



Warszawa, 9 sierpnia 2026

Prof. dr hab. Barbara Pałys
Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Mgr Moniki Mierzejewskiej zatytułowanej *Potential-driven generation of Ni(OH)₂-type nanoparticles embedded in non-conductive poly(Salen) matrices for electrocatalytic oxidation of ethanol and urea*

Praca doktorska Pani mgr Moniki Mierzejewskiej została wykonana pod kierunkiem profesora Piyusha Sindhu Sharma oraz doktor Kamili Łępickiej jako promotora pomocniczego w Zespole Polimerów Funkcjonalnych Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

Rozprawa została napisana w języku angielskim. Część wyników przedstawionych w rozprawie została opublikowana w dwóch artykułach w uznanych czasopismach naukowych *ACS Applied Materials and Interfaces* (IF = 9,5) i *Catalysis Science & Technology* (IF = 4.3). Kolejna praca jest obecnie przygotowywana do druku. Wyniki były również prezentowane na szeregu konferencji krajowych i międzynarodowych. Rozprawa ma formę książki. Rozdziały nie są tożsame z opublikowanymi pracami.

Tematyka rozprawy dotyczy poszukiwania nowych katalizatorów elektro-utleniania etanolu i mocznika, które mogą zostać zastosowane jako materiały anodowe w ogniwach paliwowych, w czujnikach lub w systemach do usuwania mocznika z wody. Jest to tematyka ważna, ciesząca się szerokim zainteresowaniem. Mimo iż związki niklu są dość szeroko badane jako katalizatory utleniania etanolu, to ich kompleksy z salenem są względnie mało zbadane. Doktorantka zajmowała się w szczególności tworzeniem aktywnych katalitycznie nanostruktur Ni(OH)₂ w matrycach, które powstały z przekształcenia polimerów elektro-osadzanych z roztworów niklowych kompleksów salenów. Kompleksy były polimeryzowane elektrochemicznie na elektrodach typu CP (elektrody z papieru węglowego), następnie przeprowadzane w aktywne katalitycznie nanostruktury przez wielokrotne cyklowanie w określonym zakresie potencjałów w środowisku zasadowym. Autorka wybrała do otrzymywania prekursorów polimerowych cztery salenowe kompleksy niklu:



1. 2,3-dimetylo-N, N'-bis(salicylideno)-2,3-butanediaminonikiel – w skrócie NiSaltMe,
2. meso-N, N'-bis(salicylideno)-2,3-butanediaminonikiel, - w skrócie meso-NiSaldMe
3. 2,3-dimetylo-N, N'-bis(3-metoksylsalicylideno)-2,3-butanediaminonikiel, w skrócie NiSaltMe-3dOMe
4. meso-N, N'-bis(3-metoksylsalicylideno)-2,3-butanediaminonikiel, w skrócie meso-NiSaldMe-3dOMe.

Syntezy pierwszych dwóch z nich były wcześniej opracowane w zespole prof. Kutnera i opisane w literaturze. Kolejne dwa były modyfikacjami tych związków, zawierającymi grupy OCH_3 . Syntezy podstawionych związków stanowiły część projektu doktorskiego.

Ogólny zarys doktoratu został przedstawiony w rozdziale 1.5 zatytułowanym „Research motivations”. Autorka podsumowuje w nim wstęp literaturowy, zawarty w podrozdziałach 1.1-1.4, zwracając uwagę na najważniejsze cechy katalizatorów elektro-utleniania małych cząsteczek organicznych otrzymywanych z prekursorów salenowych, które należy zoptymalizować pod kątem maksymalnej aktywności katalitycznej. Do tych cech należy struktura monomeru, stąd wybór wspomnianych wcześniej czterech kompleksów Ni-Salen różniących się konfiguracją podstawników metylowych w mostkach iminowych i dwóch modyfikacji tych monomerów, w których pierścień benzenowy jest podstawiony grupami OCH_3 . Grupy OCH_3 zostały wybrane ze względu właściwości elektronodonorowe, co z kolei może obniżać potencjał utleniania monomeru. Autorka zwraca uwagę na potrzebę optymalizacji elektrochemicznego procesu osadzania polimerów salenowych oraz dalszego przekształcania polimerów w aktywne katalityczne nanostruktury z centrami $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Doktorantka postawiła sobie za cel zbadanie wpływu szybkości przemiatania, ilość cykli, zakresu potencjału na morfologię i właściwości fizykochemiczne polisalenów oraz w dalszych etapach badanie procesu przekształcania ich w aktywne katalitycznie warstwy zawierające centra $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Doktorantka zwróciła również uwagę na konieczność optymalizacji stężenia zasady w procesie otrzymywania warstw aktywnych katalitycznie.

Rozdział 1.5 jest poprzedzony wstępem literaturowym przedstawiającym tło badań i podstawy teoretyczne niezbędne do sformułowania celu oraz opisu wyników. Rozpoczyna od przedstawienia struktury kompleksów nikiel-salen i mechanizmu ich polimeryzacji, w tym wpływu rozpuszczalników elektronodonorowych na zahamowanie polimeryzacji, ponieważ cząsteczki o właściwościach elektrono-donorowych są koordynowane do Ni i stabilizują go trzecim stopniu utlenienia. Tego rodzaju kompleks nie ulega polimeryzacji. Stopień utlenienia niklu jest istotny dla procesu polimeryzacji, mimo iż nikiel nie bierze udziału w reakcji redoks czasie otrzymywania



polimeru. Zwraca dalej uwagę, że centrum niklowe stabilizuje geometrię cząsteczki. Nikiel jest ważny także w procesie przewodzenia polimeru – jest mostem pomiędzy pierścieniami fenolowymi, umożliwiającym przeniesienie elektronu. Doktorantka bardzo dobrze uzasadnia, dlaczego szybka generacja i stabilność miejsc aktywnych typu Ni^{3+}OOH i ich stabilność są bardzo ważne dla efektywności katalizatorów.

Rolę ligandów elektrononorowych w stabilizacji Ni^{3+} bardzo jasno opisuje rozdział 1.1.1., gdzie autorka wspomina o innych reakcjach niż utlenianie etanolu i mocznika katalizowanych przez kompleksy nikiel-salen. Podrozdział ten jest poświęcony katalizatorom, gdzie nikiel jest koordynowany przez dwa atomy azotu i dwa atomy tlenu. W kolejnym rozdziale (1.2) autorka opisuje katalizatory z metali szlachetnych i dalej (1.3) katalizatory oparte na $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Rozdział 1.4 przedstawia z kolei katalizę elektROUTleniania etanolu i mocznika. Podsumowując ocenę części literaturowej chciałam podkreślić, że w sposób syntetyczny i wyczerpujący opisuje tło pracy. Odniesienia do literatury są aktualne i wystarczające.

Rozdział drugi opisuje podstawy teoretyczne metod eksperymentalnych i obliczeniowych stosowanych w pracy. Autorka ograniczyła się do elementów wykorzystywanych w pracy, co oceniam bardzo dobrze, ponieważ świadczy to o dobrym zrozumieniu podstaw teoretycznych i przemyślanym wyborze metod.

Wyniki badań własnych opisuje część trzecia, składająca się z trzech rozdziałów opisujących kolejno: katalizę elektROUTleniania etanolu za pomocą katalizatorów utworzonych z prekursorów: poli(NiSaltMe) i poli(meso- NiSaldMe) oraz optymalizację procesu polimeryzacji i otrzymywania nanostruktur z tych prekursorów (rozdział 3.1), katalizę elektROUTleniania etanolu z wykorzystaniem nowych związków: poli(NiSalen-3dOMe) – rozdział 3.2 oraz katalizę elektROUTleniania mocznika z wykorzystaniem katalizatorów opisanych w rozdziale 3.1. Rozdział 3.1 omawia wyniki opublikowane w *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 29, 33768-33786, ale nie jest identyczny z publikacją. Autorka dodaje między innymi Tabele, dzięki którym praca staje się znacznie bardziej przejrzysta. Ta część pracy rozpoczyna się od dyskusji wpływu parametrów elektroosadzania polisalenów na ich morfologię oraz opisu procesu przeprowadzania polisalenów w aktywne katalitycznie nanostruktury zawierające centra $\text{Ni}(\text{OH})_2$ za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Otrzymane nanostruktury są następnie badane w roztworach o różnych stężeniach etanolu. Wyniki te pokazują, że nanostruktury poli[meso-NPs- $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{SaldMe}$] wykazują ogólnie lepszą czułość na etanol w porównaniu z poli[NPs-($\text{NiOH})_2\text{SaltMe}$], a potencjostatyczne otrzymywanie prekursorów jest bardziej wydajne niż potencjodynamiczne. Autorka wybiera dwa



najbardziej obiecujące prekursory do dalszych bardziej szczegółowych badań obejmujących: badania stabilności katalizatorów, porównania katalizatorów przed i po reakcji z etanolem z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz modelowanie teoretyczne struktury centrum aktywnego obu badanych katalizatorów. Połączenie tak wielu metod badawczych i modelowania teoretycznego jest niewątpliwą zaletą pracy. Autorka umiejętnie łączy wyniki pokazując, że przyczynami różnic w aktywności katalitycznej mogą być: różna morfologia (na podstawie TEM), różny opór przeniesienia ładunku (na podstawie EIS) oraz różna geometria centrum aktywnego, która umożliwia łatwiejsze wiązanie etanolu w przypadku katalizatorów poli[meso-NPs-Ni(OH)₂SaldMe] (na podstawie DFT). Badania XPS potwierdzają obecność wysoko spinowych stanów Ni²⁺ i zaburzenie planarnej struktury centrum Ni²⁺, a także obecność grup OH koordynowanych do centrum niklowego w czasie elektrochemicznego generowania katalizatorów. Rozdział 3.1 jest zakończony opisem próby zastosowania zredukowanego tlenku grafenu (RGO) do wzmocnienia właściwości katalitycznych. Motywacją do zastosowania RGO była wcześniejsza publikacja opisująca kompozyty RGO i poli[meso-NiSaldMe] jako superkondensatory oraz prawdopodobnie inne doniesienia o właściwościach elektrokatalitycznych RGO. Okazało się, że RGO wpływa niekorzystnie na katalizę elektrootleniania etanolu, co autorka słusznie przypisuje zwiększeniu trwałości prekursora i zmniejszonej ilości centrów Ni(OH)₂.

Wyniki opisane w rozdziale 3.1 są bardzo ważne dla wyjaśnienia mechanizmu elektrokatalicznego utleniania etanolu oraz dla projektowania nowych katalizatorów tego procesu. Wagę tych wyników docenili recenzenci bardzo dobrego czasopisma, jakim jest *Applied Materials and Interfaces*. W omawianym rozdziale są przedstawione inne ciekawe wyniki, których dyskusja w pracy mogłaby być omówiona szerzej. Są to różnice w widmach XPS (Rysunek 3.1-10. aI i bI), które są bardzo wyraźne, jednak ich przyczyny nie są jasno opisane. Kolejne pytanie nasuwa Rysunek 3.1-7a, który sugeruje, że katalizatory regenerowane charakteryzują się większymi wartościami prądu utleniania etanolu niż katalizatory świeżo otrzymane. Chciałabym poznać opinię autorki na ten temat w czasie obrony pracy.

Kolejny rozdział (3.2) jest poświęcony nowym katalizatorom otrzymywanym ze związków NiSaltMe-3dOMe i meso-NiSaldMe-3dOMe. Synteza salenów podstawionych grupami OMe nie była wcześniej publikowana i stanowi część publikacji przygotowywanej obecnie do druku. Motywacją badań było sprawdzenie wpływu podstawników elektronodonorowych na powstawanie aktywnych katalitycznie nanostruktur z centrami Ni(OH)₂ oraz na ich aktywność katalityczną



względem elektrootleniania etanolu. Podobnie w poprzednim rozdziale otrzymywano polimery potencjodynamicznie lub potencjostatycznie. Zaobserwowano niższy potencjał utleniania monomerów w porównaniu do niepodstawionych związków. Badano morfologię powstałych polimerów oraz ich przekształcanie elektrochemiczne w nanostrukturalne katalizatory. Transformacja wymagała dłuższego cyklowania, ponieważ prekursory okazały się bardziej trwałe od niepodstawionych odpowiedników. Pary redoks pochodzące od centrów niklowych nowych katalizatorów zaobserwowano przy niższych wartościach potencjału. Nowe katalizatory okazały się bardziej czułe na etanol, co Autorka słusznie przypisuje innemu ułożeniu centrów niklowych w matrycach polimerowych. Ponadto wydaje się, że przesunięcie potencjału pary $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ jest również istotne dla wydajności katalizatorów. Zaobserwowano wysoką czułość i wysokie wartości prądu utleniania etanolu dla katalizatorów otrzymanych z podstawionych salenów. Są to wartości wyższe niż dla niepodstawionych oraz znacząco wyższe od podobnych katalizatorów opublikowanych w literaturze.

Ostatnia z trzech części opisujących wyniki własne jest poświęcona optymalizacji katalizatorów poli[NPs-Ni(OH)₂-Salen] do elektrokatalitycznego utleniania mocznika. Ta część pracy została już opublikowana w *Catalysis Science & Technology*. Autorka wybrała te same prekursory jak w podrozdziale 3.1. Optymalizowała stężenie NaOH w roztworze, w którym prowadzono transformację polimerów polisalenowych do aktywnych katalitycznie nanostruktur. Okazało się, że stężenie zasady nie wpływa istotnie na liczbę cykli potrzebnych do ustabilizowania się woltamperogramów, wpływa natomiast na morfologię otrzymywanych warstw poli[NPsSalen] oraz na położenie pary redoks $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. W następnym kroku badano elektrootlenianie mocznika w roztworach o takim samym stężeniu NaOH jak w czasie otrzymywania warstwy katalitycznej. Sprawdzano odpowiedzi woltamperometryczne warstw katalitycznych dla różnych stężeń mocznika. W celu sprawdzenia czy produkty pośrednie reakcji adsorbują się na katalizatorach prowadzono dwie serie eksperymentów – w jednej wymieniano roztwór po każdej rejestracji woltamperogramu w drugiej dodawano odpowiednie porcje mocznika bez zmiany roztworu. Wyniki były różne, co zinterpretowano jako efekt adsorpcji jonów wodorotlenowych na centrach niklowych. Innym ważnym wynikiem badań było pokazanie, że polimery poli[meso-NPs-Ni(OH)₂SaldMe] charakteryzują się większą aktywnością niż poli[NPs-Ni(OH)₂SaltMe] – podobnie jak w przypadku elektrokatalitycznego utleniania etanolu. Wyznaczono także stężenie mocznika, dla którego reakcja przebiega z maksymalną szybkością (0.3M). W punkcie 3.3.5 przeprowadzono badania obu katalizatorów dla dwóch wybranych stężeń NaOH przy różnych



szybkościach przemiatania. Badania te wykazały udział jonów wodorotlenowych w procesie poli[NPs-Ni²⁺(OH)₂Salen]/poli[NPs-Ni³⁺OOHSalen]. W kolejnym rozdziale – 3.3.6 badano zależności voltamperogramów od szybkości przemiatania w obecności mocznika w celu dokładniejszego zbadania różnic pomiędzy wybranymi katalizatorami. Wyniki są omówione ciekawie, jednak niektóre fragmenty są sformułowane niejasno. Na przykład: na stronie 127 autorka pisze, że liniowa zależność prądu pikowego od pierwiastka z szybkości przemiatania świadczy o tym, że szybkość procesu jest kontrolowana przez przeniesienie elektronu. Zwykle świadczy to o tym, że proces jest kontrolowany przez dyfuzję substancji elektroaktywnej do elektrody, co wynika z równania Randlesa-Sevcika (równanie 2.3-4). Oczywiście biorąc pod uwagę, że mamy proces elektroanalityczny zależność prądu pikowego od szybkości przemiatania powinna spełniać równanie 2.3-6, ale nie jest to napisane w tekście.

Kolejny rozdział 3.3.7 przedstawia bardzo ciekawe badania mające na celu wyznaczenie energii aktywacji reakcji elektrootleniania mocznika dla dwóch wybranych katalizatorów poli[NPs-Ni(OH)₂SaltMe] i poli[meso-NPs-Ni(OH)₂SaldMe] przekształczanych z odpowiednich polisalenów w roztworach 1M NaOH. Wyznaczanie energii aktywacji (E_{ac}) opiera się na przekształconym równaniu Arrheniusa, gdzie nachylenie wykresu $\log(i)$ vs. $1/T$ wynosi $E_{ac}/2.3R$. Wyniki pokazują, że E_{ac} jest niższa dla poli[meso-NPs-Ni(OH)₂SaldMe] w porównaniu do poli[NPs-Ni(OH)₂SaltMe], co potwierdza, że pierwszy z polimerów jest bardziej wydajnym katalizatorem. Wniosek ten jest potwierdzony dalej przez wyznaczenie nachylenia wykresów Tafela. Rozdział jest zakończony testami stabilności katalizatorów w warunkach potencjostatycznych przez 17 godzin. Testy wypadają obiecująco. Charakterystyka elektrokatalizy utleniania mocznika została zaplanowana i przeprowadzono kompleksowo od wyznaczenia energii aktywacji po badania stabilności, co oceniam bardzo pozytywnie.

Przykłady przytoczone w recenzji pokazują, że praca Pani Mierzejewskiej zawiera wiele nowych pod względem naukowym wyników. Cel pracy został osiągnięty. Za największe zalety pracy uważam kompleksowe badanie elektrokatalitycznego utleniania etanolu i mocznika na polisalenach, pokazanie wpływu geometrii centrum aktywnego na aktywność katalityczną, pokazanie korzystnego wpływu podstawników OMe na aktywność katalityczną. Bardzo ważne jest także połączenie wielu metod badawczych i obliczeń teoretycznych dla spójnego opisu procesu elektrokatalitycznego.

Biorąc pod uwagę bardzo dobry poziom naukowy pracy, ważne elementy nowości naukowej stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia z nawiązką wymagania odnośnie prac



doktorskich, które są określone w Ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. 2024 poz. 1571 ze zm.), dlatego wnoszę o dopuszczenie magister Moniki Mierzejewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

Podpisany elektronicznie przez
Barbara Jadwiga Pałys
09.08.2026
17:51:42 +02'00'

Barbara Pałys