



UNIVERSITY  
OF WARSAW

Faculty of Chemistry



*Prof. Zbigniew Stojek*

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Ewy Dusiło  
nt. „Oxygen reduction and hydrogen evolution at liquid|liquid interface studied  
in systems with reduced volume of organic phase”**

Pani Katarzyna Dusiło wykonała rozprawę doktorską w Instytucie Chemii Fizycznej PAN pod kierunkiem Prof. Marcina Opallo, w grupie badawczej posiadającej doświadczenie i osiągnięcia w elektrochemii na granicy dwóch niemieszających się cieczy. Praca doktorska została napisana po angielsku. Jest obszerna: zawiera 145 stron, 157 rysunków i 293 odnośniki.

Zagadnienia redukcji tlenu do nadtlenu wodoru i wydzielania wodoru są znane od szeregu lat i są wciąż aktualne i ważne. Nadal istnieją problemy, które można by załagodzić. Zainteresowanie badaczy rozwiązaniem istniejących problemów wynika po prostu z faktu, że nadtlenek wodoru i wodór to kluczowe związki chemiczne posiadające szerokie zastosowanie na kilku ważnych polach. Wiadomo, że ich tradycyjne wytwarzanie zwykle związane jest z dużym zużyciem energii. Jedną z alternatyw w tym zakresie jest redukcja tlenu i reakcja wydzielania wodoru na granicy faz dwóch odpowiednich niemieszających się cieczy. Wtedy procesy zachodzą w łagodnych warunkach, a i rozdział produktów w reakcji redukcji tlenu jest łatwiejszy ze względu na dobrą rozpuszczalność  $H_2O_2$  w wodzie. Tymczasem większość tych badań przeprowadzano z wykorzystaniem układów dwufazowych składających się z fazy organicznej i wodnej o podobnej objętości. Doktorantka argumentuje, że zmniejszenie objętości fazy organicznej powinno zmniejszyć wpływ na środowisko, ale także pozwolić na takie skonstruowanie układu, w którym reduktor dostarczający elektrony może być elektrochemicznie odtwarzany. W pełni się z tym zgadzam. I właśnie celem pracy Pani Katarzyny Dusiło było zbadanie procesów ORR i HER na granicy faz ciecz|ciecz, gdy objętość rozpuszczalnika organicznego jest znacznie mniejsza od objętości roztworu wodnego.

Rozprawa doktorska Pani Katarzyny Dusiło ma tradycyjną formę. Praca składa się z 10. rozdziałów i kilku uzupełniających tekstów. Na początku przedstawione są dane literaturowe na temat ORR i HER w interfejsie między dwoma niemieszającymi się roztworami elektrolitów. Następnie omówione są zastosowane metody eksperymentalne oraz użyte odczynniki chemiczne i aparatura. Najważniejsze rozdziały przedstawiają uzyskane przez

Doktorantkę wyniki dotyczące kolejnych układów dwufazowych i ich omówienie.

Doktorantka skonstruowała trzy układy: (1) oparty na warstwie cieczy organicznej osadzonej na powierzchni elektrody; (2) oparty na elektrodzie z pasty węglowej, gdzie niewielka objętość cieczy organicznej jest stosowana jako spoiwo mikrocząstek węgla, oraz (3) oparty na emulsji oleju w wodzie, składającej się z małych kropelek organicznych zawieszonych w fazie wodnej i zderzających się z odsłoniętą elektrodą. Końcowe wnioski i podsumowanie wyników pracy znajdują się w ostatnim rozdziale.

Oparty na literaturze opis granicy faz dwóch niemieszających się cieczy i związanymi z tym zagadnieniami elektrochemicznymi jest bardzo udany. Zawarty jest w rozdziałach 1-3. Jest przejrzysty i naukowo dogłębny. Można by jeszcze wskazać w jaki sposób wykazano gdzie w elektrochemii/elektrodzie trzech faz zaczyna się proces elektrodowy. Trochę więcej, ale wystarczająco opisane zostały elektrody modyfikowane cienkimi warstwami cieczy, elektrody z pasty węglowej i układy emulsyjne. Nieco czytelniejszy mógłby być podpis pod rysunkiem 3.1.

W rozdziale 4 omówiona jest redukcja cząsteczki tlenu w różnych warunkach ze szczególnym uwzględnieniem interfejsu ciecz-ciecz i produkcji  $H_2O_2$ . Jest odniesienie do układu elektroda – roztwór wodny. Doktorantka omawia znane donory elektronów, analizuje mechanizmy ich działania i wskazuje jak można wykryć powstawanie  $H_2O_2$  na granicy faz dwóch cieczy. Detekcja nadtlenu wodoru jest ważnym zagadnieniem w przedstawionej pracy doktorskiej i Doktorantka poświęciła mu sporo wnikliwej uwagi. W rozdziale 4. opisane są również zastosowania  $H_2O_2$  i metody jego produkcji. Można by ewentualnie dodać dla kontrastu, że pojawiająca się czasami nadmierna produkcja nadtlenu wodoru w naszych organizmach przynosi raczej kłopoty.

Kolejny, piąty rozdział poświęcony jest reakcji wydzielania wodoru. Doktorantka rozpoczyna od zastosowań wodoru i jego produkcji metodami chemicznymi i elektrochemicznymi. Następnie przechodzi do procesów wydzielania wodoru na granicy dwóch faz. Wymienia i analizuje zarówno pierwsze prace w tym temacie jak i aktualne osiągnięcia. W ostatnim pododdziale wymienia i porównuje znane elektrochemiczne i inne metody detekcji wodoru generowanego na granicy dwóch ciekłych faz.

W rozdziale szóstym Doktorantka przedstawiła używane materiały i odczynniki i opisała zastosowane techniki pomiarowe. Lista odczynników jest imponująca, ale elektrodę odniesienia raczej nie nazwałbym materiałem. Lista eksperymentalnych elektrochemicznych technik zawiera następujące pozycje: a) chronoamperometrię, b) woltamperometrię cykliczną (w nieskończonym obszarze dyfuzji i z cienkiej błonki roztworu), substancji zaadsorbowanej i na mikroelektrodach, d) woltamperometrię prostokątnej fali (SWV), e) woltamperometrię z rotującym dyskiem i f) skaningową elektrochemiczną mikroskopię. Do tego rozdziału miałbym tylko jedną drobną uwagę: SWV jest bardziej czuła od DPV tylko wtedy gdy dwa sąsiednie próbkowane prądy mają różne znaki, a więc proces elektrodowy jest bliski odwracalnemu. Dużą zaletą SWV jest również fakt, że potencjał rejestrowanego piku jest bliski potencjałowi formalnemu, co nie ma miejsca w przypadku DPV. Z technik nieelektrochemicznych, została omówiona tylko spektroskopia UV-Vis.

W rozdziale siódmym opisane są eksperymenty dotyczące redukcji tlenu na granicy faz NPOE|H<sub>2</sub>O i C<sub>4</sub>mimN(Tf)<sub>2</sub>|H<sub>2</sub>O wspomaganego elektrochemicznym odtwarzaniem użytych donorów elektronów. Woda zawierała kwas nadchlorowy. Jako donory elektronów stosowano dekametyloferrocen i dekametylorutenocen. Eksperymenty wykonano po rzetelnej optymalizacji preparacji elektrod ITO i warunków pomiarowych. Każdy krok Doktorantka wnikliwie analizowała i wyjaśniała przed pomiarami, a otrzymane rezultaty były porównywane z danymi literaturowymi. Zostało wyraźnie stwierdzone, że reakcja redukcji tlenu zachodzi w zastosowanym układzie dwóch faz z obniżoną znacznie ilością fazy organicznej. Ważnym wnioskiem jest stwierdzenie, że w przypadku elektrochemicznego odtwarzania donora elektronów i pokrycia elektrody ITO nanocząstkami ITO znacznie poprawia się wydajność procesu redukcji tlenu. Nie widać było wpływu kierunku przenoszenia jonów generowanego przez reakcję redoks w fazie organicznej, gdy porównano eksperymenty przeprowadzone z roztworem elektrolitu w rozpuszczalniku molekularnym i z hydrofobową cieczą jonową o podobnej lepkości. Dobrze działało również użycie grafitowej pasty ze spoiwem z rozpuszczalnika organicznego i cieczy jonowej. Dodatkowo Doktorantka stwierdziła, że na wybranych granicach faz możliwe jest w warunkach beztlenowych wydzielanie wodoru wskutek utleniania DMFc przez H<sup>+</sup> i DMRC przez H<sup>+</sup> w obecności światła.

Wybrane eksperymenty opisane w rozdziale siódmym zostały powtórzone w rozdziale ósmym

w nieco innej konfiguracji. Doktorantka użyła trzech olejów roślinnych: rzepakowego, słonecznikowego i lnianego do budowania granicy dwóch cieczy. Oleje te, z rozpuszczonym DMFc, były użyte jako spoiwo do preparacji pastowych elektrod węglowych. Okazało się, że reakcja elektroredukcji cząsteczek tlenu zachodziła na granicy faz, a regeneracja DMFc była możliwa na materiale węglowym elektrody. Plusem zaproponowanego układu są niskie koszty olejów roślinnych, a minusem powolny ubytek DMFc z pasty węglowej wskutek przejścia kationu DMFc<sup>+</sup> do fazy wodnej. Powstaje pytanie, czy można by poprawić sytuację dodając do wody nieco mniej hydrofilowy anion.

Ostatni rozdział w pracy opisuje alternatywne podejście do modyfikacji elektrody cieczą. Jest to interesujące podejście do tworzenia granic fazowych poprzez zastosowanie emulsji. Duża uwaga została poświęcona optymalizacji składu emulsji pod kątem stabilności emulsji i odtwarzalności sygnałów voltamperometrycznych DMFc w kolejnych próbkach emulsji. Tradycyjnie, roztwór wodny zawierał kwas nadchlorowy. Zbadanie elektrochemicznej charakterystyki emulsji z użyciem elektrody GC nie było proste. Autorka wykonała szereg pomiarów różnymi technikami i wykazała, że na elektrodzie GC zanurzonej w emulsji tworzy się ciekła błonka. Skład chemiczny błonki uzyskała wykonując odpowiednie pomiary EDS. Emulsja z organiczną fazą zawierająca 5 mM DMFc i 400 mM ciecz jonową (P(6,6,6,14)N(Tf)<sub>2</sub>) wykazywała najlepsze warunki wytwarzania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Stwierdzenie Doktorantki o niemożliwości detekcji voltamperometrycznej otrzymanego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest chyba zbyt pesymistyczne. Jeżeli chodzi o możliwość wydzielania wodoru, to wystąpiły małe zmiany w voltamperogramach w obecności wzbudzonego światłem DMRC i wskazywało to na możliwość wytwarzania wodoru.

Inne drobne uwagi do pracy zamieszczam poniżej.

- 1) Lista skrótów używanych w pracy mogłaby być uporządkowana alfabetycznie,
- 2) Współczynnik w równaniu 5-7 wymaga poprawy.
- 3) Rysunek 6-19, niekompletny podpis.
- 4) Czy współczynniki w równaniach 7-10 i 7-12 są poprawne?
- 5) W podpisach pod rysunkami 8-2 i 8-3 powinny się znaleźć dane na temat układu red-oks.
- 6) Wykres na rysunku 9-17 chyba powinien wyglądać inaczej.

W podsumowaniu, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani Katarzyny Ewy Dusiło zawiera istotne elementy nowości naukowej. Tematyka badań jest aktualna i ważna. Szczególnie wysoko oceniam wnikliwe przedstawienie wyników badań i porównania z danymi literaturowymi. Nie ulega wątpliwości, że udział Doktorantki w opisanych badaniach był dominujący. Pani Katarzyna Dusiło jest współautorem ośmiu publikacji. Cztery z nich przedstawiają wyniki osiągnięte w ramach pracy doktorskiej. W czterech pracach jest pierwszym autorem. Wszystkie publikacje dotyczące rozprawy doktorskiej ukazały się w uznanych elektrochemicznych czasopismach.

Pracę doktorską oceniam jako bardzo dobrą. Odpowiada ona warunkom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024 r., poz. 1571 ze zmianami). Wobec powyższego wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, 2.05.2026 r.