

Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ
Lider zespołu Electrochemistry@Soft Interfaces
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Mgr inż. Katarzyna Dusiło

pt.: „*Oxygen reduction and hydrogen evolution at liquid/liquid interface studied in systems with reduced volume of organic phase*”

przygotowanej pod kierunkiem naukowym

prof. dr. hab. Marcina Opałło (promotor)

oraz

dr inż. Magdaleny Warczak (promotor pomocniczy)

Opis ogólny recenzowanej pracy doktorskiej: Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Dusiło jest poświęcona badaniom nad reakcją redukcji tlenu (**ORR**, ang. *Oxygen Reduction Reaction*) oraz reakcją wydzielania wodoru (**HER**, ang. *Hydrogen Evolution Reaction*). Autorka analizuje te procesy z wykorzystaniem granic fazowych typu ciecz–ciecz, generowanych poprzez kontakt dwóch niemieszających się roztworów elektrolitów w obrębie elektrody stałej. Układy te są znane w literaturze jako układy trójfazowe (ang. *three-phase junctions*) lub

elektrody modyfikowane cienkim filmem elektrolitu rozpuszczonego w rozpuszczalniku nieorganicznym niemieszalnym z wodą (ang. *thin liquid film electrodes*).

Badanie reakcji ORR oraz HER na granicach fazowych typu ciecz-ciecz wykazuje istotną przewagę nad klasycznymi układami bazującymi tylko na elektrodach stałych. Jest to bezpośrednio związane z jej właściwościami strukturalnymi. Informacja elektrochemiczna płynąca z granicy faz typu ciecz-ciecz dostarcza danych kinetycznych z układu o wysokiej homogeniczności molekularnej. Granica międzyfazowa dwóch niezmieszanych się ze sobą cieczy jest pozbawiona defektów strukturalnych, krawędzi krystalograficznych oraz uprzywilejowanych centrów aktywnych, które na powierzchniach stałych często determinują przebieg procesu w sposób niejednorodny. Dzięki izotropowości i dynamicznej naturze granicy fazowej typu ciecz-ciecz, mierzona odpowiedź elektrochemiczna odzwierciedla czystą aktywność molekularną reagentów. Oznacza to, że wpływ mikrostruktury podłoża oraz/lub specyficznej adsorpcji reagentów do powierzchni ciała stałego na aktywność katalityczną układu jest znikomy lub minimalizowany.

Wybrany układ pomiarowy jest niezwykle elegancki z punktu widzenia nauk elektrochemicznych, gdyż pozwala na jednoczesną obserwację i analizę dwóch odrębnych, lecz sprzężonych procesów międzyfazowego przeniesienia ładunku. Kluczowym aspektem jest fakt, że rejestrowane reakcje są wypadkową transferu elektronu na granicy faz ciała stałe–ciecz (elektroda–faza organiczna) oraz międzyfazowego przeniesienia jonów przez granicę fazową dwóch niemieszających się ze sobą roztworów elektrolitów. Symultaniczny przebieg tych procesów otwiera szerokie pole do wykorzystania zaawansowanego instrumentarium elektrochemicznego, umożliwiając precyzyjne rozdzielenie i charakterystykę poszczególnych etapów transportu ładunku w obrębie jednego układu eksperymentalnego.

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie stanowią logiczną kontynuację prac prowadzonych w zespole, z którego wywodzi się autorka. Zaprezentowane treści wnoszą istotne, nowatorskie rozwiązania do dotychczasowego dorobku grupy, a ich innowacyjny charakter w pełni wyczerpują wymogi stawiane dysertacjom doktorskim. Autorka w sposób

twórczy rozwija znane kierunki badawcze, dostarczając nowych dowodów naukowych i świeżego spojrzenia na analizowane procesy.

Zagadnienia do omówienia w trakcie obrony rozprawy doktorskiej:

Wstęp teoretyczny rozprawy stanowi merytorycznie spójne wprowadzenie do podjętej problematyki. Autorka dokonała trafnego wyboru zagadnień, szczegółowo opisując kluczowe aspekty elektrochemii na granicy faz typu ciecz–ciecz (w tym opis układów multifazowych). Przegląd literatury obejmuje istotne z punktu widzenia pracy charakterystyki wykorzystanych materiałów elektrodowych, właściwości emulsji oraz mechanizmy reakcji redukcji tlenu (ORR) i wydzielania wodoru (HER). Jest to szeroki, a zarazem wystarczająco precyzyjny zakres tematyczny, który oceniam wysoko. Kilka uwag do części teoretycznej, które nasunęły mi się w trakcie recenzji przytoczyłem poniżej:

01. Informacje w odnośniku [8] zawierają błędy (niewłaściwi autorzy i rok wydania). Jak słusznie zauważyła Autorka rozprawy doktorskiej, pracy opublikowanej przez Samec *et al.* należy przypisać zaobserwowanie kontrolowanej reakcji międzyfazowego przenoszenia elektronu przy użyciu układu czteroelektrodowego. Cztery lata przed tą pracą ukazała się publikacja dotycząca osadzania Cu i Ag na granicy fazowej typu ciecz–ciecz (wzmianka o tej pracy znajduje się w opisie historycznym). Co więcej, pierwszą pracą, której można przypisać opis procesu międzyfazowego przenoszenia elektronu, była publikacja Michaela Faradaya, która ukazała się już w roku 1857 (<https://www.jstor.org/stable/108616?seq=6>).
02. Na wykresach typu x-y standardowo przedstawia się zależność zmiennej zależnej od niezależnej, czyli y vs x. Na stronie 18 wkraść się drobny błąd w opisie: E vs I, podczas gdy poprawny zapis to I vs E.

03. Na stronie 19 opisano układy cztero- oraz dwuelektrodowe. Ostatnie zdanie pierwszego akapitu w sekcji 1.6 sugeruje, że układ dwuelektrodowy stosuje się głównie ze względu na zbyt małą objętość fazy organicznej, uniemożliwiającą umieszczenie w niej kompletu elektrod. Czy ograniczenia przestrzenne są rzeczywiście główną przesłanką decydującą o wyborze konfiguracji dwuelektrodowej?
04. Pani Katarzyna często używa sformułowania „Galvani potential”, podczas gdy poprawny termin to „Galvani potential difference”.
05. Czy może Pani podać przykład fotoindukowanego procesu przenoszenia jonu przez spolaryzowaną granicę faz typu ciecz-ciecz? (Pierwsze zdanie ze strony 24).
06. Opis potencjalnych zastosowań układów ITIES pozostawia pewien niedosyt. Jako ambasadorzy tego wyjątkowego układu, powinniśmy dbać o jego rozpoznawalność poprzez promowanie szerokiego zakresu możliwych zastosowań.
07. W reakcji 2-1 forma $Ox_{(org)}$ powinna być kationem, natomiast w reakcji 2-3 forma $Red_{(org)}$ powinna być anionem.
08. Zdanie: „They have wide potential range and if they consists of hydrophobic ions, they exhibit low solubility in water, but water easily dissolves in them.” wymaga doprecyzowania. Zakładam, że chodziło tutaj o **higroskopijność** hydrofobowych cieczy jonowych. W obecnej formie stwierdzenie to jest zbyt dużym uproszczeniem i brzmi jak sprzeczność.
09. Stwierdzenia typu prądy anodowe, prądy katodowe, kierunek anodowy, i/lub kierunek katodowy są niepoprawne w stosunku do reakcji/procesów zachodzących na granicy fazowej typu ciecz-ciecz (przykład: strona 43, 53). W przypadku procesu prostego przenoszenia jonów na granicy fazowej nie zachodzą reakcje redoks. W przypadku międzyfazowego przenoszenia elektronu, reakcje redoks zachodzą zarówno w fazie wodnej jak i organicznej.
10. Zdanie: „Consequently, the Galvani potential decreases and protons can be transferred from aqueous solution to DCE” wymaga doprecyzowania. Standardowy

potencjał Galvaniego przeniesienia protonu z fazy wodnej do organicznej jest wysoce dodatni, co oznacza, że proces ten wymaga przyłożenia wysokiej różnicy potencjałów. Proszę o klaryfikację tego stwierdzenia w kontekście kierunku zmian potencjału.

Część eksperymentalna zawiera opis wykorzystanych technik pomiarowych, takich jak woltamperometria cykliczna, woltamperometria fali prostokątnej, woltamperometria z wykorzystaniem wirującej elektrody dyskowej, skaningowa mikroskopia elektronowa oraz spektroskopia UV-Vis. W tej sekcji znajduje się również wykaz użytych odczynników oraz zwięzłe opisy protokołów eksperymentalnych. Do tej części mam dwie uwagi:

11. Rysunek 6-3 przedstawia woltamperogram cykliczny wraz z profilami stężenia formy utlenionej i zredukowanej przy różnych wartościach przykładanego potencjału dla kierunku anodowego i katodowego. Chociaż zamieszczone wykresy są merytorycznie poprawne, wykorzystują **konwencję amerykańską**, która może być myląca (zarówno oś prądowa, jak i potencjałowa są odwrócone względem standardów IUPAC). W celu zachowania spójności, wykresy te powinny zostać przygotowane zgodnie z układem osi przyjętym w reszcie pracy.”
12. Opis dotyczące parametru R_G na stronie 67 należy doprecyzować. Parametr r_i to promień łączny elektrody oraz materiału izolującego, a nie samego materiału izolującego.

Pierwszy rozdział części doświadczalnej rozprawy opisuje optymalizację układów bazujących na cienkich filmach fazy organicznej (roztwory NPOE lub ciecz jonowe), tworzących granice fazowe typu ciecz–ciecz. Przed wytworzeniem granicy międzyfazowej Pani mgr. Inż. Katarzyna Dusiło dokonała modyfikacji planarnej elektrody ITO za pomocą nanocząstek tego samego materiału. Właściwości tak przygotowanego układu analizowano z

wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. W trakcie analizy tej części pracy nasunęło mi się kilka pytań:

13. Dla pomiarów rozkładu wielkości z wykorzystaniem techniki DLS brakuje parametru polidispersyjności.
14. W trakcie pomiarów z wykorzystaniem mikroelektrody Pt jako punkt zero (Fig. 7-29) wyznaczono granicę fazową typu ciecz-ciecz. Z technicznego punktu widzenia z jaką dokładnością można umieścić mikroelektrodę względem granicy fazowej typu ciecz-ciecz? Czy zwilżalność mikroelektrody nie powoduje wyciągnięcia fazy organicznej do fazy wodnej? Jak zanurzenie elektrody do fazy organicznej w obrębie warstwy rozmytej (szczególnie w przypadku higroskopijnej cieczy jonowej) wpływa na rejestrowane sygnały?
15. Różnica potencjałów Galvaniego z równania 7-8 zawiera błędne oznaczenia.
16. Komentarz ogólny na który nie oczekuję odpowiedzi. Podrozdział 7.6 powinien być napisany z większą starannością. W obecnej formie trudno się go czyta.

Kolejna część pracy skupia się na wykorzystaniu niekonwencjonalnych rozpuszczalników jako fazy organicznej w układach dwufazowych, służących do badania reakcji redukcji tlenu (ORR) oraz wydzielania wodoru (HER). Praca Pani mgr. inż. Katarzyny Dusiło stanowi kontynuację badań opisanych w niedawnym artykule autorstwa Chena et al., w którym w roli fazy organicznej wykorzystano oleje z orzechów oraz awokado. W recenzowanej pracy Pani Katarzyna rozszerzyła listę niekonwencjonalnych rozpuszczalników o inne oleje roślinne. Do tej części opracowania mam kilka pytań i uwag:

17. Strzałki na Fig. 8-4 pokazujące kierunek reakcji utleniania/redukcji DMFc są błędne. Regeneracja (redukcja) kationów dekametyloferroceniowych powinna zachodzić na powierzchni elektrody stałej.

18. Fig. 8-3 pokazuje woltamperogramy cykliczne po upływie 25, 50 oraz 75 minut – czy rzeczywiście obserwujemy wpływ czasu czy efekt rejestrowanych po sobie krzywych woltamperometrycznych?
19. Spadek prądów anodowych i katodowych Pani Katarzyna przypisała przejściu kationu dekametyloferroceniowego do fazy wodnej. Czy użyte oleje były rafinowane? Czy w badanych próbkach oznaczyła Pani wolne kwasy tłuszczowe? Jeśli tak, to czy możliwe jest, że kationy te tworzą pary jonowe z kwasami karboksylowymi a powstały proton o dużo większej hydrofilowości (niż DMFc^+) przejdzie do fazy wodnej? Czy w tym przypadku badała Pani wpływ pH fazy wodnej na kształt i formowanie sygnałów woltamperometrycznych?

Trzeci rozdział eksperymentalny poświęcono charakterystyce formulacji emulsji oraz analizie wpływu ich składników na procesy elektrochemiczne. Autorce udało się potwierdzić powstawanie cienkich filmów fazy organicznej, które pokrywają powierzchnię elektrody pracującej w kontakcie z emulsją. W końcowej części rozdziału opisano wykorzystanie badanych układów w reakcjach redukcji tlenu (ORR) oraz wydzielania wodoru (HER). Do tej części pracy mam następujące uwagi i pytania:

20. W opisie Fig.. 9-2 podano objętość dodanego surfaktantu TX-100, jednak zabrakło informacji o jego stężeniu. Bez doprecyzowania tego parametru dane te są niekompletne. Interpretacja wyników oraz ewentualne powtórzenie eksperymentu jest niemożliwe.
21. Na stronie 100 pojawia się zdanie „The position of voltammograms vs. current axis indicates that the presence of $\text{P}_{(6,6,6,14)}\text{N}(\text{Tf})_2$ results in oxidation of half of DMFc molecules present in the solution, whereas in $\text{N}_{(1,8,8,8)}\text{N}(\text{Tf})_2$, only one third was oxidized”. To zdanie jest dla mnie nie jasne. Proszę o klaryfikację.

22. Czy dla otrzymanych emulsji wyznaczono potencjał zeta? Parametr ten mógłby numerycznie pomóc na zdefiniowanie/przewidywanie stabilności wytwarzanych emulsji.
23. Fig. 9-21 – nie pokazano mikrografii dla elektrody niezmodyfikowanej.
24. Fig. 9-15 – na rysunku brakuje „black rectangles”.
25. Wyniki pokazane na Fig. 9-24 oraz odpowiadający im opis w tekście rozprawy - proszę o wyjaśnienie tego eksperymentu. Na podstawie przedstawionych opisów trudno mi jest zrozumieć zasadność tego eksperymentu.
26. Na stronie 110 wskazano, że użycie elektrody pseudoreferencyjnej może być przyczyną dryftu potencjału. Następnie wyjaśniono, iż w obecności elektrody Ag/AgCl (3M KCl) zjawiska tego nie zaobserwowano. W związku z tym, jaka była zasadność stosowania elektrody pseudoreferencyjnej w pierwszej fazie badań, skoro powodowała ona niestabilność układu?
27. W przypadku wyniku eksperymentu przedstawionego na Fig. 9-25 wskazano iż natężenie prądu nie rośnie w funkcji zmiany szybkości obrotowej elektrody dyskowej. Czy przeprowadzono eksperyment kontrolny rejestrując tą samą ilość woltamperogramów cyklicznych przy stałej szybkości wirowania (2000 rpm, gdyż jak wnioskuję z tekstu wymagana jest „szybkość aktywacyjna” aby zapoczątkować powstanie filmu)? Podsumowanie zależności otrzymanych na drodze eksperymentalnej, które zostały opisane w tym rozdziale było by bardzo pomocne do lepszego zrozumienia tego rozdziału.
28. Czy proces uderzeń pojedynczych kropeł emulsji fazy organicznej był monitorowany metodą chronoamperometrii? Można założyć, że częstotliwość pików prądowych, charakterystycznych dla zdarzeń typu *single entity*, powinna drastycznie spaść w momencie wykształcenia się ciągłego filmu organicznego na powierzchni elektrody. Czy zjawisko to było obserwowane w trakcie optymalizacji układu?

29. Pani mgr inż. Katarzyna Dusiło zauważa, że w przypadku krzywej kalibracyjnej dla nadtlenu wodoru punkt przecięcia z osią y jest różny od zera. Obserwacja ta wydaje się jednak obciążona błędem interpretacyjnym, ponieważ dla zerowego stężenia H_2O_2 przyjęto niezerową wartość natężenia prądu, odczytaną z Fig. 9-36. Wartość ta w rzeczywistości odpowiada innemu procesowi zachodzącemu w układzie. Ze względu na brak wyraźnie wykształconych pików, w tym przypadku należałoby przeprowadzić odjęcie prądów tła (rejestrowanych dla ślepej próby) od sygnałów zarejestrowanych po dodaniu znanej ilości H_2O_2 do fazy wodnej. Dodatkowo sformułowanie „after addition of H_2O_2 to achieve 0 [...] mM concentration” brzmi niefortunnie.
30. W podsumowaniu Pani mgr inż. Katarzyna Dusiło stwierdza: „Only fast (2000 rpm) rotation of the electrode accelerates liquid film formation”. Analiza rozdziału opisującego ten eksperyment sugeruje jednak, że określona prędkość graniczna jest niezbędna jedynie do zainicjowania procesu wytworzenia filmu, podczas gdy jego dalszy przyrost można obserwować również przy niższych prędkościach obrotowych. Proszę o uściślenie, czy wartość 2000 rpm jest warunkiem koniecznym dla samego zainicjowania procesu, czy jedynie czynnikiem przyspieszającym stabilizację filmu organicznego?
31. Czy rozważono zastąpienie toluenu innym rozpuszczalnikiem, np. 1,2-dichloroetanem, w celu potwierdzenia obecności H_2O_2 oraz zweryfikowania hipotezy o ewentualnym utlenianiu toluenu?

Uwagi ogólne:

32. Na ten komentarz nie oczekuje odpowiedzi: W pracy występuje znaczna liczba błędów edytorskich oraz zawłości językowych. Niefortunny dobór słownictwa oraz błędy w składni sprawiają, że wiele fragmentów rozprawy jest trudnych do jednoznacznej interpretacji, co obniża klarowność rozprawy.

33. W moim odczuciu potencjał reakcji redukcji tlenu (ORR) na granicach faz typu ciecz-ciecz pozostaje wciąż niewystarczająco zagospodarowany. Kluczową zaletą systemów badanych w niniejszej pracy jest wykorzystanie fazy organicznej, charakteryzującej się znacznie wyższą rozpuszczalnością tlenu w porównaniu z roztworami wodnymi. Niestety, ograniczenia transportowe oraz kinetyczne, wynikające z charakterystyki cienkich filmów organicznych (takie jak znaczące spadki omowe które definiują grubość filmu organicznego czy utrudniona dyfuzja tlenu od strony fazy wodnej), uniemożliwiają pełną eksploatację tych właściwości. W związku z tym, chciałbym zapytać, jak ocenia Pani możliwość zintegrowania opracowanych układów z elektrodami dyfuzyjnymi (GDE, ang. *gas diffusion electrodes*) lub wysoko porowatymi elektrodami 3D, które można by wykorzystać jako nośnik granic fazowych typu ciecz-ciecz? Proszę o komentarz.

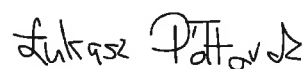
Pani mgr inż. Katarzyna Dusiło zaprezentowała wyniki swoich badań w czterech publikacjach naukowych, które ukazały się w czasopismach o uznanej renomie w środowisku elektrochemicznym. W dwóch z nich występuje jako pierwsza autorka, natomiast w dwóch pozostałych jako współautorka (drugi autor), co wskazuje na jej wiodący udział w powstałe wyniki. Ponadto Pani Katarzyna jest współautorką czterech innych prac powiązanych tematycznie z elektrochemią. Wynik ten należy uznać za bardzo dobry. W rozprawie zabrakło jednak informacji o pozostałych aktywnościach doktorantki, które stanowią nieodłączny element jej rozwoju profesjonalnego. Jest to aspekt ważny ponieważ rzutuje na dalszy rozwój kariery naukowej.

Podsumowując, praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyna Dusiło pt. *„Oxygen reduction and hydrogen evolution at liquid/liquid interface studied in systems with reduced volume of organic phase”* spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskich, określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” [Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn.

zm.). Wyniki przedstawione w rozprawie stanowią oryginalne ujęcie omawianego zagadnienia. Po przeczytaniu rozprawy doktorskiej zapoznałem się również z opisowym wkładem autorów w powstanie publikacji (informacja zawarta w publikacji 2 i 3 dorobku naukowego ze strony 4) czyli CRediT authorship contribution statement. Opisy te wskazują na znaczący udział Pani Katarzyny w powstałe dzieło. Moje pytania i komentarze mają charakter uwag drobnych i nie obniżają innowacyjnego podejścia oraz wartości naukowej wytworzonej wiedzy. Praca opiera się na treściach opublikowanych w znanych periodykach anglojęzycznych, co dodatkowo wpisuje się w oczekiwania stawiane naukowcom na tym poziomie rozwoju profesjonalnego. Są to niepodważalne dowody na umiejętność prowadzenia samodzielnych badań naukowych przez doktoranta.

Ocena recenzowanej pracy: **pozytywna**.

Z uwagi na powyższe wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Dusiło do publicznej dyskusji nad rozprawą.



Dr hab. Łukasz Półtorak, prof. UŁ