Warszawa, 2.02.2026

Autor rozprawy doktorskiej: **mgr inż. Katarzyna Dusiło**

Promotor: **prof. dr hab. Marcin Opałło**

Promotor pomocniczy: **dr inż. Magdalena Warczak**

Temat rozprawy doktorskiej: Redukcja tlenu i wydzielanie wodoru na granicy faz ciecz|ciecz w układach ze zmniejszoną objętością fazy organicznej

Streszczenie

Nadtlenek wodoru i wodór to ważne związki chemiczne i nośniki energii. Mogą zostać wytworzone odpowiednio w reakcji redukcji tlenu (ORR - *ang. oxygen reduction reaction*) oraz reakcji wydzielania wodoru (HER – *ang. hydrogen evolution reaction*). Obie reakcje mogą zachodzić na granicy faz ciecz-ciecz w łagodnych warunkach, czyli w temperaturze pokojowej oraz przy ciśnieniu atmosferycznym. Reakcje w układach dwufazowych są zazwyczaj badane w układach o znacznej i podobnej objętości fazy organicznej i wodnej, co skutkuje dużym zużyciem rozpuszczalników organicznych. Aby zmniejszyć ich wpływ na środowisko, objętość fazy organicznej musi zostać zmniejszona. Elektrony biorące udział w obu reakcjach dwufazowych ORR i HER pochodzą od donora elektronów, który ulega zużyciu. Gdy faza organiczna o zmniejszonej objętości jest kontakcie z elektrodą, pozwala to na elektrochemiczną regenerację donora elektronów, która zwiększa wydajność reakcji dwufazowej. Celem badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej było zbadanie reakcji redukcji tlenu oraz wydzielania wodoru na granicy faz ciecz-ciecz w układach o zmniejszonej objętości fazy organicznej.

Ze względu na to, że przeniesienie protonu jest ważnym etapem obu badanych reakcji, jako fazę wodną zastosowano roztwór wodny $HClO_4$. Natomiast jako fazyę organiczną użyto roztworu dekametyloferrocenu (DMFc) lub dekametylorutenocenu (DMRc) w hydrofobowym rozpuszczalniku: eterze 2-nitrofenylooktylowym (NPOE), hydrofobowej cieczy jonowej bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-3-metyloimidazoliowym ($C_4mimN(Tf)_2$), w olejach spożywczych lub w mieszaninie bis(trifluorometylosulfonylo)imidku triheksylotetradecylofosfoniowym ($P_{(6,6,6,14)}N(Tf)_2$) i toluenu. Właściwości elektrochemiczne tych układów dwufazowych zostały zbadane za pomocą woltamperometrii cyklicznej, woltamperometrii fali kwadratowej oraz chronoamperometrii. Wydzielanie nadtlenku wodoru zostało potwierdzone za pomocą woltamperometrii cyklicznej, skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM), kolorymetrii oraz spektroskopii UV-Vis. Wodór został wykryty za pomocą woltamperometrii cyklicznej.

Aby zrealizować cel badań, zostały zaproponowane oraz zbadane trzy różne układy. Pierwszy z nich to kropla fazy organicznej – roztworu DMFc i elektrolitu w molekularnym, lepkim rozpuszczalniku (NPOE) lub roztworu DMFc w hydrofobowej cieczy jonowej $C_4mimN(Tf)_2$), osadzona na powierzchni elektrody z tlenku indu domieszkowanego cyną (ITO *ang. indium tin oxide*) lub powierzchni elektrody ITO pokrytej dodatkową warstwą nanocząstek ITO. Zastosowanie takiego układu umożliwiło zmniejszenie stosunku objętości fazy organicznej do wodnej do 1:120. W tym przypadku, zaobserwowano wydzielanie H_2O_2 w warunkach

tlenowych. Elektrochemiczna regeneracja donora elektronów oraz rozwinięcie powierzchni elektrody zwiększyły wydajność tego procesu. Zastosowanie podobnego układu w warunkach beztlenowych z DMRc jako donorem elektronów, pozwoliło na zaobserwowanie wydzielania wodoru w obecności światła UV.

Jako drugi układ zastosowano węglowe elektrody pastowe, przygotowane przy użyciu roztworu DMFc w oleju roślinnym (rzepakowym, słonecznikowym lub lnianym), użytym jako lepiszcze, umieszczone w wodnym roztworze $HClO_4$. Wydzielanie H_2O_2 zostało zaobserwowane na granicy faz olej|woda utworzonej na powierzchni CPE, gdy donor elektronów był regenerowany elektrochemicznie.

Trzecim układem była emulsja typu olej w wodzie, składająca się z kropelek roztworu DMFc lub DMRc w mieszaninie $P_{(6,6,6,14)}N(Tf)_2$ i toluenu, rozproszonego w roztworze wodnym $HClO_4$. Zaobserwowano tworzenie się warstwy cieczy na powierzchni elektrody z węgla szklistego umieszczonej w emulsji. Ponadto, zostało potwierdzone wydzielanie H_2O_2 i elektroutlenianie toluenu. Również zauważono oznaki wydzielania wodoru w obecności światła UV i DMRc jako donora elektronów.