

Warszawa 2022.01.10

Prof. Dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Anety Januszewskiej – Kubsik zatytułowanej
„Elektroredukcja dwutlenku węgla na metalicznych wielowarstwowych katalizatorach
modelowych opartych o pallad”**

Praca doktorska Pani mgr Anety Januszewskiej - Kubsik dotyczy optymalizacji procesu elektroredukcji dwutlenku węgla na modelowych warstwowych katalizatorach zawierających pallad. Praca ta została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego a promotorem pracy jest Pan Profesor Rafał Jurczakowski. Proces elektroredukcji dwutlenku węgla na katalizatorach zawierających pallad jest procesem złożonym ze względu na właściwości samego palladu. Metal ten z jednej strony posiada unikatowe właściwości wodorosorpcyjne z drugiej zaś jego duże powinowactwo do tlenu węgla, zaadsorbowanego wodoru oraz aktywność w reakcji wydzielania wodoru stanowią istotne ograniczenie w stosowaniu czystego palladu w procesie elektroredukcji dwutlenku węgla. Stąd też konieczność poszukiwania nowych katalizatorów zawierających ten metal do procesu elektroredukcji dwutlenku węgla. Doktorantka w swojej pracy przeprowadziła

badania optymalizacyjne szeregu warstwowych katalizatorów. Zakres prowadzonych prac i ich nowatorski charakter stanowią o wartości recenzowanej pracy.

Oceniana praca ma klasyczny układ zawierający część literaturową, opis stosowanych procedur i metodyk doświadczalnych i prezentacje wyników prac własnych połączoną z dyskusją.

W części literaturowej doktorantka omawia najpierw zagadnienia związane z elektroredukcją dwutlenku węgla w roztworach wodnych i niewodnych. Omawia zagadnienia związane z mechanizmami reakcji oraz produktami elektroredukcji dwutlenku węgla. W dalszej części przedstawia zagadnienia związane z budową i działaniem wielowarstwowych układów katalizatorów metalicznych. Istotną część tego opisu stanowią rozważania dotyczące budowy elektronowej warstw katalitycznych i jej związku z przebiegiem procesu elektroredukcji dwutlenku węgla. Na ich podstawie doktorantka określa pożądaną budowę katalizatorów wielowarstwowych i sporządza plan działań eksperymentalnych prowadzących do weryfikacji związku budowy elektronowej warstwy katalitycznej z przebiegiem procesu elektroredukcji dwutlenku węgla. Istotny element części literaturowej rozprawy stanowią rozdziały opisujące proces podpotencjałowego osadzania metali z grupy miedziowców i podpotencjałowej redukcji wodoru.

Część literaturowa napisana jest w sposób przejrzysty z dokładnym uzasadnieniem przyjętego później przez doktorantkę zakresu i kolejności wykonywania prac eksperymentalnych.

W kolejnej części pracy doktorantka przeprowadza charakterystykę stosowanych metod doświadczalnych. Są one kompilacją badań elektrochemicznych, takich jak woltamperometria cykliczna z badaniami struktury powierzchni metodą spektroskopii wzbudzonych fotoelektronów. Dla zbadania gazowych produktów elektroredukcji dwutlenku węgla doktorantka stosuje metodę chromatografii gazowej. Niezwykle ciekawą i nowatorską

metodą wykorzystywaną w pracy jest różnicowa elektrochemiczna spektroskopia mas. W tym miejscu chciałbym podkreślić, że Pani mgr Janeta Januszewska – Kubsik umiejętnie łączy te komplementarne techniki badawcze, co pozwala na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków.

W części doświadczalnej doktorantka wykonała imponującą liczbę badań wielu układów katalitycznych służących do elektrodukcji dwutlenku węgla. Chciałbym podkreślić, że badania te przebiegały według dobrze sporządzonego planu a kolejne prace badawcze w dużej mierze wynikały z wyników prac poprzedzających. W największym skrócie doktorantka w swojej pracy udowodniła możliwość kontroli i modyfikacji aktywności katalitycznej szeregu katalizatorów w procesie elektrodukcji dwutlenku węgla. Opracowane metodyki pozwalają na syntezę szeregu materiałów katalitycznych o ściśle zdefiniowanych właściwościach. Do szczegółowych osiągnięć recenzowanej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- udowodnienie ścisłej zależności właściwości katalitycznych badanych materiałów od ich struktury elektronowej i zbadanie tych zależności na poziomie atomowym
- przeprowadzenie szeregu modyfikacji właściwości elektronowych pasma walencyjnego powierzchni metalu i optymalizacji jego właściwości katalitycznych
- opracowanie sposobu syntezy i kontroli właściwości dobrze zdefiniowanych monokrystalicznych wielowarstw metalicznych i ich zastosowanie w procesie elektrodukcji dwutlenku węgla
- poszerzenie badań omówionych powyżej na warstwy polikrystaliczne

Jestem pod wrażeniem ilości danych zgromadzonych przez doktorantkę podczas realizacji rozprawy doktorskiej. Chciałbym podkreślić, że recenzowana praca stanowi bardzo ciekawe i istotne kompendium wiedzy na temat procesów elektrodukcji dwutlenku węgla na katalizatorach wielowarstwowych zawierających pallad. Autorka udowodniła związek budowy elektronowej katalizatora z przebiegiem i mechanizmem procesu elektrodukcji

dwutlenku węgla. Praca jest napisana poprawnie pod względem edytorskim bez istotnych błędów. Moim największym niedosytem przy czytaniu tej pracy, a zwłaszcza części poświęconej wynikom prac własnych autorki jest brak nawiązania do aspektów praktycznych jakie mogą wynikać z otrzymanych wyników doświadczalnych. Pracę czyta się trochę jak dziennik laboratoryjny w którym bardzo skrupulatnie opisano wyniki badań. Oczywiście chęć poznania mechanizmów elektroredukcji dwutlenku węgla poparta szerokim spektrum danych eksperymentalnych z ich dogłębną analizą stanowi o dużej wartości pracy. W tym aspekcie nic dodać nic ująć. Moim zdaniem warto byłoby jednak przemyśleć czy zgromadzone dane mogą być, a jeśli tak to w jaki sposób, wykorzystane w praktyce. Myślę, że ten wątek może stanowić przyczynek do ciekawej dyskusji podczas obrony rozprawy doktorskiej.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr Anety Januszewskiej – Kubsik spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami (tekst ujednolicony) w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

