

**Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Elektroanalizy i Biosensorów
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk**

Gdańsk, 12.08.2026 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Moniki Mierzejewskiej pt. „Potential-driven generation
of Ni(OH)₂-type nanoparticles embedded in non-conductive poly(Salen) matrices
for electrocatalytic oxidation of ethanol and urea”**

Rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem promotora, dr hab. Piyush Sindhu Sharma, profesora instytutu oraz promotor pomocniczej dr inż. Kamili Łępickiej, w Warszawskiej Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Biomedycznych (Warsaw-4-PhD) w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

Rozprawę doktorską opracowano w języku angielskim, w klasycznej formie i obejmuje 182 strony. Po przedstawieniu dorobku naukowego doktorantki zamieszczono wykaz skrótów i symboli oraz streszczenia w języku angielskim i polskim. Praca składa się z pięciu głównych rozdziałów oraz dwóch załączników. Warto zwrócić uwagę, że nie wydzielono w niej osobnego rozdziału dotyczącego celu pracy, który przedstawiono w podrozdziale „1.5 Research motivations”, stanowiącym część pierwszego rozdziału obejmującego wprowadzenie teoretyczne i przegląd literatury. Drugi rozdział zawiera opis zastosowanych technik eksperymentalnych oraz aparatury badawczej. Najbardziej obszerny trzeci rozdział „Results and Discussion” przedstawia wyniki badań wraz z ich szczegółową dyskusją. Końcowe części rozprawy obejmują „Conclusions and future prospects”, zawierające najważniejsze wnioski i perspektywy dalszych badań oraz „References” z wykazem 180 pozycji literaturowych oraz dwa załączniki.

Recenzowana rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań otrzymywania i charakterystyki katalizatorów na bazie Ni(OH)₂ osadzonych w matrycach, poli[NPs-Ni(OH)₂Salen], przeznaczonych do elektrochemicznego utleniania etanolu i mocznika. Głównym celem pracy było zbadanie zależności pomiędzy strukturą chemiczną prekursorów, morfologią, a właściwościami katalitycznymi otrzymanych katalizatorów utleniania etanolu i mocznika. Podjęta tematyka pracy doktorskiej obejmuje

dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG
Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Elektroanalizy i Biosensorów

ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk

tel. +48 58 523 51 00
e-mail: pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl
www.ug.edu.pl

aktualne zagadnienia związane z opracowaniem wydajnych elektrokatalizatorów, znajdujących potencjalne zastosowanie w konwersji energii czy oczyszczaniu wody.

W pierwszym rozdziale doktorantka przedstawiła właściwości i zastosowania kompleksów na bazie Salenu, z uwzględnieniem ich wykorzystania w elektrokatalizie, magazynowaniu i konwersji energii oraz katalizie reakcji chemicznych. Szczegółowo omówiła kompleksy niklu na bazie Salenu, metody ich elektropolimeryzacji, mechanizmy zachodzących reakcji oraz wpływ rodzaju ligandu. Przedstawiła również właściwości katalityczne kompleksów NiSalen w układach kompozytowych. W osobnym podrozdziale doktorantka przeanalizowała doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania kompleksów NiSalen do otrzymywania warstw poli(NiSalen) oraz ich wykorzystania, w tym mechanizmu powstawania i właściwości katalitycznych nanocząstek $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Zestawienie omawianych polimerów w formie tabelarycznej zwiększyło przejrzystość pracy. Następnie przedstawiła ograniczenia katalizatorów na bazie metali szlachetnych, uzasadniając potrzebę poszukiwania tańszych alternatyw. Omówiła katalizatory na bazie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ przedstawiając ich zalety, ograniczenia oraz znaczenie kontroli morfologii dla poprawy właściwości katalitycznych. Szczegółowo scharakteryzowała również mechanizm elektrochemicznego utleniania małych cząsteczek organicznych z wykorzystaniem tych katalizatorów. W rozdziale „1.4 Small organic molecules used in catalysis” doktorantka omówiła zastosowanie elektrokatalizatorów w procesach utleniania etanolu i mocznika. Przedstawiła właściwości etanolu jako alternatywnego paliwa oraz znaczenie mocznika i jego negatywny wpływ na środowisko. Omówiła także metody usuwania mocznika, uwzględniając zalety jego elektrochemicznego utleniania oraz przedstawiła dwa mechanizmy tego procesu.

Ostatnią część wprowadzenia literaturowego stanowi podrozdział „1.5 Research motivations”. W podrozdziale tym doktorantka, na podstawie analizy literatury, przedstawiła motywacje do podjęcia prac badawczych, stwierdzając, że wpływ struktury chemicznej kompleksów NiSalen na ich aktywność katalityczną po wygenerowaniu nanocząstek nie był wcześniej analizowany. Za główne wyzwania uznała, modyfikację morfologiczną kompleksów poli(NiSalen) oraz powstających z nich nanocząstek typu $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Podjętym przez doktorantkę wyzwaniem było dostosowanie wielu parametrów elektroosadzania poli(NiSalen), obejmujących szybkość skanowania, liczbę cykli oraz zakres potencjału elektropolimeryzacji, co wpływa na strukturę otrzymywanych katalizatorów. Doktorantka wskazała także, potrzebę optymalizacji odpowiedniego stężenia środowiska alkalicznego w celu uzyskania najlepszych warunków pracy katalizatora p różnej morfologii na bazie wodorotlenku niklu.

Analizując część wprowadzenia literaturowego, można stwierdzić, że rozdział ten został bardzo dobrze zaprojektowany. Autorka w sposób zwięzły i merytoryczny przedstawiła teoretyczne podstawy zagadnień związanych z podejmowanymi zadaniami badawczymi. W sposób uporządkowany zawarto szeroki zakres wiedzy teoretycznej dotyczącej podejmowanej tematyki badawczej. Niestety brakuje ściśle zdefiniowanego celu pracy, pomimo że został on pośrednio zawarty w rozdziale dotyczącym motywacji podjęcia badań.

Drugą część pracy doktorskiej stanowi część eksperymentalna, w której opisano stosowane warunki pomiarowe oraz wykorzystywaną aparaturę. Doktorantka przedstawiła podstawy teoretyczne stosowanych przez siebie technik badawczych, takich jak woltamperometria cykliczna (CV), woltamperometria z liniową zmieniającym się potencjałem (LSV), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) i chronoamperometria (CA) oraz powiązała je z prowadzonymi przez siebie badaniami. Dodatkowo w pracy opisano podstawy działania następujących metod: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), a także zestawiono warunki prowadzonych obliczeń kwantowych opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT).

Rozdział ten został napisany bardzo dobrze i zawiera wszystkie istotne informacje. Dla większej przejrzystości pracy w tej części powinny znaleźć się głównie informacje dotyczące zastosowanej aparatury, przeprowadzonych syntez oraz przeprowadzonych badań. Bardziej szczegółowy opis teoretyczny, w szczególności dotyczący metod elektrochemicznych, mógłby zostać przeniesiony do części teoretycznej, co znacznie poprawiłoby przejrzystość dysertacji.

Trzecia część rozprawy doktorskiej przedstawia wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych i została podzielona na trzy główne podrozdziały. W pierwszym z nich omówiono wyniki elektrochemicznego przekształcenia prekursorów poly(NiSaltMe) i poly(*meso*-NiSaldMe) w katalizatory poly[NPs-Ni(OH)₂Salen]. Proces ten przeprowadzono w środowisku alkalicznym (0.2 M NaOH) z użyciem elektrod wykonanych z papieru węglowego, na których wcześniej wytworzono warstwy w warunkach potencjodynamicznych (PD) i potencjostatycznych (PS), stosując różne warunki pomiarowe, dzięki czemu doktorantka uzyskiwała materiały różniące się morfologią. Różnice między polimerami poly(NiSalen) i poly(*meso*-NiSaldMe), zastosowanymi jako prekursory po osadzeniu na elektrodzie, scharakteryzowano za pomocą mikroskopii SEM. Doktorantka wykazała, że morfologia otrzymanych materiałów zależy od zastosowanych warunków, rodzaju prekursora i metody osadzania.

Na podstawie pomiarów CV odpowiedzi katalitycznej utleniania etanolu wybrała do dalszych badań nanocząstki $\text{Ni}(\text{OH})_2$ otrzymane z prekursorów $\text{poly}(\text{NiSaltMe})\text{-PS}_{\text{high}}$ oraz $\text{poly}(\text{meso-NiSaldMe})\text{-PS}_{\text{low}}$. Dla tych katalizatorów potwierdziła ich stabilność w czasie do 10 dni oraz możliwość wielokrotnej regeneracji. Charakterystykę fizykochemiczną i stabilność materiałów określiła z wykorzystaniem metod TEM i XPS. Analiza CV wykazała, że procesy utleniania i redukcji zachodzące w obu katalizatorach są kontrolowane przez dyfuzję, natomiast badania EIS potwierdziły szybszy i bardziej efektywny transfer ładunku dla katalizatora $\text{poly}[\text{meso-NPs-Ni}(\text{OH})_2\text{SaldMe}]\text{-PS}_{\text{low}}$, co wiązano z korzystnym rozmieszczeniem nanocząstek $\text{Ni}(\text{OH})_2$ w matrycy. Na podstawie pomiarów CV oraz obliczeń stężenia powierzchniowego doktorantka zaproponowała elektrochemiczno-chemiczny (EC') mechanizm elektrooksydacji etanolu. Uzyskane wyniki wskazywały na wyższą efektywność tego procesu dla katalizatora $\text{poly}[\text{meso-NPs-Ni}(\text{OH})_2\text{SaldMe}]\text{-PS}_{\text{low}}$, który charakteryzował się również większą elektrochemicznie aktywną powierzchnią. Obliczenia DFT potwierdziły, że w przypadku tego katalizatora dostęp cząsteczek etanolu do centrów aktywnych był większy, co przekładało się na jego wyższą aktywność katalityczną. W ostatniej części tego rozdziału doktorantka przedstawiła wyniki osadzania badanych prekursorów na elektrodzie z papieru węglowego, uprzednio pokrytej zredukowanym tlenkiem grafenu (rGO). Uzyskane materiały wykazywały większą stabilność elektrochemiczną, jednak nie przełożyło się to na poprawę ich właściwości katalitycznych.

Warunki wszystkich eksperymentów opisanych w tym podrozdziale zostały jasno przedstawione. Doktorantka w sposób staranny i wnikliwy zaprezentowała i omówiła uzyskane wyniki, przedstawiając je na bardzo dobrze opisanych rysunkach i w tabelach. Szczegółowo scharakteryzowała zachodzące przemiany elektrochemiczne, powiązała je ze zmianami morfologicznymi oraz wyjaśniła mechanizmy tych procesów. Świadczy to o wysokich umiejętnościach w zakresie samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz rozwiązywania problemów badawczych.

W drugim rozdziale części eksperymentalnej, na podstawie wcześniej uzyskanych wyników, doktorantka przedstawiła rezultaty badań z wykorzystaniem prekursorów, zawierających dodatkowy elektronodonorowy podstawnik metoksyłowy w pierścieniu salicylaldehydowym NiSaltMe-3dOMe i $\text{meso-NiSaldMe-3dOMe}$ w porównaniu z wcześniej badanymi związkami. Kompleksy te otrzymała na zgodnie z procedurami literatury, które wraz z analizami ^1H i ^{13}C NMR zostały szczegółowo przedstawione w rozprawie. Uzyskane prekursory doktorantka osadziła na elektrodach z papieru węglowego w warunkach potencjodynamicznych i potencjostatycznych, otrzymując $\text{poly}(\text{NiSaltMe-3dOMe})$ i $\text{poly}(\text{meso-NiSaldMe-3dOMe})$. Szczegółowo scharakteryzowała zachodzące procesy

elektropolimeryzacji oraz zbadała morfologię otrzymanych prekursorów za pomocą metod SEM i TEM, porównując uzyskane wyniki z wynikami dla niepodstawionych analogów.

Uzyskane prekursory poddała elektrochemicznej transformacji, zgodnie z wcześniej opisanym mechanizmem, prowadzącej do otrzymania katalizatorów poly[NPs-Ni(OH)₂SaltMe-3dOMe] i poly[*meso*-NPs-Ni(OH)₂SaldMe-3dOMe]. Przeprowadzone badania aktywności katalitycznej nanocząstek Ni(OH)₂ w obecności etanolu wykazały, że najwyższą efektywność elektrokatalityczną uzyskano dla katalizatora poly[*meso*-NPs-Ni(OH)₂SaldMe-3dOMe]-PS. Udowodniono również, że nanocząstki otrzymane z prekursorów poly(NiSalen-3dOMe), w wyniku przestrzennego rozmieszczenia w matrycy charakteryzowały się wyższą aktywnością niż nanocząstki otrzymane z niepodstawionych prekursorów poly(NiSalen). Doktorantka zestawiała uzyskane wyniki z danymi literaturowymi dotyczącymi innych materiałów elektrodowych stosowanych w elektrooksydacji etanolu, wskazując na wyższość opracowanego katalizatora poly[*meso*-NPs-Ni(OH)₂SaldMe-3dOMe]-PS/CPE. Na uwagę zasługuje również przeprowadzona przez doktorantkę ocena opracowanej metody otrzymywania katalizatorów na bazie Ni(OH)₂, którą opisała jako prostą, energooszczędną i powtarzalną w porównaniu z konwencjonalnymi metodami hydro i solwotermalnymi.

Podobnie jak w poprzednim podrozdziale, doktorantka w sposób sprawny i przejrzysty przedstawiła nie tylko wyniki przeprowadzonych badań elektrochemicznych, ale także prawidłowo opisała syntezę oraz charakterystykę otrzymanych ligandów i kompleksów. Przedstawione wyniki w tym podrozdziale świadczą o posiadanej przez doktorantkę szerokiej wiedzy nie tylko z zakresu elektrochemii ale również wiedzy preparatywnej oraz umiejętności samodzielnego rozwiązywania stawianych problemów naukowych.

W trzeciej części eksperymentalnej autorka dysertacji otrzymała nanocząstki typu Ni(OH)₂ elektropolimeryzując monomery NiSaltMe oraz *meso*-NiSaldMe metodą opisaną we wcześniejszych podrozdziałach, uzyskując wartość ładunku 130 mC/cm², co pozwoliło na otrzymanie prekursorów oznaczonych w rozprawie jako poly(NiSaltMe)₁₃₀ and poly(*meso*-NiSaldMe)₁₃₀. Następnie doktorantka przeprowadzając transformację elektrochemiczną w różnych stężeniach NaOH od 0,2 M do 2M uzyskała w sumie osiem różnych elektrokatalizatorów poly[NPs-Ni(OH)₂SaltMe] i poly[*meso*-NPsNi(OH)₂SaldMe]. Otrzymane elektrody scharakteryzowała za pomocą mikroskopii SEM i TEM oraz zbadała ich właściwości elektrokatalityczne w procesie utleniania mocznika. Zoptymalizowała również warunki pomiarowe, analizując mechanizm zachodzących procesów oraz właściwości elektrokatalityczne otrzymanych materiałów. Uzyskane wyniki pozwoliły doktorantce wytypować dwa

najbardziej efektywne katalizatory otrzymane w obecności 1,0 M NaOH, które następnie wybrała do dalszych badań. Za optymalne stężenie mocznika w kolejnych pomiarach uznała 0,3 M, a 1,0 M NaOH zostało określone jako najbardziej odpowiednie stężenie zasady do dalszych badań elektrokatalitycznych z wykorzystaniem otrzymanych materiałów. Szczegółowa analiza elektrochemiczna wykazała, że elektroda poly[NPs-Ni(OH)₂SaltMe]_{1.0 M} ma stosunkowo płaską strukturą, z centrami aktywnymi zlokalizowanymi w pobliżu powierzchni, a poly[*meso*-NPsNi(OH)₂SaldMe]_{1.0 M} wykazuje bardziej złożoną strukturę, gdzie centra aktywne są rozmieszczone są w objętości polimeru. Wyznaczenie współczynników α pozwoliło określić mechanizm elektROUTLENIANIA mocznika na badanych elektrodach, natomiast współczynnika dyfuzji D i energii aktywacji E_{ac} wskazała na zróżnicowaną budowę katalizatora poly[*meso*-NPsNi(OH)₂SaldMe]_{1.0 M}, co wpływa na jego wyższą aktywność katalityczną. Dodatkowo doktorantka wyznaczyła wartości współczynników nachyleń wykresu Tafela, wskazując na większą efektywność poly[*meso*-NPsNi(OH)₂SaldMe]_{1.0 M}. Autorka stwierdziła również, że wartości te są niższe od wartości literaturowych dla elektrokatalizatorów stosowanych w utlenianiu mocznika, co potwierdza wysoką aktywność elektrokatalityczną otrzymanych materiałów. W ostatnim etapie badań doktorantka eksperymentalnie potwierdziła stabilność elektrod poly[NPs-Ni(OH)₂SaltMe]_{1.0 M} poly[*meso*-NPsNi(OH)₂SaldMe]_{1.0 M} w warunkach symulujących rzeczywistą pracę anody w mocznikowym ogniwie paliwowym oraz w roztworze mocznika i sztucznego moczu. Na podstawie otrzymanych wyników doktorantka potwierdziła również wysoki potencjał praktycznego zastosowania obu badanych materiałów elektrodowych.

W powyższej części doktorantka bardzo dobrze przedstawiła i omówiła uzyskane wyniki, ilustrując je za pomocą odpowiednio dobranych rysunków oraz zestawiając dane w przejrzystych tabelach. Na szczególne podkreślenie zasługuje umiejętność właściwej interpretacji uzyskanych wyników i formułowania na ich podstawie trafnych wniosków, często popartych odwołaniami do literatury naukowej.

W podsumowaniu autorka, bardzo sprawnie i spójnie przedstawiła najważniejsze osiągnięcia przedstawione w rozprawie doktorskiej.

Oceniając rozprawę pod względem edycyjnym, należy stwierdzić, że została ona przygotowana poprawnie i starannie. W pracy nie zauważyłem i błędów redakcyjnych. Ze względu na fakt, że rozprawa została napisana w języku angielskim, nie mogę dokonać jej pełnej oceny pod względem językowym.

Wszystkie rysunki oraz tabele zostały czytelnie opisane i prawidłowo ponumerowane, z zachowaniem numeracji odpowiadającej poszczególnym rozdziałom pracy.

Z obowiązku recenzenta oraz naukowej ciekawości, która pojawiła się w trakcie lektury recenzowanej rozprawy, chciałbym skierować do autorki kilka pytań.

1. Bardzo proszę o wyjaśnienie czy zapis (N,N'-) w nazwach związków powinien być rozdzielony przecinkiem? W wielu miejscach w rozprawie zapis ten w takiej formie występuje.
2. Czy próbowała Pani przeprowadzać elektropolimeryzację badanych pochodnych w innych warunkach niż w 0,1 M TBAPF₆/ACN, wykorzystując inny elektrolit lub rozpuszczalnik?
3. Czy próbowała Pani wyznaczyć wartość elektrochemicznie aktywnej powierzchni (ECSA) z wykorzystaniem innych metod lub równań niż metoda zastosowana w rozprawie doktorskiej i opisana na stronie 70?
4. Czy w swoich badaniach wykorzystywała Pani wyłącznie rGO, czy brała Pani pod uwagę również modyfikację powierzchni elektrody z wykorzystaniem innych materiałów takich jak grafenu lub tlenku grafenu?
5. Czym było podyktowane wykorzystanie do badań jako podstawowego materiału papieru węglowego?
6. Czy przeprowadzała Pani porównanie aktywności elektrokatalitycznej w procesie utleniania etanolu, lub mocznika z wykorzystaniem innych materiałów elektrodowych niż papier węglowy (CP), np. węgla szklanego (GC)?

Dorobek naukowy doktorantki jest ściśle związany z tematyką przedstawionej rozprawy doktorskiej i obejmuje dwie publikacje opublikowane w prestiżowych czasopismach naukowych: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, (IF = 9,5) oraz *Catalysis Science & Technology*, 2025, (IF = 4,3). Dodatkowo doktorantka zadeklarowała przygotowanie kolejnej pracy naukowej związanej z prowadzonymi badaniami. Doktorantka prezentowała wyniki swoich badań na konferencjach naukowych, wygłaszając łącznie pięć komunikatów ustnych oraz przedstawiając sześć prezentacji posterowych. Badania przedstawione w ocenianej rozprawie doktorskiej były realizowane w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w konkursie OPUS 15, nr projektu 2018/29/B/ST5/02335.

dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG
Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Elektroanalizy i Biosensorów

ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk

tel. +48 58 523 51 00
e-mail: pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl
www.ug.edu.pl



Podsumowując, należy podkreślić, że recenzowana praca charakteryzuje się bardzo wysokim poziomem merytorycznym, a przedstawione w niej wyniki stanowią wartościowy wkład w badaniach elektrokatalizatorów oraz ich zastosowaniem w procesach utleniania etanolu i mocznika.

Autorka przedstawiła i omówiła wszystkie najważniejsze założenia pracy, które z powodzeniem zrealizowała. Obejmowały one syntezę badanych materiałów oraz szczegółowe badania elektrochemiczne. Istotnym elementem pracy była również analiza zależności pomiędzy strukturą katalizatorów a ich właściwościami elektrokatalitycznymi w procesie utleniania etanolu i mocznika. Na szczególne podkreślenie zasługuje spójność ocenianej rozprawy doktorskiej jako całości. Poszczególne etapy badań zostały zaplanowane w sposób logiczny, a wyniki uzyskane w kolejnych etapach stanowiły podstawę do podejmowania dalszych badań. Analizując wyniki prowadzonych eksperymentów można stwierdzić, że autorka wykazała się dużą samodzielnością w realizacji postawionego postanowionego celu badawczego.

Stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Moniki Mierzejewskiej pt. „Potential-driven generation of Ni(OH)₂-type nanoparticles embedded in non-conductive poly(Salen) matrices for electrocatalytic oxidation of ethanol and urea” wykonanej pod kierunkiem dr hab. Piyush Sindhu Sharma, profesora instytutu oraz dr inż. Kamili Łepickiej spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024 r., poz.1571 ze zm.). Dlatego też, wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr Moniki Mierzejewskiej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk chemicznych.



dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG