



dr hab. Iwona A. Rutkowska, prof. ucz.
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526307
E-mail: ilinek@chem.uw.edu.pl

29 kwietnia 2023 roku

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANI MGR INŻ. KATARZYNY JOLANTY SZWABIŃSKIEJ

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Jolanty Szwabińskiej zatytułowana „Elektrochemiczna redukcja tlenu w elektrolitach: wodnym i na bazie mieszanin DMSO-woda” została wykonana w ramach uczestnictwa w projekcie Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBioTech” w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej, w Zakładzie Elektrochemii Stosowanej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Grzegorza Loty.

Tematyka pracy obejmuje elektrochemiczną redukcję tlenu w środowisku alkalicznym w elektrolitach wodnych i na bazie mieszaniny dwuskładnikowej woda-dimetylosulfotlenek (DMSO) oraz dyskusję stosowania wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE) do badań procesu redukcji tlenu, a w szczególności reakcji na elektrodzie pierścieniowej. Podjęte przez Panią mgr inż. Szwabińską badania zmierzające do wyjaśnienia wpływu kinetyki reakcji utlenienia nadtlenu wodoru na elektrodzie pierścieniowej oraz zastosowania roztworów wodnych z dodatkiem DMSO jako elektrolitów w badaniu procesu redukcji tlenu są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia praktycznego, jak i poznawczego oraz mogą przyczynić się do dalszego rozwoju chemii materiałów elektrodowych o potencjalnym znaczeniu dla technologii niskotemperaturowych ogniw paliwowych.

Praca doktorska Pani Katarzyny Jolanty Szwabińskiej składa się z następujących rozdziałów: *Streszczenia, Wprowadzenia, Części literaturowej, Celu pracy oraz hipotez badawczych, Części doświadczalnej, Podsumowania, spisu Literatury* oraz spisu publikacji i patentów Autorki, udziału w projektach badawczych i stażach naukowych, Jej prezentacji na konferencjach naukowych międzynarodowych i krajowych (*Aktywność naukowa*). Na końcu dysertacji (*Aneks*) umieszcza zgody właścicieli praw autorskich na zamieszczenie ich dzieł w niniejszej pracy. Praca obejmuje 124 stron, w tym szereg rysunków i tabel oraz 182 odnośniki literaturowe. *Część literaturowa* pracy, poprzedzona wykazami ważniejszych oznaczeń i skrótów oraz symboli używanych w pracy, obejmuje staranny i przejrzysty opis elektrochemicznej redukcji tlenu w elektrolitach wodnych i niewodnych na materiałach

węglowych. Wiele uwagi Autorka poświęca procesom elektrochemicznym w układach hydrodynamicznych z wymuszoną konwekcją. Szczegółowo opisuje wirującą elektrodę dyskowo-pierścieniową (RRDE), jej budowę i zasadę działania, możliwość jej użycia oraz wykorzystanie w kontekście procesu redukcji tlenu. W odczuciu recenzenta ta część pracy, jest napisana zwięźle ale uwzględnia najważniejsze zagadnienia. Następnie Pani mgr inż. Szwabińska przedstawia cel oraz hipotezy badawcze. *Część doświadczalna* składa się z dwóch podrozdziałów: „Kinetyka utleniania H₂O₂ a badania nad elektroredukcją tlenu przy zastosowaniu wirującej elektrody dyskowo-pierścieniowej” oraz „Kontrola przebiegu elektroredukcji tlenu przy zastosowaniu elektrolitów alkalicznych na bazie mieszanin dimetylosulfotlenek-woda”. Na początku każdego z nich Autorka przedstawia aparaturę, odczynniki i układ pomiarowy stosowany do badań oraz charakteryzuje metodykę badań. Następnie Autorka dokonuje opisu i dyskusji wyników własnych prac doświadczalnych obejmujących: utlenianie H₂O₂ na elektrodzie pierścieniowej w obecności i nieobecności tlenków platyny, wyznaczenie współczynnika efektywności zbierania dla wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem oraz redukcji tlenu na węglu szklistym w środowisku 0.1 mol dm⁻³ KOH. W rozdziale dotyczącym zastosowania roztworów wodno-organicznych (DMSO-woda) jako elektrolitów alkalicznych Autorka wyznacza lepkość kinematyczną, szacuje rozpuszczalności i współczynniki dyfuzji tlenu, wyznacza stężenia nasyconych roztworów KOH w mieszaninach DMSO-woda oraz opisuje redukcje tlenu na elektrodzie dyskowej z węgla szklistego. Na końcu każdego podrozdziału dokonuje krótkiego podsumowania. W ramach dyskusji wyników Pani mgr inż. Szwabińska wskazuje użyteczność nowej procedury, zakładającej że utlenianie H₂O₂ na elektrodzie pierścieniowej pokrytej tlenkami platyny przebiega w warunkach mieszanej kontroli dyfuzyjno-kinetycznej. W odczuciu recenzenta, zaproponowany przez Autorkę sposób postępowania ma charakter ogólny i wydaje się, że w przyszłości będzie mógł być z powodzeniem wykorzystany do korygowania pomiarów RRDE dowolnego procesu elektrodowego, w którym reakcja przebiegająca na pierścieniu nie zachodzi wyłącznie na drodze kontrolowanej dyfuzji. Następnie Autorka przedstawia i dyskutuje wyniki redukcji tlenu na elektrodzie z węgla szklistego w elektrolitach alkalicznych na bazie mieszanin DMSO-woda, które zawierały od 0,0 do 93,3 obj.% DMSO. Wykazuje, że w przypadku elektrolitów alkalicznych z dodatkiem dimetylosulfotlenku poprawie wydajności elektrochemicznej redukcji O₂ towarzyszy spadek natężenia gęstości prądu kinetycznego na niemodyfikowanym węglu szklistym. W części

końcowej pracy, Pani Szwabińska zamieszcza sto osiemdziesiąt dwa odnośniki literaturowe, które - w odczuciu recenzenta - poprawnie cytują w tekście rozprawy. Ostatni rozdział pracy to Aktywność naukowa Autorki. Pani Katarzyna Szwabińska jest współautorem pięciu prac badawczych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej – *Electrochemistry Communications*, czy *ChemElectroChem*. W swoim dorobku Autorka wymienia jeden patent polski i jedno zgłoszenie patentowe. Pani Szwabińska była wykonawcą w dwóch projektach naukowych finansowanych z Narodowego Centrum Nauki (NCN) i Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR). Odbyła pięć staży naukowych (w sumie 11 miesięcy) w kraju i za granicą, uczestniczyła w szkole letniej *Micro and Nano Sensors 2019* organizowanej przez Technical University of Denmark. Jej wyniki badań były prezentowane na konferencjach międzynarodowych (12+3) i krajowych (8+4) w postaci wystąpień ustnych i posterowych.

Przechodząc do oceny układu i techniki napisana praca, należy stwierdzić, że praca jest napisana bardzo starannie, Pani Katarzyna Szwabińska poprawnie definiuje obiekt i cele pracy oraz opisuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu. Autorka starannie i przejrzysto wprowadza czytelnika w problematykę badań związanych z elektrochemiczną redukcją tlenu na materiałach węglowych w elektrolitach wodnych i wodno-organicznych. Dość dokładnie opisuje użycie wirującej elektrody dyskowej i dyskowo-pierścieniowej w procesach redukcji tlenu. Analizuje procesy elektrodowe kontrolowane dyfuzyjnie, dyfuzyjno-kinetycznie oraz kinetycznie. Zwraca uwagę na obliczenia związane z ilością wymienianych elektronów w procesie redukcji oraz na generowany produkt pośredni – nadtlenek wodoru. Następnie Pani Katarzyna Szwabińska przechodzi do przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników oraz do ich dyskusji. Tutaj można rozróżnić dwa nurty tematyczne obejmujące modyfikację użycia metody wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem oraz zaproponowanie redukcji tlenu na elektrodzie z węgla szklanego w elektrolicie aprotycznym na bazie dimetylosulfotlenku. Autorka analizuje utlenianie się nadtlenu wodoru na pierścieniu platynowym w szerokim zakresie potencjałów w środowisku alkalicznym i bada jak wpływa kinetyka reakcji na ten proces. Wnioskuje, że utlenianie H_2O_2 przebiega w warunkach mieszanej kontroli dyfuzyjno-kinetycznej i w związku z tym proponuje zastosowanie poprawki do metody Koutecký'ego-Levicha, która jest stosowana do określenia mechanizmu redukcji tlenu przebiegającej na elektrodzie wirującej z pierścieniem. Liczba wymienianych elektronów była wyznaczona w oparciu o wartości natężenia prądu na elektrodzie pierścieniowej (i_R) oraz na podstawie wartości

natężenia prądu na elektrodzie pierścieniowej w warunkach całkowitej kontroli dyfuzyjnej ($i_{R,l,c}$). Wartości $i_{R,l,c}$ zostały policzone na podstawie uzyskanych eksperymentalnie wartości i_R oraz znanego stosunku $i_R/i_{R,l,c}$. Szczegółowa analiza krzywych woltamperometrycznych wykazała, że potencjał +1.2V vs. RHE jest optymalnym potencjałem dla utleniania H_2O_2 w środowisku alkalicznym, choć nie zapewnia on najwyższego możliwego stosunku i_R do $i_{R,l,c}$ to pozwala jednak uzyskać natężenie prądu i_R , które nie jest obciążone składową wynikającą z utleniania jonów hydroksylowych. Dodatkowo przy tej wartości potencjału obserwuje się dobrze wykształcone plateau. Pani Szwabińska w swojej pracy przedstawiła także wyniki badań redukcji tlenu na elektrodzie węglowej w alkalicznych elektrolitach na bazie mieszanin DMSO-woda. Wykazała, że obecność dimetylosulfotlenku w elektrolicie alkalicznym silnie wpływa na przebieg elektroredukcji tlenu na elektrodzie z węgla szklanego. W elektrolicie niezawierającym DMSO proces redukcji O_2 , przy potencjale -1,5 V vs. Hg/HgO, przebiegał głównie jako reakcja dwuelektronowa, jednak wraz ze wzrostem zawartości dimetylosulfotlenku (aż do 50 obj.%) obserwowano stopniową zmianę charakteru procesu w kierunku czteroelektronowej reakcji redukcji. Autorka zauważyła jednak, że w elektrolitach alkalicznych z dodatkiem DMSO poprawie wydajności elektrochemicznej redukcji tlenu towarzyszy spadek natężenia gęstości prądu kinetycznego.

Można powiedzieć, że głównym przedmiotem zainteresowań Autorki było podjęcie próby modyfikacji diagnostycznej metody elektroanalizy stosowanej do badania redukcji tlenu na wirującej elektrodzie dyskowej z pierścieniem oraz opisanie przebiegu procesu elektroredukcji tlenu na węglu szklanym w elektrolitach, w których obecne są kompleksy międzycząsteczkowe woda-dimetylosulfotlenek, które charakteryzują się dużym momentem dipolowy. W odczuciu recenzenta, niektóre zaproponowane przez Autorkę podejścia badawcze mają charakter bardziej ogólny i wydaje się, że w przyszłości będą mogły być z powodzeniem wykorzystane do badania procesów elektrochemicznych. W części końcowej pracy, Autorka zamieszcza przeszło sto osiemdziesiąt odnośników literaturowych, które - w odczuciu recenzenta – poprawnie cytują w tekście rozprawy.

Praca doktorska Pani Katarzyny Szwabińskiej prezentuje wyniki poprzednio nieznanego w literaturze naukowej i Autorka dokonuje krytycznej oceny uzyskanych przez siebie wyników na tle dostępnej literatury naukowej. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy oceniam również wysoko. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone

sumiennie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się do wniosków.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag krytycznych czy pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) Czy widzi Pani możliwość zastosowania mieszaniny dwuskładnikowej DMSO-woda jako potencjalnego elektrolitu w klasycznym niskotemperaturowym alkalicznym ogniwie paliwowym?
- (2) Czy DMSO nie ulega adsorpcji na powierzchni węgla szklanego? Czy można mówić wtedy o takiej samej powierzchni aktywnej węgla szklanego w obecności i nieobecności DMSO? Ewentualna adsorpcja dimetylosulfotlenku na węglu szklanym mogłaby zmieniać charakter „katalityczny” materiału elektrodowego. Czy były próby udowodnienia ewentualnego braku lub obecności DMSO na węglu szklanym?
- (3) Węgiel szklany jako materiał elektrodowy różni się w swoich właściwościach fizykochemicznych w zależności od producenta. Czy znana jest charakterystyka powierzchniowa, w tym elektrochemiczna, używanego materiału elektrodowego? Większość materiałów węglowych (np. grafen, nanorurki węglowe) zawiera zanieczyszczenia metaliczne (Co, Fe, Mn). Czy coś wiadomo na temat badanego substratu elektrodowego? Czy prowadzono pomiary diagnostyczne (nawet klasyczne woltamperometryczne) z wykorzystaniem elektrod z węgla szklanego pochodzącego od innych producentów?
- (4) Jaka jest powtarzalność uzyskanych wyników redukcji tlenu w środowisku alkalicznym na węglu szklanym?
- (5) Czy zaobserwowane wartości liczby elektronów jednoznacznie i precyzyjnie korelują się z ilością H_2O_2 tworzącego się jako produktu pośredniego w reakcji redukcji tlenu?
- (6) Jak była przygotowywana (aktywowana) powierzchnia węgla szklanego przed pomiarami elektrochemicznymi. Mechaniczne polerowanie elektrody np. na tkaninie filcowej z tlenkiem glinu, może prowadzić do zanieczyszczeń śladowymi ilościami platyny z pierścienia platynowego. Takie przypadki znane są w literaturze i są często przedmiotem dyskusji na konferencjach naukowych.
- (7) Jak wpływa szybkość polaryzacji elektrody pierścieniowej na wynik pomiaru na pierścieniu i na ewentualny udział ograniczeń kinetycznych w mechanizmie dyfuzyjno-kinetycznym utleniania H_2O_2 ?

Pomimo moich powyższych uwag krytycznych, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałabym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy doktorantki, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo pozytywnie. Jednocześnie stwierdzam, że praca Pani mgr inż. Katarzyny Jolanty Szwabińskiej w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.

dr hab. Iwona A. Rutkowska, prof. ucz.