



UNIwersytet
WARSAWski

Wydział Chemii



14 sierpnia 2026 r.

prof. dr hab. Krzysztof Miecznikowski
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. L. Pasteura 1
02-093 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej 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”**.

Rozprawa doktorska mgr Moniki Mierzejewskiej pod ww. tytułem, zrealizowana została pod kierunkiem dr hab. Piyush Sindhu Sharma, profesora instytutu oraz promotorki pomocniczej dr inż. Kamili Łępickiej w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Badania nad salicylidenowymi (Salen) kompleksami metali (opartymi na zasadach Schiffa będącymi pochodnymi aldehydu salicylowego) są prowadzone już od ponad wieku. Ostatnie kilka dekad przyniosło dynamiczny rozwój badań w tym obszarze w związku z nowymi zastosowaniami salicylidenowych kompleksów niklu(II), m. in.: w konwersji energii jako, np. katalizatory homogeniczne czy katalizatory heterogeniczne przygotowane przez unieruchomienie/osadzenie ich na nośniku, sieci supramolekularnych czy materiałów o właściwościach optycznych i biologicznych.

Przedmiotem badań recenzowanej rozprawy było opracowanie metodologii wytwarzania i charakterystyki katalizatorów na bazie nanocząstek Ni(OH)₂ unieruchomionych w matrycach poli(Salen) - poli[NPsNi(OH)₂Salen], wykazujących zwiększoną wydajność katalityczną wobec elektrootleniania małych cząstek organicznych, takich jak etanol czy mocznik w środowisku zasadowym. Na tej podstawie mogę stwierdzić, że postawiony przez panią mgr Monikę Mierzejewską cel badawczy jest jasno i precyzyjnie określony, a jednocześnie był dużym wyzwaniem i wymagał interdyscyplinarnej wiedzy z zakresu chemii organicznej, elektrochemii i inżynierii materiałowej.

Dorobek naukowy pani mgr Mierzejewskiej obejmuje 2 publikacje (opublikowane) w czasopiśmie z bazy Journal Citation Report (lista filadelfijska) o wysokim IF oraz jedna praca w przygotowaniu. We wszystkich pracach pani mgr Mierzejewska jest pierwszą autorką

i wszystkich prace stanowią podstawę przedłożonej rozprawy doktorskiej. Ponadto, pani mgr Monika Mierzejewska swoje wyniki badań prezentowała na 5 konferencjach w postaci wystąpień ustnych (była pierwszą autorką) oraz 6 w postaci prezentacji posterowych. Analizując dorobek naukowy pani mgr Mierzejewskiej pod kątem bibliometrycznym możemy stwierdzić, że sumaryczny IF publikacji dotyczących przedłożonej rozprawy wynosi (13,8) i w mojej ocenie jest dobry. Jednocześnie w trakcie prowadzonych badań w ramach przedłożonej rozprawy doktorskiej pani mgr Mierzejewska był wykonawcą w 1 projekcie badawczym typu Opus, z którego finansowane były badania naukowe recenzowanej pracy doktorskiej, a tematyka projektu ściśle pokrywała się z tematyką rozprawy.

Rozprawa doktorska pani mgr Moniki Mierzejewskiej została napisana w języku angielskim i obejmuje 160 stron. Rozprawa napisana została w układzie charakterystycznym dla prac z zakresu nauk przyrodniczych tzn. wstęp literaturowy (Introduction), część eksperymentalną (Experymental), podsumowanie (Research summary and future prospects) oraz cytowaną literaturę (References, 180 pozycji, większość pozycji literaturowych z ostatnich 3 dekad). Na początku rozprawy, Doktorantka umieścił spis używanych w skrótów, symboli, streszczenie w dwóch językach: polskim i angielskim.

W I rozdziale rozprawy „Introduction” pani mgr Mierzejewska wprowadza w aktualny stan wiedzy dotyczący salicylidenowych kompleksów metali ze szczególnym uwzględnieniem kompleksów niklu(II) jako prekursorów układów polimerowych. Omawia ich syntezę, wytworzenie oraz mechanizm osadzania warstw polimerowych opartych na kilku strategiach elektrochemicznych: potencjodynamicznych, potencjostatycznych, galwanicznych czy pulsowych. Ponadto, przedstawia prace naukowe, w których otrzymano i zastosowano kompleksy niklu z zasadami Schiffa, jak również układy na bazie wodorotlenku niklu(II) jako prekursory katalizatorów do elektrootleniania małych cząstek organicznych (np. metanolu, etanolu czy hydrazyny). W drugim rozdziale rozprawy, który dotyczy części eksperymentalnej „Experymental”, mgr Mierzejewska przedstawiła odczynniki i materiały zastosowane w prowadzonych badaniach, zamieszcza również rozdział, w którym opisuje w jaki sposób otrzymane zostały prekursory kompleksów niklowych z podstawnikiem metoksylovym oraz widma NMR potwierdzające otrzymanie odpowiednich związków. W dalszej części rozdziału eksperymentalnego, mgr Mierzejewska przedstawia podstawy teoretyczne technik badawczych zarówno elektrochemicznych, spektroskopowych, mikroskopowych czy obliczeniowych stosowanych w celu określenia właściwości fizykochemicznych zaproponowanych układów katalitycznych. W następnym rozdziale mgr Mierzejewska opisuje wyniki przeprowadzonych badań oraz ich dyskusję. Autorka rozprawy

przeprowadziła badania mające na celu odpowiedni dobór struktury monomeru NiSalen i warunków osadzania umożliwiających dostosowane morfologii polimeru, co przyczyniło się do odpowiedniego rozmieszczenia niklowych centrów katalitycznych (Ni^{3+}OOH) osadzonych w matrycy polimerowej. Ponadto, mgr Mierzejewska wprowadziła w strukturę prekursora kompleksu podstawnik metoksyloxi w pozycję 3 w obu ugrupowaniach aldehydu salicylowego, co spowodowało rozwinięcie powierzchni i zwiększyło aktywność elektrokatalityczną zaproponowanych katalizatorów wobec elektROUTLENIANIA etanolu w środowisku zasadowym w porównaniu do katalizatorów niepodstawionych. Autorka zastosowała również badane układy katalityczne, po wcześniejszej optymalizacji warunków osadzania, do elektROUTLENIANIA mocznika w środowisku zasadowym. Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują, że w przypadku poli[NPs-Ni(OH)₂SaltMe] miejsca aktywne znajdowały się głównie na powierzchni katalizatora, natomiast w poli[mezo-NPs-Ni(OH)₂SaldMe] były rozmieszczone w całej objętości otrzymanego katalizatora, co skutkowało poprawą stabilności podczas elektROUTLENIANIA mocznika. Ponadto, wykonane pomiary z zastosowaniem zaproponowanych układów katalitycznych na próbka rzeczywistych (ścieki bogate w mocznik) potwierdziły dużą skuteczność eliminacji mocznika z próbek naturalnych. Ciekawym podejściem opisanym bardzo krótko w recenzowanej rozprawie jest zastosowanie metod obliczeniowych chemii kwantowej (DFT) do zrozumienia zwiększonej wydajności katalitycznej katalizatora poli[mezo-NPs-Ni(OH)₂SaldMe]-PS_{low}. Rozprawę kończy podsumowanie oraz perspektywy rozwoju katalizatorów opartych na salicylidenowych kompleksach metali zdolnych do elektrokatalitycznego utleniania małych cząstek organicznych, jak również rozszerzenia ich zastosowania na inne substraty lub procesy elektrochemiczne, takie jak rozkład wody lub redukcja CO₂. Chciałbym również zaznaczyć, że pani mgr Mierzejewska w podsumowaniu wykazała 9 nowych (monomerów pochodnych salicylidenowych) układów katalitycznych na bazie kobaltu i niklu, które zostały zsyntetyzowane i czekają na badania. Jednocześnie wskazała jakie dalsze badania powinny być wykonane żeby w pełni scharakteryzować zaproponowane układy katalityczne. Lektura podsumowania i perspektyw dalszych badań pozwalają na stwierdzenie, że realizowana przez panią mgr Mierzejewską tematyka badawcza ma przed sobą duże możliwości rozwoju.

Podjęta przez Autorkę recenzowanej rozprawy tematyka wpisuje się bardzo dobrze we współczesne trendy badawcze związane z poszukiwaniem nowych materiałów wykazujących aktywność wobec elektROUTLENIANIA małych cząstek organicznych o potencjalnym znaczeniu w konwersji energii, jak i remediacji środowiska w szczególności ścieków. Istotnymi osiągnięciami Autorki są: możliwość projektowania wydajnych i stabilnych katalizatorów na

bazie kompleksów salicylidenowych metali przejściowych poprzez modyfikację struktury chemicznej kompleksów; wykazanie praktycznego zastosowania uzyskanych materiałów katalitycznych w remediacji środowiska (np. ścieków) stanowi wartościowe uzupełnienie badań podstawowych. Ponadto, rozprawa doktorska pani mgr Moniki Mierzejewskiej wnosi znaczący wkład w rozwój wiedzy w zakresie otrzymywania nowych materiałów katalitycznych na bazie kompleksów salicylidenowych metali ich modyfikacji i zastosowania w ochronie środowiska. Doktorantka wykazała, że posiada wiedzę i umiejętności w otrzymywaniu i modyfikacji ww. kompleksów, jak również doborze opanowała techniki badawcze do ich charakterystyki. Nie mam wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się również do wyciągniętych przez panią mgr Monikę Mierzejewską wniosków. Co do strony edytorskiej i graficznej rozprawy recenzent nie ma większych zastrzeżeń.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską nasunęło mi się kilka pytań, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony:

- 1) W jaki sposób były tworzone elektrody z papieru węglowego o średnicy 5 mm i jak wyprowadzano kontakt elektryczny.
- 2) Autorka w rozprawie wskazuje (str. 36), że warstwy przygotowane z RGO były suszone pod zmniejszonym ciśnieniem – przy jakim ciśnieniu i dlaczego?
- 3) Dlaczego wybrano elektrodę Pt jako elektrodę pomocniczą; czy obecność Pt nie powoduje kontaminacji katalizatora przez Pt i nie wpływa na proces elektROUTLENIANIA etanolu?
- 4) Do jakiej powierzchni na wykresach CV odniesiono wartości rejestrowanych gęstości prądowych?
- 5) Rys. 3.1-5 i Fig.3.3-9 proszę przedstawić strzałkami na wykresach jaki jest przebieg krzywych utleniania etanolu.
- 6) Jakie są produkty utleniania etanolu? Autorka wskazuje jedynie kwas octowy, na jakiej podstawie, czy była przeprowadzona analiza produktów elektROUTLENIANIA etanolu? Jeżeli nie to w jaki sposób można to wykonać?
- 7) Autorka wykonała test stabilności – w jaki sposób był wykonany test, czy poprzez cyklizację w odpowiednim zakresie potencjału, czy poprzez kondycjonowanie katalizatora w elektrolicie?
- 8) Fig.3.2-3 Dlaczego zakres potencjału na rysunku a) dla układu otrzymanego potencjostatycznie jest inny niż dla metody potencjodynamicznej

9) Fig.3.3-15 – Dlaczego w skanie katodowym dla elektROUTLENIA ZarÓwno etanolu jak i mocznika rejestrowane s piki anodowe?

Pomimo moich powyższych pytań/uwag nie zmienia to jednak moje pozytywnej opinii o pracy doktorskiej pani mgr Moniki Mierzejewskiej. Zawiera ona znaczną ilość wyników, w tym wiele wartościowych i oryginalnych, które w znacznym stopniu poszerzają obecny stan wiedzy w obszarze zarówno kompleksów salicylidenowych metali jak i katalizatorów wykazujących aktywność wobec elektROUTLENIA małych cząstek organicznych. Recenzowana praca doktorska spełnia kryterium nowości naukowej, co zostało potwierdzone artykułami naukowymi opublikowanymi w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jednocześnie, pani mgr Monika Mierzejewska zrealizowała postawione na wstępie cele pracy i wykazała się zarówno dobrą znajomością wielu technik badawczych, jak również ich zastosowaniem oraz umiejętnością właściwej interpretacji uzyskanych wyników.

Na tej podstawie mogę stwierdzić jednoznacznie, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie warunki określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce wraz z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN o dopuszczenie mgr Moniki Mierzejewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Bielecki