. Proces ten ma szczególne znaczenie w pracy jako związany nierozłącznie z elektrodowymi reakcjami katalitycznymi dwutlenku węgla. Aspekt konkurencyjności reakcji elektrochemicznych obu tych układów ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ ) dyskutowany jest ze względu na wzajemne oddziaływania na elektrodzie ich produktów/substratów występujących w stosowanym dla dwutlenku węgla obszarze potencjałów. Autorka przytacza tu mechanizmy związane z zatrutowaniem czy promowaniem możliwych znanych procesów i ich wpływem na ogólną faradajowską wydajność prądową. Opis jest zwięzły i stanowi dobre tło dla problematyki części doświadczalnej. Cennym podsumowaniem najważniejszej problematyki redukcji dwutlenku węgla jest rozdział 'Możliwości i ograniczenia podejść elektrochemicznych do reakcji redukcji  $\text{CO}_2$ ', chociaż określenie „podejścia elektrochemiczne” w tytule wydaje się niefortunne. Oprócz wymienienia najważniejszej tematyki zawartej w aktualnej bibliografii problematyki redukcji  $\text{CO}_2$ , rozdział ten omawia aspekty możliwego niewodnego środowiska reakcji, a także wymienia możliwe produkty tej reakcji z uwzględnieniem odpowiednich danych termodynamicznych. W dalszej, obszernej części przeglądu Autorka omawia niemetaliczne i metaliczne materiały stosowane w redukcji  $\text{CO}_2$ . Do tych



## Politechnika Śląska Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

pierwszych zaliczone są tlenki niektórych metali, drugą grupę stanowią węglowe materiały elektrodowe, które chociaż ogólnie nie są aktywne w omawianych reakcjach, to ich formy domieszkowane różnymi heteroatomami są uważane za substytuty katalizatorów opartych o metale szlachetne. Grupie metali szlachetnych Autorka poświęca osobne omówienie dla platyny, palladu, rutenu, a także miedzi, przytacza także zbiorcze dane w postaci krzywych wulkanicznych dla szeregu innych metali. Przegląd uwzględnia jeszcze grupę katalizatorów molekularnych, a także bardzo istotne aspekty związane z formą katalizatora w postaci nanocząstek oraz efekty związane z adsorpcją kationów obecnych w środowisku reakcji. Cały powyższy przegląd stanu wiedzy charakteryzujący materiały elektrodowe według najnowszej literatury przedstawiony jest przez Autorkę niezwykle zwięźle, rzeczowo i dojrzałe. Wybór zagadnień istotnych przy realizowaniu badań z niezwykle bogatej bazy literaturowej, która poszerza się niemal codziennie lawinowo, także świadczy o dojrzałości badawczej Autorki.

Tekst przeglądu, chociaż w całości jest dobrze zredagowany, z logiką umożliwiającą gładkie czytanie, zawiera pewną niewielką ilość błędów o charakterze „nie dostrzeżone przy korekcie”. Są to przykładowo niewłaściwe końcówki wyrazów lub użyte kilkakrotnie określenie ‘nanocząsteczki’ (obok używanego przeważnie ‘nanocząstki’).

W rozdziale przedstawiającym stosowane w pracy metody badawcze Autorka opisuje bardziej szczegółowo, co oczywiste ze względu na tematykę pracy, wybrane metody elektrochemiczne oraz metody mikroskopowe i spektroskopii IR i XPS. Opis metod elektrochemicznych (woltamperometria cykliczna, chronoamperometria, wirujący dysk z pierścieniem) zawiera oprócz problematyki ogólnej także tę, która wiąże się ze specyfiką badanych w pracy układów. Również w odniesieniu do tej części pracy warto podkreślić dobry



## Politechnika Śląska Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

wybór problematyki, zwięzłość i rzeczowość prezentacji. Pozostałe metody, SEM z EDS, TEM, spektroskopia IR i FTIR oraz XPS, charakteryzowane są minimalistycznie, ale wystarczająco rzeczowo z punktu widzenia zasadniczej tematyki pracy.

Część eksperymentalną otwierają wykazy odczynników i materiałów oraz charakterystyka stosowanej w pracy aparatury. Istotną rolę w jakości wykonywanych pomiarów odgrywają procedury przygotowania liczących w tej pracy obiektów badawczych. Autorka prezentuje wypracowane prawdopodobnie wcześniej procedury przygotowania materiałów katalitycznych stosujących nanocząstki Pd, Pt, Ru oraz sposób ich unieruchomienia na podłożu elektrody wykorzystujący cienkie warstwy Nafionu, także z udziałem nanorurek węglowych (MWCNT) lub węgla Vulcan XC-72. Chociaż ten rodzaj unieruchamiania nanocząstek jest stosowany powszechnie, to kwestia pewnego blokowania przez polimer części powierzchni i ewentualnej aktywności katalitycznej nanoobjektów nie jest poruszana, co może mieć praktyczny wpływ na ustalenie minimalnej ilości tego spoiwa. W badaniu morfologii otrzymanych struktur powierzchniowych wykorzystujących mikroskopię transmisyjną istotny jest specyficzny dla tej metody sposób przygotowania próbek, co w opisie zostało przez Autorkę całkowicie pominięte. Odmienną procedurą jest formowanie materiału katalitycznego na powierzchni elektrod stałych w procesie elektrochemicznym jonów metalu w postaci kompleksu (Pd/ligand zasada Schiffa). Analizę skuteczności tej procedury Autorka przeprowadziła posługując się widmami spektroskopii IR, które wykazują rzeczywiście różnice między ligandem, a jego kompleksem z palladem (rysunek 23). Jednakże czułość metody wydaje się być niewystarczająca, aby dostrzec różnice, gdy analizowany jest produkt końcowy w postaci nanocząstek



## Politechnika Śląska Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Pd na powierzchni (widmo c rys. 23). Widmo XPS dla tej próbki świadczy także o obecności niemetalicznej formy Pd.

Przedstawione procedury otrzymywania materiałów elektrokatalitycznych, których badania podjęła się Autorka, ukazują niezwykle szeroki, ale w pełni uzasadniony zakres i różnorodność rodzajów struktur powierzchniowych. Obiektami badań ze względu na elektrokatalityczną redukcję dwutlenku węgla są więc: nanocząstki Pd, Pt, Ru (komercyjne) na substracie z węgla szklanego (GC), nanocząstki Pd na podłożu GC zmodyfikowanym nanorurkami MWCNTs i węglem o rozwiniętej powierzchni typu Vulcan, nanocząstki Pd generowane elektrochemicznie na powierzchni GC z Pd/kompleks typu zasada Schiffa, mikrocząstki Cu unieruchomione na podłożu GC warstwą polimeryczną poliwinylpiperolidonu (PVP). Tak szerokie spektrum użytych struktur katalitycznych dla redukcji elektrochemicznej  $\text{CO}_2$  pozwoliło Autorce przeprowadzić szereg porównań badanych katalizatorów. Osobny rozdział poświęcony jest porównaniu właściwości elektrochemicznych oraz aktywności katalitycznej nanocząstek nPd i elektrody z nanocząstkami generowanym z kompleksu K-nPd, w obu przypadkach elektrody badane są w środowisku neutralnym i kwaśnym. Analiza wyników pozwala wnioskować, że w obu strukturach procesy charakterystyczne dla palladu przebiegają podobnie, ich przebieg analizowany jest na tle danych literaturowych i uwzględnia specyficzne właściwości palladu do adsorpcji/absorpcji wodoru, chociaż jak wskazują woltamperogramy (Autorka to pomija) na rys.33 w środowisku kwaśnym obszar dostępny do adsorpcji wydaje się większy dla nPd niż na K-nPd. W obecności  $\text{CO}_2$  właściwości obu struktur różnią się bardziej, chociaż brak tu tu w reakcji redukcji  $\text{CO}_2$  przekonującej interpretacji wyników, na co niewątpliwie wpływa złożoność procesów towarzyszących redukcji  $\text{CO}_2$ , a zwłaszcza oddziaływań z różnymi formami wodoru. Dodatkową komplikacją jest



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

obecność mrówczanu, co Autorka analizuje i potwierdza w układzie, do którego wprowadza kwas mrówkowy.

Użyteczną w badaniach aktywności otrzymanych katalizatorów jest adaptowana przez Autorkę z literatury procedura z zastosowaniem programu potencjałowego, w ramach którego rejestrowane były woltamperogramy strippingowe dla różnych potencjałów redukcji  $\text{CO}_2$ . Wyniki tych pomiarów pozwoliły wyznaczyć ładunek związany z utlenieniem produktów redukcji  $\text{CO}_2$ , co daje możliwość ilościowego porównywania aktywności katalizatora w tym skomplikowanym układzie. Takie porównanie dla K-nPd oraz n-Pd jednoznacznie uwidacznia różnice rzędu 25% między formami powierzchniowymi Pd na korzyść K-nPd. Modyfikacja tej cennej procedury możliwa była przez zróżnicowanie czasu adsorbowania produktu redukcji. W dążeniu do uzyskania dalszych informacji o mechanizmie redukcji  $\text{CO}_2$ , Autorka wykonała analogiczne pomiary w nasyconym roztworze CO, który jest produktem pośrednim w rozpatrywanym układzie. Kolejną propozycją w badaniach aktywności katalitycznej były pomiary chronoamperometryczne na podstawie których Autorka wyznaczała heterogeniczne stałe szybkości redukcji  $\text{CO}_2$ . Te pomiary posłużyły ponadto ocenie trwałości katalizatorów, a także skuteczności zaproponowanej procedury reaktywacji katalizatora w czasie procesu redukcji. Stan elektrody po procesie chronoamperometrycznym pozwolił, na podstawie dalszych rozważań, określić stopień pokrycia powierzchni katalizatora przez produkty redukcji i przedstawić tę wartość dla obu elektrod palladowych w funkcji potencjału redukcji. Zwieńczeniem badań była analiza lotnych produktów redukcji  $\text{CO}_2$  metodą chromatograficzną. Przedstawiona powyżej skrótowo sekwencja eksperymentów świadczy o niezwyklej dociekliwości badawczej Autorki, która wykonując klasyczne pomiary elektrochemiczne dokonała głębokiej analizy niewątpliwie skomplikowanego



## Politechnika Śląska Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

układu, co pozwala opisywać ten proces szeregiem obliczonych parametrów cennych w dążeniu do poznania mechanizmu badanego procesu. Dysponując cennymi danymi z układu katalitycznego na (zwykłej) powierzchni GC Autorka podejmuje badania zmierzające do poprawy aktywności katalizatora i jego selektywności przez modyfikację materiału podłoża tworząc struktury hybrydowe z wykorzystaniem nanorurek (MWCNT) i rozdrobnionego węgla (Vulcan XC-72). Pozwoliło to zaobserwować jak rozproszenie nanocząstek Pd wpływa na aktywność katalityczną użytego katalizatora redukcji CO<sub>2</sub>. Badania porównawcze użytych w pracy katalizatorów na bazie Pd poszerzone zostały o inny niż redukcja CO<sub>2</sub> proces, będący obecnie również przedmiotem intensywnych badań, a mianowicie reakcję redukcji elektrokatalitycznej tlenu. W badaniach tych do diagnostyki procesu włączone zostało klasyczne oznaczenie aktywności katalitycznej za pomocą wirującej elektrody pierścieniowo-dyskowej. Końcowym, wymiernym wynikiem tych badań były wyznaczone dla katalizatorów nPd i K-nPd zależności liczby elektronów w funkcji potencjału elektroredukcji oraz heterogeniczne stałe szybkości reakcji redukcji tlenu. Autorka sięga również po odmienny katalizator oparty o struktury miedzi, która użyta w reakcji redukcji CO<sub>2</sub> prowadzi do węglowodorów jako produktów reakcji. Prezentacja w tym przypadku tylko podstawowych wyników woltamperometrycznych zapewne znamionuje kontynuację dalszych badań tego katalizatora. Pewne wybrane pomiary woltamperometryczne przedstawione zostały także dla katalizatorów nPt i nRu. Celem końcowego rozdziału części eksperymentalnej jest według Autorki próba „określenia parametrów elektrochemicznych w procesie elektroredukcji CO<sub>2</sub> za pomocą techniki RRDE oraz wykorzystanie jej jako narzędzia porównawczego dla testowanych katalizatorów”. W pomiarach tych rejestrowane były woltamperogramy na platynowym, kondycjonowanym pierścieniu elektrody, co




**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

pozwalają analizować produkty reakcji na dysku unoszone i adsorbowane na pierścieniu. Po reakcji na dysku utrzymywanym przy określonym potencjale w czasie wirowania, w następnym etapie rejestrowany jest woltamperogram dla elektrody pierścieniowej. Przedstawione zostały wyniki w postaci woltamperogramów stripingowych dla nPt, nRu oraz Cu. Wyznaczone zostały wartości jednostkowego, względnego ładunku potrzebnego do utlenienia zaadsorbowanych produktów, które mogą stanowić porównawczy parametr w ocenie efektywności reakcji redukcji.

Podsumowując przytoczony powyżej opis dużego obszaru problematyki badawczej, którą Autorka zrealizowała i przedstawiła w rozprawie doktorskiej należy podkreślić, że podobnie jak w części literaturowej, język przekazu w części eksperymentalnej jest przejrzysty, z niewielką ilością nie przesłaniających jednoznacznego zrozumienia uchybień. Przedstawiane interpretacje wyników nie budzą zastrzeżeń, są uzasadniane odpowiednimi danymi literaturowymi. Uzyskane wyniki poznawcze badanego, ważnego układu są cenne i niewątpliwie mogą być wykorzystywane w publikacjach i dalszych pracach badawczych.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione wyżej oceny uważam, że recenzowana rozprawa doktorska całkowicie spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Anny Wadas do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej dyskusji nad rozprawą.

  
Jerzy K. Żak