

Katarzyna Szwabińska
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Elektrochemiczna redukcja tlenu w elektrolitach: wodnym i na bazie mieszanin DMSO-woda”

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Grzegorz Lota

Niniejsza praca podejmuje tematykę procesu elektrochemicznej redukcji tlenu, który stanowi podstawę funkcjonowania ogniw paliwowych oraz ogniw metal-powietrze.

Część literaturowa pracy (Rozdziały 1 i 2) przedstawia aktualny stan wiedzy na temat zagadnień związanych z rozprawą doktorską.

W Rozdziale 1 zamieszczono podstawowe informacje na temat procesu elektroredukcji tlenu oraz omówiono możliwe mechanizmy tego procesu w elektrolitach wodnych i w elektrolitach niewodnych (aprotycznych lub w obecności donora protonu). Opisano także elektrochemiczną redukcję tlenu na różnych materiałach węglowych, ukazując wpływ struktury materiału na przebieg tego procesu.

Rozdział 2 dotyczy podstawowych technik stosowanych podczas badań nad elektroredukcją tlenu, którymi są metoda wirującej elektrody dyskowej oraz metoda wirującej elektrody dyskowo-pierścieniowej. Poza zasadą działania obu tych technik, omówiono także ich podstawowe założenia oraz ograniczenia w ich stosowaniu.

Część doświadczalna pracy (Rozdziały 3 i 4) dotyczy elektrochemicznej redukcji tlenu przebiegającej na węglu szklistym w elektrolicie alkalicznym wodnym oraz w elektrolitach alkalicznych powstałych na bazie mieszanin dwuskładnikowych dimetylosulfotlenek-woda.

W Rozdziale 3 zaprezentowano jaki wpływ na wyniki badań nad redukcją tlenu uzyskiwane przy zastosowaniu wirującej elektrody dyskowo-pierścieniowej wywiera kinetyka reakcji utleniania nadtlenu wodoru. Potwierdzono, że w elektrolicie alkalicznym wodnym utlenianie H_2O_2 na pierścieniu platynowym pokrytym tlenkami przebiega w warunkach mieszanej kontroli dyfuzyjno-kinetycznej, podczas gdy teoria metody wirującej elektrody dyskowo-pierścieniowej wymaga, aby reakcja na elektrodzie pierścieniowej była kontrolowana czysto dyfuzyjnie. Udowodniono, że stosunek mierzonego natężenia prądu na elektrodzie pierścieniowej do natężenia prądu, które byłoby obserwowane w warunkach całkowitej kontroli dyfuzyjnej zmienia się monotonicznie wraz ze zmianą szybkości wirowania elektrody. Zaprezentowano, że dla potencjału równego 1,2 V_{RHE} stosunek ten wynosi odpowiednio 79,9% i 61,4% dla częstotliwości 400 rpm oraz 2500 rpm. Wykazano, że takie odchylenia prowadzą do zawyżonych wartości liczby elektronów wymienianych podczas procesu elektroredukcji tlenu oraz uniemożliwiają poprawne określenie mechanizmu tego procesu. Aby wyeliminować błąd wynikający z niepełnej kontroli dyfuzyjnej reakcji na pierścieniu zaproponowano nową procedurę opartą o metodę Koutecký'ego-Levicha, która to procedura nie była nigdy dotąd stosowana ani opisywana w literaturze.

Rozdział 4 poświęcono elektrochemicznej redukcji tlenu w elektrolitach na bazie mieszanin dwuskładnikowych DMSO-woda, które zawierały od 0,0 do 93,3 obj.% DMSO. Stosując metodę wirującej elektrody dyskowej, zaprezentowano, że liczba elektronów wymienianych podczas elektroredukcji tlenu stopniowo wzrasta, gdy udział DMSO rośnie od 0,0 do 50,0 obj.%. Wykazano, że bez dodatku dimetylosulfotlenku redukcja O_2 przy potencjale -1,5 V vs. Hg/HgO przebiega głównie jako proces dwuelektronowy ($n = 2,28$ dla 400 rpm, $n = 2,21$ dla 2500 rpm), natomiast w obecności 50 obj.% DMSO zaobserwowano zmianę charakteru procesu w kierunku pełnej czteroelektronowej redukcji ($n = 3,70$ dla 400 rpm, $n = 2,78$ dla 2500 rpm). Nietypowy przebieg elektroredukcji tlenu w elektrolitach na bazie mieszanin DMSO-woda powiązano z obecnością w tego typu elektrolitach kompleksów międzycząsteczkowych ($DMSO \cdot 2H_2O$) charakteryzujących się dużym momentem dipolowym.

.....
podpis autora