
Prof. dr hab. Marcin Opałło

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa
Tel.+(48 22) 343 31 09
E-mail: mopallo@ichf.edu.pl

Warszawa 25.05.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej
„Elektrochemiczna redukcja tlenu w elektrolitach: wodnym i na bazie
mieszanin DMSO-woda”
mgr inż. Katarzyny Szwabińskiej
z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej**

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Szwabińskiej, zatytułowanej „Elektrochemiczna redukcja tlenu w elektrolitach: wodnym i na bazie mieszanin DMSO-woda” jest jedna z najczęściej badanych reakcji elektrochemicznych. Szczególną cechą badań przeprowadzonych przez Doktorantkę jest to, że znaczną ich część przeprowadziła w specyficznych elektrolitach - roztworach wodorotlenku w mieszaninie wody i dimetylosulfotlenku. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Grzegorz Lota - znakomity elektrochemik zajmujący się różnymi aspektami chemicznych źródeł prądu. Badania zostały wykonane w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej – jednym z najsilniejszych środowisk elektrochemicznych w Polsce. Jak wskazała Doktorantka, badany proces elektrodowy jest podstawową reakcją zachodzącą w takich urządzeniach jak ogniwa paliwowe czy ogniwa metal-powietrze. O ile zdecydowana większość badaczy koncentruje się na znalezieniu stabilnych katalizatorów zapewniających największą wydajność reakcji tzn. czteroelektronową redukcję tlenu, to niewiele uwagi, także zdaniem Doktorantki, poświęca się doborowi elektrolitu. I w tym właśnie kierunku: wykorzystania rozpuszczalników mieszanych tzn. wodno-organicznych zostały skierowane badania mgr inż. Katarzyny Szwabińskiej. Doktorantka wykorzystwała jako podstawowe

narzędzie badawcze wirującą elektrodę dyskowo-pierścieniową, koncentrując się także na zagadnieniach metodycznych, co dzisiaj jest rzadkością.

Rozprawa została przygotowana w formie standardowej. Rozpoczyna się od streszczenia w dwóch wersjach językowych, które bardzo dobrze oddają jej zawartość. Bardzo podoba mi się pierwszy bardzo krótki rozdział „Wprowadzenie” ukazujący motywację Doktorantki (i zapewne promotora) do zajęcia się zagadnieniem redukcji tlenu w rozpuszczalnikach wodno-organicznych. Po nim następuje część literaturowa przedstawiająca aktualny stan wiedzy związanej z tematyką badań.

W pierwszym rozdziale część literaturowej Doktorantka omówiła procesy elektroredukcji tlenu w rozpuszczalnikach wodnych i niewodnych (także w obecności donora protonu), a także wpływ na nie rodzaju materiału węglowego. Ten opis został poprzedzony rozważaniami na temat wpływu multipletowości tlenu na jego właściwości utleniające. Doktorantka odróżnia proces czteroelektronowy od procesu składającego się z dwóch dwuelektronowych etapów. Jednak w Tabeli 2 nie podaje przykładów materiałów na jakich zachodzi ten ostatni. Omawiając elektroredukcję O_2 na materiałach węglowych Doktorantka skoncentrowała się na wpływie ich domieszkowania oraz wyróżniła kilka materiałów węglowych, w tym węgiel szklisty, na którym prowadziła swoje badania. Przy omawianiu elektroredukcji tlenu w rozpuszczalnikach aprotycznych Doktorantka zwróciła uwagę na większą standardową stałą szybkości na materiałach węglowych niż na metalach szlachetnych przypisując ten efekt adsorpcji rozpuszczalnika na tych ostatnich. Wskazuje na to publikacja zespołu Dorona Aurbacha (J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 3115), której nie znalazłem wśród cytowanej literatury. Ciekaw jestem, dlaczego Doktorantka oczekiwała (jak się domyślam) innej zależności od rodzaju materiału elektrody. Trochę mnie też zaskoczyło, że wśród donorów protonu Doktorantka nie wspomniała o kwasach nieorganicznych.

Drugi i ostatni rozdział części literaturowej, zatytułowany zbyt ogólnie: „Procesy hydrodynamiczne w układach z wymuszoną konwekcją” jest poświęcony procesom elektrochemicznym na wirującej elektrodzie dyskowej. Autorka omówiła w nim najważniejsze równania i ograniczenia związane ze stosowaniem tego urządzenia, a także przykłady jej zastosowania do badań reakcji elektroredukcji O_2 . Co bardzo istotne z punktu widzenia rozprawy, wiele uwagi poświęciła krytyce

zastosowania analizy Kouteckiego-Levicha do analizy procesu czteroelektronowej elektroredukcji tlenu. Następnie opisała działanie wirującej elektrody pierścieniowej i dyskowo-pierścieniowej. Wreszcie omówiła badania procesu elektroredukcji O_2 na tej ostatniej elektrodzie, a szczególnie jej przydatność do wyznaczania elektronowości tego procesu.

Dobór tematyki części literaturowej uważam za właściwy, ale zabrakło w niej choć krótkiego opisu alternatywnej dla metody wirującej elektrody dyskowo-pierścieniowej skaningowej mikroskopii elektrochemicznej. Już prace zespołów Wittstocka i Barda (*Analytical Chemistry* 80 (2008) 750, 3254) pokazują jak można inaczej zmierzyć się z problemem detekcji H_2O_2 pochodzącego elektroredukcji tlenu.

Biorąc pod uwagę, że jednym z zagadnień rozprawy jest wpływ składu elektrolitu wodno-organicznego na reakcję elektroredukcji tlenu omówiłbym też prace dotyczące innych reakcji elektrodowych w rozpuszczalnikach wodno-organicznych w tym woda-DMSO. W latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych takie badania prowadzono w zespole prof. Zbigniewa Galusa Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i zespole doc. Barbary Behr w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. Co prawda, dotyczyły one głównie redukcji kationów metali do amalgamatów, ale także wymiany elektronów pomiędzy solwatowanymi jonami a elektrodą rtęciową. Jednak warto było o nich w tym miejscu wspomnieć, ponieważ substrat i produkt tych ostatnich pozostają w roztworze, podobnie jak w przypadku redukcji tlenu. Co ciekawe (czego Doktorantka miała prawo nie wiedzieć) w roku 1979 w Instytucie Chemii Fizycznej PAN została obroniona rozprawa doktorska poświęcona m.in. elektroredukcji tlenu na elektrodzie rtęciowej w mieszaninie woda-DMSO.

Podsumowując, pomimo tych drobnych braków uważam, że część literaturowa stanowi bardzo dobry punkt wyjścia do przedstawienia wyników badań własnych i ich dyskusji.

Po części literaturowej Doktorantka w sposób klarowny przedstawiła cele przeprowadzonych badań. Pierwszy z nich dotyczy natury procesu elektroredukcji tlenu. Natomiast drugi jest związany ze stosowanym przez siebie i przez licznych innych badaczy narzędziem badawczym. W tym niewielkim rozdziale Autorka przedstawia też hipotezy badawcze. W przypadku drugiego celu trudno przy obecnym stanie wiedzy uznać za nową hipotezę tworzenie warstwy tlenkowej na elektrodzie platynowej przy jej wysokiej polaryzacji i jej wpływ na kinetykę utleniania

H₂O₂. O tym, że elektrotlenianie nadtlenu wodoru jest kontrolowane kinetycznie już wiadomo z omawianych dalej przez Doktorantkę prac [120] i [121] pochodzących z końca XX wieku. Podobnie, znane jest już od dawna zjawisko rozkładu H₂O₂ przez platynę pokrytą warstwą tlenku (Electrochimica Acta 7 (1962) 457).

W kolejnych dwóch rozdziałach ujętych jako część doświadczalna, Doktorantka przedstawia i dyskutuje uzyskane wyniki. Każdy z tych rozdziałów ma formę zbliżoną do typowej publikacji naukowej pozbawionej wstępu i każdy z nich zawiera opis aparatury odczynników oraz układu pomiarowego co skutkuje powtórzeniami np. schematu układu pomiarowego.

Pierwszy rozdział części doświadczalnej jest poświęcony elektrotlenianiu H₂O₂ w kontekście elektroredukcji O₂. Autorka opisuje m.in. metodykę elektrochemicznego usuwania warstwy tlenkowej z powierzchni platyny. Brak odnośnika literaturowego wskazuje, że jest to propozycja Doktorantki. Nasuwa się więc pytanie w jaki sposób weryfikowano stan powierzchni po tej procedurze. Stosowana do badania elektrotleniania H₂O₂ elektroda platynowa była w specyficzny sposób kondycjonowana. Dlaczego w ten sposób? Dalej Autorka precyzyjnie pokazuje, że w wybranych warunkach elektrotlenianie H₂O₂ nie jest kontrolowane dyfuzją substratu. W analizie prowadzącej do tego wniosku zabrakło mi tylko informacji o błędzie pomiaru natężenia prądu.

Następnie Autorka wyznaczyła prąd elektrotleniania H₂O₂ na pierścieniu Pt „pozbawionym tlenków”. Podobna do wybranych danych literaturowych gęstość prądu, może świadczyć o podobnym stanie powierzchni elektrody. Wreszcie stosując standardową procedurę wyznaczyła współczynnik efektywności zbierania stosując jako próbnik jony heksacyjanożelazianowe(III).

Doktorantka zbadała elektroredukcję O₂ na elektrodzie z węgla szklanego w środowisku zasadowym. Wykorzystując wcześniej omówione wyżej wyniki i zaproponowaną procedurę uwzględnienia kinetyczno-dyfuzyjnej kontroli elektrotleniania H₂O₂ oszacowała elektronowość elektroredukcji O₂ na ponad dwa. Wskazała także, że nie jest w stanie stwierdzić czy w tych warunkach H₂O₂ ulega dalszej redukcji. Doktorantka przedyskutowała przebieg zależności stosunku prądu dysku do prądu pierścienia od odwrotności pierwiastka częstotliwości obrotu w kontekście lokalnego stężenia H₂O₂ i tworzenia różnych form tlenku platyny. Ta dyskusja jest dla mnie dość niejasna. Na podstawie wskazanych doniesień

literaturowych wyciąga wnioski, że przy potencjale 1.2 V platynowa elektroda pierścieniowa jest pokryta warstwą PtO. W podsumowaniu tego rozdziału Doktorantka optymistycznie wskazuje, że stanowiąca niewątpliwą nowość naukową procedura może zostać zastosowana do badań innych procesów. Ciekaw jestem do jakich?

W kolejnym rozdziale Doktorantka opisuje wyniki badań elektroredukcji O_2 w elektrolitach zasadowych woda-dimetylosulfotlenek. Badania te zostały poprzedzone wyznaczeniem lub oszacowaniem takich parametrów tych elektrolitów jak lepkość kinematyczna, rozpuszczalność i współczynnik dyfuzji O_2 i stężenie jego nasyconych roztworów, niezbędnych do analizy wyników. Autorka oszacowała współczynniki dyfuzji korzystając z wartości wyznaczonych z pomiarów polarograficznych w pracy [147], które mogą być obarczone dużym błędem ze względu na zależność mechanizmu reakcji od składu mieszaniny woda-DMSO. Ciekawe jak mają się one do wartości oszacowanych z równania Stokesa-Einsteina.

Analizując ponownie voltamogramy otrzymane na wirującej elektrodzie dyskowej w roztworze wodnym Autorka przypisuje dwie fale (moim zdaniem pik i falę) występowaniu dwóch centrów aktywnych na powierzchni węgla szklanego powołując się na pracę [136] zespołu Pletcher, gdzie to stwierdzenie nie zostało poparte żadnym dowodem. Kształt voltamogramów zmienia się w miarę wzrostu zawartości DMSO w elektrolicie. Na podstawie przeprowadzonej analizy wnioskuje o zależności elektronowości reakcji od zawartości rozpuszczalnika w elektrolicie, która przechodzi przez maksimum. W przypadku największych zawartości DMSO w elektrolicie liczba wymienianych elektronów spada do wartości poniżej jeden. Czy to oznacza, że w tych warunkach mechanizm reakcji jest taki jak w elektrolicie aprotycznym? Jak zinterpretować mniejszą niż jeden liczbę elektronów? Autorka dyskutuje możliwe przyczyny spowolnienia reakcji odrzucając adsorpcję DMSO, co wydaje mi się wyłącznie spekulacją. Być może jednoelektronowość reakcji elektroredukcji O_2 w elektrolitach bogatych w DMSO wskazuje, że w warstwie przyelektrodowej znajduje się wyłącznie rozpuszczalnik organiczny. Doktorantka słusznie zrezygnowała z wykorzystania elektrody dyskowo-pierścieniowej do określenia liczby elektronów ze względu na dużo niższe od oczekiwanego natężenie prądu. Autorka zaproponowała adsorpcję DMSO na Pt jako przyczynę tego zjawiska, powołując się na pracę Sobkowskiego i Szklarczyka [160]. Problem w tym, że w

tamte badania prowadzono w środowisku kwaśnym, a elektroda Pt była przygotowana zupełnie inaczej – była to elektroda platynowa o rozwiniętej powierzchni.

Rozprawę kończy rozdział, w którym Doktorantka zwięźle opisuje swoje dwa osiągnięcia badawcze. Podkreśla, że kontrolując składem elektrolitu można osiągnąć czteroelektronową redukcję tlenu na niemodyfikowanym węglu szklistym - materiale o słabych właściwościach katalitycznych. szczególnie podkreśla rolę kompleksów dimetylosulfotlenek woda w tym procesie.

Edycja rozprawy jest staranna. Czyta się ją bardzo dobrze, w czym pomaga w tym jej bardzo przejrzysty układ, powiązanie części literaturowej z doświadczalną oraz podsumowanie każdego z rozdziałów. Doktorantka szczęśliwie unika żargonu a anglicyzmy (np. „transfer elektronu”) pojawiają się rzadko. Znalazłem też kilka niezręczności językowych, np. na str. 19 dowiadujemy się, że elektrony są zawieszane w próżni, a na str. 51 czytamy, że wykresy mogą obowiązywać. Stwierdzenie, że prąd szczątkowy wynika z pojemności (str. 58) jest nieprecyzyjne. Uważam też, że nie powinno się zamiennie używać określenia utlenianie i elektROUTLENIANIE, ponieważ tylko to drugie pojęcie dotyczy reakcji elektrodowej.

Grafika jest również staranna. Jednak w kilku przypadkach podpisy nie zawierają informacji istotnych dla czytelnika bądź są nieprecyzyjne. Np. pod rysunkiem 13 brakuje opisu warunków eksperymentu. W opisie rysunku 26 skrót Co-TPTZ jest niezdefiniowany. Zgodnie z podpisami pod rysunkami 55-61 powinniśmy na nich zobaczyć elektrodukcję tlenu, a przedstawiają one woltamogramy. Nie rozumiem, dlaczego na eksperymentalnych woltamogramach, na osi rzędnych jest czasem gęstość prądu (co jest powszechną praktyką pozwalającą na porównanie wyników uzyskanych w różnych laboratoriach), a czasem prąd (patrz rys. 34, 42, 43, 45, 68).

Warto też wspomnieć, że wyniki opisane w dwóch rozdziałach części doświadczalnej rozprawy zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach elektrochemicznych ChemElectroChem i Electrochemistry Communications, co oznacza, że zostały już z sukcesem poddane procesowi recenzenckiemu. Co ciekawe te dwie prace stanowią niecałą połowę dorobku publikacyjnego Doktorantki, co wskazuje, że na szerszema ona inne zainteresowania badawcze: interesuje się Ona także elektrochemicznymi kondensatorami i czujnikami.

Niewątpliwie rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Szwabińskiej zawiera istotne elementy nowości naukowej, co sama wskazała w podsumowaniu rozprawy. Wzbogaciła metodykę badań elektroredukcji O_2 i pokazała nowy sposób zwiększenia elektronowości tej reakcji. Uważam, że rozprawa doktorska „Elektrochemiczna redukcja tlenu w elektrolitach: wodnym i na bazie mieszanin DMSO - woda” spełnia także pozostałe wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Szwabińskiej do dalszych etapów procedury doktorskiej. Biorąc pod uwagę, że elektroredukcja tlenu jest jedną z najczęściej badanych reakcji, a uwaga badaczy koncentruje się przede wszystkim na wytworzeniu i zastosowaniu nowych katalizatorów, osiągnięcie Doktorantki jest bardzo oryginalne. Z kolei zaproponowany przez doktorantkę sposób analizy wyników badań elektroredukcji O_2 na wirującej elektrodzie dyskowo-pierścieniowej wnosi wiele do metodyki badań reakcji elektrodowych. Z powyższych dwóch powodów wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.