



prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy
Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej
Prodziekan ds. badań i współpracy
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl
☎ (+48)126862494
🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Kraków, 12.07.2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Marii Wadas
pt. „Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna hybrydowych
materiałów elektrokatalitycznych zdolnych do efektywnej redukcji
dwutlenku węgla”**

Kwestia rosnącego stężenia dwutlenku węgla w atmosferze już od kilku dziesięcioleci jest jednym z głównych problemów ludzkości. Gwałtowne zmiany klimatyczne z coraz większą pewnością wiąże się ze zintensyfikowaną antropogeniczną emisją tego gazu cieplarnianego. Nie dziwią zatem podejmowane próby zahamowania tego procesu oraz rozwój technologii pozwalających wykorzystać CO₂ jako surowiec w syntezie nie tylko paliw, ale i bardziej cennych produktów. Praca doktorska Pani mgr Anny Marii Wadas zatytułowana „Przygotowanie i charakterystyka fizykochemiczna hybrydowych materiałów elektrokatalitycznych zdolnych do efektywnej redukcji dwutlenku węgla” wpisuje się w ten nurt badań. Autorka podjęła próbę wnikliwej oceny przydatności nanocząstek kilku metali w elektrokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla, a także – w mniejszym zakresie – wody oraz cząsteczkowego tlenu. Praca realizowana była w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. Paweł Kulesza.

Autorka już od pierwszych stron rozprawy udowadnia, że do tematu podeszła bardzo solidnie – starannie i na wysokim poziomie przygotowane wprowadzenie do zagadnień związanych z elektrokatalityczną redukcją dwutlenku węgla nie pozostawia wątpliwości co do kompetencji Autorki, która opisuje te zagadnienia rozważając termodynamikę procesów, ich mechanizmy (produkty pośrednie) oraz ograniczenia. Zwraca uwagę na etapowość reakcji i liczbę elektronów biorących udział w procesach elektrodowych. Katalizatory redukcji CO₂ (CO₂RR) dzieli na metaliczne i niemetaliczne. Dla obydwóch grup wskazuje najistotniejsze parametry wpływające na wydajność reakcji (np. energię wiązania z powierzchnią tlenku węgla(II), czyli produktu dwuelektronowej redukcji CO₂). W kolejnych częściach swojej pracy Autorka omawia katalityczną redukcję CO₂ na platynie, palladzie, rutenie i miedzi. Koncentruje

się na dyskusji wpływu wielkości nanocząstek katalizatora, jak również obecności kationów w elektrolicie na proces redukcji dwutlenku węgla. Część literaturową kończy przedstawienie technik badawczych stosowanych przy realizacji pracy doktorskiej. Można je podzielić na cztery grupy: techniki elektrochemiczne, mikroskopowe, spektroskopowe i rentgenograficzne.

Druga część rozprawy to „Część eksperymentalna”, w skład której wchodzi zarówno opis materiałów, procedur i metod, jak i przedstawienie i omówienie uzyskanych wyników. Pani Wadas za obiekt swoich badań wybrała cztery metale o właściwościach elektrokatalitycznych: pallad, miedź, platynę i ruten naniesione na elektrody z węgla szklanego. Pierwszemu z metali poświęca największą uwagę. Nanokrystaliczny pallad, testowany również w postaci układów hybrydowych (połączenie z nośnikami węglowymi typu wielościenne nanorurki węglowe lub porowaty materiał węglowy typu Vulcan XC-72), przebadany został jako materiał elektrodowy pod kątem elektrochemicznej redukcji CO₂ do tlenku węgla(II) i mrówczanów z wykorzystaniem elektrolitów wodnych, w szczególności z KHCO₃. Autorka porównała ze sobą dwie podstawowe formy, w jakich wystąpił pallad: nanocząstki metaliczne (nPd) oraz nanocząstki metaliczne wygenerowane w sieci ligandów typu zasada Schiffa (K-nPd). Wydaje mi się, że opis syntezy tego materiału nie jest kompletny. W jaki sposób nanocząstki palladu powstają z użytego prekursora? Oczekiwałbym, aby Doktorantka w czasie obrony szczegółowo przedstawiła metodę otrzymywania tego materiału.

W kolejnych rozdziałach Pani Wadas opisuje aktywność elektrokatalityczną nanocząstek miedzi, platyny i rutenu. Szczegółowo analizuje powstawanie tlenków miedzi i ich rolę w procesach redukcji dwutlenku węgla. Podobnie analizuje tworzenie tlenków platyny i rutenu – powstawanie tych pierwszych w układach elektrokatalitycznych opisywane jest stosunkowo rzadko. Bardziej szczegółowych informacji o powstających produktach redukcji dostarczają ostatnie rozdziały pracy, w których Autorka analizuje procesy zachodzące na elektrodzie wirującej (RRDE).

Autorka większość swoich wniosków i rozważań opiera na wynikach pomiarów woltamperometrycznych, które pozwalają wnioskować o produktach reakcji, potencjałach przy których powstają oraz wydajnościach ich tworzenia. Pewne wątpliwości budzi fakt stosunkowo słabej kontroli odczynu elektrolitu, tym bardziej, że pH istotnie wpływa na przebieg chociażby konkurujących ze sobą procesów redukcji wody i dwutlenku węgla. Mimo, że skład elektrolitu został zdefiniowany, Autorka powinna jednak dokładniej kontrolować aktualną wartość pH, gdyż wpływa na nią również rozpuszczony dwutlenek węgla. Ponieważ sam kształt otrzymanych woltamperogramów nie rozstrzyga jednoznacznie o powstających produktach, Autorka zastosowała dwie metody pozwalające zweryfikować hipotezy postulujące powstawanie określonych produktów. Pierwszą z nich było przeprowadzenie analogicznych pomiarów elektrochemicznych z wprowadzeniem spodziewanych produktów do roztworu elektrolitu, drugą zaś były kontrolne pomiary chromatograficzne. Metody te zostały zastosowane w najobszerniej opisanym układzie bazującym na właściwościach elektrokatalitycznych nanocząstek palladu. Pozostałe układy (Cu, Pt, Ru) zostały opisane mniej szczegółowo. Dla tych metali Autorka przedstawiła wyniki badań elektrochemicznych i na ich

podstawie wniosowała o przebiegu procesów katalitycznych. Istotnym elementem badań, który dodatkowo pozwolił zweryfikować rodzaj powstających produktów redukcji dwutlenku węgla, były pomiary z wykorzystaniem elektrody wirującej. W tych warunkach Autorka zarejestrowała voltamperogramy w obecności spodziewanych produktów reakcji, dzięki czemu zidentyfikowała produkty (CO, mrówczan) powstające w wyniku elektrochemicznej redukcji CO₂ w obecności poszczególnych katalizatorów. Ponadto pomiary te pozwoliły ustalić, że nanocząstki platyny najsilniej „tłumia” proces redukcji wody i powstawanie wodoru kosztem zwiększenia wydajności redukcji dwutlenku węgla.

Moje wątpliwości budzą wyniki redukcji dwutlenku węgla na elektrodzie miedziowej. Autorka przedstawia wyniki pomiarów voltamperometrycznych wykonanych w elektrolitach alkalicznym i kwaśnym nasyconych argonem i CO₂ (rysunki 66 i 67). Po pierwsze, jaka jest rozpuszczalność dwutlenku węgla w 0,5-molowym roztworze kwasu siarkowego? Czy Doktorantka byłaby w stanie policzyć oczekiwane stężenie CO₂ (w jego różnych formach) w takim środowisku? Po drugie, zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym prądy katodowe zarejestrowane w obecności dwutlenku węgla są mniejsze (co do wartości bezwzględnej) niż prądy zarejestrowane w elektrolitach nasyconych argonem. Autorka konkluduje, że jednoczesna redukcja wody i CO₂ skutkuje mniejszą gęstością prądu niż sama redukcja wody, przy czym redukcja dwutlenku węgla prowadzi do powstania CO. Jakie fakty przemawiają za wyciągnięciem tych wniosków? Czy nie są to hipotezy, których weryfikacja wymagałaby dodatkowych eksperymentów, które potwierdziłyby powstawanie tlenku węgla(II)? Warto zauważyć, że podobna sytuacja ma również miejsce w innych układach, na przykład w przypadku elektrody z węgla szklanego pokrytego nanocząstkami platyny (Rozdział 17).

Wracając jeszcze do wątku rozpuszczalności dwutlenku węgla w roztworach kwasu siarkowego(VI) warto zauważyć, że przedstawione na Rys. 73 voltamperogramy zarejestrowane w roztworze nasyconym argonem i CO₂ (z nRu) są niemal identyczne. Mogłoby to potwierdzać niewielką rozpuszczalność dwutlenku węgla w takim środowisku. Mimo to Autorka wnioskuje o zachodzącej redukcji CO₂ w tym układzie. Moje ostatnie pytanie dotyczy porównania możliwości redukcji CO₂ i węglanów (lub wodorowęglanów) w analizowanych układach – czy istnienie równowagi między tymi formami wpływa na efektywność powstawania produktów redukcji?

Rozprawa zawiera także błędy, których waga może nie jest duża, lecz wpływają w niekorzystny sposób na odbiór pracy. Oprócz literówek pojawiają się takie niefortunne określenia, jak „inkapsulacja”, „nanocząsteczki”, „siła adsorpcji”, „zaadsorbowany O” czy „zwiększenie kinetyki reakcji”. Stopnie utlenienia pierwiastków zapisuje się w nawiasie bez przerwy (spacji) po nazwie pierwiastka, np. platyna(II), węgiel(IV), Ru(III). W Tabeli 6 (s. 128) zamiast tlenu pojawił się dwutlenek węgla. Równanie 42 nie opisuje utleniania grupy –OH (tlen jest już na –II stopniu utlenienia), ale opisuje utlenianie platyny do +II stopnia (z +I). W ostatnim zdaniu przed Podsumowaniem Autorka pisze o redukcji H₂. Nie są to jednak błędy liczne i dlatego uważam pracę za napisaną dość starannie. Jakość rysunków jest dobra, przygotowane zostały w spójny sposób.



prof. dr hab. Wojciech Macyk

Grupa Fotokatalizy, Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej, Prodziekan ds. badań i współpracy

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Za największe osiągnięcie pracy doktorskiej Pani Wadas uważam bardzo wnikliwe porównanie przebiegów redukcji dwutlenku węgla na różnych katalizatorach w warunkach elektrokatalitycznych. Autorka zwróciła uwagę na istotne różnice aktywności tych materiałów również w kontekście redukcji wody, a w przypadku palladu również tlenu. Zebrany i przedstawiony w rozprawie Pani mgr Anny Marii Wadas materiał badawczy stanowi obszerny i wartościowy wkład w poznanie i zrozumienie aktywności elektrokatalitycznej nanocząstek kilku metali w procesach redukcji dwutlenku węgla. Doktorantka skoncentrowała się głównie na wykorzystaniu technik elektrochemicznych, które pozwoliły ocenić aktywność elektrokatalityczną badanych materiałów oraz dość szczegółowo zrozumieć mechanizmy zachodzących procesów redukcji i utleniania. Zastosowała również kilka innych technik w celu scharakteryzowania podstawowych cech strukturalnych nanocząstek. Pani Wadas bardzo wnikliwie zinterpretowała i przedyskutowała wyniki swoich pomiarów. Szkoda, że Autorka nie zamieściła w pracy listy swoich publikacji podsumowujących wyniki przedstawionych w dysertacji badań tym bardziej, że *Scopus* odnotowuje już bardzo duży dorobek Doktorantki, na który składa się 16 publikacji. Nie mam żadnych wątpliwości, że przedstawiona do oceny praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Panią mgr Annę Marię Wadas do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy, jakość interpretacji wyników i sposób ich przedstawienia wnioskuję również o wyróżnienie pracy.