

Gdańsk, 18.05.2026

Monika Wilamowska-Zawłocka
Katedra Konwersji i Magazynowania Energii
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
tel. +48 58 347 24 74
e-mail: monika.wilamowska@pg.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Dusiło

„Oxygen reduction and hydrogen evolution at liquid|liquid interface studied in systems with reduced volume of organic phase”

Uwagi ogólne

Dysertacja Pani mgr inż. Katarzyny Dusiło jest oryginalną pracą badawczą poświęconą reakcjom redukcji tlenu (ORR) oraz wydzielania wodoru (HER) na granicach faz ciecz–ciecz w układach o zmniejszonej objętości fazy organicznej. Praca prezentuje jasno określony i nowatorski kierunek badań, interesujący zarówno z naukowego punktu widzenia, jak i istotny w kontekście ochrony środowiska. Ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych w układach dwufazowych dla reakcji ORR i HER, przy jednoczesnym utrzymaniu lub poprawie wydajności procesów dzięki elektrochemicznej regeneracji donorów elektronów, stanowi ważny i aktualny problem badawczy.

Praca ma ambitny charakter, ponieważ łączy zagadnienia fundamentalnej elektrochemii, chemii międzyfazowej, projektowania elektrod i emulsji oraz wykorzystuje szeroki wachlarz metod badawczych. Dysertacja wykracza poza konwencjonalne badania reakcji zachodzących na granicy faz między dwoma niemieszalnymi roztworami elektrolitów (ITIES) dzięki zastosowaniu: *i)* cienkich warstw organicznych, *ii)* elektrod z past węglowych, w których ciecz organiczna pełni rolę materiału wiążącego, oraz *iii)* emulsji. Interesującym elementem

prowadzonych badań jest również wykorzystanie olejów roślinnych jako fazy organicznej, co dodatkowo podkreśla prośrodowiskowy charakter pracy.

W ramach tematyki dysertacji powstały cztery publikacje naukowe opublikowane w renomowanych czasopismach. W dwóch z nich Doktorantka jest pierwszą autorką, a w pozostałych dwóch – drugą autorką, co świadczy o jej znaczącym wkładzie w realizację badań i przygotowanie publikacji. Ponadto jest współautorką kolejnych czterech publikacji (w jednej jako pierwsza autorka) związanych z elektrochemią i elektrokatalizą, choć wykraczających poza tematykę rozprawy. Dorobek naukowy Doktorantki świadczy o jej dojrzałości naukowej.

Pod względem edytorskim praca została przygotowana starannie. Niemniej jednak pojawiają się w niej pojedyncze błędy literowe i gramatyczne (których nie będę szczegółowo przytaczać) oraz drobne pomyłki dotyczące wartości liczbowych lub numeracji rysunków. Przykładowo, w podpisie Rysunku 6-10(D) prędkość skanowania powinna wynosić $0,01 \text{ V s}^{-1}$ zamiast $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Na stronie 114 dwukrotnie pojawia się odniesienie do Rysunku 9-33A – drugie odniesienie powinno dotyczyć Rysunku 9-33B. Ponadto część rysunków zawiera zbyt małe i nieczytelne czcionki (np. Rysunki 6-10, 6-12, 9-10, 9-26, 9-27) lub niewłaściwie dobrane kolory linii, utrudniające interpretację danych (np. Rysunek 7-12A, gdzie czarne linie odpowiadające niższym prędkościom skanowania dla elektrody ITO/ITONPs pokrywają się z granatową krzywą dla elektrody ITO).

Opinia na temat przeglądu literaturowego

Przegląd literaturowy przedstawiony w dysertacji Pani mgr inż. Katarzyny Dusiło jest bardzo obszerny i obejmuje 293 pozycje literaturowe, trafnie dobrane do tematyki pracy oraz poszczególnych rozdziałów. Autorka odwołuje się zarówno do kluczowych prac

fundamentalnych, jak i do współczesnych doniesień naukowych, co podkreśla aktualność i dynamiczny rozwój omawianej problematyki.

W części teoretycznej Doktorantka opisuje zjawiska i mechanizmy przenoszenia ładunku na granicy faz ciecz–ciecz, a także zagadnienia związane z elektrodami modyfikowanymi cieczą oraz emulsjami. Znaczną część uwagi poświęcono również mechanizmom reakcji redukcji tlenu i wydzielania wodoru w różnych układach. Rozdziały te zostały opracowane w sposób klarowny, syntetyczny i poprawny merytorycznie. Ponadto ukazują historyczny rozwój tej dziedziny badań oraz przedstawiają aktualne trendy i najnowsze doniesienia literaturowe.

Ocena części eksperymentalnej i dyskusji wyników

Część doświadczalna pracy zawiera m.in. opis metod badawczych stosowanych przez Doktorantkę (rozdział 6). W mojej ocenie szczegółowy opis podstawowych technik elektrochemicznych nie jest konieczny w pracy doktorskiej, jednak może stanowić wartościowy element dla czytelników wykorzystujących dysertację jako źródło wiedzy w nowej tematyce badawczej. Opisuując poszczególne techniki, warto byłoby dodatkowo wskazać, do jakich konkretnych celów zostały wykorzystane w pracy.

Następnie Doktorantka opisuje przygotowanie elektrod pracujących, w tym mikroelektrod, których parametr RG wynosił około 40. Czy taka wartość była zamierzona, czy też wynikała z zastosowanych średnic drutu Pt i kapilar? Czy mniejsza wartość RG nie byłaby korzystniejsza dla prowadzonych badań?

Przygotowanie mikroelektrod, ich wykorzystanie w skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM) oraz obróbka uzyskanych danych wymagają dużej cierpliwości eksperymentalnej, precyzji i wytrwałości.

Rozdziały 7, 8 i 9 opisują badania przeprowadzone przez Doktorantkę. Każdy z nich kończy się zestawem wniosków podsumowujących najważniejsze obserwacje eksperymentalne.

Rozdział 7 dotyczy badań reakcji ORR i HER na wybranych granicach faz ciecz–ciecz. Doktorantka zwraca uwagę na fakt, że konwencjonalne układy tego typu wymagają stosowania dużych ilości rozpuszczalników organicznych oraz donorów elektronów. W odpowiedzi na ten problem Autorka proponuje zminiaturyzowane układy międzyfazowe oparte na cienkich warstwach organicznych oraz elektrochemiczną regenerację donorów elektronów. Na szczególne uznanie zasługuje opracowanie elektrod ITO modyfikowanych nanocząstkami ITO w celu zwiększenia wartości prądów oraz poprawy powtarzalności wyników. W rozdziale tym Doktorantka wykorzystała technikę SECM do lokalnego wykrywania H_2O_2 na granicy faz w układach NPOE/ H_2O oraz $\text{C}_4\text{mimN}(\text{Tf})_2/\text{H}_2\text{O}$. Autorka wyciąga trafne wnioski dotyczące przenoszenia protonów, regeneracji donorów elektronów oraz międzyfazowego przenoszenia jonów na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, takich jak analiza zachowania krzywych woltametrycznych w różnych układach i przy różnych odległościach od próbki. Proponowane ścieżki reakcji dwufazowych są logiczne i dobrze uzasadnione eksperymentalnie.

Rozdział 8 przedstawia nowatorskie podejście polegające na wykorzystaniu olejów roślinnych jako fazy organicznej w badaniach reakcji redukcji tlenu na granicy faz ciecz–ciecz. Rozdział obejmuje charakterystykę składu badanych olejów pod względem zawartości kwasów tłuszczowych, a także ocenę aktywności elektrochemicznej elektrod z past węglowych, w których oleje roślinne pełnią funkcję materiałów wiążących. Wykazano również, że utleniony donator elektronów przenika do fazy wodnej. W dalszej części rozdziału, podobnie jak w rozdziale 7, Doktorantka wykorzystuje technikę SECM do wykrywania H_2O_2 .

W rozdziale 9 Doktorantka przedstawiła elektrochemiczne badania emulsji. Szczególnie cenna jest postawiona i poparta eksperymentalnie hipoteza dotycząca tworzenia się cienkiego filmu

organicznego na granicy pomiędzy elektrodą a emulsją. Ma ona dużą wartość koncepcyjną, ponieważ proponuje nowe podejście do interpretacji reakcji elektrochemicznych zachodzących w niestabilnych emulsjach. Opisane eksperymenty zostały dobrze zaplanowane – woltamperometria elektrody z węgla szklanego (GC) w emulsji została porównana z woltamperometrią elektrody GC modyfikowanej fazą organiczną, co pozwoliło oszacować grubość tworzącego się filmu organicznego na granicy elektroda/emulsja. Do badań formowania filmu w warunkach hydrodynamicznych wykorzystano wirującą elektrodę dyskową. Ponadto rozdział zawiera badania przenoszenia jonów pomiędzy fazą wodną i organiczną oraz badania reakcji wydzielania wodoru w emulsjach.

Rozdział 10 zawiera podsumowanie oraz najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Pracę czyta się dobrze i nie mam zastrzeżeń co do jej jakości naukowej. Mam jednak kilka uwag i pytań, do których chciałabym, aby Doktorantka odniosła się podczas obrony:

1. Skąd wynika spadek wartości prądu dla szybkości skanowania 10 mV s^{-1} na Rysunku 7-18? Rysunek 7-17 nie odzwierciedla tego efektu, jednak trudno to jednoznacznie ocenić, ponieważ na Rysunku 7-17 przedstawiono gęstości prądowe, natomiast na Rysunku 7-18 – wartości prądu. Proszę o komentarz.
2. Czy Doktorantka mogłaby skomentować wyniki $4,0 \pm 1,3$; $5,2 \pm 3,5$ oraz $12,9 \pm 5,4$ przedstawione w Tabeli 7-2 na stronie 88 pod kątem ich miarodajności i powtarzalności?
3. Jak niestabilność emulsji wpływa na jednorodność filmu tworzącego się na granicy elektroda/emulsja? Czy można zaproponować dodatkowe metody umożliwiające oszacowanie grubości tego filmu?

Wniosek o dopuszczenie do obrony

Recenzowana rozprawa doktorska jest wartościową i oryginalną pracą badawczą, wnoszącą znaczący wkład w rozwój współczesnej elektrochemii granic faz ciecz–ciecz oraz elektrokatalizy dwufazowej.

Praca przedstawia szeroki zakres badań eksperymentalnych oraz wyników, których interpretacja i dyskusja są merytoryczne, wyważone i dobrze uzasadnione. Pomimo nielicznych uwag krytycznych chciałabym podkreślić wysoką wartość naukową uzyskanych przez Doktorantkę rezultatów. Bez wątpienia recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawowe określone w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r., art. 187 ust. 1 i 2 (Dz.U. 2024 poz. 1571).

W związku z powyższym składam wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Dusiło do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.



Signed by / Podpisano
przez:

Monika Wilamowska-
Zawłocka
Politechnika Gdańska

Date / Data: 2026-05-
19 07:34