



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



dr hab. Sławomir Sęk, prof. ucz.  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,  
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
tel: +48 22 552 6661  
e-mail: [slasek@chem.uw.edu.pl](mailto:slasek@chem.uw.edu.pl)

Warszawa, 12-01-2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Michalak  
pt. „Localized generation of the catalytic metallic nanostructures and pH mapping with  
scanning electrochemical microscopy”**

Praca doktorska mgr inż. Magdaleny Michalak została zrealizowana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk pod kierownictwem prof. dr hab. Marcina Opałło oraz dr inż. Wojciecha Nogali. W swojej pracy Doktorantka postawiła sobie dwa główne cele. Pierwszym z nich było opracowanie i optymalizacja procedury otrzymywania nowych metalicznych nanomateriałów wykazujących wysoką aktywność elektrokatalityczną w reakcjach redukcji tlenu oraz dwutlenku węgla. Drugi cel obejmował opracowanie metodologii opartej na skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM) umożliwiającej monitorowanie procesów elektrokatalitycznych poprzez lokalny pomiar pH w skali nanometrycznej. Motywacją dla podjęcia tego typu badań jest silne zapotrzebowanie na nowe nanomateriały o właściwościach umożliwiających ich zastosowanie w wydajnych układach do generowania bądź magazynowania energii. Zatem tematyka przedstawionej do recenzji pracy jest bez wątpienia bardzo ważna i aktualna, szczególnie w kontekście obecnych wyzwań cywilizacyjnych związanych z ochroną klimatu i koniecznością ograniczenia wykorzystania nieodnawialnych źródeł energii.

Rozprawa doktorska liczy 145 stron i została napisana w języku angielskim. Jej układ jest przejrzysty z klasycznym podziałem na część literaturową oraz eksperymentalną. Język rozprawy pod względem merytorycznym jest poprawny, a literatura została dobrana prawidłowo i uwzględnia ponad 300 odnośników bezpośrednio nawiązujących do omawianych

zagadnień. Należy podkreślić, że praca została bardzo starannie przygotowana od strony edytorskiej, w szczególności dotyczy to szaty graficznej. Rozprawę otwiera wprowadzenie, gdzie jednocześnie zdefiniowano również wcześniej wspomniane cele pracy oraz pokrótce przedstawiono motywację dla podjęcia opisanych w pracy badań. W kolejnym rozdziale składającym się na część literaturową, autorka omówiła znaczenie reakcji redukcji tlenu w odniesieniu do ogniw paliwowych, jak również przedstawiła możliwe mechanizmy powyższej reakcji z uwzględnieniem różnych warunków środowiska oraz charakteru katalizatora. W tym ostatnim przypadku przeanalizowano zależność pomiędzy energią wiązania tlenu, a aktywnością katalityczną metali w reakcji redukcji tlenu. W dalszej części opisano również proces redukcji dwutlenku węgla wraz z możliwymi mechanizmami tej reakcji. Podobnie jak poprzednio w przypadku tlenu, omówiona została rola metalicznych katalizatorów, w szczególności metali przejściowych, oraz ich aktywność w zależności od energii wiązania CO. Autorka skupiła się tutaj również na istotnej roli elektrolitu podstawowego, którego charakter może determinować mechanizm redukcji CO<sub>2</sub>, a co za tym idzie uzyskiwane w tej reakcji produkty. Co więcej, odpowiedni dobór elektrolitu może również minimalizować wpływ konkurencyjnej reakcji wydzielania wodoru, co poprawia selektywność redukcji CO<sub>2</sub>. Dalszy opis w części literaturowej koncentruje się na zagadnieniach związanych z elektrochemicznym osadzaniem nanostruktur metalicznych. Przedstawiono tutaj zarówno stosowaną w takich przypadkach metodologię, jak i najbardziej powszechne materiały. Szczególną uwagę poświęcono nanostrukturom na bazie miedzi, co jest zrozumiałe w kontekście wykorzystania tego materiału w przeprowadzonych przez Doktorantkę badaniach. Jednak z tego samego powodu, uzasadnione wydawałoby się choćby krótkie omówienie nanostruktur na bazie złota. Następny rozdział obejmuje omówienie zagadnień związanych z pomiarem pH, przy czym Autorka skupiła się tutaj głównie na sensorach potencjometrycznych oraz woltamperometrycznych. Wreszcie rozdział zamykający część literaturową zawiera obszerne omówienie skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM). Autorka opisuje tutaj podstawy samej techniki, konstrukcje stosowanych elektrod oraz możliwe tryby pracy, w tym również w sprzężeniu z innymi komplementarnymi technikami badania powierzchni takimi jak mikroskopia sił atomowych. W tym miejscu należy wyraźnie zaznaczyć, że wspomniana część literaturowa została przedstawiona w bardzo uporządkowany sposób, a omawiane zagadnienia są umiejętnie dobrane i bezpośrednio odnoszą się do części eksperymentalnej pracy. Świadczy to o szerokiej wiedzy Doktorantki i zgłębieniu tematyki rozprawy. Niemniej jednak, w niektórych miejscach można znaleźć drobne nieścisłości, które warto byłoby sprostować. Szczegółowe uwagi są następujące:

- Na stronie 18 znajdujemy fragment: „[...] Pd exhibits relatively high ORR activity in comparison to other catalysts, stability and availability, *with a low cost of the material.*” Ostatnia część zdania dotycząca niskich kosztów materiału była prawdziwa w latach 2015-2016, gdy opublikowano prace, do których odwołuje się w tym miejscu Autorka (odnośniki 34 i 46). Niestety w chwili obecnej cena palladu osiągnęła rekordową wartość ponad 2,000 USD/uncję, co czyni go najdroższym metalem szlachetnym (dla porównania aktualna wartość platyny to wartość poniżej 1,000 USD/uncję).
- Na stronie 20 zamieszczono stwierdzenie: „Since the Industrial Revolution in 1900 the amount of CO<sub>2</sub> in the atmosphere increased from approximately 250 ppm to almost 400 ppm”. Według większości źródeł historycznych rewolucja przemysłowa zaczęła się zdecydowanie wcześniej, już w XVIII w. Często przyjmowaną umowną datą jest rok 1760 (za *Encyclopaedia Britannica*).
- Na stronie 30 Autorka opisuje konkurencyjny w stosunku do redukcji CO<sub>2</sub> proces wydzielania wodoru i omawia możliwość zastosowania organicznych rozpuszczalników zapewniających lepszą rozpuszczalność CO<sub>2</sub> oraz niższe stężenie jonów wodorowych. W efekcie niekorzystny efekt może być zminimalizowany poprzez rozszerzenie okna potencjałowego po stronie katodowej. W tym samym akapicie czytamy: „By using a specific electrode materials the potential window of aqueous electrolytes can be increased up to around 2 V. However, it is still not enough to eliminate the contribution of HER. It results from the difficulty of breaking of the C-H bonds comparing to O-H bonds between water molecules”. Zrozumienie powyższego fragmentu jest dość sporym wyzwaniem i warto byłoby wyjaśnić, co w istocie kryje się za tym stwierdzeniem. Niejasne jest przedstawione porównanie trwałości wiązań, szczególnie jeśli wziąć pod uwagę ich energie.
- Na stronie 43, gdzie omawiany jest pomiar pH za pomocą elektrody szklanej Autorka posługuje się pojęciem napięcia (*ang. voltage*), podczas gdy bardziej zasadne wydaje się tutaj odniesienie do siły elektromotorycznej.
- Na tej samej stronie, w zamieszczonym schemacie ogniwa, granice faz powinny być zaznaczone pionowymi liniami, a nie ukośnikami. Niemniej jednak, zapis schematu elektrod w dalszych częściach rozprawy jest prawidłowy.
- Z kolei na stronie 65 mamy stwierdzenie: „AC current is directly proportional to the conductance  $Y$  and inversely proportional to the impedance  $Z$ ”. W obwodach prądu zmiennego posługujemy się pojęciem admitancji (*ang. admittance  $Y$* ), a nie przewodności.

Część eksperymentalną otwiera zwięzły opis wykorzystywanych metod instrumentalnych oraz związków chemicznych i aparatury. Następnie przedstawiono procedurę osadzania nanostruktur miedziowych opartą na procesie elektorafinacji. Wykorzystując ultramikroelektrodę miedziową w układzie SECM, możliwe było osadzanie metalicznych nanostruktur na katodowo spolaryzowanym substracie, który stanowiła elektroda ITO lub GC. Podobna metodologia została wykorzystana również do osadzania nanostruktur złota oraz układów bimetalicznych Cu-Au. W każdym przypadku prześledzono efekty osadzania w zależności od składu elektrolitu, potencjału substratu oraz szybkości przemieszczania ultramikroelektrody będącej źródłem osadzanego metalu. W tym miejscu należy zaznaczyć, że Doktorantka dowiodła, iż zaproponowana przez nią metoda pozwala precyzyjnie kontrolować zarówno lokalizację, rozmiar, jak i morfologię uzyskiwanych nanostruktur. Co więcej, zauważalny jest tutaj wyraźny potencjał zaproponowanej metody w kontekście wykorzystania jej do innych metali oraz w kontekście automatyzacji procesu osadzania metalicznych nanostruktur o kontrolowanym rozmiarze i kształcie. Otwiera to liczne możliwości zastosowania takiej metodologii, nie tylko w zakresie elektrokatalizy, ale również projektowania różnego typu powierzchni funkcjonalnych do sensorów lub układów elektroniki molekularnej. W tym ostatnim przypadku, można wyobrazić sobie zastosowanie tego typu podejścia w konstruowaniu nanozłączy tunelowych.

W kolejnej części rozprawy przedstawiono wyniki eksperymentów SECM w trybie sprzężenia zwrotnego weryfikujących aktywność elektrokatalityczną uzyskanych nanostruktur w reakcjach redukcji tlenu oraz CO<sub>2</sub>. Doktorantka dowiodła tutaj istnienia wyraźnej korelacji pomiędzy wspomnianą aktywnością i parametrami procesu elektorafinacji, a zatem rozmiarem i morfologią badanych układów. Bardziej wydajne okazały się układy, gdzie występuje większa liczba atomów o niskiej liczbie koordynacyjnej. Zaobserwowano również efekt synergiczny bimetalicznych nanostruktur Au-Cu w przypadku katalizy reakcji redukcji CO<sub>2</sub>, przy czym istotna okazała się kolejność osadzania poszczególnych metali. Przedstawione w tej części rozprawy rezultaty dowodzą również, że zaproponowana metodologia umożliwia szybką optymalizację i charakterystykę nowoprojektowanych nanostruktur o właściwościach katalitycznych.

W następnej części pracy zaprezentowano konstrukcję woltamperometrycznego sensora do lokalnych pomiarów pH opartego na nanoelektrodzie węglowej zmodyfikowanej syryngaldazyną. Wykorzystano tutaj fakt, iż potencjał formalny elektroaktywnej substancji obecnej na powierzchni nanoelektrody jest zależny od wartości pH. Doktorantka dowiodła, że

zaproponowana konstrukcja nanosensora charakteryzuje się stosunkowo szybką odpowiedzią oraz wysoką rozdzielczością na badanej powierzchni umożliwiając tym samym stabilny pomiar pH w zakresie od 2 do 12. Skuteczność nanosensora została potwierdzona poprzez zmapowanie lokalnych zmian wartości pH roztworu PBS przy powierzchni platyny w trakcie procesu redukcji tlenu. Niewątpliwie tego typu podejście eksperymentalne może mieć istotne znaczenie w badaniach mechanizmów różnego typu reakcji elektrodowych, włączając w to oczywiście reakcje elektrokatalityczne, a dalsze polepszenie rozdzielczości niewątpliwie mogłoby zaowocować poszerzeniem obszaru potencjalnych zastosowań na przykład na pomiary lokalnych zmian pH na powierzchni komórek nowotworowych.

W ostatniej części pracy zestawiono najważniejsze wnioski oraz zwięźle przedstawiono perspektywę dalszych badań. Autorka zwraca tutaj uwagę na przytoczone wcześniej w recenzji elementy takie, jak rozszerzenie zaproponowanej metodologii osadzania nanostruktur na inne metale oraz polepszenie rozdzielczości nanosensora pH. Niewątpliwie, część eksperymentalna pracy jest przejrzysta i spójna, a interpretacja danych oraz wyciągnięte na tej podstawie wnioski są logiczne i w pełni uzasadnione. Niemniej jednak, po lekturze części eksperymentalnej rozprawy pojawia się kilka pytań, do których warto byłoby się ustosunkować:

- Jaka jest przewaga zaproponowanej w rozprawie metodologii w stosunku do znanych z literatury rozwiązań dotyczących lokalnego osadzania mikrostruktur Cu, w szczególności, w odniesieniu do metody opisanej w publikacji El-Gier et al. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 586-591?
- Jaki mógłby być potencjalny efekt wprowadzenia jonów fosforanowych do elektrolitu podstawowego w trakcie osadzania CuNS na ich rozmiar/morfologię/skład? Czy podejmowano próby osadzania CuNS w takich warunkach? Jak wynika z dostępnej literatury, obecność tych jonów sprzyja większej selektywności pod względem formowania HCOOH w elektrochemicznej redukcji CO<sub>2</sub>.
- Porównując właściwości katalityczne w reakcji redukcji CO<sub>2</sub> nanostruktur Cu uzyskanych w warunkach stacjonarnych oraz dynamicznych (strony 107-108) można zauważyć, że maksimum aktywności osiągnięte jest przy nieco odmiennych potencjałach osadzania. Czy można na tej podstawie wnioskować, że warunki hydrodynamiczne również wpływają na rozmiar i morfologię nanostruktur Cu?

- W tej samej części pracy opisano również zależne od katodowej polaryzacji elektrody przesunięcie maksimum aktywności CuNS w procesie redukcji CO<sub>2</sub> (rysunek 11.12). Najwyższą aktywność przy umiarkowanej polaryzacji katodowej obserwuje się dla CuNS osadzonych przy potencjale -0,7 V, podczas gdy przy polaryzacji bardziej ujemnej niż -1,1 V wspomniane maksimum obserwuje się dla CuNS osadzonych przy -0,4V. Efekt ten tłumaczony jest wkładem konkurencyjnego procesu HER, który preferencyjnie może zachodzić na innych obszarach aktywnych nanostruktur niż wspomniana reakcja redukcji dwutlenku węgla. Z czego może wynikać takie zjawisko? Potencjalnie najbardziej aktywnymi miejscami są zwykle krawędzie nanostruktur, gdzie eksponowane są atomy o niskiej liczbie koordynacyjnej. Dlaczego dla reakcji wydzielania wodoru bardziej preferowane są struktury zawierające słabiej rozwiniętą powierzchnię?
- Zgodnie z opisem na stronach 113-114, przygotowane nanoelektrody węglowe były testowane elektrochemicznie w roztworze 0.1 M KCl zawierającym 1 mM ferrocenometanolu (FcMeOH). W tym eksperymencie porównywano prąd graniczny zmierzony na elektrodzie z prądem obliczonym na podstawie równania 6.2. Czy w tych warunkach możemy bezpiecznie założyć, że stężenie próbnika redoks jest niezmiennie? Jak wiadomo z literatury, pochodne ferrocenu po utlenieniu w środowisku chlorków mogą wykazywać tendencję do dekompozycji (Cuartero et al. *Electrochimica Acta* **2017**, 238, 357-367).

Przedstawione powyżej pytania mają na celu uściślenie pewnych zagadnień i absolutnie nie wpływają na jednoznacznie pozytywną ocenę przedłożonej rozprawy doktorskiej. W tym miejscu należy również podkreślić dotychczasowe osiągnięcia naukowe mgr inż. Magdaleny Michalak. Na jej dorobek publikacyjny składa się 6 prac w cenionych periodykach naukowych takich, jak *Electrochimica Acta*, *Nanoscale* czy też *Analytical Chemistry*. Bardzo dobre wrażenie robi dorobek konferencyjny obejmujący 9 konferencji międzynarodowych. Świadczy to o dużej aktywności doktorantki w zakresie upowszechniania wyników swoich badań.

Podsumowując, w mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest na wysokim poziomie naukowym i zawiera bardzo wartościowe wyniki badań. Pracę oceniam zdecydowanie pozytywnie i stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789). W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk o

przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Michalak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę znaczenie i jakość zaprezentowanych w rozprawie wyników oraz bardzo dobry dorobek Doktorantki, do niniejszej recenzji załączam wniosek o wyróżnienie pracy Pani mgr inż. Magdaleny Michalak.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'S.' followed by a cursive name.



UNIwersytet  
WARszawski

Wydział Chemii



dr hab. Sławomir Sęk, prof. ucz.  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,  
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
tel: +48 22 552 6661  
e-mail: [slasek@chem.uw.edu.pl](mailto:slasek@chem.uw.edu.pl)

Warszawa, 12-01-2020

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Michalak, zatytułowanej „Localized generation of the catalytic metallic nanostructures and pH mapping with scanning electrochemical microscopy”**

Praca doktorska mgr inż. Magdaleny Michalak przedstawia bardzo wartościowe wyniki badań dotyczące projektowania oraz metodologii otrzymywania nanostruktur metalicznych. Równie interesująca jest zaprezentowana koncepcja lokalnego pomiaru pH. W mojej opinii, przedstawione w rozprawie rezultaty są nowym i oryginalnym podejściem. Podjęta tematyka jest bardzo aktualna, a znaczenie rezultatów opisanych badań wykracza poza obszar badań podstawowych w dziedzinie chemii. Widoczny jest tutaj znaczny potencjał aplikacyjny zaprezentowanych metod, zarówno w kontekście projektowania układów generowania/magazynowania energii, gdzie znajdują zastosowanie metaliczne nanostruktury o właściwościach elektrokatalitycznych, jak i badań/analiz o charakterze biomedycznym, gdzie wysokorozdzielczy lokalny pomiar pH może być wykorzystany przykładowo do mapowania zmian pH na powierzchni komórek nowotworowych. W uznaniu wyróżniającego się dorobku badawczego Doktorantki, potwierdzonego łącznie 6 publikacjami w cenionych periodykach naukowych, oraz wspomnianych wyżej bardzo interesujących wyników badawczych, jak również z uwagi na wysoką jakość całej dysertacji, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Michalak.