



UNIVERSITY OF GDAŃSK



FACULTY OF CHEMISTRY
Department of Analytical Chemistry



CHEMIA UG

80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, tel. (+48 58) 523 51 07, e-mail: tadeusz.ossowski@ug.edu.pl,

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski
Katedra Chemii Analitycznej
Uniwersytetu Gdańskiego

15.05. 2023

Ocena rozprawy doktorskiej
mgr inż. Katarzyny Jolanty Szwabińskiej

„Elektrochemiczna redukcja tlenu w elektrolitach: wodnym i na bazie mieszanin DMSO-woda”.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pt. „Elektrochemiczna redukcja tlenu w elektrolitach: wodnym i na bazie mieszanin DMSO-woda” została przygotowana na Wydziale Technologii Chemicznej, Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Inż. Grzegorza Loty.

Procesy generowania tlenu i wodoru dla potrzeb prowadzenia kontrolowanych reakcji chemicznych utlenienia, bądź redukcji, konstruowania generatorów i ogniw paliwowych to niezwykle ważne zagadnienie współczesnej chemii i technologii. Proces generowania/redukcji tlenu limituje działanie całego ogniwa paliwowego. Możliwość elektroredukcji tlenu przy zastosowaniu różnego rodzaju katalizatorów jest niezwykle ważnym zagadnieniem w okresie ważnych przemian energetycznych. Badania nad poznaniem mechanizmu reakcji elektrochemicznej redukcji tlenu są ważnym zagadnieniem współczesnej nauki i technologii. Z tego punktu widzenia praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Jolanty Szwabińskiej porusza ważne zagadnienia współczesnej nauki.

Układ pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Jolanty Szwabińskiej zawiera typowe dla tego typu prac rozdziały: wprowadzenie, część literaturową, cel pracy i hipotezy badawcze, część doświadczalną, zawierającą stosowaną aparaturę, metodykę badań oraz wyniki badań własnych i dyskusję, oraz podsumowanie i bibliografię. Każda z części pracy podzielona jest na szereg szczegółowych rozdziałów i podrozdziałów co czyni pracę przejrzystą, starannie zredagowaną. Tak więc dysertacja liczy 117 strony i ma typowy, klasyczny, w tego typu pracach układ.



Dokonując oceny prezentowanej pracy na początku należy odnieść się do podstawowych celów rozprawy. Doktorantka w drugim rozdziale pracy definiuje:

„Głównym celem niniejszej pracy było określenie przebiegu procesu elektroredukcji tlenu na elektrodzie węglowej w elektrolitach alkalicznych na bazie mieszanin dwuskładnikowych dimetylosulfotlenek-woda.”

Natomiast celem pobocznym pracy, wynikającym z wstępnie prowadzonych studiów było określenie wpływu kinetyki reakcji utleniania nadtlenu wodoru (powstającego w trakcie elektroredukcji tlenu) na bezpośrednią redukcję tlenu cząsteczkowego.

W części doświadczalnej doktorantka omawia elektrochemiczną redukcję tlenu (Rozdział 1) oraz metodykę badania procesów elektrochemicznych w układach hydrodynamicznych z wymuszoną konwekcją (Rozdział 2). Doktorantka opisuje charakterystyczne procesy redukcji tlenu cząsteczkowego w roztworze wodnym oraz w rozpuszczalnikach aprotycznych (DMSO) wskazując na złożony mechanizm redukcji. Złożoność redukcji tlenu w roztworze uwarunkowana jest reaktywnością rodnikoanionu tlenowego powstającego w pierwszym etapie redukcji tlenu i bardzo szybką reakcją z źródłami jonu wodorowego pozyskiwanego zarówno z rozpuszczalnika jaki i różnego rodzaju związków zawartych w środowisku i na powierzchni elektrod.

Elektrochemiczna redukcja tlenu w środowisku wodnym może przebiegać na dwa sposoby, poprzez przyłączenie do cząsteczki O_2 czterech elektronów, czyli bezpośrednią redukcję do wody lub anionu wodorotlenowego, bądź z wytworzeniem nadtlenu wodoru lub anionu wodoronadtlenkowego HO_2^- . Wydzielony podczas elektroredukcji tlenu, nadtlenek wodoru lub anion HO_2^- mogą stanowić zarówno produkt końcowy, jak i produkt pośredni, który ulega dalszym przemianom chemicznym lub elektrochemicznym.

W środowiskach aprotycznych redukcja tlenu przebiega w dwóch jednoelektronowych etapach z wytworzeniem rodnika i dianionu nadtlenu. Tak więc jeśli do zakładanego mechanizmu reakcji E, EE i EC dodać jeszcze wzajemną reaktywność oraz reaktywność generowanych form tlenu z materiałem elektrodowym czy silną adsorpcję form zredukowanych i utlenionych na powierzchni elektrod, to procesy redukcji tlenu jawią się jako naprawdę trudne do analizy i wnioskowania zagadnienia.



W części teoretycznej Doktorantka dokonała przeglądu literaturowego mechanizmów elektroredukcji tlenu w wodzie oraz różnych rozpuszczalnikach niepolarnych. Zwróciła uwagę na złożoność reakcji elektrochemicznych i towarzyszącym im reakcjom chemicznym. Szczególną uwagę poświęciła roli materiału elektrodowego na charakter obserwowanych procesów elektrochemicznych. Starannie zostały omówione materiały węglowe, bo pełniły ważną rolę w prowadzonych przez doktorantkę badaniach.

Głównym narzędziem pracy doktorantki były metody elektrochemiczne. Szczególnie przydatna do badań złożonych reakcji elektrochemicznych i chemicznych okazała się metoda wirującej elektrody dyskowej i dyskowo-pierścieniowej. Szczegółowość tego opracowania, a jednocześnie rozsądna wielkość tej części przewodu doktorskiego, uważam za cenny element pracy doktorskiej.

Część doświadczalna podzielona jest na dwa zasadnicze rozdziały obejmujące kinetykę utleniania nadtlenu wodoru oraz badanie przebiegu reakcji elektroredukcji tlenu w elektrolitach alkalicznych. Procesy te badane były w pełnym zakresie stosunków objętościowych mieszanin DMSO – H₂O. Zastosowana w badanych elektroda dyskowa z pierścieniem platynowym posłużyła doktorantce od opracowania nowej procedury badania reakcji elektrodowej opartej o metodę Koutecky'ego -Levicha. Może być ona wykorzystana jako procedura ogólna, dla której reakcja przebiegająca na elektrodzie pierścieniowej nie jest limitowana wyłącznie przez dyfuzję. Wprowadzona modyfikacja daje możliwość wyznaczenia liczby elektronów wymienianych podczas procesu ORR, a także ułatwia interpretacje mechanizmów reakcji elektrodowych.

Pani mgr. inż. Katarzyna Jolanta Szwabińska badała reakcję redukcji tlenu (ORR) na elektrodzie z węgla szklanego w elektrolitach zawierających KOH w mieszaninach rozpuszczalników DMSO-woda. Wyniki eksperymentów RDE (Rotating Disk Electrode) pokazują, że zmieniając skład mieszaniny rozpuszczalnika DMSO-woda można kontrolować przebieg elektroredukcji tlenu. W roztworach zawierających wyłącznie wodę, redukcja tlenu (ORR) przy potencjale -1,5 V vs Hg/HgO przebiega głównie jako proces dwuelektronowy ($n = 2,28$ przy 400 rpm), natomiast wraz ze wzrostem zawartości DMSO, ORR przesuwa się stopniowo w kierunku całkowitej redukcji czteroelektronowej. Tendencja ta utrzymuje się aż do osiągnięcia maksymalnej liczby przeniesienia elektronu ($n = 3,70$ przy 400 rpm) w alkalicznym elektrolicie 1:1 H₂O:DMSO (v/v).



Doktorantka wskazuje, że wpływ dodatku DMSO na przebieg procesu ORR na elektrodzie węglowej wynika z unikalnych właściwości fizykochemicznych układów DMSO-woda, tj. ich dużej lepkości i polarności będącej wynikiem tworzenia się międzycząsteczkowych kompleksów z wiązaniami wodorowymi pomiędzy cząsteczkami wody i DMSO.

Nie mam większych uwag krytycznych do koncepcji i treści pracy doktorskiej. Kilka uwag to:

1. Jakie są kryteria oceny czystości DMSO, którymi posługiwała się doktorantka w swoich badaniach?
2. Wydaje mi się, że praca czasami jest mało precyzyjna w opisie wykonanych eksperymentów, badań. np.: brak szczegółowego opisu jak Doktorantka wyznaczała rozpuszczalność KOH w mieszaninie DMSO-woda. Jak była trwałość tych roztworów? Czy doktorantka weryfikowała dane rozpuszczalności tlenu pochodzące z pracy [147], która ukazała się w roku 1969.
3. Szkoda, że Doktorantka nie zweryfikowała swoich badań dla różnych wartości stężenia tlenu w tym samym roztworze. Wszystkie pomiary prowadzone były w roztworach nasyconych tlenem lub argonem.

Praca doktorska Pani mgr. inż. Katarzyny Jolanty Szwabińskiej zawiera obszerny materiał eksperymentalny. Przedmiotem dokonanych badań były studia nad wykorzystaniem wirującej elektrody dyskowo-pierścieniowej do badania reakcji elektrochemicznej redukcji tlenu w środowisku wodnym i mieszaninach woda-DMSO. Najważniejszym osiągnięciem pracy było zaproponowanie nowej procedury pracy elektrody RRDE. Pozwala ona na wyeliminowanie błędów wyznaczania wartości parametrów reakcji elektrochemicznej wówczas, gdy reakcja elektrodowa nie przebiega przy całkowitej kontroli dyfuzyjnej.

Cześć pracy doktorskiej (5 publikacji) została opublikowana w dobrze impaktowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, jest również współautorem szeregu komunikatów na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz współautorem patentu i zgłoszenia patentowego. To dobry dorobek naukowy potwierdzający umiejętności i kompetencje Doktorantki.



UNIVERSITY OF GDAŃSK



ID MARI-VIA TUA
FACULTY OF CHEMISTRY
Department of Analytical Chemistry



CHEMIA UG

80-308 Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63, tel. (+48 58) 523 51 07, e-mail: tadeusz.ossowski@ug.edu.pl,

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Jolanty Szwabińskiej spełnia ustawowe oraz zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

T. Ossowski