



Recenzja pracy doktorskiej zatytułowanej
„Procesy elektrokatalityczne na elektrodach modyfikowanych warstwami
hybrydowymi zawierającymi nanocząstki wybranych metali przejściowych”
autorstwa mgr Magdaleny Blicharskiej-Sobolewskiej

Pani mgr Magdalena Blicharska-Sobolewska wykonała pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. Pawła J. Kuleszy w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Tematyka pracy dotyczy nieorganicznych układów hybrydowych, zawierających nanocząstki złota, platyny oraz irydu o kontrolowanych rozmiarach i kształtach. Układy te zostały wykorzystane w procesach elektROUTLENIA Glukozy w środowisku obojętnym oraz elektrowREDUKCJI tlenu w środowisku alkalicznym. Celem pracy było wzmocnienie efektu katalitycznego wymienionych procesów przez opracowane i stosowane przez Doktorantkę kompozytowe warstwy modyfikatorów elektrodowych pełniących rolę elektrokatalizatorów. W pracy przeprowadzono szczegółową i wszechstronną charakterystykę fizykochemiczną i elektrochemiczną uzyskanych układów.

Tematyka pracy jest niezwykle aktualna ze względu na jej istotną rolę w rozwoju technologii ogniw i bioogniw paliwowych oraz czujników elektrochemicznych. Dodatkowo praca spełnia również ważną rolę poznawczą w dziedzinie elektrokatalizy.

Ocena strony technicznej i edytorskiej pracy:

Praca została przedstawiona na 212 stronach. Na początku znajduje się streszczenie w języku angielskim. Praca podzielona jest na wstęp – przybliżający tematykę badań i określający założone cele pracy, część literaturową (rozdziały 1 – 6) - omawiającą aktualny stan wiedzy ściśle związanej z tematyką pracy i założonymi celami, część eksperymentalną (rozdziały 7 – 14) - omawiającą systematycznie i wyczerpująco przygotowanie warstw modyfikujących powierzchnię elektrody, stosowane procedury pomiarowe, zawierającą wyniki badań eksperymentalnych i ich wszechstronną dyskusję. Każdy z rozdziałów rozpoczyna krótkie wprowadzenie w jego tematykę przybliżając ją czytelnikowi. Każdy z rozdziałów jest zakończony podsumowaniem zawierającym wszechstronną dyskusję uzyskanych wyników oraz prawidłowo wysnute wnioski. Liczne rysunki (106) i dwie tabele

dobrze systematyzują i wyjaśniają omawiane zagadnienia. Na końcu zamieszczone jest obszerne (7-mio stronicowe), całościowe podsumowanie pracy i wnioski końcowe dające pełny obraz najważniejszych osiągnięć Doktorantki.

Podział pracy na część literaturową i doświadczalną nie jest symetryczny: część literaturowa zawiera ok. 70 stron, - doświadczalna ok. 140. Powodem tego jest bardzo bogaty materiał doświadczalny. Mimo tak bogatego materiału praca napisana jest w sposób niezwykle uporządkowany i klarowny.

Następnie zamieszczony jest wykaz publikacji naukowych opublikowanych ze współautorstwem Doktorantki w trakcie realizacji studiów doktoranckich. Są to cztery publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports, (Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry: $IF_{2013} = 1,415$; Journal of Solid State Electrochemistry: $IF_{2016} = 2,316$; Catalysis Today: $IF_{2016} = 4,636$; Electrochimica Acta: $IF_{2017} = 5,116$), dwie publikacje w innych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i trzy publikacje w polskich czasopismach. Doktorantka jest w czterech publikacjach na pierwszym miejscu wśród autorów oraz w dwóch publikacjach na drugim miejscu, co świadczy o jej istotnej roli.

Dalej znajduje się wykaz wybranych skrótów i symboli stosowanych w pracy oraz ich wyjaśnienie, co usprawnia czytanie pracy.

Zamieszczony jest spis cytowanej literatury zawierający 326 pozycji. Odnośniki literaturowe są starannie dobrane. Są odpowiednio cytowane i wystarczające.

Praca jest bardzo starannie przygotowana pod względem edytorskim.

Ocena merytoryczna pracy:

Streszczenie w języku angielskim jest obszerne, zajmuje ponad dwie strony. Autorka skupiła się w nim na opisie modyfikacji elektrodowych warstw katalitycznych. W streszczeniu spodziewałabym się krótkiego podsumowania otrzymanych wyników, czego tutaj zabrakło.

W rozdziale „Wstęp i cele” znajduje się krótkie wprowadzenie w tematykę, krótkie przedstawienie szczegółowych celów pracy, bez określenia celu głównego, którego możemy się domyślać jako wzmocnienie efektu katalitycznego badanych procesów przez stosowane kompozytowe warstwy modyfikatorów elektrodowych pełniących rolę elektrokatalizatorów. Po określeniu każdego szczegółowego celu następuje opis jak był on realizowany, jakimi technikami fizykochemicznymi i jakimi metodami. To raczej należy do streszczenia pracy.

Brakuje mi tu jednak oceny wyników pracy i wniosków, które powinny znaleźć się w streszczeniu. Ocena wyników i wnioski pojawiają się w dyskusji przeprowadzonej po każdym etapie pracy eksperymentalnej oraz w końcowym całościowym podsumowaniu pracy.

Następne rozdziały o tytułach „Nanostrukturalne formy metali za szczególnym uwzględnieniem nanocząstek złota” oraz „Materiały węglowe w katalizie” zostały napisane bardzo szczegółowo i dogłębnie. Wskazuje to na znakomitą wiedzę Autorki w przedstawionych dziedzinach. W rozdziale „Elektrokataliza” Autorka wytłumaczyła w przystępny i wyczerpujący sposób rolę elektrokatalizatora reakcji w procesach elektrodowych, zarówno redukcji jak i utlenienia, ze szczególnym uwzględnieniem katalizy heterogenicznej. Kataliza heterogeniczna była przedmiotem badań Autorki w pracy doktorskiej. Rozdział ten jest krótki, ale jasno napisany i wystarczający do wprowadzenia w tematykę pracy.

Doktorantka zajmowała się procesami elektroutleniania glukozy w środowisku obojętnym oraz elektroredukcji tlenu w środowisku alkalicznym. Następne dwa rozdziały zajmują się opisem mechanizmów tych procesów z uwzględnieniem opisu stosowanych katalizatorów w celu ich optymalizacji. Opisana została również rola nanostruktur w działaniu katalizatorów. Oba rozdziały są bardzo systematyczne, szczegółowe i dogłębne. Wskazują na znakomitą wiedzę i na bardzo dobre rozeznanie Doktorantki w aktualnych doniesieniach literaturowych w tej dziedzinie.

Rozdział zatytułowany „Metody badawcze” omawia jedenaście stosowanych przez Autorkę technik fizykochemicznych. Są one przedstawione w sposób skondensowany, ale zawierający najistotniejsze informacje, dokumentujące zasadność ich stosowania w przedstawionej pracy doktorskiej. Rozdział ten też wskazuje na dużą wiedzę Autorki i umiejętność klarownego przedstawienia najważniejszych informacji. Stosowane są techniki współczesne, o wysokim stopniu zaawansowania. Są to: woltamperometria cykliczna (CV), metoda wirującej elektrody dyskowej (RDE) i wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE), chronoamperometria, spektrofotometria UV-Vis, spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia Ramana, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS) i dyfraktometria rentgenowska (XRD).

Ogólnie część literaturowa wskazuje na bardzo obszerną wiedzę Autorki w badanej dziedzinie i na bardzo dobre podstawy do prowadzenia eksperymentów.

W części doświadczalnej Autorka opisała opracowaną metodykę wytwarzania kompozytowych warstw modyfikatorów elektrodowych, ich charakterystykę fizykochemiczną

i elektrochemiczną oraz ich zastosowanie jako elektrokatalizatorów w badanych reakcjach utleniania glukozy i redukcji tlenu.

Zsyntetyzowanie nanokrystalitów złota modyfikowanych warstwami związków nieorganicznych ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), organicznych oraz pozbawionych warstwy stabilizującej pozwoliło na znalezienie korelacji między rodzajem modyfikatora a efektywnością elektROUTLENIANIA glukozy. Najbardziej aktywnym katalitycznie układem okazały się nanokrystality złota stabilizowane modyfikatorem nieorganicznym. Obserwowano najwyższą wartość gęstości prądu utlenienia. Proces utlenienia rozpoczynał się przy najniższych wartościach potencjału elektrody pracującej. Aktywność katalityczna tego układu była wyższa w porównaniu z komercyjnie dostępnymi nanostrukturami złota stabilizowanymi cytrynianami. Ze względu na uzyskany efekt wzmocnienia katalitycznego w przypadku układu modyfikowanego fosfododekanomolibdenianami zostały one wykorzystane jako warstwa modyfikująca nanostruktury złota o różnych kształtach. Istotnym osiągnięciem było opracowanie metodologii otrzymywania nanostruktur złota w kształcie nanogwiazdek stabilizowanych fosfododekanomolibdenianami. Układ ten został porównany do anizotropowych, płytkowych cząstek złota o trygonalnych oraz heksagonalnych kształtach oraz cząstek sferycznych w celu określenia wpływu kształtu nanokrystalitów Au na aktywność katalityczną w procesie elektROUTLENIANIA glukozy. Najbardziej efektywny okazał się krystalit o kształcie nanogwiazdek. Elektroda modyfikowana taką warstwą charakteryzowała się najlepszą czułością i najniższą granicą wykrywalności glukozy.

Autorka wykazała aktywujący wpływ wielościennych nanorurek węglowych na zsyntezowane na nich nanostruktury Au stabilizowane fosfododekanomolibdenianami. Uzyskane zostały wyższe gęstości prądu elektROUTLENIANIA glukozy oraz przesunięcie potencjału rozpoczęcia procesu w kierunku niższych wartości. Pomiar przeprowadzone z wykorzystaniem deuterowanej glukozy pozwoliły stwierdzić, że matryca węglowa nie wpłynęła na mechanizm procesu elektrodowego.

W drugiej części badań Autorka zajmowała się opracowaniem hybrydowych układów elektrokatalitycznych aktywnych względem redukcji tlenu w środowisku alkalicznym. Tutaj również osiągnęła sukces. W opracowanych warstwach znalazły się nośniki węglowe w postaci chemicznie zredukowanego tlenku grafenu i submikrocząstek węgla, które pełniły funkcję centrów nukleacji dla załączków złota przeciwdziałając jednocześnie ich aglomeracji. W przypadku stosowania chemicznie zredukowanego tlenku grafenu uzyskała najniższe stężenie aktywnych form tlenu powstających w procesie redukcji tlenu, udokumentowane eksperymentem z wirującą elektrodą dyskową z pierścieniem (RRDE), oraz najwyższą liczbę

wymienianych elektronów przypadającą na cząsteczkę tlenu podczas jego redukcji, bliską wartości 3,5. W optymalnych warunkach katalitycznych liczba ta byłaby równa 4.

Doktorantka opracowała hybrydową matrycę zbudowaną ze zredukowanego tlenku grafenu z unieruchomioną czernią platynową, zawierającą metaliczne centra złota służące do aktywacji katalizatora platynowego. Uzyskała dalszy wzrost natężenia prądów elektrokatalitycznych i przesunięcie potencjału elektroredukcji tlenu w kierunku wartości bardziej dodatnich. Jednocześnie stężenie aktywnych form tlenu uległo dalszemu obniżeniu a liczba wymienianych elektronów przypadająca na cząsteczkę tlenu podczas jego redukcji osiągnęła wartość 3,9. Dalsze wzmocnienie efektu katalitycznego uzyskała w następnej modyfikacji hybrydowej warstwy elektrokatalitycznej zawierającej sferyczne nanostruktury bimetaliczne złota i irydu. Stężenie aktywnych form tlenu uległo dalszemu obniżeniu a liczba wymienianych elektronów przypadająca na cząsteczkę tlenu podczas jego redukcji osiągnęła wartość 3,95.

Podsumowując stwierdzam, że praca jest wykonana bardzo starannie, stosowano wiele współczesnych, zaawansowanych fizykochemicznych technik analitycznych i pomiarowych, których wyniki starannie, wnikliwie i szczegółowo przedyskutowano. Wiele pomiarów pozwoliło na zrozumienie i udowodnienie mechanizmów zachodzących reakcji. Praca zawiera bardzo bogaty materiał doświadczalny o istotnych elementach nowości naukowej. Cel pracy został osiągnięty. Niektóre opracowane przez Doktorantkę układy hybrydowe w istotnym stopniu poprawiły efekt elektrokatalityczny w badanych układach.

Podczas czytania pracy nasunęło mi się kilka pytań i uwag do Doktorantki:

Str. 84: Niektóre warstwy nanostrukturalnego złota naniesione na elektrodę z węgla szklatego zostały utrwalone Nafionem. Czy Nafion nie wpływał na elektroaktywność nanocząstek złota?

Str. 100: Opisana została synteza nanocząstek złota o kształcie gwiazdek. Czy jest to oryginalna metoda opracowana przez Doktorantkę, czy oparta na źródłach literaturowych?

Str. 108, podpis pod rysunkiem 54: poprawniej jest napisać, jak w innych podpisach, szybkość zmiany potencjału.

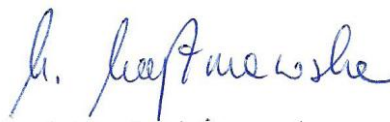
Str. 111: Opisano wyznaczenie czułości i granicy wykrywalności (limitu detekcji). Granica wykrywalności i granica oznaczalności są tu nazywane zamiennie. Są to dwie wartości różniące się sposobem wyznaczania. Podany wzór na obliczenie granicy oznaczalności różni się od ogólnie przyjętego w chemii analitycznej. Proszę o wyjaśnienie.

Str. 158: W hybrydowych układach służących do elektroredukcji tlenu nie stosowano wielościennych rurek węglowych. Zastosowano chemicznie zredukowany tlenek grafenu. Jak można wytłumaczyć tę decyzję.

Moje uwagi mają charakter dyskusyjny i w żadnym stopniu nie umniejszają bardzo wysokiej oceny pracy. Wyniki badań Doktorantki mają duże znaczenie poznawcze. Wyniki pracy zostały częściowo opublikowane w wielu publikacjach ze współautorstwem Doktorantki. Sumaryczny współczynnik oddziaływania tych prac jest równy $IF = 13,483$. Jest to znaczący dorobek publikacyjny.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Magdaleny Blicharskiej-Sobolewskiej spełnia z nadmiarem wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim, określone ustawą o tytule i stopniach naukowych i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, ze względu na istotne wartości pracy podnoszące efektywność elektrokatalizy w procesach elektroutleniania glukozy w środowisku obojętnym oraz elektroredukcji tlenu w środowisku alkalicznym oraz istotny dorobek publikacyjny (całkowity $IF=13,483$), wnoszę o wyróżnienie rozprawy.



Magdalena Maj-Żurawska

Warszawa, 28.05.2019r